



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS**



***“ESTUDIO MECÁNICO Y DE CORROSIÓN DE UNA UNIÓN SOLDADA
DISÍMIL DE UN ACERO INOXIDABLE SUPERDÚPLEX SAF 2507
CON UN ACERO HSLA API X-52 PARA SU APLICACIÓN EN
AMBIENTES MARINOS”***

Tesis para optar al grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

PRESENTA: VICTOR HUGO VARGAS CORTÉS.
INGENIERO MECÁNICO, FIM, UMSNH, 2011.

ASESOR: DR. CUAHUTÉMOC MALDONADO ZEPEDA.

CO-ASESOR: DR. APOLINAR ALBITER HERNANDEZ.

Morelia, Michoacán agosto del 2013

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	xiii
HIPÓTESIS	xiv
OBJETIVOS	xiv
JUSTIFICACIÓN	xv
CAPITULO I	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Aceros HSLA	1
1.1.1 Microestructura de los aceros HSLA	2
1.1.2 Soldabilidad de los aceros HSLA	3
1.1.3 Zona de fusión en aceros HSLA	3
1.1.4 Zona afectada térmicamente en aceros HSLA	4
1.2 Aceros inoxidables	6
1.2.1 Clasificación de los aceros inoxidables	7
1.2.2 Aceros inoxidables dúplex	7
1.2.3 Aceros inoxidables superdúplex	9
1.2.4 Metalurgia de los AISD	10
1.2.5 Fases secundarias de los AISD	11
1.2.6 Soldadura de los aceros inoxidables superdúplex	13
1.2.7 Parámetros de soldadura	14
1.2.8 Zona afectada térmicamente de los AISD	16

1.2.9 Uniones soldadas disímiles.....	17
1.3 Corrosión	18
1.3.1 Corrosión electroquímica	19
1.3.2 Corrosión en soldaduras	21
1.3.3 Tipos de corrosión en soldadura.....	23
1.4 Corrosión en el campo petrolero	26
1.4.1 Corrosión por CO ₂	28
1.5 Técnicas electroquímicas.....	36
1.5.1 Ruido electroquímico	36
 CAPITULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
2.1 Materiales	40
2.1.1 Acero API X-52.....	40
2.1.2 Acero inoxidable superdúplex SAF 2507	41
2.1.3 Metal de aporte ER-2594.....	41
2.2 Análisis químicos	42
2.3 Procedimiento de soldadura.....	42
Evaluación de las uniones soldadas.....	44
2.4 Ensayos mecánicos	44
2.4.1 Ensayo de microdureza.....	45
2.4.2. Ensayo de dobléz	45
2.4.3. Ensayo de tensión	46
2.4.4. Análisis fractográfico	46
2.5. Caracterización microestructural.....	47
2.6. Pruebas de corrosión.....	47

2.6.1 Ruido electroquímico	49
CAPITULO III	
DISCUSIÓN Y RESULTADOS	51
3.1 Análisis microestructural	51
3.2 Composición química	51
3.3 Micrografías de la unión soldada.....	52
3.3.1 Borde de grano tipo II.....	52
3.3.2 Región de transición	53
3.3.3 Cuantificación de fases	60
3.4 Propiedades mecánicas	61
3.4.1 Ensayo de doblez guiado	61
3.4.2 Ensayo de tensión	62
3.4.3 Análisis de fractura	65
3.4.4 Ensayo de microdureza.....	70
3.5 Pruebas electroquímicas	72
3.5.1. Determinación del potencial de corrosión (E_{corr}).....	72
3.5.2. Resultados de la técnica de RE en ambiente salmuerado.	73
3.5.3. Resultados de la técnica de RE en ambiente salmuerado saturado de CO_2	84
3.5.4 Análisis por medio de MEB de las superficies corroídas.....	95
3.5.4.1 Superficies expuestas al ambiente salmuerado.....	95
3.5.4.2. Superficies expuestas a un ambiente salmuerado saturado de CO_2	99
CONCLUSIONES	103
REFERENCIAS	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Microestructura de un acero HSLA 5x [7].	2
Figura 1.2: Diferentes regiones de la ZAT en los aceros HSLA.	5
Figura 1.3: Microestructura de un acero inoxidable dúplex [11].	8
Figura 1.4: Diagrama Fe-Cr-Ni [23].	11
Figura 1.5: Ciclo de corrosión [39]	18
Figura 1.6: Corrosión electroquímica entre dos fases de un mismo material [51].	20
Figura 1.7: Transición microestructural en la ZAT [5].	22
Figura 1.8: Microceldas galvánicas en un mismo material [5].	24
Figura 1.9: Representación esquemática de un sistema general para el registro de ruido electroquímico [45].	38
Figura 2.1. Secuencia experimental.	39
Figura 2.2. Preparaciones de borde para las USD.	43
Figura 2.3. Aplicación del proceso de soldadura.	44
Figura 2.4. Seccionamiento de las uniones soldadas disímiles.	44
Figura 2.5. Ensayo de dureza realizado en un equipo Hardness Vickers Tester.	45
Figura 2.6. Probetas para el ensayo de dobléz guiado de cara y raíz.	45
Figura 2.7. Probetas para el ensayo de tensión.	46
Figura 2.8. Dimensiones para las probetas de tensión.	46
Figura 2.9. Representación esquemática de la extracción de probetas para las pruebas de corrosión.	48
Figura 2.10. Arreglo experimental para la medición de ruido electroquímico, usando 2 electrodos de trabajo (WE1 y WE2), y un electrodo de referencia (RE).	49
Figura 2.11. Celda electroquímica utilizada para las mediciones de ruido electroquímico	50
Figura 3.1. Microestructura de A) Acero HSLA API X-52, B) AISD SAF 2507. 50X.	51
Figura 3.2: BG-II, observado mediante MEB.	52
Figura 3.3. Interface ER 2594/SAF 2507	53
Figura 3.4. Región de transición (RT) observada mediante MEB.	53
Figura 3.5. BL Corona V2, interface API X-52/ER 2594	54
Figura 3.6. BL Raíz V2, interface API X 52/ER 2594	55
Figura 3.7. BL Corona V3, interface API X52/ER 2594	55

Figura 3.8. BL Raíz V3, interface API X-52/ER 2594.....	56
Figura 3.9. BL Corona V2, interface ER 2594/SAF 2507	57
Figura 3.10. BL Raíz V2, interface ER 2594/SAF 2507	58
Figura 3.11. BL Corona V3, interface ER 2594/SAF 2507.	58
Figura 3.12. BL Raíz V3, interface ER 2594/SAF 2507.....	59
Figura 3.13. Micrografías de la interface ER-2594/SAF 2507. A) Paso de corona USD 60°, B) Paso de raíz USD 60°, C) Paso de corona USD 75°, D) Paso de raíz USD 75°	60
Figura 3.14. Microestructura del metal de soldadura, A) Bisel 60°, B) Bisel 75°. 50X.	61
Figura 3.15: Probetas después de ser sometidas al ensayo de doblez guiado. A) Doble de raíz 60°, B) Doble de cara 60°, C) Doble de raíz 75°, D) Doble de cara 75°.	62
Figura 3.16: Gráfica Esfuerzo vs Deformación de las probetas de tensión ensayadas.	64
Figura 3.17. Fractografía de la unión a 60°, probeta 1.	65
Figura 3.18. Fractografía de la unión a 60°, probeta 2.	66
Figura 3.19. Fractografía de la unión a 75°, probeta 1.	66
Figura 3.20. Fractografía de la unión a 75°, probeta 2.	66
Figura 3.21. Detalle fractografía de la unión a 60° con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 1.....	67
Figura 3.22. Detalle de fractografía de la unión a 60°, con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 2.....	68
Figura 3.23. Detalle de fractografía de la unión a 75° con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 1.....	68
Figura 3.24. Detalle de la fractografía de la unión a 75° con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 2.	69
Figura 3.25. Valores de microdureza de la unión a 60°.	70
Figura 3.26. Valores de microdureza de la unión a 75°.	71
Figura 3.27. Valores de Ecorr de todas las zonas de la unión disímil.	73
Figura 3.28. Mediciones de RE del metal base API X-52, corriente vs tiempo.....	74
Figura 3.29. Mediciones de RE de la ZAT del acero API X-52 de la unión a 75°, corriente vs tiempo.	74
Figura 3.30. Mediciones de RE de la ZAT del acero API X-52 de la unión a 60°, corriente vs tiempo.	75

Figura 3.31. Mediciones de RE de la interface API X-52/ER 2594/ SAF 2507 de la unión a 60°...	75
Figura 3.32. Mediciones de RE de la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507 de la unión a 75°.....	76
Figura 3.33. Mediciones de RE del metal base AISD SAF 2507.....	77
Figura 3.34. Mediciones de RE del metal de soldadura ER 2594 de la unión a 60°, corriente vs tiempo.	78
Figura 3.35. Mediciones de RE del metal de soldadura ER 2594 de la unión a 75°, corriente vs tiempo.	78
Figura 3.36. Mediciones de RE de la ZAT del AISD de la unión a 60°, corriente vs tiempo.	79
Figura 3.37. Mediciones de RE de la ZAT del AISD de la unión a 75°, corriente vs tiempo.	79
Figura 3.38. Mediciones de RE del metal base API X-52 en un medio conteniendo CO ₂ , corriente vs tiempo.	84
Figura 3.39. Mediciones de RE de la ZAT del metal API X-52 de la unión a 60° en un medio conteniendo CO ₂ , corriente vs tiempo.....	84
Figura 3.40. Mediciones de RE de la ZAT del acero API X-52 de la unión a 75° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.....	85
Figura 3.41. Mediciones de RE de la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507 de la unión a 60° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.....	85
Figura 3.42. Medición de de RE de la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507 de la unión a 75° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.....	86
Figura 3.43. Mediciones de RE del metal base AISD en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.	87
Figura 3.44. Mediciones de RE del metal de aporte ER 2594 para la unión a 60° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.....	88
Figura 3.45. Mediciones de RE del metal de aporte ER 2594 para la unión a 75° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.....	88
Figura 3.46. Mediciones de RE de la ZAT del AISD en la unión a 60° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.	89

Figura 3.47. Mediciones de RE de la ZAT del AISD en la unión a 75° en un ambiente con CO ₂ , corriente vs tiempo.	89
Figura 3.48. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión de; A) Metal base 500X, API X-52 500X, B) ZAT API X-52 V2 500X, C) ZAT API X-52 V3 500X, D) 3Z V2 100X, E) 3Z V3 100X , F) Microanálisis EDS mediante MEB.....	96
Figura 3.49. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión de; A) Metal base AISD 3000X, B) MS V2 3000X, C) MS V3 3000X, D) ZAT AISD V2 3000X, E) ZAT AISD V3 2000X, F) Microanálisis EDS mediante MEB.	98
Figura 3.50. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión por CO ₂ de; A) Metal base API X-52 3000X, B) ZAT API X-52 V2 500X, C) ZAT API X-52 V3 500X, D) 3Z V2 500X, E) 3Z V3 500X, F) Microanálisis EDS mediante MEB.	100
Figura 3.51. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión en CO ₂ de; A) Metal base AISD 3000X, B) ZAT AISD V2 3000X, C) ZAT AISD V3 3000X, D) MS V3 3000X, E) MS V2 3000X, F) Microanálisis EDS mediante MEB.....	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Fallas en la industria petroquímica [59].	27
Tabla 2.1. Composición química nominal API X-52.	40
Tabla 2.2. Propiedades mecánicas API X-52.	40
Tabla 2.3. Composición química nominal SAF 2507.	41
Tabla 2.4. Propiedades mecánicas SAF 2507.	41
Tabla 2.5. Composición química nominal ER-2594.	41
Tabla 2.6. Propiedades mecánicas ER-2594.	41
Tabla 2.7. Parámetros del proceso de soldadura.	42
Tabla 3.1. Composición química obtenida por medio de PDEXRF.	51
Tabla 3.2. Valores del esfuerzo último a la tensión de la unión a 75°.	64
Tabla 3.3. Valores del esfuerzo último a la tensión de la unión a 60°.	64
Tabla 3.4. Valores de microdureza promedio, unión a 60°.	70
Tabla 3.5. Valores de microdureza promedio, unión a 75°.	71
Tabla 3.6. Velocidades de corrosión e índices de localización de las superficies sometidas a un ambiente salmuerado.	82
Tabla 3.7. Velocidades de corrosión e índices de localización de las superficies sometidas a un ambiente salmuerado saturado con CO ₂ .	92

RESUMEN

Los distintos grados de aceros de la clase API se utilizan en la construcción de gasoductos y diversos utillajes de la industria petroquímica; sin embargo, al ser metales que presentan baja resistencia a la corrosión, se advierte necesaria su unión con aleaciones que detenten mejores comportamientos electroquímicos, como lo es el caso de los aceros inoxidable, dando origen a las uniones soldadas disímiles (USD)

El objetivo del presente estudio es el de analizar el efecto que tienen los ciclos térmicos de un proceso de pasadas múltiples para dos diferentes tipos de biseles: 60° y 75°, sobre el comportamiento electroquímico que forma la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507, además del de los metales base API X-52 y SAF 2507, las zonas afectadas térmicamente de cada aleación y los cordones de soldadura del metal de aporte ER 2594, en dos diferentes tipos de ambientes; en salmuera sintética y en salmuera sintética saturada con CO₂, utilizando la técnica de ruido electroquímico; para así, determinar la velocidad y tipo de corrosión de cada zona, y dictaminar la factibilidad de que dicha interfase pueda aplicarse en ambientes costa fuera. Adicionalmente se tuvo a bien evaluar las propiedades mecánicas de ambas uniones por medio de los ensayos de microdureza, tensión y doblez guiado. La caracterización microestructural de las uniones y de las superficies expuestas a los ambientes corrosivos se realizó por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB).

Los resultados indican que el último paso de soldadura no influyó de manera significativa en las propiedades de las uniones. Se presentó la región de transición y el borde de grano tipo II en ambas uniones cerca de la línea de fusión. Las propiedades mecánicas de las juntas soldadas fueron satisfactorias para ambas uniones. las mediciones electroquímicas indican que tanto el metal base API X-52, así como todas las zonas compuestas por el mismo en ambas uniones, se comportaron de manera activa ante su contraparte compuesta por los aceros inoxidable SAF 2507 y ER 2594. Asimismo el ambiente salmuerado saturado con CO₂ exhibió un comportamiento más corrosivo ante todas las zonas de la unión y el par galvánico generado por la interfase API X-52/ER 2594/SAF 2507 fue poco agresivo por lo que la velocidad de corrosión del metal acoplado (API X-52) no aumentó de manera en la que se vea comprometida su integridad en la aplicación en campo.

ABSTRACT

Different grades of API steels are used for gas pipeline transportation and distinct equipment on the petrochemistry industry. Nevertheless, these types of steels have low corrosion resistance considering that it is necessary to join them with alloys that present better corrosion behaviors as is the case of stainless steels, producing as a result Dissimilar Welded Joints (DWJ).

The aim of the present investigation is to analyze the effect of the thermal cycles using two groove preparations; 60° and 75° over the mechanical and corrosion properties of the API X-52/ER 2594/SAF 2507 interphase, API X-52 and SAF 2507 base metals, ER 2594 filler metal and the heat affected zones of both alloys, in order to compare the corrosion rate and type, so that it could be possible to approve the application of the DWJ in sour environments. The corrosion tests were performed by means of Electrochemical Noise (EN) in two different types of environments; synthetic sea water and CO₂ saturated synthetic sea water. Besides tension test, bend test and Vickers hardness were performed to assess the mechanical properties of the welds. Microstructural characterization of the weld joints and the rust surfaces was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM)

The experimental results show that the last thermal cycle had no meaningful influence over the properties of the welds, and both grooves; 60° and 75° revealed similar mechanical and corrosion properties. The formation of the grain boundary type II and the transition region were observed on the interphase API X-52/ER 2594. The welds were found to have overmatching mechanical properties. The corrosion testing displayed that all zones comprising API X-52 alloy had active behaviors compared with those showed by the stainless steels SAF 2507 and ER 2594. Additionally, it was observed that CO₂ saturated synthetic sea water was more aggressive corrosive media for all zones. Also the galvanic couple created by the API X-52/ER 2594/SAF 2507 interphase did not increase highly the corrosion rate of the API X-52 alloy in such a way that its integrity on the field application was risky.

INTRODUCCIÓN

En México, la tubería de acero API 5L se utiliza ampliamente en la industria petrolera para el transporte de los hidrocarburos vía terrestre y marina. Aproximadamente una red de 2,000 km de ductos marinos se ha instalado para el transporte de carburantes líquidos y gaseosos tales como: gas natural, gasolina, diésel, varios productos refinados y petróleo en crudo que es el fluido con mayor volumen transportado en la industria.

Actualmente, las líneas de extracción de hidrocarburos en plataformas petroleras de la industria petroquímica nacional, presentan problemas de pérdidas de propiedades mecánicas causadas por las interacciones químicas con el medio ambiente que las rodea o por los hidrocarburos que transporta, resultando en un proceso electroquímico de corrosión en medios conteniendo H_2S y CO_2 que producen la degradación de la resistencia a la corrosión a través de los años. Este fenómeno ocurre con mayor frecuencia en la zona de marea y oleaje, donde las condiciones del medio marino afectan una sección del ducto que comprende 7 metros de longitud, por lo cual, se han adoptado métodos de solución alternos como encamisados metálicos a la sección corroída. Sin embargo, este procedimiento es una solución temporal, lo que hace inevitable una constante supervisión y mantenimiento, resultando el aumento en costos [4].

Se plantea entonces como solución alterna, sustituir la sección del ducto dañada, por una aleación que se caracterice por tener un comportamiento electroquímico superior al que ofrece el acero de alta resistencia y baja aleación (por sus siglas en inglés HSLA), de denominación API X 52, tal como el acero inoxidable superdúplex (AISD) SAF 2507, el cual exhibe una excelente resistencia a la corrosión en medios marinos. Al emplear el acero inoxidable, es forzoso que este se una al HSLA por medio de un proceso de soldadura de arco eléctrico, lo cual da origen a la unión soldada disímil (USD) API X 52/SAF 2507. Los aceros que comprenden esta unión disímil tienen diferencias significativas en composición química, y por lo tanto, en microestructura y propiedades mecánicas, siendo el acero inoxidable superdúplex el que presenta mayor formación de fases intermetálicas, en tiempos de exposición relativamente cortos a temperaturas elevadas, por lo cual es preciso estudiar el efecto que el proceso de soldadura (ciclos térmicos) ejerce sobre las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de la unión.

HIPÓTESIS

Los ciclos térmicos generados durante un proceso de soldadura podrían originar la formación de fases intermetálicas en el AISD, las cuales promoverían que el comportamiento electroquímico de dicha aleación se vea afectado significativamente, a su vez, provocaría que el acero API X 52 se comporte de manera activa generado por la formación de una pareja o microceldas galvánicas, haciendo así, que el cordón de soldadura y las zonas afectadas térmicamente de cada metal base al estar en contacto con un ambiente corrosivo presenten un proceso de corrosión en forma localizada, aumentando su velocidad de corrosión, y consecuentemente, una disminución en sus propiedades mecánicas.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el de ejecutar un procedimiento de soldadura optimo que nos dé como resultado una junta de excelente calidad, libre de cualquier tipo de imperfección para posteriormente estudiar el comportamiento mecánico y la resistencia a la corrosión de la unión disímil en contacto con un ambiente salino con CO₂.

Las metas para lograr este objetivo son las siguientes:

1. Evaluar la microdureza Vickers las propiedades mecánicas de tensión y doblez guiado.
2. Determinar la velocidad de corrosión y los tipos de corrosión generada en el metal base, cordón de soldadura y la zona afectada térmicamente en un medio salmuerado con CO₂.

JUSTIFICACIÓN

La justificación radica en que esta investigación parte desde la observación, la cual hace evidente de que en la zona de marea y oleaje, una sección de los ductos ascendentes de conducción de hidrocarburos de aleación API X-52, se encuentra expuesta e inmersa en el mar, donde la corrosión disminuye las propiedades mecánicas de estos, sobre todo en la zona de marea y oleaje, haciendo necesario el uso de sistemas protectores externos lo cual se traduce a un alto costo debido a su instalación y mantenimiento. Por esto, se pretende realizar la presente investigación con el objetivo de entender el efecto de los cambios microestructurales desarrollados en unión disímil sobre el comportamiento ante la corrosión y propiedades mecánicas de la misma, para así, poder sustituir la sección del ducto sometida a corrosión por un acero superdúplex SAF 2507.

Las contribuciones de este trabajo, son la evaluación de las propiedades mecánicas y de corrosión obtenidas en dos diferentes medios corrosivos; salmuera sintética y salmuera con CO₂ de la zona afectada térmicamente de cada metal base, cordón de soldadura y metales base de la unión soldada mediante el proceso de soldadura TIG.

CAPITULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El estudio mecánico y electroquímico presentado en esta investigación considera la unión de dos tipos de aceros con propiedades diferentes, siendo el acero HSLA API X-52 como la aleación con la cual están fabricadas la mayoría de las tuberías de conducción de hidrocarburos en México, mientras que el acero inoxidable superdúplex SAF 2507 es la aleación con la cual se pretende remplazar las secciones de tubería con problemas de corrosión. Como condición inicial es importante conocer la factibilidad de unir dos aleaciones de diferente composición química, microestructura y propiedades mecánicas distintas. Al haber realizado una junta satisfactoria, es decir, que cumpla convenientemente con los ensayos mecánicos por norma, el caso de interés será entonces averiguar el comportamiento electroquímico de las diferentes zonas (metal base, zona afectada térmicamente y cordón de soldadura) de la unión soldada en un ambiente salino con contenido de CO₂. A continuación se dará una breve introducción de cada una de las aleaciones.

1.1 Aceros HSLA

La reducción del porcentaje de carbono en la composición química en estos aceros hace que el termino aceros al carbono no sea tan adecuado, por lo cual son mejor conocidos como “aceros microaleados de bajo carbono” o “aceros de alta resistencia y baja aleación.”

Estas aleaciones son diseñadas para desarrollar propiedades específicas como alta resistencia a la tensión, tenacidad y buena soldabilidad, lo que puede ser alcanzado por diferentes métodos de endurecimiento. Su aplicación es indispensable en la construcción de puentes, edificios, recipientes a presión, automóviles, trenes, barcos y maquinaria de construcción. Sin embargo la explotación del petróleo y el gas natural ha presentado un amplio campo de aplicación para estos aceros debido a las ventajas que brinda. La optimización de sus propiedades se logra mediante la aplicación de elementos microaleados que promueven un refinamiento de grano y endurecimiento por precipitación, incrementando la resistencia del material [9].

El concepto de refinamiento de grano de ferrita, revoluciono el diseño de los aceros HSLA, esto permitió un incremento en la resistencia a la cedencia y tenacidad de los aceros ferrítico-perlíticos. Sin embargo, la necesidad de aceros con mayor resistencia promovió el desarrollo de otro mecanismo de endurecimiento, conocido como endurecimiento por precipitación, el cual se basa en pequeñas adiciones de elementos como el Nb, Vn y Ti con la finalidad de incrementar la resistencia a la cedencia, a valores aproximados a 500 MPa. Cuando esos elementos se agregan a niveles máximos de 0.15%, se convierten en elementos microaleantes, la cual es una característica de los aceros HSLA [6, 10].

1.1.1 Microestructura de los aceros HSLA

La microestructura de los aceros HSLA consiste en una matriz de granos de ferrita equiaxiales a través de la cual se encuentra una fracción volumétrica de perlita localizada en los bordes de grano, como se aprecia en la figura 1.1.

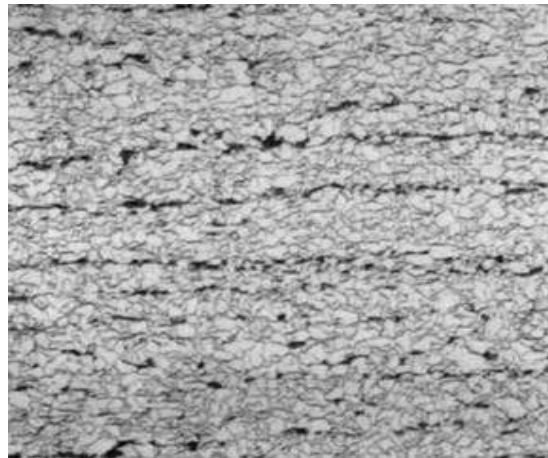


Figura 1.1: Microestructura de un acero HSLA 5x [7].

Esta ferrita contiene una baja densidad de dislocaciones y es conocida como ferrita poligonal (PF) teniendo como característica un tamaño pequeño de grano ($5\mu\text{m}$ de diámetro en promedio). La perlita presenta una morfología laminar en forma de bandas elongadas en el sentido del laminado, y con un espesor de $0.1\mu\text{m}$.

1.1.2 Soldabilidad de los aceros HSLA

El contenido de carbono es considerado el principal parámetro que determina la soldabilidad de los aceros HSLA debido a que su porcentaje decreta la transformación a martensita y la susceptibilidad a fisuración por hidrogeno, por lo tanto dichos aceros cuentan con alta resistencia y son económicamente soldables, sin problemas de fisuración posterior al proceso de soldadura.

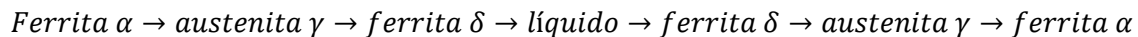
Existen otros elementos que de igual manera determinan la soldabilidad de un acero pero en menor grado, estos han sido relacionados en la ecuación 1.1, correspondiente al carbono equivalente (CE) [9, 14].

$$CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15} \dots\dots\dots(1.1)$$

Las uniones soldadas de los aceros HSLA son divididas en dos zonas: la zona de fusión y la zona afectada térmicamente (ZAT). La zona de fusión representa el metal de aporte depositado y la región que alcanzo la temperatura de fusión durante el proceso de soldadura, entretanto que la ZAT representa la región más cercana al cordón de soldadura donde el calor de aporte no llega a fundir el material pero si provoca cambios microestructurales importantes.

1.1.3 Zona de fusión en aceros HSLA

La zona de fusión presenta la siguiente frecuencia de transformaciones microestructurales



Durante el enfriamiento se presenta la transformación *austenita γ \rightarrow ferrita α* , a la temperatura A_1 (727 °C), la cual adquiere gran importancia para los aceros HSLA con contenido de V, Nb y Ti como elementos alfégenos y controladores de tamaño de grano. Esta transformación depende de los siguientes factores:

- Tamaño de grano de la austenita.
- Solutos dentro de la fase austenita.

- Velocidades de enfriamiento.

Comúnmente, bajas temperaturas de transformación promueven una fina precipitación de la fase ferrita, debido a que se incrementa la nucleación de la ferrita y la velocidad de crecimiento de grano disminuye en función del decremento de la temperatura de transformación, por lo tanto, la ferrita de grano fino es producida a bajas temperaturas de transformación.

Cuando la nucleación de la fase ferrita toma lugar en los bordes de grano de la fase austenita, la transformación *austenita* \rightarrow *ferrita* es facilitada al incrementarse las áreas de los bordes de grano de la fase austenita.

Los cambios microestructurales en el metal de soldadura se originan durante el enfriamiento, al igual que los que acontecen en procesos de laminado o tratamientos térmicos, sin embargo, las microestructuras resultantes del proceso de soldadura difieren a las de los procesos mencionados debido al comportamiento no isotérmico debido a las velocidades de enfriamiento de los procesos de soldadura [15].

1.1.4 Zona afectada térmicamente en aceros HSLA

La zona afectada térmicamente (ZAT) es el resultado de los ciclos térmicos originados por el proceso de soldadura (calentamientos y enfriamientos rápidos) [15], los cuales promueven transformaciones microestructurales en estado sólido de la fase *Ferrita* $\alpha \rightarrow$ *austenita* $\gamma \rightarrow$ *ferrita* α , en la zona adjunta a la zona de fusión, estas transformaciones determinan la microestructura final.

La ZAT de los aceros HSLA exhibe tres regiones características: a) Región supercrítica, b) Región intercrítica y c) Región subcrítica.

La región supercrítica se divide en dos: región de crecimiento de grano y región de grano refinado, las cuales están definidas por la temperatura pico y al historial térmico al que fueron sometidas. El crecimiento de grano se presenta cuando la temperatura pico del ciclo térmico de soldadura alcanza la temperatura de dilución de los precipitados como el VC, TiN, TiO, etc., los cuales evitaban este efecto.

En la figura 1.2, se esquematizan las diferentes regiones de la ZAT, donde la región supercrítica en la cual ocurre el crecimiento de grano se considera como la región más frágil que constituye la ZAT.

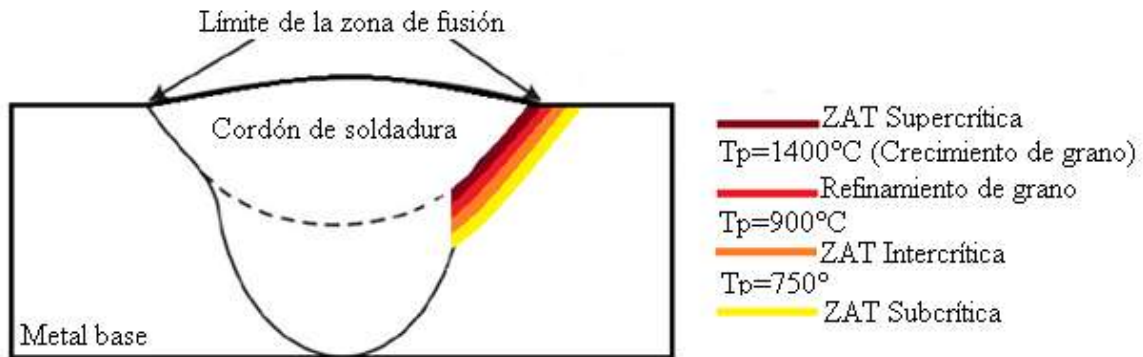


Figura 1.2: Diferentes regiones de la ZAT en los aceros HSLA.

El crecimiento de grano posterior a la austenitización en ciertas regiones de la ZAT, ocasionan que la tenacidad sea menor que la del material base [9]. Estudios previos han demostrado que bajos porcentajes de titanio (aproximadamente de 0.01) son efectivos para reducir el crecimiento de grano austenítico debido a que forma nitruros de titanio (TiN) estables a temperaturas aproximadas de 1400°C , pero a temperaturas mayores, las partículas de TiN empiezan a disolverse y son ineficaces para reducir el tamaño de grano cerca de la línea de fusión pero logran una considerable reducción del ancho de la zona de crecimiento de grano, benéfico para la unión soldada [9]. Otra forma de mejorar la tenacidad ha sido mediante la adición de elementos formadores de óxidos, tales como el calcio y tierras raras, estas forman partículas estables que refinan el grano efectivamente a temperaturas cercanas al punto de fusión [12].

Otro factor relacionado con la disminución de tenacidad de la ZAT es la cantidad de constituyentes M-A, los cuales se forman a partir de la austenita rica en carbono en conjunto con elementos como el Mo y B [15]. La formación de dicho constituyente también aumenta en relación el porcentaje de manganeso, debido a que este elemento promueve la disminución en la actividad del carbono dentro de la fase austenita resultando en la formación del constituyente M-A. La reducción de la formación de este constituyente se ha

relacionado con la disminución de los contenidos de carbono así como el carbono equivalente (ecuación 1.1), resultando en una mejora en la tenacidad [12].

A pesar de lo mencionado, no es posible cuantificar la influencia de los elementos de aleación sobre la tenacidad de la ZAT debido a las diferentes condiciones que se manejan en los procesos de soldadura. Por ejemplo, los elementos como el niobio y vanadio son considerados por tener un efecto fragilizante sobre la ZAT, pero pueden ser considerados benéficos bajo ciertas condiciones, tal es el caso del niobio, el cual fomenta la formación de ferrita acicular, la cual es conocida por mejorar la tenacidad y la resistencia de las uniones soldadas [6]. Por otro lado el vanadio puede tener efectos benéficos en los cambios microestructurales de la ZAT, ya que puede controlar la precipitación de nitruros de vanadio (VN) y carburos de vanadio (VC), así como el crecimiento de grano en esa zona y por lo tanto mejorar su tenacidad [12].

1.2 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables se basan en los sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni. Estos contienen cromo, en una cantidad superior a 10%, hasta valores del orden de 30%. El Cr es un metal reactivo y se combina con el oxígeno del aire o en cualquier otra condición oxidante para formar una película sobre el acero inoxidable que lo aísla de medios agresivos como la oxidación y la corrosión. Aun cuando su resistencia a la corrosión es la propiedad más apreciada no debemos olvidar otras propiedades. Algunos aceros se autotemplan, otros no toman temple, resisten las altas temperaturas, se mecanizan con facilidad, tienen capacidad de deformarse plásticamente o son soldables. Su aplicación se extiende desde usos arquitectónicos hasta la utilización en equipos de la industria química con condiciones extremas de servicio.

Sin embargo, su principal desventaja es su alto costo en comparación con los aceros al carbono, aunque si se compara con las superaleaciones, su costo es menor. El relativo alto costo de las aleaciones inoxidables, se debe a la adición de elementos de aleación como el Cr, Mo, Ni y N, los que contribuyen a mejorar sus características y propiedades.

1.2.1 Clasificación de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones a base de hierro, cromo, carbono y otros elementos, principalmente, níquel, molibdeno, manganeso y titanio, entre otros, contando con una resistencia particular a la corrosión. El porcentaje de dichos elementos de aleación y su variación cambia la porción de las fases presentes, lo cual da lugar a una clasificación de acuerdo a su microestructura, y se dividen en 5 grupos:

- Ferríticos.
- Austeníticos.
- Martensíticos.
- Dúplex.
- Endurecibles por precipitación.

Esta clasificación se basa en las tres fases posibles en los aceros inoxidables las cuales son la ferrita, austenita y martensita, por lo que existen los aceros inoxidables ferríticos, aceros inoxidables austeníticos y aceros inoxidables martensíticos. Dentro de la clasificación de los aceros inoxidables, se encuentran también los aceros endurecibles por precipitación y los aceros inoxidables dúplex. Los primeros deben su nombre a que forman precipitados mediante un tratamiento térmico de envejecido que incrementa la dureza de la aleación, por lo que se dice que son endurecibles. Los segundos son conocidos con el término dúplex debido a que su microestructura es bifásica, la cual consiste en ferrita y austenita en proporciones aproximadamente iguales.

1.2.2 Aceros inoxidables dúplex

Los aceros inoxidables dúplex fueron desarrollados en los años 30's y su evolución ha tenido su mayor auge desde décadas pasadas, debido a que su uso se ha venido incrementando, esto a causa de sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, desplazando a las aleaciones ferríticas y austeníticas, considerando que los aceros inoxidables austeníticos son vulnerables al agrietamiento por corrosión bajo tensión (CBT) en ambientes de cloruro y los aceros inoxidables ferríticos tienden a ser frágiles y

son difíciles de soldar pero resisten el CBT. Los aceros inoxidable dúplex combinan algunas de las mejores características de los aceros inoxidable austeníticos y ferríticos.

Sus principales aplicaciones se dan en tuberías de intercambiadores térmicos, tuberías de petróleo, plataformas costa fuera, pozos de gas, industria de procesamiento químico, usos marinos (particularmente a temperaturas levemente elevadas), industria de la celulosa, por mencionar algunas.

Las propiedades que los aceros inoxidable dúplex desarrollan, se debe a que estos tienen una microestructura bifásica de ferrita y austenita a temperatura ambiente en cantidades aproximadamente iguales y debido a que tienen un alto contenido de ferrita en comparación con los aceros inoxidable austeníticos, son más ferromagnéticos y tienen una elevada conductividad térmica así como una expansión térmica muy baja.

El balance microestructural ferrita/austenita juega un papel muy importante en los aceros inoxidable dúplex, ya que la elevada resistencia a la corrosión y buena resistencia mecánica dependerá de este balance. La austenita proporciona ductilidad y la ferrita resistencia al CBT. Debido al balance existente entre estas dos fases, presentan ventajas en severas condiciones de temperatura y contenido de cloruros. La microestructura de un acero inoxidable dúplex 2205, se muestra en la figura 1.3.

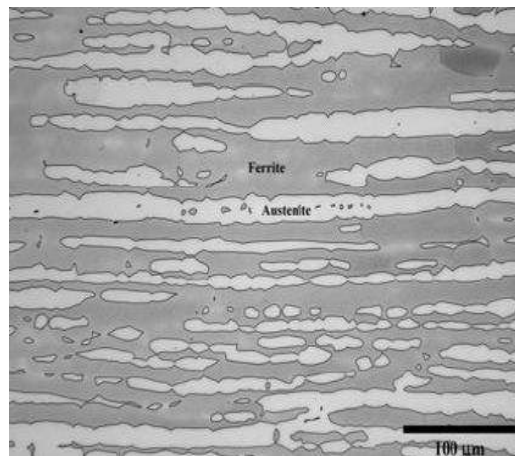


Figura 1.3: Microestructura de un acero inoxidable dúplex [11].

La composición química de la familia de los aceros inoxidable dúplex (AID) se encuentra entre 22-28%Cr, 0.5-4.0%Mo, 1-8.5%Ni, 1-6%Mn, 0.6-1%Si y 0.05- 0.3%N. La familia de los AID se conocen comercialmente en función del porcentaje de Cr y Ni que contienen, en donde se encuentra el grado 2205, que contiene 22% y 5% de Cr y Ni respectivamente. Estos porcentajes de Cr y Ni, aseguran que la microestructura consista nominalmente en 50% ferrita y 50% austenita [1]. Sin embargo, dependiendo del porcentaje de N, se puede obtener un porcentaje de ferrita en el rango de 40-45% y 55-60% de austenita. Los elementos de aleación en los aceros inoxidable dúplex son estabilizadores de la ferrita (elementos alfégenos como el Cr, Mo, W, etc.) y austenita (elementos gamágenos como el C, Ni, N, etc.). Estos elementos de aleación, además de su función como elementos estabilizadores de ferrita y austenita, tienen efectos adicionales sobre la soldabilidad y comportamiento en servicio de los AID.

1.2.3 Aceros inoxidable superdúplex

Los aceros inoxidable superdúplex son un subgrupo de los AID, su aparición de da debido a que los requerimientos de resistencia a la corrosión fueron superiores a los que ofrecían los AID. Una de las propiedades más importantes que los diferencia de los aceros inoxidable dúplex es su elevada resistencia a la corrosión por picadura, la cual es medida por el número equivalente de resistencia al picado (NRP), que es una ecuación empírica de la resistencia a la corrosión, propuesta por Clark, Gentil y Guda en 1986 para los aceros inoxidable.

$$NRP = Cr + 3.3Mo + 15N \dots\dots\dots(1.2)$$

Los AISD presentan un número NRP mayor a 40 [19]. Esta elevada resistencia se debe al aumento del porcentaje de cromo (25-27%), molibdeno (3-4.5%) y nitrógeno (0.25-0.28%) [20].

Uno de los inconvenientes que tiene el mejorar la resistencia a la corrosión de los AISD mediante el incremento del porcentaje de cromo y molibdeno es que también se aumenta la susceptibilidad a que haya precipitación de fases fragilizantes como la fase sigma, una medida para solucionar dicha precipitación fue la de añadir nitrógeno, debido a que este

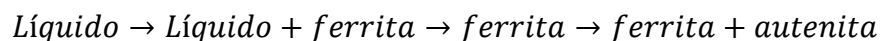
elemento reduce la formación de fases intermetálicas, además de que es un fuerte estabilizador de la austenita, favoreciendo la transformación de la fase ferrita a austenita a elevadas temperaturas.

Los aceros inoxidable superdúplex pueden ser utilizados en gran variedad de aplicaciones donde los problemas de corrosión son severos, sin embargo, no representan una solución total debido a que cuentan con ciertas limitaciones, una de ellas es que el límite máximo de temperatura en largos periodos de tiempo es de 275 °C, para asegurar que no sufrirá ningún tipo de cambio microestructural que deteriore su ductilidad o resistencia a la corrosión a causa de la formación de fases intermetálicas.

1.2.4 Metalurgia de los AISD

Los AISD están basados en el sistema Fe-Cr-Ni-N, estas aleaciones solidifican virtualmente en 100% ferrita y dependen de las transformaciones en estado sólido de ferrita-austenita para alcanzar el balance entre ambas fases. El nitrógeno se adiciona para acelerar la formación de la austenita y estabilizarla, así como para mejorar la resistencia a la corrosión por picadura. Molibdeno, tungsteno y cobre son adicionados para mejorar la resistencia a la corrosión.

Los AISD tienen un mayor contenido de elementos alfégenos y gammágenos que los aceros inoxidable austeníticos, esto es importante porque los AISD solidifican inicialmente en ferrita y la austenita solo nuclea y crece debajo de la temperatura de ferrita solvus, la secuencia de transformación se da de la siguiente manera [17]:



La transformación en estado sólido de ferrita a austenita es considerada difusional y por lo tanto es afectada por el tiempo y la temperatura. La temperatura de transformación ferrita-austenita se encuentra en el rango de 1200-800 °C. Así un diferencial de tiempo grande resultara en una mayor transformación ferrita-austenita, pero debajo de esta temperatura es posible que se formen fases intermetálicas dentro de la fase ferrita.

1.2.5 Fases secundarias de los AISD

Los AISD presentan una alta susceptibilidad para formar diferentes tipos de fases, estas se pueden clasificar en seis diferentes grupos: martensita, fases intermetálicas, carburos, nitruros, boruros y sulfuros. Las fases intermetálicas involucran primordialmente a la fase sigma (σ), chi (χ), de laves y carburos del tipo MC, M_6C , $M_{23}C_6$ [24,25]. En el diagrama de la figura 1.4 se muestra el rango de temperaturas de formación de dichas fases. Estas pueden formarse durante la solidificación, tratamiento térmico, envejecido, etc. La mayoría de los cambios microestructurales toma lugar a partir de la ferrita o en sus bordes de grano debido a que las velocidades de difusión de los elementos alfégenos son 100 veces más rápido que los gammágenos [23,27].

Estas reacciones de precipitación, son dependientes del tiempo y la temperatura, y la mayoría de ellas tienden a fragilizar a los AISD afectando su comportamiento.

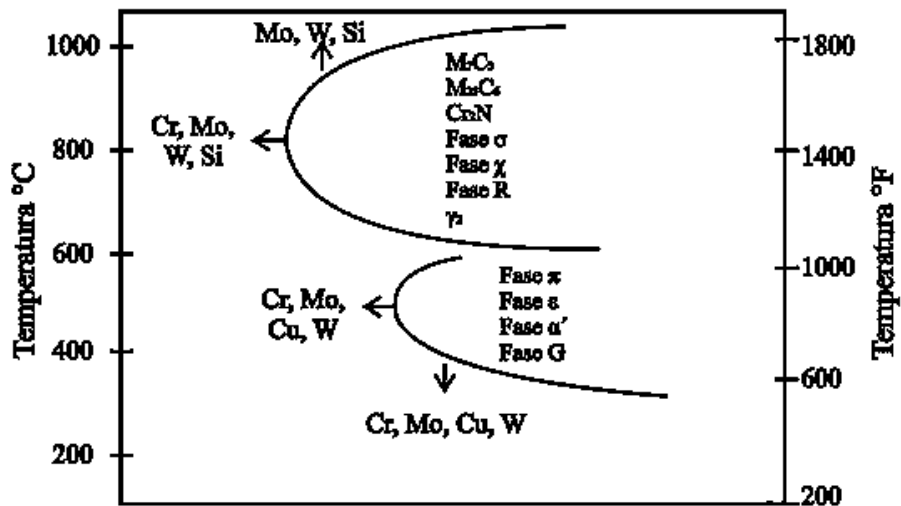


Figura 1.4: Diagrama Fe-Cr-Ni [23].

1.2.5.1 Nitruros de cromo

La precipitación de nitruros de cromo es causada por la sobresaturación de nitrógeno en la ferrita [8], que se produce durante un enfriamiento rápido en el rango de temperaturas de 700 – 900 °C. Durante el enfriamiento, a través de la región bifásica, existe una competencia entre la formación de austenita primaria y nitruros de cromo, si la velocidad

de enfriamiento es lo suficientemente rápido para retrasar la transformación de austenita, entonces la cantidad de nitrógeno en la ferrita excede su límite de solubilidad, promoviendo la precipitación de nitruros de cromo.

1.2.5.2 Carburos

Los carburos están presentes en las aleaciones con altos contenidos de carbono, precipitando a lo largo de los límites de grano ferrita-austenita en un rango de temperaturas entre 950-1050°C o de 600-950°C dependiendo del tipo de carburo, M_7C_3 o $M_{23}C_6$. Sin embargo, debido a los porcentajes bajos de carbono en los AISD, la formación de carburos es prácticamente nula.

1.2.5.3 Fase χ – Fase R

La fase χ es una fase intermetálica de altos porcentajes de cromo y molibdeno, que se forma en un rango de temperaturas entre 700-900°C, y está generalmente presente en cantidades más pequeñas que la fase sigma.

La fase R también es una fase intermetálica con altos porcentajes de molibdeno que precipita en el rango de 550-700°C bajo tiempos más prolongados que la fase sigma o la fase chi. Tanto la fase chi como la fase R tienen un efecto adverso sobre la tenacidad y la resistencia a la corrosión de las aleaciones superdúplex. [8].

1.2.5.4 Alfa prima (α')

Ha sido observada en aleaciones dúplex por debajo de 500°C y por su efecto fragilizante se le conoce como fragilización a 475°C, su formación es lenta por lo que no se encuentra durante la soldadura de las aleaciones superdúplex, sin embargo, puede ser encontrada en servicio bajo temperaturas de operación en el rango de 300-500°C [1].

1.2.5.5 Fase sigma (σ)

La fase sigma es una fase intermetálica de elevada dureza y 30 átomos por celda unitaria de estructura tetragonal [1]. Es la fase más prominente de las fases intermetálicas de los AISD y se forma en un rango de temperaturas entre 600-1000°C. La precipitación de la fase sigma se observa en los aceros inoxidable ferríticos, austeníticos, dúplex y superdúplex

afectando significativamente la tenacidad, ductilidad y la resistencia a la corrosión debido a que es formada principalmente por cromo y molibdeno [26]. Por el rango de temperaturas de formación de la fase sigma, esta se puede esperar como resultado de un tratamiento térmico, durante el servicio o la aplicación de un proceso de soldadura [16]. Su formación ha sido reportada por Palmer et al. [11], en un acero inoxidable dúplex a partir de 40 segundos a 800°C.

De acuerdo con Nilsson [21], los AISD son más susceptibles a la formación de la fase sigma debido al mayor contenido de cromo y molibdeno en comparación con los grados convencionales, debido a que necesita tiempos más cortos para su formación. Las adiciones de tungsteno y silicio incrementan el rango de precipitación de la fase sigma [8]. La zona afectada térmicamente de una unión soldada de un AISD, así como el metal de soldadura recalentado indudablemente tiene áreas que experimentan una permanencia en el rango de temperaturas de formación de la fase sigma [1]. La fase sigma se forma mediante la reacción eutectoide *ferrita* → *sigma* + *austenita* y precipita preferencialmente en los límites de grano ferrita/austenita creciendo hacia el interior de la ferrita y su morfología depende de la temperatura a la cual se forme. A temperaturas entre 600-700°C, la fase sigma se encuentra en forma de *clusters*, mientras que a elevadas temperaturas entre 800-900°C, está presente en forma de *mariposa* o partículas grandes [19].

1.2.6 Soldadura de los aceros inoxidables superdúplex

La soldabilidad de los AISD es satisfactoria a pesar de su sofisticada microestructura, siendo los problemas más importantes, la diferencia microestructural entre el metal de soldadura, la ZAT y el metal base, junto a la precipitación de fases intermetálicas las cuales degradan sus propiedades. Estos cambios microestructurales ocurren durante el proceso de soldadura y pueden dañar el desempeño de estas aleaciones durante el servicio, principalmente al disminuir la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas [30]. Por estas razones, los AISD son más complejos de soldar que los aceros inoxidables austeníticos [18, 28, 29].

Los nuevos AISD tienen bajo contenido en carbono (menor a 0.03%), con lo cual se elimina el riesgo de sensitización y corrosión intergranular por la aparición de carburos, los

metales base y metales de aporte también han sido desarrollados con bajos niveles de azufre y fosforo, los cuales en combinación con la solidificación ferrítica reducen el riesgo de fisuración por solidificación, al mismo tiempo, la fisuración por hidrógeno también es reducida debido a la alta solubilidad de hidrógeno en la austenita. Sin embargo, estos tipos de fisuración pueden estar presentes en los AISD por lo que se deben tomar en cuenta algunas consideraciones como las que se citan a continuación.

1.2.7 Parámetros de soldadura

Los AISD se pueden soldar sin dificultades, los problemas de soldabilidad pueden deberse a diferentes factores como la inapropiada selección de los consumibles de soldadura, inadecuada elección de los parámetros de soldadura y la inadecuada preparación de la junta [30].

1.2.7.1 Calor aportado

El calor de aporte es uno de los parámetros más importantes al unir aceros inoxidable superdúplex, este, relaciona la corriente, el voltaje y la velocidad de avance de soldadura. Una característica a tomar en cuenta es que el calor de aporte influencia directamente la velocidad de enfriamiento, la cual determina el balance microestructural ferrita-austenita en el metal de soldadura y la ZAT de los AISD.

Faucher y Gilber [31], estudiaron la soldabilidad de las aleaciones dúplex, sugiriendo que el valor de calor aportado debe ser mayor a 1.5 kJ/mm para asegurar el suficiente porcentaje de austenita y menor a 3 kJ/mm ya que un calor aportado excesivo presenta un enfriamiento lento que favorece la transformación ferrita-austenita pero que promueve el crecimiento de grano, amplias regiones de ZAT y aumenta la posibilidad de precipitación de fases intermetálicas, por esto es deseable controlar los parámetros de soldadura de tal manera, que el enfriamiento sea suficientemente lento para obtener un porcentaje adecuado de transformación austenítica, pero suficientemente rápido para evitar la precipitación de fases intermetálicas [32, 33].

1.2.7.2 Temperatura entre pasadas múltiples

En una soldadura de pasadas múltiples, la temperatura entre pasadas es muy importante para alcanzar el balance microestructural debido a que promueve la transformación ferrita-austenita en las áreas recalentadas. Dependiendo de la cantidad de calor aportado por el proceso de soldadura, se recomienda una temperatura entre pasadas de 150°C [31, 34]. Cuando hay un enfriamiento rápido, puede existir un bajo porcentaje de austenita en el metal de soldadura, este puede evitarse añadiendo nitrógeno en el gas de protección o a través del metal de aporte. Sin embargo, si existe un enfriamiento lento y existen temperaturas de recalentamiento de entre 700-800°C, por lo que es posible que precipiten fases intermetálicas como la austenita secundaria, carburos o nitruros [35, 37].

1.2.7.3 Gas de protección

Los gases de protección generalmente empleados son el argón y el helio. Sathiya [37], reporto que al soldar AISI con el proceso de soldadura GTAW y empleando argón puro como gas de protección, las uniones presentan altos porcentajes de ferrita en la ZAT y el metal de soldadura, así como también, la disminución del contenido de nitrógeno. Sin embargo el balance microestructural puede ser alcanzado con la selección adecuada del metal de aporte y controlando la temperatura entre pasadas.

Bhatt [22], determinó que el argón como gas de protección es más efectivo cuando se agrega nitrógeno, el cual ayuda a promover la transformación ferrita-austenita y a mejorar la resistencia a la corrosión por picadura. El uso del nitrógeno también ayudo a encontrar una distribución uniforme de níquel y cromo en la ferrita.

1.2.7.4 Preparación de la junta

El diseño de la junta es seleccionado en función de las necesidades de la unión que se va a realizar, así como de la aplicación a la que estará sometida. La apertura de raíz ayuda a controlar la dilución entre el metal de soldadura y el metal base, de esta manera disminuyen los problemas de bajos porcentajes de austenita y la formación de fases intermetálicas [17].

1.2.7.5 Metal de aporte

La última generación de metales de aporte para aceros inoxidable dúplex tiene un mayor contenido de elementos tales como níquel 7-9% y nitrógeno 0.15-0.20%, a diferencia de sus antecesores los cuales se basaban en la composición química de la misma aleación dúplex con un 22% de cromo y bajo contenido de níquel.

El nitrógeno, oxígeno e hidrógeno son gases importantes en los AISD, ya que estos se disuelven intersticialmente en sus estados disociados. El nitrógeno es un fuerte formador de austenita y difunde rápidamente en la estructura BBC en comparación a los elementos sustitucionales, por lo que ayuda a acelerar las transformaciones de fase ferrita-austenita durante el enfriamiento después de la soldadura [22].

Durante la soldadura, el balance ferrita/austenita en el metal aportado puede no alcanzarse debido al enfriamiento rápido, típico de los procesos de soldadura, resultando en contenidos de ferrita mayores al 50%. Para poder mantener el balance de fases pese a un enfriamiento relativamente rápido, los metales de aporte presentaron un incremento del 2-4% más de níquel que el contenido en el material base [22].

La microestructura en el metal de soldadura puede ser dividida en dos grupos de acuerdo a su modo de solidificación. Las aleaciones superdúplex con radios Cr_{eq}/Ni_{eq} menores a 2.40 solidificarán como una mezcla de dos modos, con ferrita primaria formada inicialmente, seguida de una mezcla de ferrita y austenita [13]. La formación, morfología y contenido de austenita en el metal de soldadura, son afectados por la composición química del metal de aporte y los parámetros de soldadura, mientras que la microestructura en la ZAT es determinada por los ciclos térmicos del proceso de soldadura.

1.2.8 Zona afectada térmicamente de los AISD

La evolución microestructural de la ZAT de los AISD depende de diferentes factores, tales como, la microestructura del metal base, la temperatura pico alcanzada y las velocidades de calentamiento y enfriamiento [18].

La microestructura resultante en la ZAT es diferente a la que presenta el metal base, pero muy parecida al metal de soldadura, en los aceros inoxidable superdúplex la zona afectada térmicamente se presenta en una región estrecha la cual es muy difícil distinguir [17].

La formación de la ZAT puede ser explicada en función de los ciclos térmicos a los cuales están expuestos y puede dividirse en tres regiones distintas en función de los ciclos térmicos y temperaturas a los que estén expuestos.

En la región 1 el metal base es calentado a temperaturas aproximadas a la línea ferrita solvus. A esta temperatura la austenita empieza a transformarse en ferrita vía difusión controlada progresivamente hasta que la estructura es completamente ferrítica. Sobre este rango de temperaturas los precipitados presentes en la estructura empiezan a disolverse [34].

En la región 2 a temperaturas superiores a la ferrita solvus, se inicia un crecimiento de grano originado por la ausencia de segundas fases o precipitados que eviten este crecimiento. En la región 3 la austenita nuclea y crece, esto sucede durante el enfriamiento. La transformación ferrita-austenita es controlada por la velocidad del enfriamiento.

1.2.9 Uniones soldadas disímiles

Se les denomina “uniones disímiles” a la soldadura entre dos materiales con diferente composición química. La necesidad de unir aceros de diferente constitución mediante procesos de soldadura se hace necesaria por la complejidad de algunos equipos, diferentes industrias, tales como termoeléctricas, químicas y petroquímicas presentan secciones que están hechas de aceros al carbono o alguna otra aleación por razones económicas a temperaturas menores a 100°C. Sin embargo, otras secciones operan a elevadas temperaturas donde los problemas de corrosión o pérdida de las propiedades mecánicas están presentes, causando fallas que deben ser reparadas o cambiadas frecuentemente.

A pesar de la factibilidad de la fabricación de uniones soldadas disímiles estas han presentado defectos tanto de fabricación así como metalúrgicos, promoviendo fallas durante su servicio, las cuales han sido vinculadas a el fenómeno conocido como desunión, el cual es atribuido al borde de grano tipo II que se presenta en la zona de transición de las

uniones soldadas disímiles [2, 3]. La aplicación industrial ha experimentado fallas en la zona de transición entre los materiales debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica del metal base y el metal de aporte, estas fallas pueden presentarse después de 15 o 20 años de operación o cuando la vida útil ha sido cumplida.

Por tal razón es importante seleccionar la aleación correcta para cada tipo de aplicación con base en su funcionalidad, efectividad y economía, siendo necesario producir uniones soldadas disímiles de alta calidad para tomar ventaja de ambos materiales.

1.3 Corrosión

El fenómeno de la corrosión está definido como un proceso de naturaleza electroquímica que produce la degradación natural de un material de ingeniería, debido a las interacciones químicas de estos materiales con el medio agresivo que los rodea, provocando la disminución de las propiedades mecánicas, y en consecuencia fallas catastróficas y pérdidas económicas [38].

Otros autores [39], mencionan que se trata del proceso metalúrgico en sentido inverso, es decir, las reacciones de corrosión provocan que los materiales regresen a su estado nativo, tal como se presenta en la fig. 1.5.

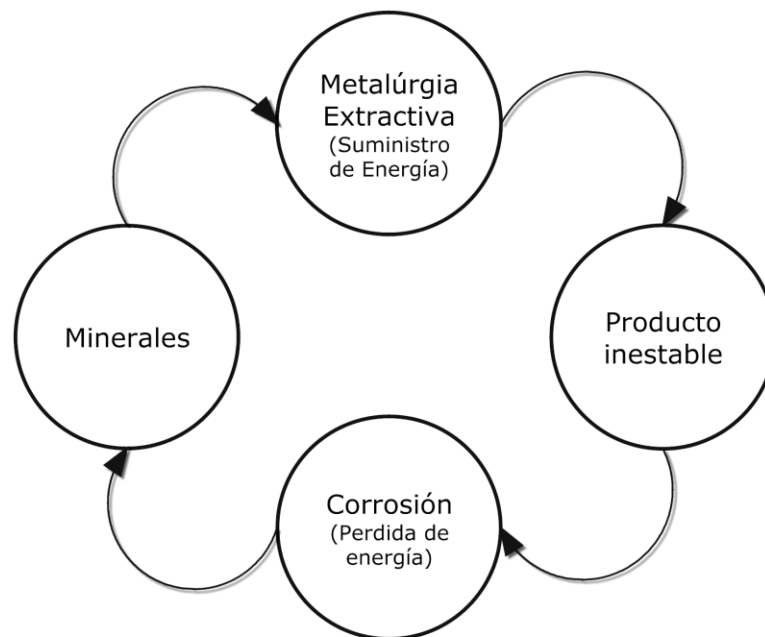
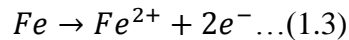


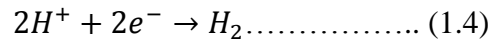
Figura 1.5: Ciclo de corrosión [39]

Para el acero en medio acuoso, la corrosión está gobernada por las reacciones electroquímicas parciales que involucran transferencia de carga eléctrica, las cuales pierden o ganan electrones de valencia en la interface metal-solución.

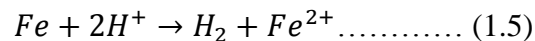
La reacción anódica consiste en la oxidación del metal activo, es decir, la disolución de Fe a catión ferroso (Fe^{2+}) con la pérdida de dos electrones y procede sobre la superficie metálica, esta reacción es la causante de la destrucción del metal.



La otra reacción catódica es la reducción de hidrógeno disuelto con la ganancia de electrones, así, se consumen los electrones producidos en la reacción anódica [38].



Por lo tanto la reacción global redox, está dada por la suma de las ecuaciones 1.3 y 1.4, dando como resultado:



La misma cantidad de energía química utilizada para extraer los metales a partir de sus minerales, es emitida durante las reacciones que originan la corrosión, así, esta regresa al metal en su estado combinado (por ejemplo: óxidos, hidróxidos, sulfuros, cloruros, etc.), en compuestos químicos que son similares o idénticos a los minerales a partir de los cuales fueron extraídos [39].

1.3.1 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica es la forma más común de ataque de los metales, esta ocurre cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica debido a que involucra cambio de materia y cambio de carga eléctrica, para que la corrosión electroquímica tenga lugar requiere de las siguientes condiciones:

- Conductor, el cual transporta corriente eléctrica mediante el movimiento de electrones.

- Electrolito, también llamado conductor iónico, este medio acuoso o húmedo transporta corriente eléctrica mediante el movimiento de iones.
- Ánodo, parte del material que donara electrones y por consiguiente sufrirá la corrosión.
- Cátodo, parte del material que consumirá los electrones producidos por el ánodo.
- Aplicación de una cierta diferencia de potencial.

El fenómeno de corrosión no tendrá lugar si es que hace falta alguno de los componentes anteriormente mencionados. Cabe resaltar que los ánodos y cátodos involucrados en el proceso corrosivo, se les llama también electrodos, los cuales son conductores eléctricos, normalmente metales, y que estos pueden coexistir en un mismo metal. Un ejemplo que ilustra claramente el proceso de corrosión involucrando ánodos y cátodos en el mismo metal, es el deterioro de un acero en la atmósfera. El acero es una aleación de Fe y C, el cual presenta diferentes fases, resultando estas de la historia metalúrgica del acero, como puede ser su proceso de fabricación, tratamiento térmico, elementos aleantes o porcentaje de carbono.

De acuerdo a Genesca [51], un acero exhibe una microestructura típica como la presentada en la figura. 1.6, donde se observan primordialmente dos fases diferentes: ferrita y perlita. La ferrita es una fase rica en hierro, mientras que la perlita es una mezcla eutoctóide formada por carburos de hierro (cementita) más ferrita. Al ser dos fases diferentes, con microestructuras diferentes y las dos siendo conductoras, estas forman un par galvánico en la presencia de un electrolito.

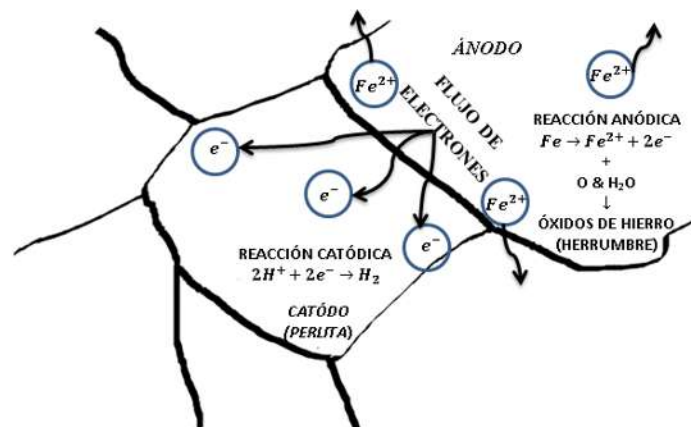


Figura 1.6: Corrosión electroquímica entre dos fases de un mismo material [51].

El electrolito será constituido por la humedad presente en la atmósfera, formando películas de agua extremadamente finas, estas películas de agua acumulan y concentran elementos e impurezas que están presentes en el aire, tales como oxígeno, CO₂, SO₂, cloruros, etc., lo cual resulta en una solución extremadamente conductora. Así, la pila de conducción queda constituida, siendo la misma pieza metálica la conexión eléctrica y la humedad actuando como electrolito, el cual moja ambas fases. La ferrita actúa como ánodo, al ser esta más activa que la fase perlítica que ejerce el papel de cátodo al ser más noble. La corrosión se produce a nivel de microceldas distribuidas en todo el volumen del acero. El mecanismo heterogéneo de la corrosión tiende a fijar las reacciones anódicas y catódicas en sitios definidos de la superficie metálica. Basta la presencia de heterogeneidades, aún dentro de una sola fase metálica para que se presente el fenómeno de corrosión.

Dichas heterogeneidades pueden ser de diferentes tipos, tales como; diferentes fases metalúrgicas de una aleación, presencia de impurezas, esfuerzos residuales en el metal o arreglos diferentes en la red cristalina.

1.3.2 Corrosión en soldaduras

Es difícil determinar por qué las soldaduras se corroen, sin embargo, uno o más de los siguientes factores como; el diseño de la junta, proceso de soldadura, penetración o fusión incompleta, porosidad, esfuerzos residuales, metal de aporte incorrecto o el acabo final siempre están implícitos [5].

Uno de los factores más importante es el factor metalúrgico, debido a que el ciclo de calentamiento y enfriamiento que ocurre durante el proceso de soldadura afecta la microestructura y composición de la junta y el metal base adyacente. Consecuentemente la resistencia a la corrosión será inferior a la que exhibe el metal base debido a que puede existir microsegregación, precipitación de fases secundarias, recristalización y crecimiento de grano en la ZAT, volatilización de elementos aleantes o contaminación del cordón de soldadura.

La resistencia a la corrosión puede ser mantenida en el cordón de soldadura si se mantiene un balance en la composición de elementos aleantes para inhibir reacciones de precipitación y protegiendo el cordón de soldadura con gases reactivos.

Las soldaduras exhiben una microestructura especial que necesitan ser reconocidas y entendidas para poder predecir un comportamiento electroquímico aceptable durante su aplicación. Estas microestructuras son heterogéneas, y pueden ser clasificadas de acuerdo a una escala dimensional, la cual incluye cinco regiones microestructuralmente distintas normalmente identificadas como la zona de fusión, la zona de no mezcla, la región parcialmente fundida, la ZAT y el metal base sin afectar. Esta transición microestructural se ilustra en la figura 1.7. La zona de no mezcla forma parte de la zona de fusión, y la zona parcialmente fundida es parte de la ZAT.

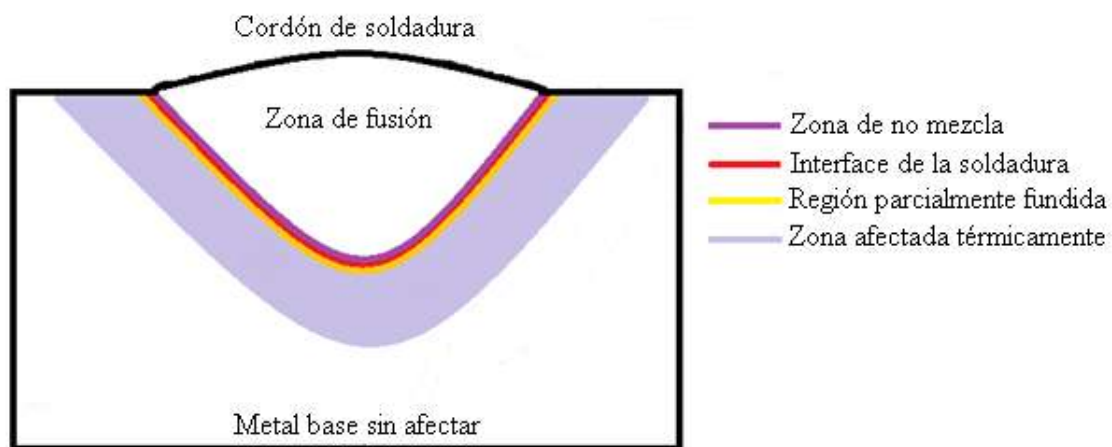


Figura 1.7: Transición microestructural en la ZAT [5].

La zona de fusión es el resultado de la disolución del metal base y el metal de aporte, los cuales producen una región de composición química y microestructural que es casi siempre diferente a la que muestra el metal base. Esta diferencia composicional produce una pareja galvánica, la cual puede influenciar que se desarrollen procesos de corrosión en la junta, esta pareja de metales disímiles puede producir celdas de corrosión galvánicas macroscópicas. La zona de fusión por si misma brinda un efecto galvánico microscópico debido a la segregación microestructural que resulta de la solidificación.

La ZAT es la porción de la junta la cual ha experimentado temperaturas pico suficientemente altas para producir cambios microestructurales en estado sólido pero muy

bajas para causar fusión. Cada región de la ZAT cerca de la línea de fusión experimenta gradientes térmicos únicos durante el proceso de soldadura en términos de la máxima temperatura alcanzada y la tasa de enfriamiento. De este modo cada región tiene sus propios rasgos microestructurales y susceptibilidad a la corrosión.

La zona parcialmente fundida se encuentra normalmente a una distancia de dos granos dentro de la ZAT y se ha identificado por ser una zona potencial para la nucleación de sitios donde se da la corrosión asistida por hidrógeno.

Finalmente, la base de metal sin afectar es la parte de la pieza de trabajo que no sufre ningún cambio metalúrgico, a pesar de esto, esta zona así como todas las partes que conforman la junta se encuentran en un estado de altos esfuerzos residuales que pueden llegar a desarrollar corrosión bajo esfuerzo.

1.3.3 Tipos de corrosión en soldadura

Las soldaduras pueden experimentar todas las formas clásicas de corrosión, pero estas son particularmente susceptibles a aquellas desarrolladas por las variaciones en microestructura y composición química. Específicamente, corrosión galvánica, corrosión por picadura, corrosión bajo esfuerzo, corrosión intergranular, corrosión asistida por hidrógeno y corrosión microbiológica. A continuación se mencionaran las más importantes de estas de manera breve.

1.3.3.1 Pares galvánicos

A pesar de que algunas aleaciones pueden ser soldadas autógenamente, los metales de aporte son más comúnmente utilizados para la unión de dos metales. El uso de metales de aporte con composiciones diferentes a los del metal base puede producir una diferencia en el potencial electroquímico que genera que existan regiones en la soldadura más activas que otras.

1.3.3.2 Deterioro en la soldadura de aceros inoxidable

Durante la soldadura de aceros inoxidable, se desarrollan zonas locales de sensitización (regiones susceptibles a la corrosión). La sensitización ocurre debido a la formación de

carburos de cromo a lo largo de los límites de grano, resultando en un agotamiento de cromo en regiones adyacentes a la frontera de grano [40]. Este agotamiento de cromo produce celdas galvánicas localizadas como se ilustra en la figura 1.8.

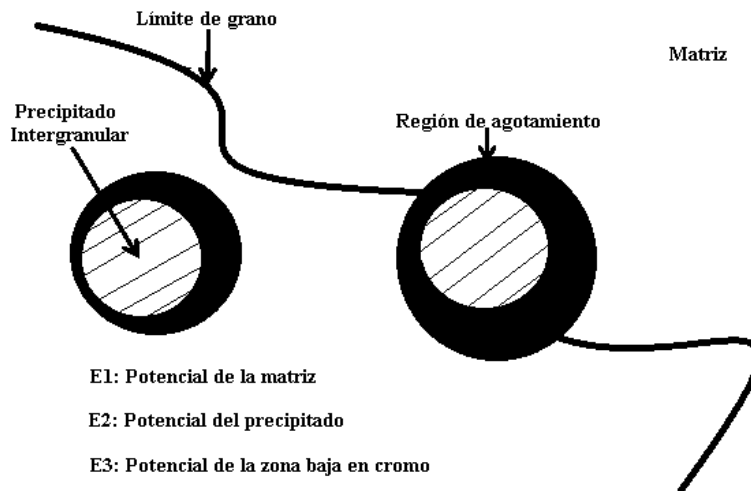


Figura 1.8: Microceldas galvánicas en un mismo material [5].

Si este agotamiento hace que el contenido de cromo baje del 12% requerido para que se forme la película de óxido protectora, la región será sensible a la corrosión resultando en un ataque intergranular. La corrosión intergranular causa la pérdida del metal en una región que es paralela al depósito de soldadura [42].

1.3.3.3 Corrosión por picadura

La corrosión por picadura es una forma de ataque localizado causada por el rompimiento de la película que protege a los aceros inoxidable de la corrosión. Las picaduras son el resultado de celdas concentradas que se establecen debido a una variación en la composición de la solución, dichas celdas se encuentran en contacto con todo el material. Una vez que se forma la picadura, esta actúa como un ánodo y se encuentra en contacto con áreas catódicas relativamente grandes.

1.3.3.4 Corrosión bajo esfuerzos

Las soldaduras son susceptibles a la corrosión bajo esfuerzo en condiciones ambientales específicas. Este tipo de corrosión requiere la combinación de un ambiente corrosivo,

microestructura susceptible, y esfuerzos de tensión. Las soldaduras siempre están tensionadas debido a los esfuerzos residuales. Los parámetros de soldadura influyen en la cantidad y distribución de los esfuerzos residuales

1.3.3.5 Corrosión asistida por hidrógeno

La causa básica de la corrosión por hidrógeno es la fragilización producida por la absorción de hidrógeno al interior de un acero en ambientes ácidos. La presencia de ácido sulfhídrico en el ambiente promueve la absorción de hidrógeno, la posibilidad de que este ataque ocurra incrementa al aumentar la concentración de H_2S o la presión parcial del gas, y disminuye al incrementar el pH.

Como se puede ver las soldaduras son muy susceptibles a ser atacadas por un proceso corrosivo, debido a factores metalúrgicos, ambientales y aplicaciones a las que estén sometidas. Existen diferentes métodos para minimizar la corrosión en las soldaduras [41], algunas de las más importantes son la selección de un metal de aporte apropiado, la preparación de la superficie, el diseño de la junta, una buena ejecución del proceso de soldadura, el acabado final, un correcto calentamiento y temperatura interpasos, etc.

1.3.3.6 Corrosión de soldaduras disímiles

Las soldaduras disímiles como ya se ha mencionado con anterioridad dependen de muchos factores para su correcto funcionamiento durante su vida útil, debido a que cuando se unen dos metales de diferente naturaleza y se usa metal de aporte, la soldadura resultante se comportará de manera diferente a uno o ambos metales base.

Cuando se unen metales disímiles por un proceso de soldadura por fusión, la consideración más importante es la composición y propiedades del cordón de soldadura. Su composición depende de la composición de los metales base, el metal de aporte y la dilución de estos. La composición del cordón de soldadura no es usualmente uniforme, particularmente en un proceso de soldadura de pasadas múltiples donde se desearía que existiera un gradiente de composición similar entre el cordón de soldadura y las partes adyacentes a cada metal base, para que el comportamiento mecánico y electroquímico de la junta fuese óptimo.

El comportamiento electroquímico es exigido como uno de los parámetros más importantes a tomar en cuenta, sobre todo cuando la unión se encuentre en servicio en ambientes ácidos. Las soldaduras disímiles pueden presentar todos los tipos de corrosión, siendo los más frecuentes e importantes la corrosión galvánica, la corrosión por picadura, la corrosión inducida por hidrógeno y la sensitización, las cuales ya se han descrito con antelación.

1.4 Corrosión en el campo petrolero

La corrosión es el factor más importante que limita la vida útil de la tubería y principal problema en la industria petrolera a nivel mundial. Esta tubería es afectada por las interacciones químicas con los hidrocarburos líquidos, gaseosos e impurezas que transportan, o con el medio ambiente que los rodea. Por lo tanto existen cuatro tipos de medios corrosivos que favorecen el proceso de corrosión en los aceros usados en la industria petrolera:

- Medio conteniendo especies químicas de ácido sulfhídrico (H_2S) o corrosión ácida, que favorece la corrosión interna.
- Medio conteniendo dióxido de carbono (CO_2) o corrosión dulce, provocando corrosión interna.
- Medio salino conteniendo iones cloruros (Cl^-) de las sales que están en contacto con la tubería marina, favoreciendo la corrosión externa.
- Medio microbiológico con los microorganismos y bacterias sulfato reductoras que son los responsables de la biocorrosión externa.

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se ha valorado en el 3% del PIB. De todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria del gas y del petróleo la más importante es la de corrosión con el 33% de los casos. A su vez el tipo de corrosión que ocurre se distribuye aproximadamente de la siguiente forma:

Tabla 1.1 Fallas en la industria petroquímica [59].

TIPOS DE FALLA	%
Por CO₂	28
Por H₂S	18
En soldadura	18
Por picadura	12
Por erosión	9
Galvánica	6
Por hendiduras	3
Impacto	3
Corrosión bajo esfuerzos	3

El CO₂ y el H₂S son las especies corrosivas más importantes y contra las cuales es necesario actuar utilizando revestimientos que deben resistir a esas especies a una temperatura y presión dadas. El CO₂ y el H₂S son especies químicas que están en equilibrio con las tres fases; petróleo, agua y gas por lo que las cantidades de CO₂ y H₂S en cada fase están relacionadas, pero con concentraciones diferentes dadas por las solubilidades correspondientes a cada fase.

La mayoría de las fallas ocurridas por corrosión en campos petroleros resultan de la corrosión por CO₂ de aceros al carbono y baja aleación primordialmente debido al inadecuado conocimiento, capacidad predictiva y baja resistencia de estas aleaciones a este tipo de ataque. Además del CO₂, otros factores contribuyen a que exista una velocidad de corrosión alta, incluyendo: la velocidad del flujo, las composiciones de los aceros, el crudo y agua de formación, la temperatura, el pH y la humectabilidad del acero expuesto al medio [52].

Si la superficie del metal se corroe generalizadamente, pero las capas de productos de corrosión no se depositan formando películas pasivas que cubran la superficie, entonces la corrosión general puede continuar. Si, como ocurre comúnmente, los productos de

corrosión se depositan y forman capas que cubren la superficie, entonces el acero es susceptible a corrosión por picaduras. El grado de susceptibilidad depende de la estabilidad de las capas, la temperatura, composición de la salmuera y flujo. La penetración a la pared de la tubería es un proceso que ocurre en tres etapas:

- Formación, crecimiento, ruptura y formación de capas sobre la superficie metálica.
- Iniciación de picaduras en regiones localizadas de la superficie del metal donde hubo ruptura de la capa de productos de corrosión,
- Propagación de la picadura y eventual penetración de la pared de la tubería (fuga) [52].

Estudios recientes han demostrado que a pesar de la investigación extensiva que se ha desarrollado sobre las pasadas cuatro décadas, la comprensión del mecanismo de corrosión por CO₂ permanece incompleto. La existencia de modelos cuantitativos no es confiable en la predicción de la velocidad actual de aceros al carbono y de baja aleación, el cual invariablemente resulta en una sobre especificación de materiales e impacta adversamente los costos de producción de crudo y gas.

1.4.1 Corrosión por CO₂

La corrosión en medios conteniendo CO₂ disuelto ocurre cuando la fase acuosa corrosiva con especies disueltas (electrolito) está en contacto con la superficie del acero empleado en la industria del petróleo y gas. Estos aceros presentan una pobre resistencia a este tipo de ataque, resultando en una velocidad de corrosión alta donde el modo de ataque es localizado. Cabe resaltar, que el gas seco con CO₂ por sí solo no es corrosivo a temperaturas encontradas en sistemas de producción petrolera, necesita ser disuelto en una fase acuosa para promover la reacción electroquímica, el CO₂ es soluble en agua y en salmueras, sin embargo, debe resaltarse que su solubilidad es similar en ambas fases acuosa y gaseosa de hidrocarburos.

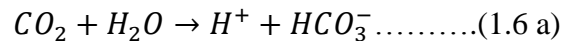
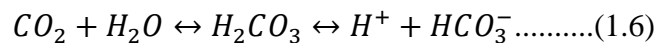
El medio acuoso conteniendo CO₂ origina la corrosión interna de la tubería, debido a que los hidrocarburos gaseosos mezclados con agua de pozo contienen una cantidad considerable de CO₂ disuelto. La corrosión por CO₂ se presenta en los pozos petroleros

donde se emplea agua con altos contenidos de CO₂, que con el tiempo tienen efectos bastante agresivos sobre la tubería. De las principales fuentes de CO₂ se tiene la inyección de agua desde la superficie con el propósito de mantener la presión en las reservas de petróleo.

Como la presión y temperatura del hidrocarburo gaseoso descienden conforme este fluye a la superficie, el agua líquida e hidrocarburos se forman por condensación. El agua condensada presenta baja cantidad de sólidos disueltos (Cl⁻) debido a la entrada de líquido salino y alcanza bajos valores de pH por la presencia de gases ácidos tales como CO₂ y H₂S. El agua producida (libre de oxígeno disuelto) puede ser corrosiva para los aceros al carbono por sus compuestos ácidos (CO₂ y H₂S) asociados con los hidrocarburos.

La corrosión por CO₂ de los aceros ocurre en la forma de corrosión general y tres variantes de la corrosión localizada: picaduras, ataque escalonado y corrosión localizada inducida por el flujo. La corrosión por picaduras es una de las formas de ataque localizado, resultado de un rompimiento en diversos puntos de la capa pasiva que cubre a un material, donde la velocidad de corrosión es muy grande, la picadura crece y se propaga hacia el interior del metal. Las picaduras pueden crecer en la dirección de la gravedad, es decir, tienden a desarrollar y crecer en forma vertical, y otras inician en forma horizontal.

En general, el CO₂ se disuelve en H₂O para dar ácido carbónico (H₂CO₃) que se disocia parcialmente mediante la reacción catódica:

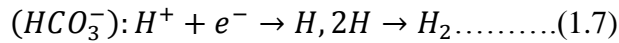


$$K = \frac{a_H^+ [HCO_3^-]}{pCO_2 * p_{H_2O}} \dots\dots\dots(1.6 b)$$

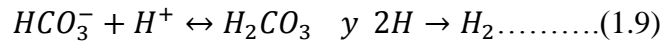
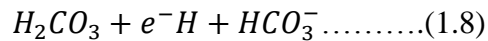
Como consecuencia del desequilibrio descrito en la ecuación, continúan muchos debates en la literatura en cuanto a la velocidad en la reacción del CO₂ disuelto con la superficie metálica. Schwenk [53] propuso que el H₂CO₃ simplemente provee una fuente de iones hidronio (H⁺) liderando la reacción catódica normal de evolución de hidrogeno. De Waard and Milliams [54] propusieron que el H₂CO₃ es reducido directamente en la superficie

metálica, mientras que Ogundele and White [55] puntualizan que el ion (HCO_3^-) se reduce directamente. Los posibles PDV en las reacciones catódicas, por lo tanto, se resumen como sigue:

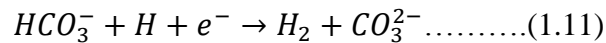
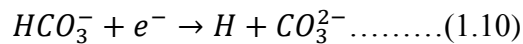
Schwenk



De Waard and Milliams



Ogundele and White



Mientras el mecanismo propuesto por Ogundele solo toma en cuenta condiciones con valores de pH alcalinos y los mecanismos de Schwenk y De Waard son solamente posibles hipótesis, reacciones recientes propuestas por Crolet, et al [56], dan un paso adelante y son más similares a los mecanismos encontrados.

En la corrosión por CO_2 se presentan dos productos de corrosión: bicarbonato (HCO_3^-) de la reacción catódica y Fe^{2+} resultado de la reacción de disolución anódica, reacción (1.4). La reacción catódica depende de la temperatura y presión parcial de CO_2 , la cual determina el pH y concentración de las principales especies químicas disueltas, reacción (1.5 b). La concentración de las especies de CO_2 en solución y el transporte de masa de CO_2 en la superficie del acero tienen una gran influencia sobre la reacción catódica y la velocidad de corrosión

Los factores que influyen en la corrosión por CO_2 incluyen los ambientales, físicos y metalúrgicos, todos los factores son interdependientes y pueden interactuar. Algunos factores son la composición de los hidrocarburos (petróleo y gas condensado), composición

química, tratamiento térmico, microestructura y superficie del acero, composición del agua, condiciones de operación (temperatura, presión y pH) y gases ácidos como H₂S.

1.4.1.1. Factores ambientales

Los factores que afectan la corrosividad de la fase acuosa en la corrosión por CO₂ son: química de la solución, presión parcial de CO₂, temperatura, pH, H₂S y el efecto de ácidos orgánicos.

La velocidad de corrosión debida a la reacción catódica es dependiente de la presión parcial de CO₂ y de la temperatura. La presión parcial de CO₂ es determinante en el pH de la solución [57].

En cualquier medio dulce una sal insoluble puede tener un papel importante en la reducción de la velocidad de corrosión. Una alta sobresaturación de las especies A⁺ y B⁻, origina la precipitación de una película de corrosión que podría disminuir la velocidad de corrosión por varios efectos [57]:

- Proporcionar una barrera de difusión entre el metal y medio corrosivo.
- Formación de una película protectora de baja porosidad (menor superficie expuesta del acero)
- Creación de los gradientes de concentración de las principales especies químicas (Fe⁺⁺ y HCO₃⁻). Lo cual puede inducir a un cambio de pH local y de la química del fluido sobre del metal.

1.4.1.2. Presión parcial de CO₂

Muchos estudios [57], han sido realizados para establecer el efecto de la presión parcial de CO₂ en la velocidad de corrosión de los aceros al carbono. En los años 1950 el API publicó un criterio de corrosividad para aleaciones de acero al carbono de medios que contienen CO₂, que establece que:

- P CO₂ < 0.5 bar. Corrosión poco probable: implica que la corrosión es uniforme y que la velocidad de corrosión es menor a 0.1mm/año.
- 0.5 bar < P CO₂ < 2 bar. Corrosión posible: implica que la velocidad de corrosión esta entre 0.1 – 1mm/año.

- $P_{CO_2} > 2$ bar. Corrosión moderada a alta: implica que la velocidad de corrosión puede exceder 1mm/año, lo cual es inadmisibile.

1.4.2.3. Temperatura de operación

La temperatura de operación afecta la naturaleza, características y morfología de las películas superficiales, las les a su vez, influyen en el proceso de corrosión por CO_2 . A temperaturas mayores a $80^\circ C$, la solubilidad del $FeCO_3$ en la solución disminuye produciendo una alta sobresaturación que origina la precipitación del mismo [57]. A rangos de temperatura baja ($<70^\circ C$), la velocidad de corrosión se incrementa progresivamente con la temperatura, debido a un incremento en la velocidad de transferencia de masa como resultado del efecto del flujo y de la lenta velocidad de formación de $FeCO_3$. A temperaturas mayores a $90^\circ C$, la velocidad de corrosión comienza a disminuir. Sin embargo, en los sitios donde ocurre un rompimiento de la película de $FeCO_3$, se puede generar un severo ataque localizado.

1.4.2.4. pH “en sitio”

El pH de la solución juega un papel fundamental en la corrosión del acero al carbono por su influencia, tanto como en las reacciones electroquímicas que originan la disolución del hierro, como en la precipitación de capas de óxido protectoras. Por ejemplo: para un incremento del pH de 4 a 5 la solubilidad de los iones ferrosos (Fe^{++}) es reducida 5 veces, mientras que para un incremento de pH de 5 a 6 esta reducción es aproximadamente 100 veces. Una baja solubilidad se corresponde con una alta sobresaturación lo cual acelera el proceso de precipitación de $FeCO_3$. Esto contribuye a la disminución de la velocidad de corrosión del acero [57].

$$\log a_{H^+} = pH = \log \frac{K * p_{CO_2} * p_{H_2O}}{[HCO_3^-]} \dots \dots \dots (1.12)$$

1.4.2.5. Efecto del ácido sulfhídrico (H₂S)

Ignorando los problemas asociados con la corrosión acida, la presencia de bajos niveles de H₂S puede afectar la corrosión por CO₂ de diferentes maneras. El H₂S puede incrementar la corrosión por CO₂ por su actuación como un promotor de la disolución anódica mediante al adsorción de sulfura y afectando el pH. Este también puede disminuir la “corrosión dulce” por la formación de una capa protectora de sulfuro de hierro (FeS). En condiciones similares, instalaciones de petróleo y gas pueden experimentar menores velocidades de corrosión en condiciones ácidas comparada con sistemas dulces. Esto es atribuible al hecho que el ácido creado por la disolución del H₂S es aproximadamente tres veces más débil que el ácido carbónico, pero a su vez el H₂S es tres veces más soluble que el CO₂. Por lo cual, el efecto de ambos gases (CO₂ y H₂S) en la disminución del pH de la solución y en potenciar el incremento de la velocidad de corrosión es fundamentalmente el mismo. El efecto de pequeñas cantidades de H₂S en la corrosión del hierro, se ha clasificado en tres tipos: en los tipos I y II se acelera la reacción catódica cuando la concentración de H₂S es menor o igual a 3.3 ppm. La formación temporal de la película de FeS ocurre a bajas concentraciones de H₂S donde el *FeCO*₃ es el principal producto de corrosión en equilibrio. El crecimiento de la película de FeS, se verá afectado por la velocidad de disolución del hierro. A altas concentraciones de H₂S y elevadas temperaturas, disminuye el efecto de la corrosión por CO₂. El tipo III se presenta a temperaturas sobre los 150°C y es muy similar a la corrosión producida por efecto solamente del CO₂, ya que el *FeCO*₃ se forma más fácilmente que el FeS [58].

Por otra parte, Kane y col [59] establecen que la relación entre las presiones parciales de H₂S y CO₂ es un buen indicativo para determinar el mecanismo de corrosión predominante en el sistema:

$$\frac{PCO_2}{PH_2S} > 200 \quad \text{Corrosión por } CO_2 \dots \dots \dots (1.13)$$

$$\frac{PCO_2}{PH_2S} < 200 \quad \text{Corrosión por } H_2S \dots \dots \dots (1.14)$$

1.4.2.6. Parámetros Físicos

Los parámetros físicos tienen un importante rol en la corrosión por CO₂ del acero al carbono y aceros de baja aleación debido a la influencia de la hidrodinámica del sistema y la interface entre el medio y el sustrato metálico. Estos incluyen: agua de humectación, efecto de la parafina (cera), películas superficiales, crudo, dinámica del fluido, etc.

Agua de humectación. La corrosión por CO₂ ocurre cuando el agua está presente en el sistema y esta humecta la superficie del acero. La intensidad del ataque corrosivo se incrementa con el tiempo durante el cual la fase acuosa está en contacto con la superficie del acero [57]. La influencia del contenido de agua en la velocidad de corrosión debe ser considerada en asociación con la velocidad de flujo y el efecto de régimen de flujo [57].

Las emulsiones pueden formarse en sistemas aceite-agua. Si se forma una emulsión agua en aceite, el agua es sostenida en la emulsión, por lo cual se reducirá en gran medida el contacto de la fase acuosa con la superficie del acero causando una disminución de la velocidad de corrosión. Si por el contrario, se forma una emulsión aceite en agua, aumentará el tiempo de contacto entre la fase acuosa y la superficie del metal, ocasionando un incremento de la velocidad de corrosión. En muchas líneas que transportan crudo y gas, la transición de una emulsión agua en aceite a una aceite en agua ocurre entre un 30 y 40 %, por lo cual en tuberías que manejan líquidos emulsificantes se da un evidente aumento en la velocidad de corrosión. Similar al criterio de la API, para contenido de agua <30%(p/p), la velocidad de corrosión se reduce significativamente.

1.4.2.7. Productos de corrosión

Las características de los productos de corrosión afectan significativamente el proceso de corrosión por CO₂. La formación de una película superficial puede proporcionar una subsiguiente protección, mejorar la corrosión o descontrolar la reacción de corrosión, todo esto está sujeto a la naturaleza, morfología y hábitat de crecimiento del producto de corrosión [57].

1.4.2.8. Efecto del tipo de crudo

Aunque no existe una investigación específica acerca del efecto de tipo de crudo en el carácter protector del $FECO_3$, se ha determinado que este puede modificar la morfología, composición y compactación de los productos de corrosión formados para diferentes relaciones crudo-agua evaluadas. Aparentemente el hidrocarburo tiende a desestabilizar la formación de una película pasiva de $FECO_3$, acelerando la corrosión localizada [57].

1.4.2.9. Flujo y erosión

Existen muchas formas de ataque relacionadas con la velocidad del fluido y el régimen de flujo, estas incluyen la erosión, erosión-corrosión, choque y cavitación. La erosión es la pérdida abrasiva del metal en ausencia de una acción corrosiva causada por una alta velocidad del fluido, particularmente cuando el fluido contiene sólidos o partículas suspendidas. La erosión-corrosión combina el efecto de la erosión, en la remoción de la película protectora, con la posterior exposición del material al ataque corrosivo. En muchos casos el daño por erosión de la película protectora de $FECO_3$ es visible a simple vista, la erosión deja el metal liso impidiendo identificar con claridad la morfología del daño por corrosión. [58].

1.4.2.10. Parámetros metalúrgicos

La composición química, tratamiento térmico y características estructurales tienen un importante rol en la corrosión de los aceros al carbono en ambiente que contienen CO_2 . Muchos autores [59] han reportado el efecto beneficioso de la adición de cromo en la aleación. Sin embargo, no existe un consenso en cuál es la cantidad óptima de cromo a ser adicionada. Además del cromo, también el molibdeno brinda una mayor resistencia a la corrosión del acero al carbono en ambientes dulces [57]. Videm y Dugstad [60] afirman que pequeñas cantidades de Cu, Ni, Cr y Mo incrementan el potencial de corrosión de acero al carbono, haciéndolo más noble. Asimismo, otros estudios afirman que aceros al carbono con alto contenido de S tienen una mayor resistencia a la corrosión en medios que contienen CO_2 que aceros con bajo contenido de azufre [57].

1.5 Técnicas electroquímicas

1.5.1 Ruido electroquímico

En parte por casualidad [44], en parte como consecuencia de investigación científica orientada hacia ese fin [45], se pudo establecer, a finales de los años sesenta, que los sistemas en corrosión electroquímica producen por sí mismos señales en forma de pequeñas variaciones estocásticas en potencial y en corriente, suministrando, así, valiosa información de los procesos asociados a la superficie metálica. Dicho fenómeno se conoce desde entonces como Ruido electroquímico (RE).

El registro e interpretación del ruido electroquímico para el estudio de la corrosión involucra, no obstante, una forma completamente diferente de concebir el fenómeno a la empleada por los métodos electroquímicos tradicionales. Según estos, la corrosión es considerada como un proceso en equilibrio y de cinética constante, mientras que, en el caso del ruido electroquímico, se registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. Además, la velocidad e intensidad de dichas señales en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente, según el tipo de material, las características de su superficie en contacto con el medio, las condiciones de este último, así como diferentes factores de diseño, permiten la obtención de información electroquímica del proceso corrosivo en tiempo real con tanta sensibilidad que, incluso, pueden registrarse procesos de nucleación submicroscópicos de la corrosión, indetectables con otros métodos y, por supuesto, a simple vista. Las variaciones en potencial y corriente registradas como señales electroquímicas se derivan de la estocástica disolución del metal, ocasionada, en primera medida, por la presencia de sitios de diferente energía en la superficie relacionados con heterogeneidades propias del material, como son: segregaciones, impurezas, fases de diferente composición química, tratamientos térmicos y mecánicos, procesos de soldadura, anisotropías o defectos en la estructura cristalina. Ello hace, de la común consideración de una superficie homogénea, una rareza.

Fenómenos de corrosión localizada, como el picado y la corrosión en rendijas entre otros, por tratarse de procesos electroquímicos estocásticos relacionados con la activación y repasivación local en la interface metal (capa pasiva) / electrolito representan también una

importante fuente de ruido electroquímico. Precisamente, en este campo, es donde la técnica de ruido electroquímico ha experimentado sus mayores avances y ha permitido de forma única el registro de los procesos submicroscópicos que dan origen a estas formas de corrosión.

Un sistema general para el registro de ruido electroquímico se divide en tres partes principales. En primer lugar, se tiene el elemento de medida, entendiéndose por este el sistema electroquímico, en especial, el electrodo de trabajo y, por tanto, todos los posibles factores internos y externos que podrían actuar como variables de influencia sobre el mismo. En segundo lugar, se encuentran los equipos para medidas electroquímicas (potencial y corriente) y los accesorios necesarios para efectuar las mismas. Finalmente aparece el sistema de adquisición de datos.

Para efectuar medidas de ruido electroquímico, como para la mayoría de los métodos electroquímicos, se puede emplear un arreglo general en forma de celda conteniendo el electrolito, en el cual se emplean los accesorios típicos para el registro de potencial y corriente: electrodos de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE), adicionalmente se pueden utilizar contraelectrodos cuando se realicen medidas bajo polarización.

Se pueden utilizar diferentes arreglos de electrodos, sin embargo, una disposición básica, se muestra en la figura 1.9, en la cual se considera la medida de corriente entre dos electrodos de trabajo exactamente iguales (WE1 y WE2) y la medida de potencial entre los electrodos de trabajo y el electrodo de referencia (RE).

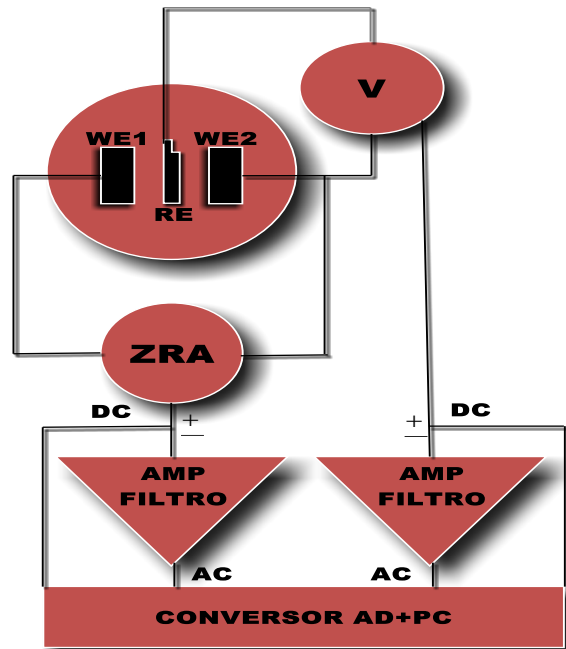


Figura 1.9: Representación esquemática de un sistema general para el registro de ruido electroquímico [45].

El análisis visual de los espectros de ruido electroquímico en función del tiempo suele ser la forma más sencilla y rápida de obtener información del sistema y, a través de este, se puede lograr una valoración cualitativa del estado electroquímico del mismo. Por lo general, se emplean algunos métodos numéricos que permiten en análisis cuantitativo de dicha información y, con ello, diferencias en el comportamiento de sistemas específicos, o de un sistema en cuestión bajo diferentes condiciones.

Dentro de dichos métodos los más sencillos corresponden a la determinación de parámetros estadísticos, como la desviación estándar. El cálculo de la desviación estándar permite determinar diferencias en la intensidad de las señales de ruido electroquímico sobre extensas cantidades de datos y está directamente relacionado con la aplicación específica a través de los intervalos de tiempo empleados para su determinación.

Al adquirir los valores de la desviación estándar en potencial y en corriente se pueden obtener datos tales como la resistencia al ruido, índice de localización y la velocidad de corrosión de las muestras en estudio.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la presente investigación procedió de acuerdo a la secuencia experimental mostrada en el diagrama de bloques de la figura 2.1.



Figura 2.1. Secuencia experimental.

2.1 Materiales

Los materiales utilizados en el presente estudio fueron una tubería de un acero de alta resistencia y baja aleación, conocido comercialmente como API X-52, y un acero inoxidable superdúplex UNS S32750, conocido en el mercado como SAF 2507, los cuales fueron unidos mediante un proceso de soldadura por arco eléctrico, empleando como metal de aporte una aleación ER 25.10.4L de denominación AWS ER-2594. El acero inoxidable superdúplex fue recibido en forma de tubo de 5.08 cm de diámetro y un espesor nominal de 0.7 cm, mientras que el API X-52 tenía 6.5 cm de diámetro y un espesor de 0.6 cm, este, fue rectificado en un torno de banco transversal a las dimensiones del AISD con el propósito de obtener un empalme perfecto. El material de aporte se recibió en forma de varilla de 0.24 cm de diámetro.

2.1.1 Acero API X-52

Este acero presenta buenas características como elevada ductilidad y buena soldabilidad debido al bajo contenido de carbono, azufre y fósforo, su composición química nominal se muestra en la tabla 2.1, además de contar con una alta resistencia a la tensión, ver tabla 2.2. Por esto, son empleados en la industria petroquímica, teniendo como desventaja su limitada resistencia a la corrosión.

Tabla 2.1. Composición química nominal API X-52.

Aleación	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Otros
API X-52	0.22	-	1.40	-	-	-	S 0.03, P 0.03

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas API X-52.

Aleación	Esfuerzo de Cedencia	Esfuerzo Último	Elongación	Dureza
	MPa	MPa	%	HV
^a API X-52	359	455	21	160

Valores máximos permitidos en los aceros API, proporcionadas por SANDVIK®

2.1.2 Acero inoxidable superdúplex SAF 2507

La composición química nominal de este acero se muestra en la tabla 2.3. Esta aleación se caracteriza por combinar su alta resistencia a la corrosión con una elevada resistencia a la tensión como se muestra en la tabla 2.4. Esta aleación es usada en aplicaciones expuestas a altos esfuerzos y ambientes clorados.

Tabla 2.3. Composición química nominal SAF 2507.

Aleación	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Otros
SAF 2507	0.030	-	-	25	7	4	N 0.18

Tabla 2.4. Propiedades mecánicas SAF 2507.

Aleación	Esfuerzo de Cedencia	Esfuerzo Último	Elongación	Dureza
	MPa	MPa	%	HV
^a SAF 2507	550	800-1000	25	290

2.1.3 Metal de aporte ER-2594

Esta aleación se basa en la composición química de los aceros inoxidables superdúplex, pero con algunas modificaciones como un menor contenido de carbono y una mayor cantidad de elementos como níquel y nitrógeno. Tablas 2.5 y 2.6.

Tabla 2.5. Composición química nominal ER-2594.

Aleación	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Otros
ER-2594	0.020	0.3	0.4	25	9.5	4	N 0.25

Tabla 2.6. Propiedades mecánicas ER-2594.

Aleación	Esfuerzo de Cedencia	Esfuerzo Último	Elongación	Dureza
	MPa	MPa	%	HV
ER-2594	650	850	25	350

2.2 Análisis químicos

Se maquinaron probetas circulares de 1.5 cm de diámetro con un espesor de 0.3 mm de cada uno de los materiales base para el análisis de su composición química por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (PDEXRF), las dos muestras se lijaron con papel abrasivo de carburo de silicio de 80, 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1200 y 1500 micras, seguido de un pulido fino con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm , este análisis se llevó a cabo en el laboratorio de radiación del Instituto de Física y Matemáticas de la U.M.S.N.H.

2.3 Procedimiento de soldadura

El procedimiento de soldadura se diseñó considerando las recomendaciones de los fabricantes y en base a una investigación anterior que involucra la unión de los mismos materiales, desarrollado en el departamento de soldadura del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. La selección del metal de aporte se realizó, empleando el diagrama de Schaeffler y el diagrama WRC 1998, para corroborar que este fuese el más apropiado.

Las variables del proceso de soldadura se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Parámetros del proceso de soldadura.

Parámetros TIG	
Polaridad	DCEN
Corriente	110 A
Voltaje	11 V
Velocidad	1.25 mm/s
Gas de respaldo	Argón 100%
Flujo del gas	9 L/min
Temperatura entre pasadas	80 °C
Diámetro del electrodo	2.4 mm
No pasadas 60°/75°	2/3

Una vez seleccionados tanto el metal de aporte como los parámetros de soldadura se realizó el diseño de preparación de junta, para lo cual se emplearon secciones de tubo de 11.5 cm

de longitud de ambas aleaciones, las cuales tuvieron una preparación de borde a 60° , como se ilustra en la figura 2.2A, y a 75° , como se observa en la figura 2.2B, para observar la influencia que ejercen los ciclos térmicos en función del número de pasos requeridos por cada unión en la permanencia a temperaturas elevadas y su posible influencia en la formación de fases intermetálicas en el AISD. El bisel de cada tubo se realizó en un torno de banco transversal.

La unión soldada disímil se realizó mediante el proceso TIG, siguiendo los parámetros de la tabla 8, llevándose a cabo en el taller de soldadura del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H.

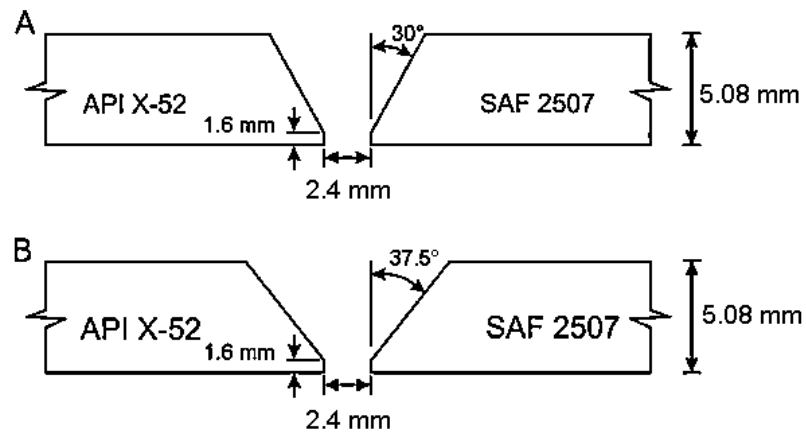


Figura 2.2. Preparaciones de borde para las USD.

Una vez fabricadas las juntas en cada tubo, se procedió a limpiar estos, primero mediante una limpieza mecánica, posteriormente se utilizó solvente para eliminar cualquier impureza, a la postre, se realizó el punteado para mantener la separación de raíz. Una vez ensamblada la unión, ambos extremos de la tubería fueron tapados y sellados, en uno de estos, se introdujo una manguera para alimentar el gas de respaldo durante la fabricación del paso de raíz, como se muestra en la figura 2.3. Para controlar el avance de la soldadura se adecuo un rodillo a un banco de trabajo, este rodillo era controlado por el soldador, la técnica utilizada por el soldador fue oscilante-colina abajo en posición 5G. La temperatura entre pasada fue medida mediante un termómetro digital para altas temperaturas.

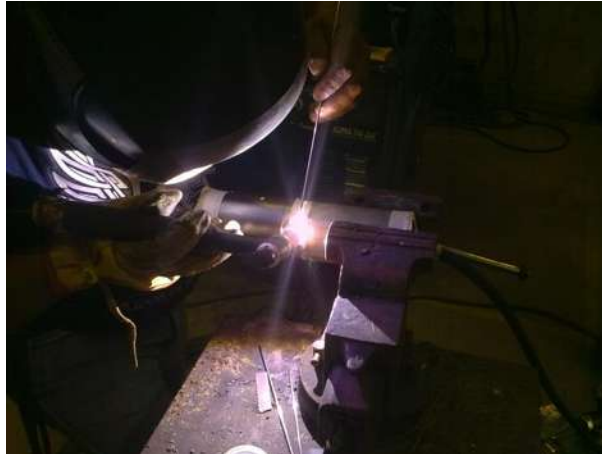


Figura 2.3. Aplicación del proceso de soldadura.

Evaluación de las uniones soldadas

2.4 Ensayos mecánicos

Al tener listas las uniones soldadas, se procedió a seccionar las probetas para los ensayos de dobléz, tensión y microdureza Vickers, para evaluar la unión soldada disímil, estas se obtuvieron de acuerdo al código ASME sección IX, tal como se muestra en la figura 2.4.

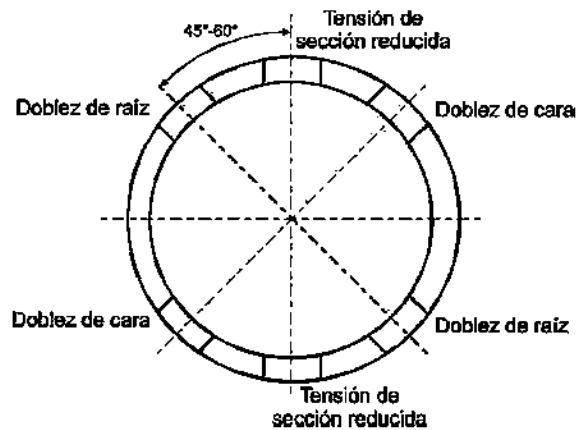


Figura 2.4. Seccionamiento de las uniones soldadas disímiles.

2.4.1 Ensayo de microdureza

La microdureza fue medida en el paso de corona de cada unión soldada disímil mediante un microdurómetro Vickers modelo MVK-HVL, aplicando una carga de 200g, realizando un barrido sobre la superficie análogamente para cada junta, abarcando el metal base sin afectar, el cordón de soldadura y la zona afectada térmicamente de cada metal, como se muestra en la figura 2.5.

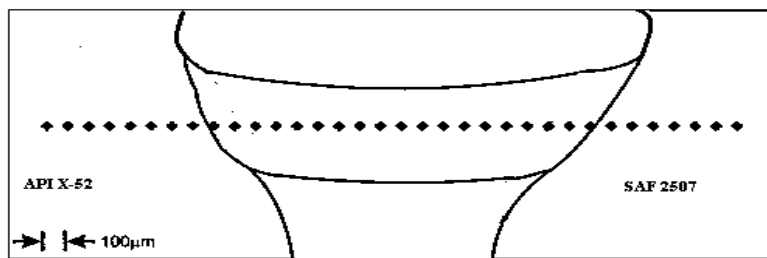


Figura 2.5. Ensayo de dureza realizado en un equipo Hardness Vickers Tester.

2.4.2. Ensayo de doblez

Las probetas para el ensayo de doblez simplemente fueron cortadas perpendicularmente al cordón de soldadura como se ilustra en la figura. 2.6, con longitudes de 23 cm, esto, debido a que por norma para ensayos de doblez para tuberías no se tendrán que maquinar si tienen un diámetro menor de 7.6 cm. Se obtuvieron ocho probetas en total, 4 para cada tipo de bisel.

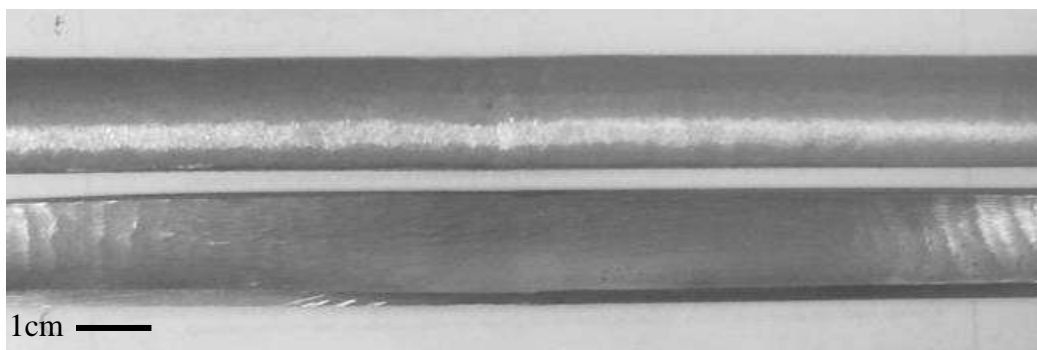


Figura 2.6. Probetas para el ensayo de doblez guiado de cara y raíz.

2.4.3. Ensayo de tensión

Una vez obtenidas las secciones longitudinales al cordón de soldadura se procedió a maquinar estas en una fresadora de banco fijo, empezando por rectificar la cara superior para que fuese casi paralela a la cara inferior, como se puede observar en la figura 2.7. Se maquinaron 4 probetas en total, 2 para cada tipo de bisel.



Figura 2.7. Probetas para el ensayo de tensión.

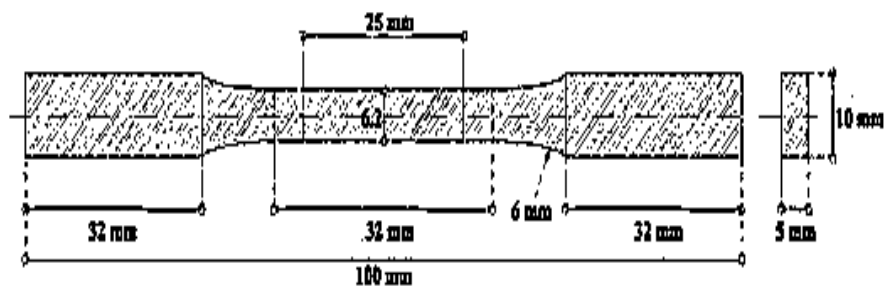


Figura 2.8. Dimensiones para las probetas de tensión.

2.4.4. Análisis fractográfico

Las características de las superficies fracturadas en las probetas de tensión de las uniones a 30° y 37.5° , se observaron mediante MEB con los parámetros de operación con señal de electrones secundarios, 15 kV, 220 μ A y distancia de trabajo de 23-24 mm.

2.5. Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se realizó a la soldadura y zona afectada térmicamente de cada unión. Las probetas de la unión soldada requirieron una preparación metalográfica y ataque químico. Las muestras se lijaron en papel abrasivo de carburo de silicio de 80, 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1200 y 1500 micras, seguido de un pulido fino con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm .

Para el revelado de la microestructura de las muestras de las uniones soldadas disímiles se reveló primero la microestructura del acero HSLA, utilizando un ataque químico de Nital al 5%, cada muestra se sumergió en la solución durante 5 segundos, se limpió con alcohol para parar el ataque y se secó con aire caliente. Posteriormente se reveló la microestructura del AISD empleando un ataque electroquímico que consiste en hidróxido de sodio, utilizando una fuente de poder a una diferencia de potencial de 6 V, la muestra se sumergió durante 20 segundos con la finalidad de que se revelara totalmente la microestructura del AISD, al transcurrir de los 20 segundos, la muestra se enjuaga en agua desionizada para detener el ataque, y se secó empleando de igual manera con aire caliente.

El análisis de las características microestructurales relevantes se realizó mediante el microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido (MEB).

2.6. Pruebas de corrosión

Un vez obtenida la unión soldada entre ambos aceros se procedió a rectificar el ducto soldado con el propósito de obtener secciones planas, hecho esto, las probetas de corrosión se cortaron y maquinaron de acuerdo con ASTM G5 [61], se produjeron secciones rectangulares de 1 cm^2 que abarcan las tres zonas de la soldadura (ZAT API X-52, metal de

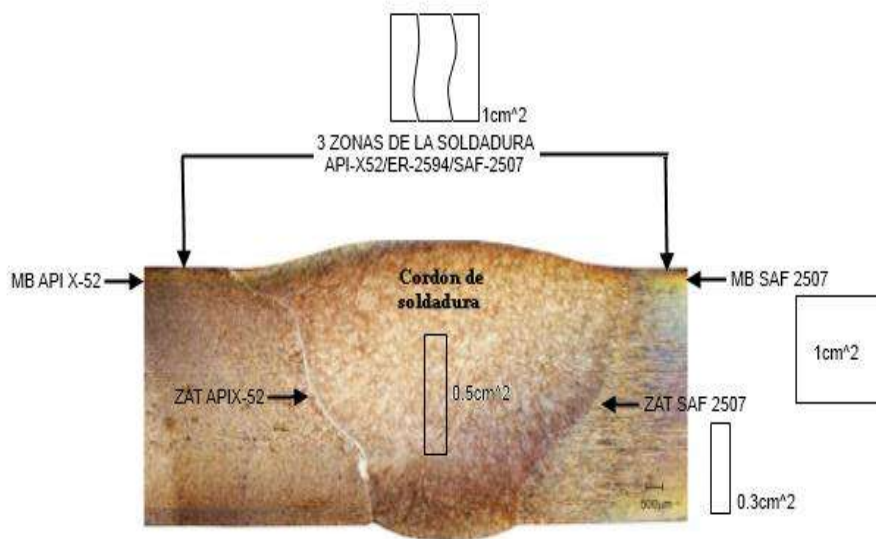


Figura 2.9. Representación esquemática de la extracción de probetas para las pruebas de corrosión.

soldadura y ZAT SAF 2507), no siendo posible en el caso de las probetas individuales de la zona afectada térmicamente de cada material, ya que esta zona se caracteriza por tener áreas más pequeñas (0.1 cm^2) por lo que se cortaron transversalmente para asegurar el área de exposición. Para el metal de aporte se seccionaron probetas de $1\text{cm} \times 0.5\text{cm}$, como se muestra en la figura 2.9. Todos los cortes fueron llevados a cabo en una cortadora de precisión con disco de diamante marca Buehler, la cual ocupa un refrigerante a base de aceite para evitar el calentamiento por corte en el material. Una vez hecho los cortes se procedió a encapsular cada muestra con resina epóxica.

La salmuera sintética se preparó de acuerdo a la norma NACE 1D-182, la cual simula el ambiente interno de un ducto que transporta hidrocarburos en medios no amargos, su composición es de 9.62 g NaCl, 0,305 g CaCl_2 , 0.186 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0004 g Na_2SO_3 y 89.9 ml H_2O desionizada. La salmuera con CO_2 se preparó con 15 min de burbujeo de CO_2 , rapidez de burbujeo de 0.1L/min [62] y pH en un intervalo de 4.1 a 4.4, de acuerdo con ASTM D513 [63]. En base a lo anterior, la matriz de pruebas electroquímicas se desglosa de la siguiente manera:

- 60 pruebas totales: 12 pruebas del cordón de soldadura, 12 pruebas del metal base API X-52, 12 pruebas del metal base AISD SAF 2507, 12 pruebas de la ZAC del API X-52, 12 pruebas de la ZAC del AISD SAF 2507.
- 60 pruebas en 4 series de trabajo: 15 pruebas con salmuera sintética a 25°C y 15 con CO₂ a 25°C, para la unión a 30°. 15 pruebas con salmuera sintética a 25°C y 15 con CO₂ a 25°C, para la unión a 37.5°.
- 40 probetas totales: 4 del cordón de soldadura, 4 del metal base API X-52, 4 del metal base AISD SAF 2507, 4 de la ZAC del API X-52, 4 de la ZAC del AISD SAF 2507, para la unión a 30°, análogamente para la unión a 37.5°.

2.6.1 Ruido electroquímico

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando tres electrodos: dos electrodos de trabajo de cada tipo de acero (un par de metal de porte, un par de zona afectada térmicamente de cada material, y un par de las tres zonas de la unión), y el electrodo de referencia (electrodo de calomel).

Para realizar las mediciones de ruido electroquímico, se utilizó el arreglo experimental que se presenta en la figura 2.10. El mismo arreglo fue utilizado para los dos diferentes tipos de ambientes, salmuera y salmuera saturado con CO₂.

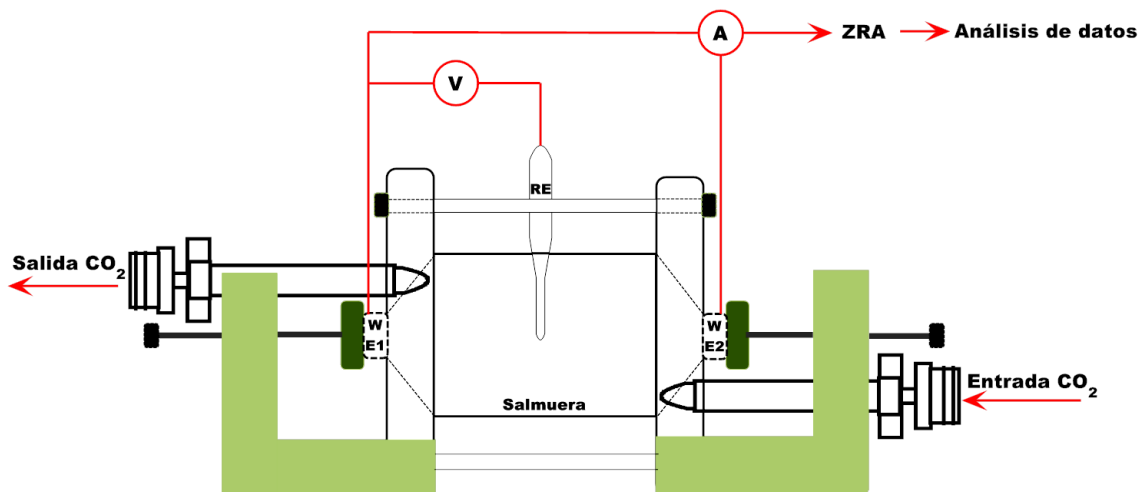


Figura 2.10. Arreglo experimental para la medición de ruido electroquímico, usando 2 electrodos de trabajo (WE1 y WE2), y un electrodo de referencia (RE).



Figura 2.11. Celda electroquímica utilizada para las mediciones de ruido electroquímico.

Para determinar la velocidad de corrosión de ambas uniones, se obtuvieron 1800 valores de la corriente y el potencial generados por el ruido electroquímico, para su análisis, se determina el índice de localización (IL), el cual es un parámetro definido como la relación de la desviación estándar de la corriente media (σ_i), entre la raíz cuadrada media (RMS, por sus siglas en inglés) de la corriente media (I_{RMS}). El valor de la I_{RMS} fue obtenido por medio del software Corrview v. 1.5c. Por lo tanto podemos obtener IL:

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{RMS}} \dots (2.1)$$

El IL es una medida de distribución de los datos alrededor de los valores de I_{RMS} . Este tiene valores que oscilan entre 0 y 1. Así, valores de IL cercanos a 1, indican que el proceso está siendo dominado por corrosión localizada, mientras que valores cercanos a 0, indican que el proceso está siendo dominado por corrosión uniforme. Finalmente se obtuvo el valor de la velocidad de corrosión (V_{corr}), con el valor de los parámetros obtenidos.

CAPITULO III

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1 Análisis microestructural

La caracterización microestructural de cada material base en su condición de recibido, muestra que el acero HSLA muestra una matriz ferrítica con perlita en los bordes de grano, figura 3.1A. En contraparte el AISD SAF 2507, consta de una combinación de ferrita y austenita, en porcentajes aproximadamente iguales, figura 3.1B.

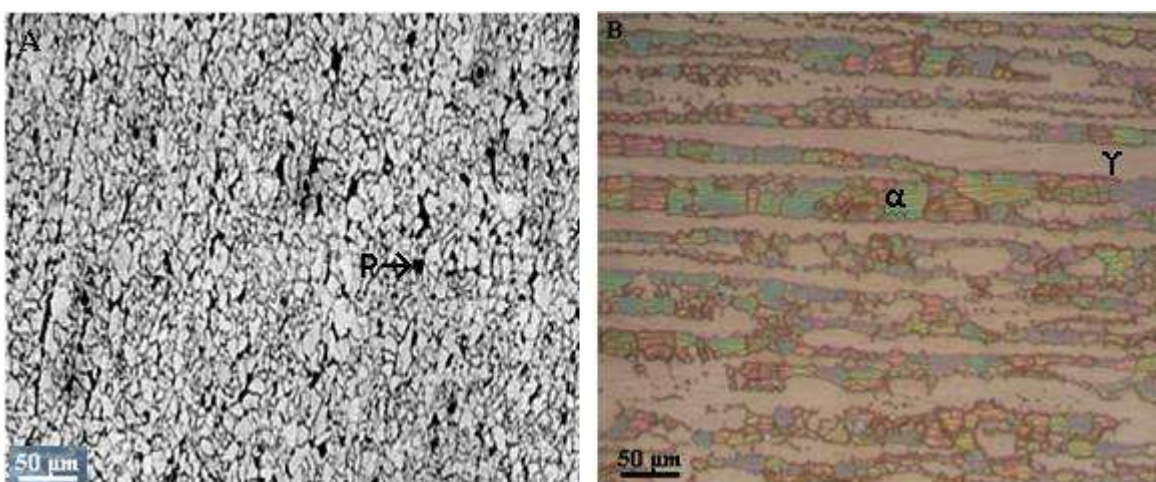


Figura 3.1. Microestructura de A) Acero HSLA API X-52, B) AISD SAF 2507. 50X

3.2 Composición química

La tabla 3.1 muestra la composición química obtenida mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (PDEXRF por sus siglas en inglés).

Tabla 3.1. Composición química obtenida por medio de PDEXRF.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	N	S	P	Fe	Cu	W	V	Nb
SAF 2507	25.07	5.54	3.89	0.54	0.38	0.019	0.27	0.002	0.08	59.90	0.15	0.022	0.046	0.001
API X 52	0.006	0.001	0.001	1.51	0.26	0.20	-	0.006	0.007	96.26	0.017	0.0001	0.0001	0.0001

3.3 Micrografías de la unión soldada.

3.3.1 Borde de grano tipo II

En la figura 3.2, se puede observar el borde de grano tipo II (BG-II), el cual se encuentra en ambas uniones soldadas disímiles, en la interface API X-52/ER 2594, y se identifica claramente que los granos crecen en dirección paralela a la línea de fusión.

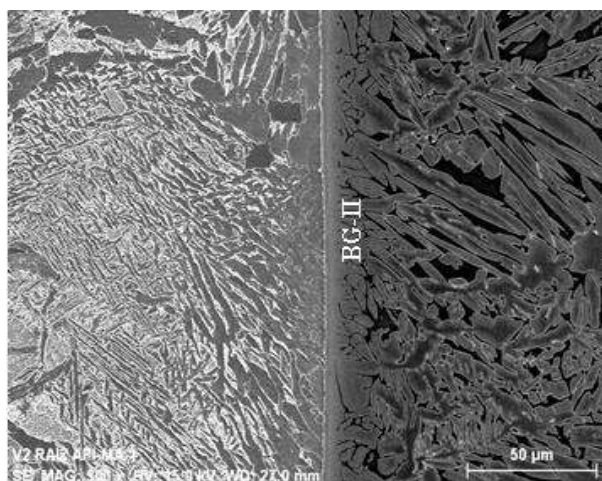


Figura 3.2: BG-II, observado mediante MEB.

Para explicar la formación del borde de grano tipo II, se toman como base estudios previos realizados por Nelson et al [2, 3], quien propuso que este fenómeno se genera en uniones soldadas cuando el metal base y el metal de aporte, presentan diferencias en sus composiciones químicas y microestructuras, su formación se da a partir del enfriamiento de la unión soldada dentro de un rango de temperaturas donde los dos materiales presentan la estructura austenítica.

Es de suma importancia saber de la existencia del borde de grano tipo II, debido a que se han reportado fallas de desunión debido a este fenómeno. Un proceso de corrosión localizada podría generar desprendimientos de granos en un material, si este proceso se diera en este tipo de uniones disímiles, el BG-II sería más vulnerable que sus zonas aledañas como lo propusieron Srinivasan P. Bala *et al* [33].

Mientras que en la interface ER 2594/SAF 2507, se observa un crecimiento de grano normal horizontal a la línea de fusión como se puede apreciar en la figura 3.3.

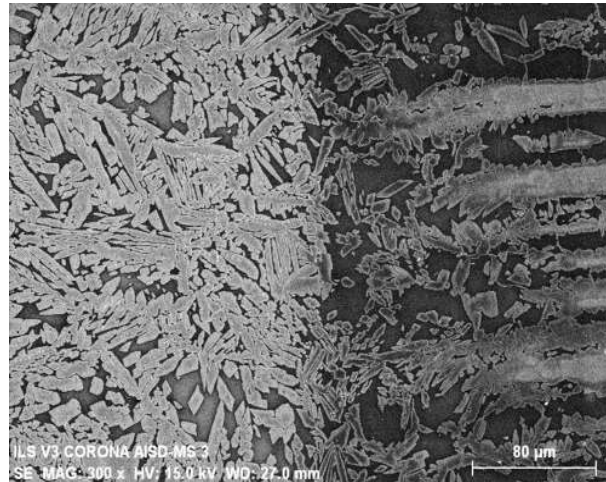


Figura 3.3. Interface ER 2594/SAF 2507

3.3.2 Región de transición

Esta franja se caracteriza por ser una estrecha banda de martensita, de color blanco sobre la línea de fusión, es la interface entre el metal de aporte y el acero API X-52. Esta cuenta con una microestructura diferente a la del metal de soldadura y la zona afectada térmicamente de la aleación API X-52. La ya mencionada región de transición (RT) se muestra en la figura 3.4.

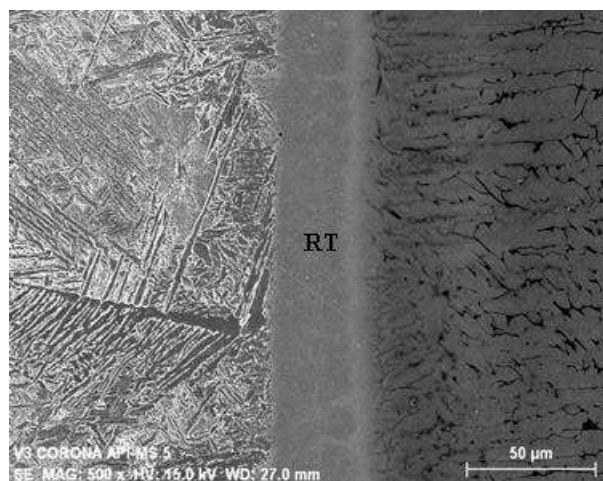


Figura 3.4. Región de transición (RT) observada mediante MEB.

La región de transición, debido a su naturaleza de formación implica cambios en su composición química, los cuales difieren con la del metal base y metal de soldadura. Para conocer dichos cambios, se realizó un barrido lineal (BL) de composición química para analizar la alteración de los elementos entre el metal base, la interface y la aleación API X-52, para ambas uniones a 30° y 37.5°, en el paso de raíz y de corona para apreciar la influencia de los pasos subsecuentes de soldadura en la distribución de los elementos aleantes, como se aprecia en las figuras 3.5-3.12.

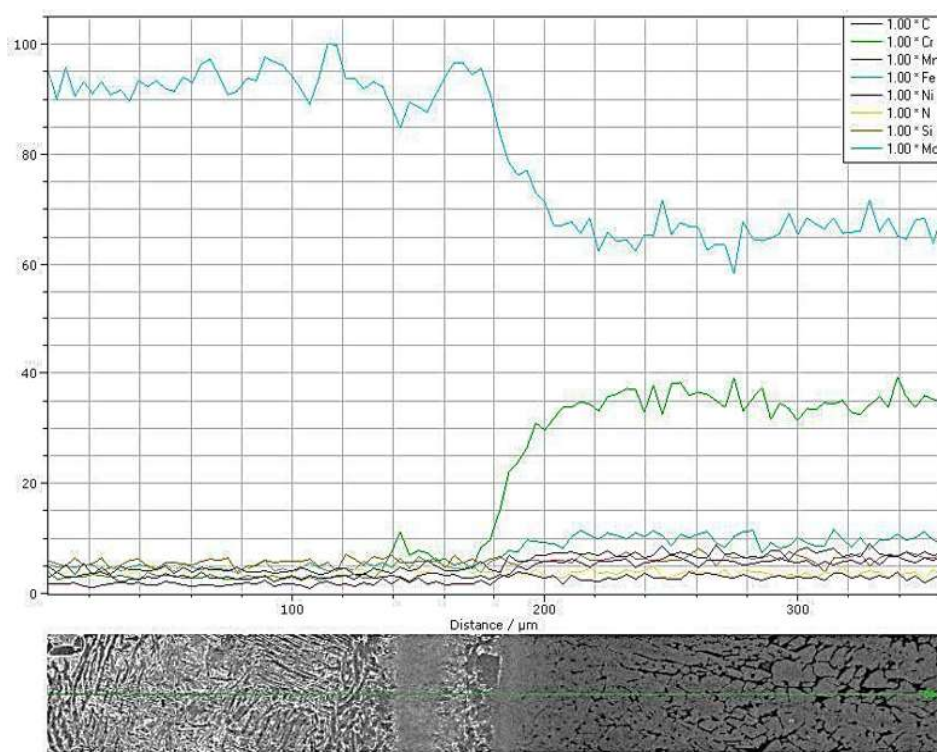


Figura 3.5. BL Corona V2, interface API X-52/ER 2594

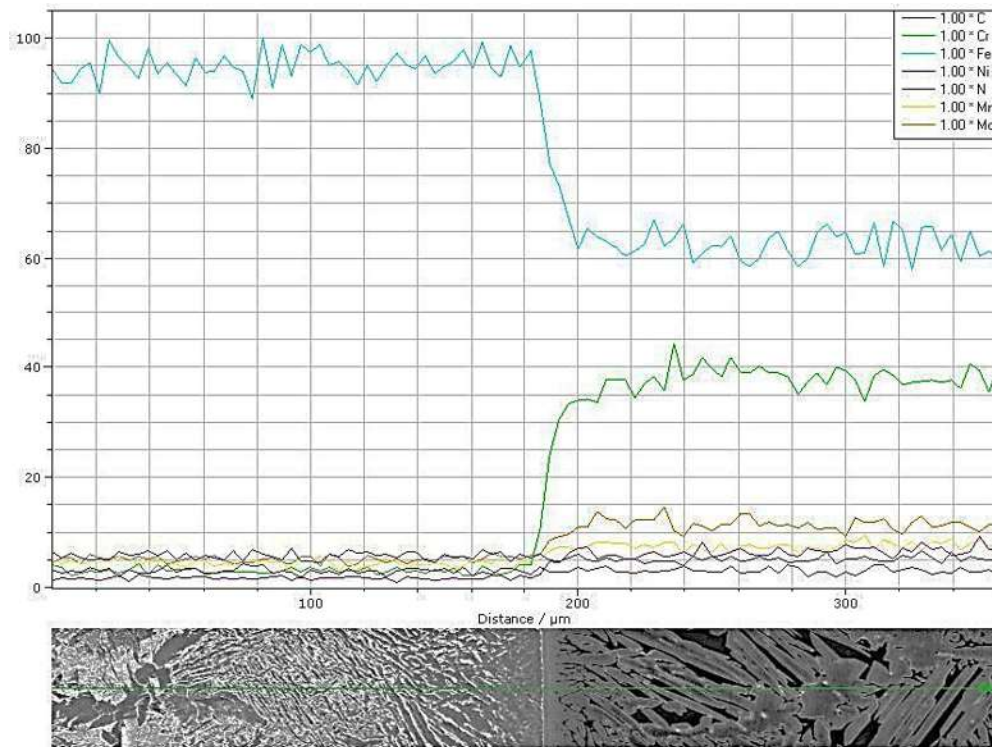


Figura 3.6. BL Raíz V2, interface API X 52/ER 2594

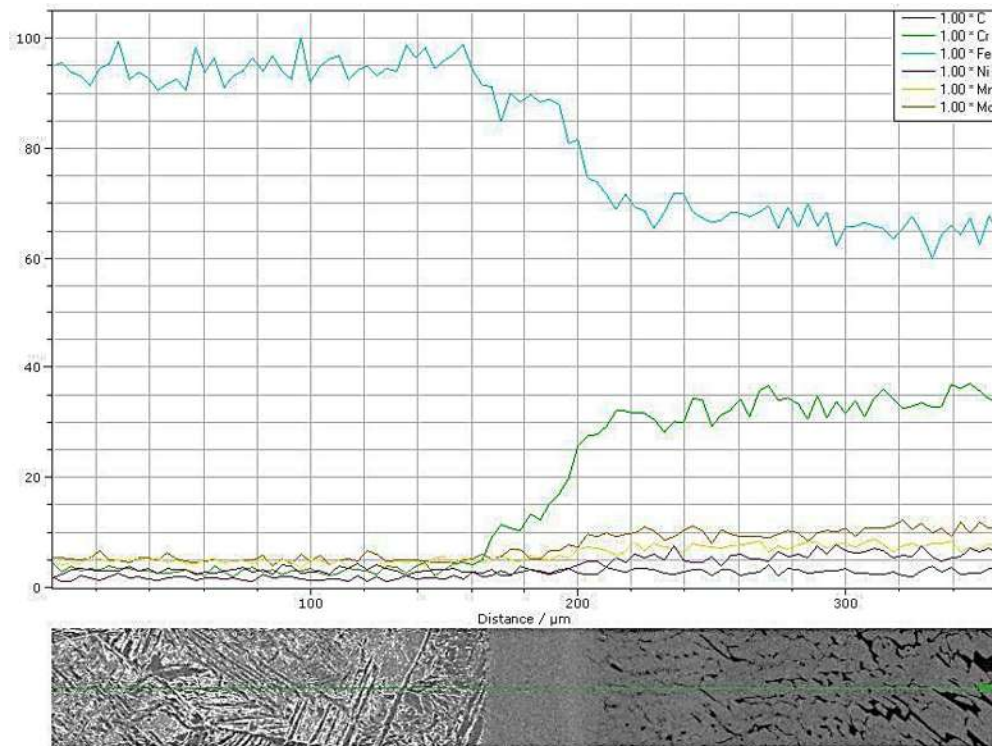


Figura 3.7. BL Corona V3, interface API X52/ER 2594

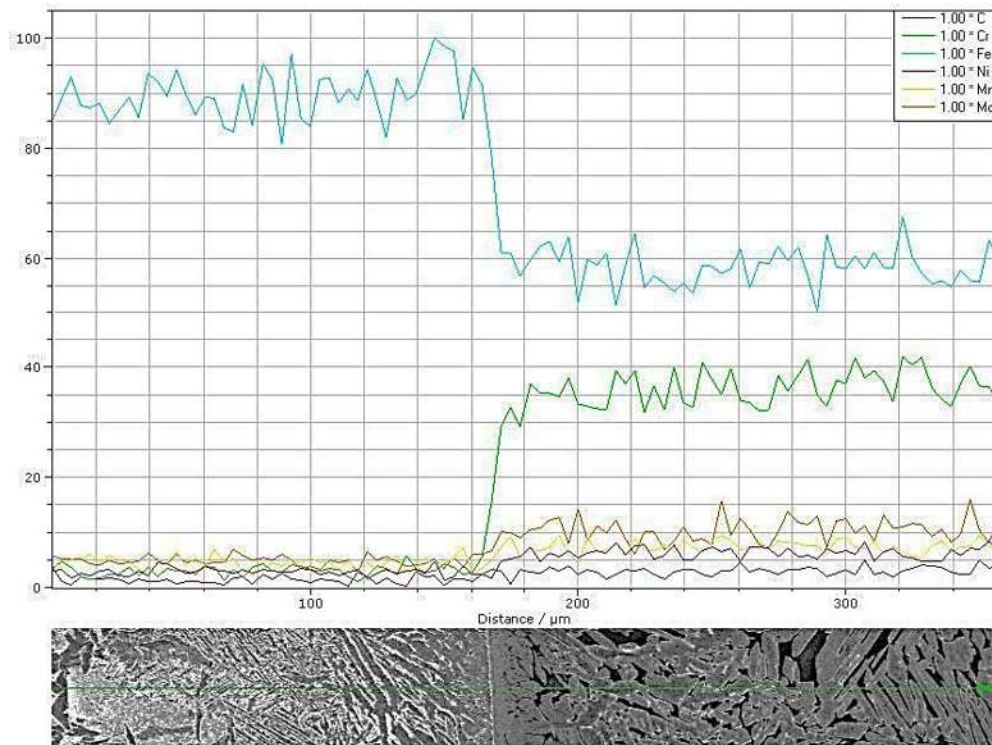


Figura 3.8. BL Raíz V3, interface API X-52/ER 2594

En las figuras 3.5-3.8, se observa el comportamiento de los elementos aleantes. Las pendientes más prolongadas son las del hierro y cromo. Se puede observar una disminución de cromo a medida que avanza fuera del cordón de soldadura, en la región de transición se observa un porcentaje aproximado del 5%, al llegar a la aleación API X-52, el porcentaje alcanza niveles tan bajos como el 2%. Caso contrario de hierro, cuyo porcentaje aumenta desde la región de transición hasta llegar a un valor cercano al 95%, el cual coincide con la composición química del acero API X-52. Los elementos restantes como Mn, Ni, y Mo, se encuentran con mayores porcentajes desde al acero SAF 2507, y sufren una ligera disminución cuando cruzan la región de transición. El carbono exhibe un comportamiento lineal, debido al bajo porcentaje que presentan ambas aleaciones y a su alta difusión a elevadas temperaturas. Las dos uniones, a 30° y a 37.5°, presentan el mismo comportamiento en el paso de corona, mientras que en el paso de raíz de ambas juntas se nota un ligero incremento en el porcentaje de cromo debido a los pasos subsecuentes del proceso de soldadura y por ende al recalentamiento que sufre la unión.

Es realmente relevante conocer el comportamiento de los elementos en la unión soldada disímil, sobre todo el del cromo, debido a que si su porcentaje disminuye por la formación de fases intermetálicas en el AISD, esta vera disminuida su resistencia a la corrosión. De igual manera, la región de transición al ser microestructuralmente diferente a sus contrapartes generara que se originen microceldas preferenciales para proceso de corrosión localizada, afectando el desempeño de la unión. Sathiyanareyanan *et al* [50], reportaron que la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable dúplex se ve disminuida por la formación e interacción de microceldas galvánicas entre la fase austenita y ferrita.

En las figuras 3.9-3.12 se observa el comportamiento de los elementos aleantes en la interface ER2595/SAF 2507.

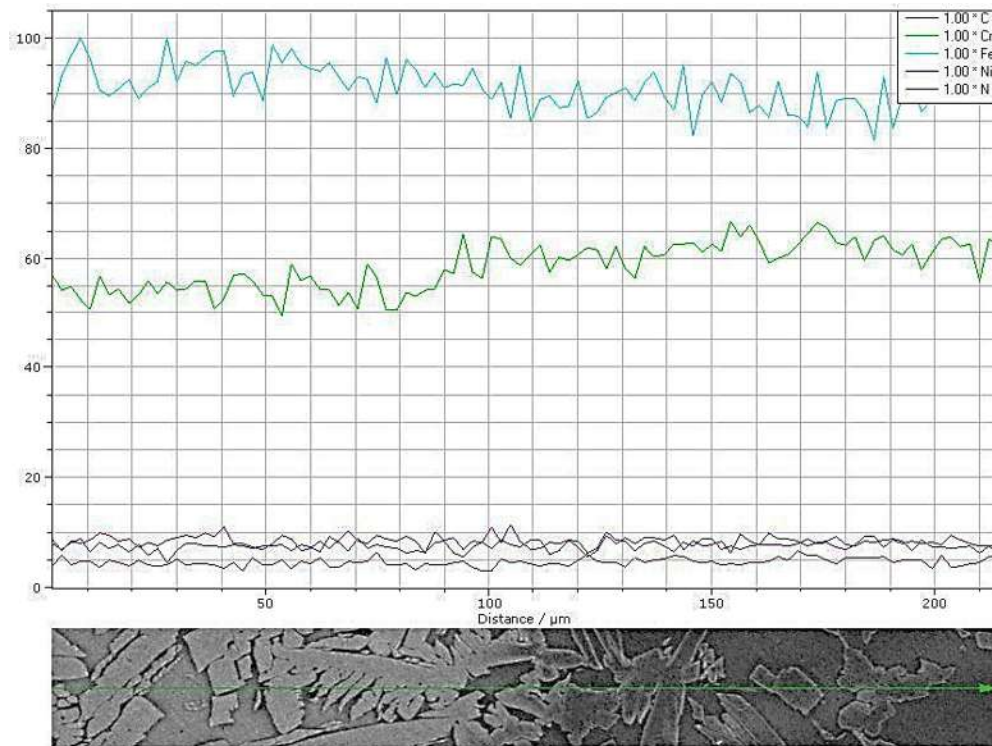


Figura 3.9. BL Corona V2, interface ER 2594/SAF 2507

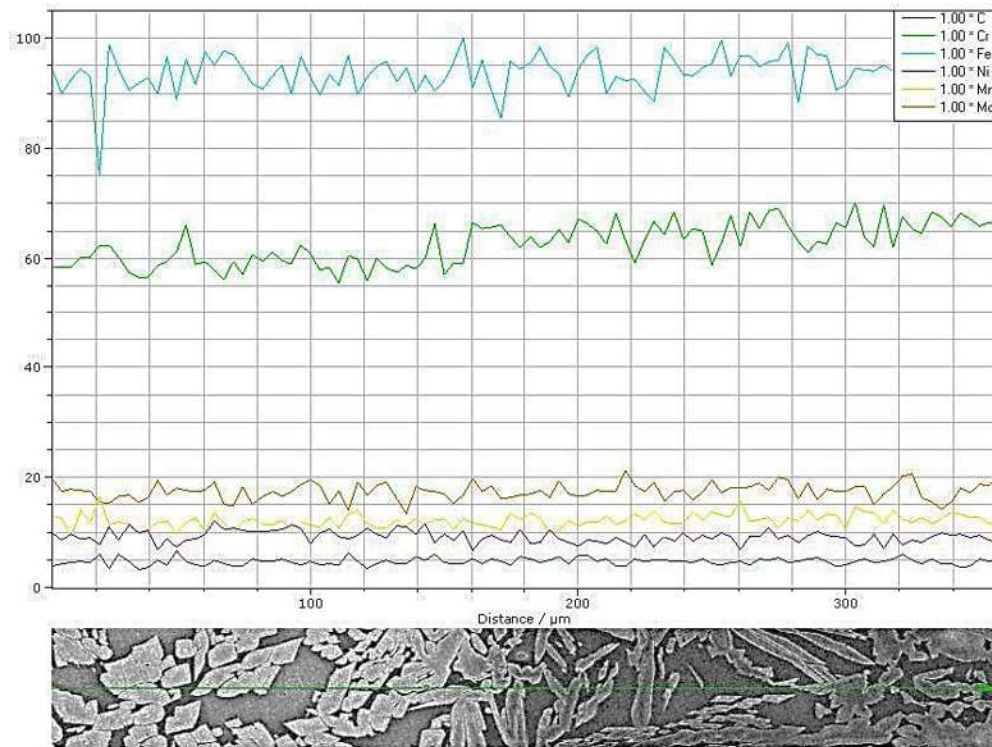


Figura 3.10. BL Raíz V2, interface ER 2594/SAF 2507

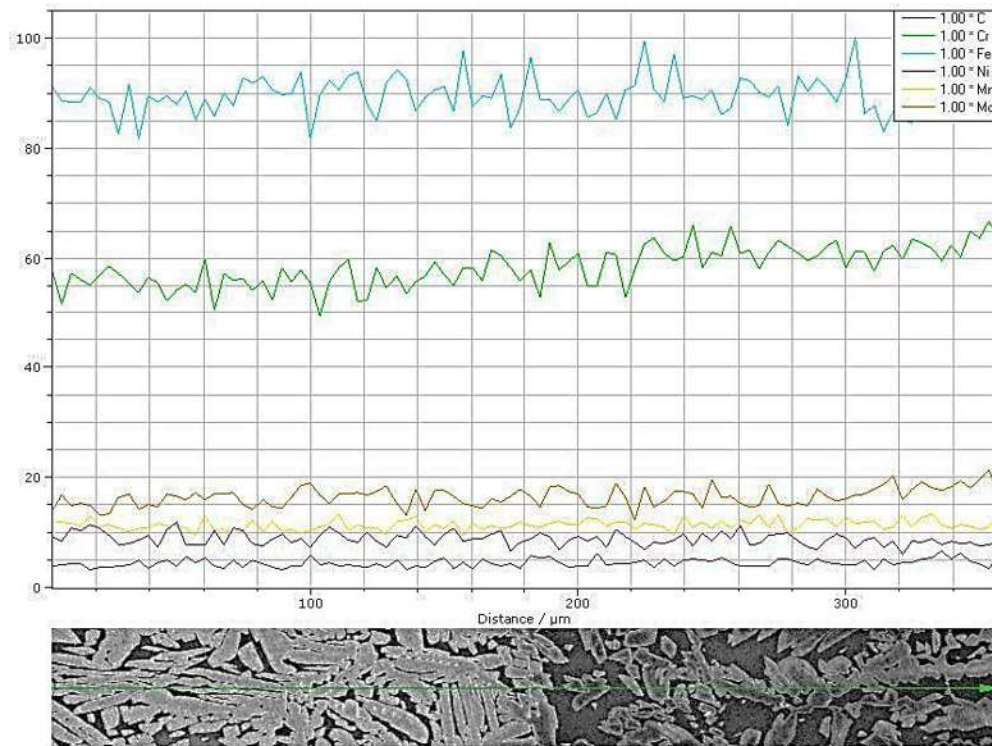


Figura 3.11. BL Corona V3, interface ER 2594/SAF 2507.

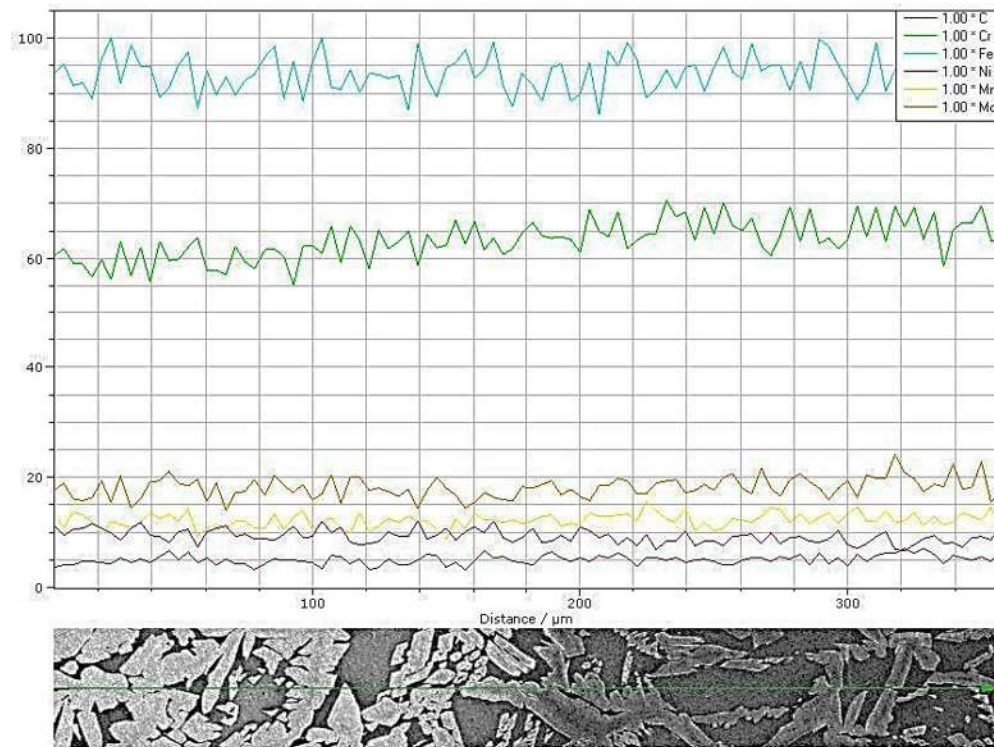


Figura 3.12. BL Raíz V3, interface ER 2594/SAF 2507.

Como se puede observar en las figuras 3.9-3.12, los ciclos térmicos del proceso de soldadura de pasadas múltiples no tienen un efecto significativo en cuanto a la distribución de los elementos aleantes en la interface ER 2594/SAF 2507, debido a la similitud que ambos materiales presentan en composición química. Cabe resaltar que se analizaron 20 probetas en total, 10 de cada tipo de bisel y en ninguna de estas se encontró alguna fase intermetálica que pudiera comprometer la integridad de la unión, así como la disminución del comportamiento electroquímico que dichas aleaciones presentan. Las micrografías de las interfaces que comprometen al metal de soldadura ER-2594 y al acero inoxidable superdúplex SAF 2507 se muestran en la figura 3.13, en la cual se pueden apreciar las interfaces ER-2595/SAF 2507 para ambas uniones a 60° y 75° en los pasos de soldadura de raíz y corona, y las cuales se muestran libres precipitación de fases secundarias dañinas en ambos componentes de la unión.

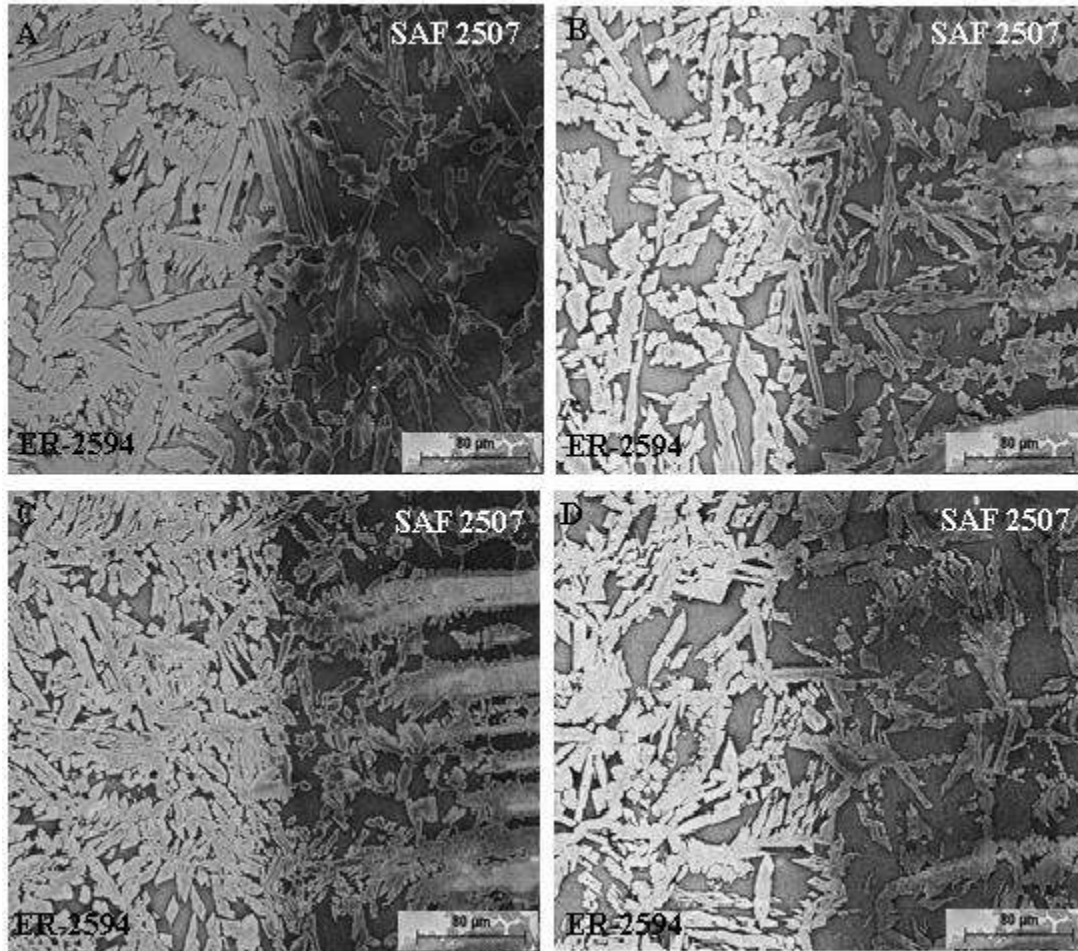


Figura 3.13. Micrografías de la interface ER-2594/SAF 2507. A) Paso de corona USD 60°, B) Paso de raíz USD 60°, C) Paso de corona USD 75°, D) Paso de raíz USD 75°.

3.3.3 Cuantificación de fases

La cuantificación de fases se desarrolló con el propósito de corroborar que se haya presentado un balance apropiado en la microestructura del metal de soldadura, entre las fases ferrita y austenita. Las microestructuras analizadas corresponden al paso de corona de ambas juntas, estas se muestran en la figura 3.14. Para la junta a 60° se obtuvo un balance 54% ferrita – 46% austenita. Mientras que para la junta a 75°, se presentó un balance similar con 52.7% ferrita – 47.2% austenita. Para la ya mencionada cuantificación se utilizó el programa IJ 1.46r.

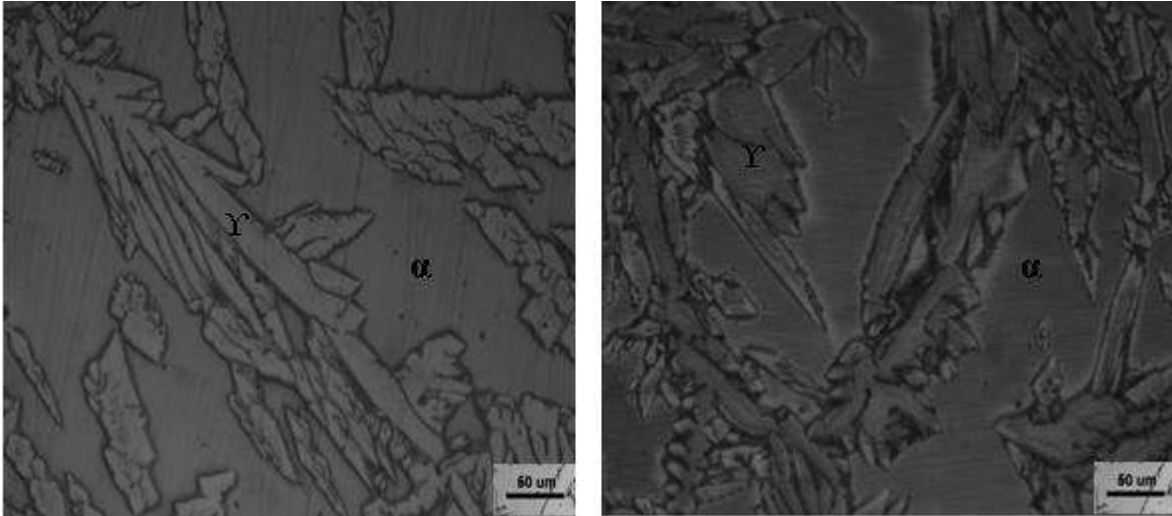


Figura 3.14. Microestructura del metal de soldadura, A) Bisel 60°, B) Bisel 75°.

3.4 Propiedades mecánicas

Para determinar si el procedimiento de soldadura y la microestructura de la unión soldada sean los adecuados, las propiedades mecánicas de la junta deberán ser evaluadas por medio de los ensayos de tensión y dobléz, de acuerdo a los requerimientos impuestos por el código ASME sección IX.

3.4.1 Ensayo de dobléz guiado

El ensayo de dobléz se utiliza para conocer la integridad de las uniones soldadas, basándose en la ductilidad que éstas presentan. Este ensayo solo indica si el material acredita o falla la prueba. El material fallaría si se encontrasen fisuras, porosidad o gritas de más de 3mm de longitud, lo cual indicaría que los parámetros del proceso de soldadura, su aplicación o el metal de aporte podrían ser incorrectos.

Se maquinaron cuatro probetas en total para cada unión, dos para dobléz de raíz y dos más para dobléz de cara, así, se ensayaron 8 probetas en total.

Durante el ensayo de dobléz y de raíz de las uniones soldadas disímiles no se presentó ningún tipo de defecto o fisuras, por lo tanto al finalizar los ensayos, se observó que las probetas estaban libres de cualquier tipo de defecto. Metalúrgicamente estos buenos resultados presumen ser producto de un correcto balance microestructural de fases en el

acero inoxidable superdúplex, debido a que no presento ningún tipo de problema en la zona de transición, donde se pudo generar algún defecto debido a la alta dureza que esta presenta.

Los buenos resultados de este ensayo se atribuyen a varios factores tales como: parámetros de soldadura y metal de aporte adecuados, así como una buena ejecución del proceso de soldadura por parte del soldador. La figura 3.15 muestra la buena integridad de las uniones soldadas después del ensayo de doblez.



Figura 3.15: Probetas después de ser sometidas al ensayo de doblez guiado. A) Dobleza de raíz 60°, B) Dobleza de cara 60°, C) Dobleza de raíz 75°, D) Dobleza de cara 75°.

3.4.2 Ensayo de tensión

Se realizaron cuatro ensayos, dos por cada tipo de bisel, de acuerdo al código ASME sección IX, obteniéndose los valores del esfuerzo último a la tensión, para la unión soldada disímil a 75° fueron de 511 y 530 MPa y para la unión a 60° de 597 y 626 MPa como se puede apreciar en la figura 3.16, la cual nos indica el comportamiento de cada unión. Al comparar estos valores de esfuerzo último a la tensión con el del acero API X-.52, el cual es de 455 MPa ver tabla 2.2, se puede determinar que las USD tienen un valor mayor, presentando así, un comportamiento más que aceptable, no obstante, estos valores son menores a los que presenta el AISD SAF 2507 de 800 MPa. Esto, se puede explicar tomando en cuenta que todas las fallas ocurrieron en el metal base del acero API X-52

cerca de la interface con la ZAT, esto, debido a los cambios microestructurales que sufre dicha zona por efecto de los ciclos térmicos del proceso de soldadura.

Como se puede observar, el comportamiento indica un incremento gradual para la unión a 60°, la cual fue elaborada con dos pasos de soldadura, después de esto, se observa una disminución en la junta a 75°, la cual cuenta con tres pasos de soldadura. Este comportamiento puede ser atribuido al refinamiento de grano en la ZAT, debido a que en un proceso de soldadura de pasadas múltiples, se depositan cordones de soldadura subsecuentemente, así, al aplicar un cordón sobre otro se logra un refinamiento de grano del cordón inferior, además de disminuir los esfuerzos residuales debido a la energía térmica aplicada. Sin embargo, el número de pasos subsecuentes de soldadura promueve el crecimiento de grano en zonas aledañas a la unión y la presencia de precipitados, los cuales actúan como sitios preferenciales para la concentración de esfuerzos, reduciendo así las propiedades mecánicas de la misma. Por lo tanto, la unión a 75° sufre una disminución en el esfuerzo último a la tensión debido a que los ciclos térmicos aplicados generaron un crecimiento de grano mayor que el de la unión a 60°, además de una mayor cantidad de partículas precipitadas. Andrés García *et al* [49] encontraron resultados similares, concluyendo que la unión disímil A537/ER 308 L/A304L presenta propiedades mecánicas que se pueden considerar adecuadas para soportar los requerimientos mecánicos en condiciones de servicio estructurales.

Dos de los fenómenos que más se presentan cuando se unen aceros de baja aleación con aceros inoxidable, son el borde de grano tipo II y la región de transición, las cuales se forman en el lado del acero inoxidable, el primero debido a que la estructura cristalina de los materiales unidos es diferente y el segundo por la migración de carbono hacia el acero inoxidable debido a la afinidad que este elemento presenta con el cromo. Estos fenómenos, han sido vinculados con fallas durante el servicio de uniones disímiles, pero como se observa en la presente investigación no tuvieron influencia alguna sobre la falla de la unión. Así, se puede decir que ambas uniones presentaron un valor adecuado de esfuerzo último y siendo en el metal base del acero API X-52 la región donde se presentó la falla no se compromete el desempeño de la unión. P. Bala Srinivasan *et al.* [69] obtuvieron resultados similares en la unión disímil de un acero inoxidable superdúplex y un acero de baja

aleación, donde las pruebas de tensión fallaron en el metal base del acero de baja aleación y observaron que la región de transición y el borde de grano tipo II no influyeron sobre el comportamiento de la unión.

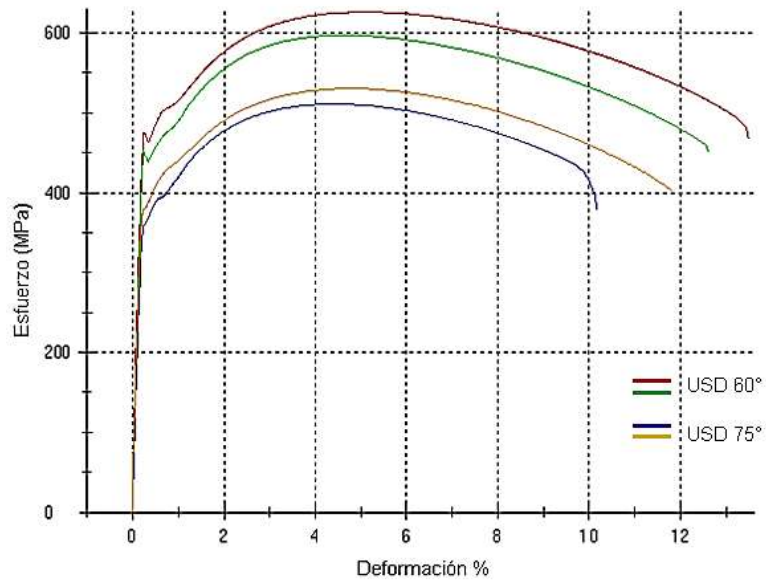


Figura 3.16: Gráfica Esfuerzo vs Deformación de las probetas de tensión ensayadas.

Tabla 3.2. Valores del esfuerzo último a la tensión de la unión a 75°.

Esfuerzo último a la tensión USD 75°

511 MPa

530 MPa

Tabla 3.3. Valores del esfuerzo último a la tensión de la unión a 60°.

Esfuerzo último a la tensión USD 60°

597 MPa

626 MPa

3.4.3 Análisis de fractura

Las figuras 3.17 – 3.20 muestran las micrografías de las superficies fracturadas ensayadas. Una observación más detallada de la fractura ha magnificaciones más altas con sus correspondientes microanálisis EDS se muestra en las figuras 3.21-3.24. De las cuales podemos observar que en todas las probetas se presentó una fractura dúctil, y que todas presentan una morfología de microhuecos bien definidos atribuidos al mecanismo de la nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades.

También se hace evidente la aparición de partículas precipitadas e inclusiones no metálicas esféricas de óxido conteniendo Mn, Si, Al, P y S, las cuales tienen efectos negativos sobre el comportamiento mecánico de la unión debido a que interrumpen la continuidad de la estructura y disminuyen la resistencia de los aceros, como lo señalan Gladman y Leslie [64].

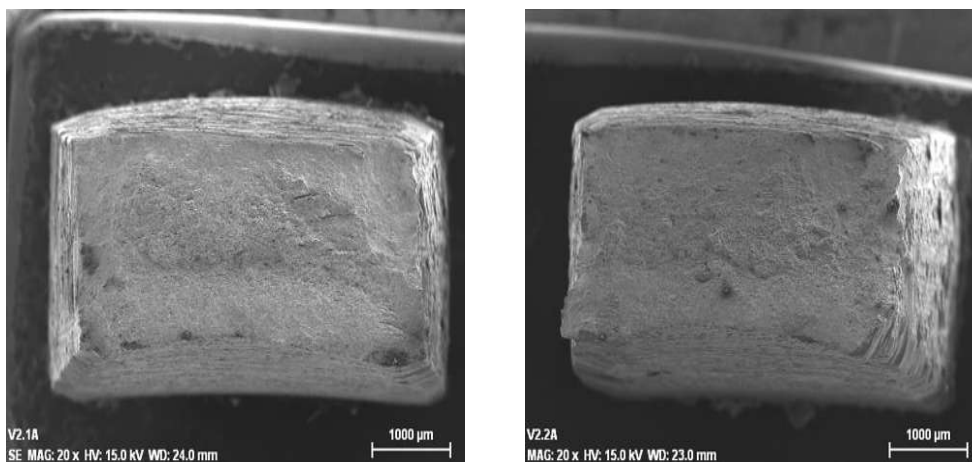


Figura 3.17. Fractografía de la unión a 60°, probeta 1.

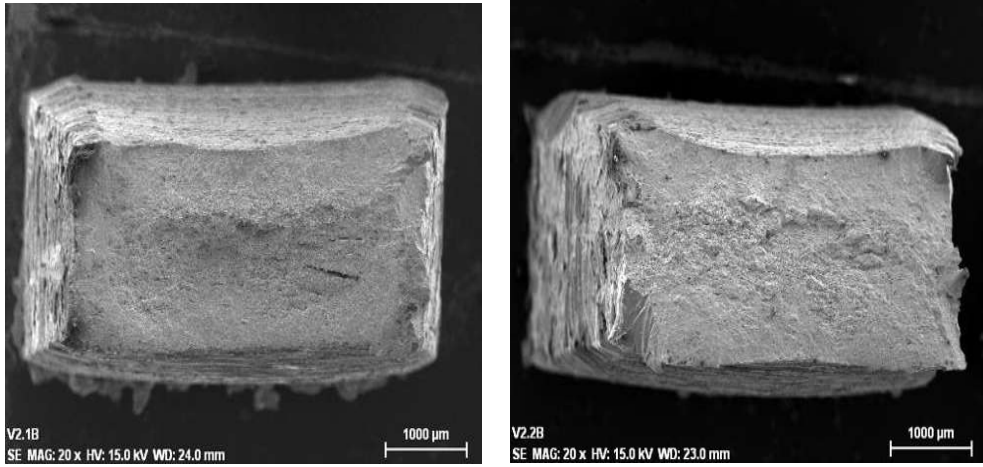


Figura 3.18. Fractografía de la unión a 60°, probeta 2.

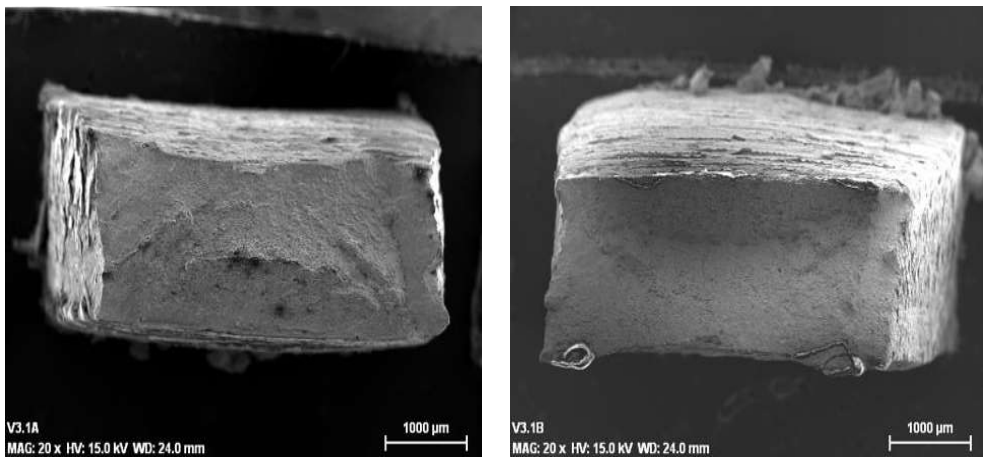


Figura 3.19. Fractografía de la unión a 75°, probeta 1.

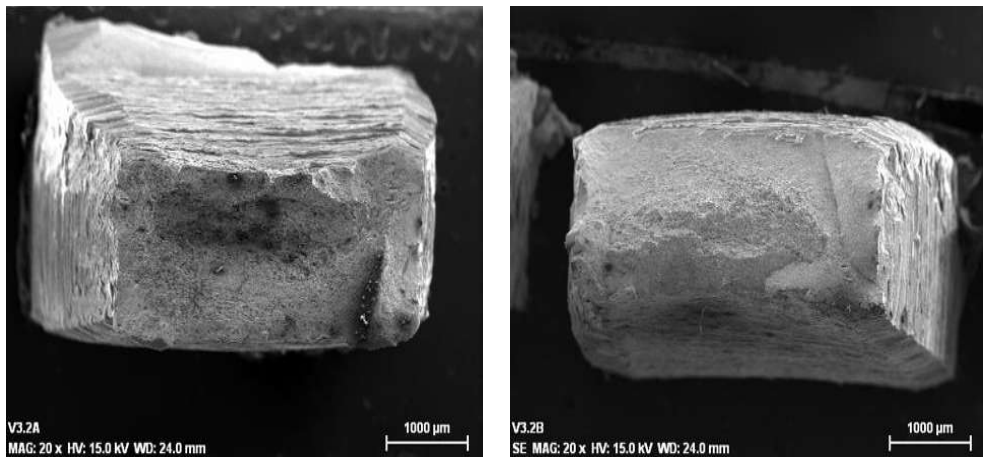


Figura 3.20. Fractografía de la unión a 75°, probeta 2.

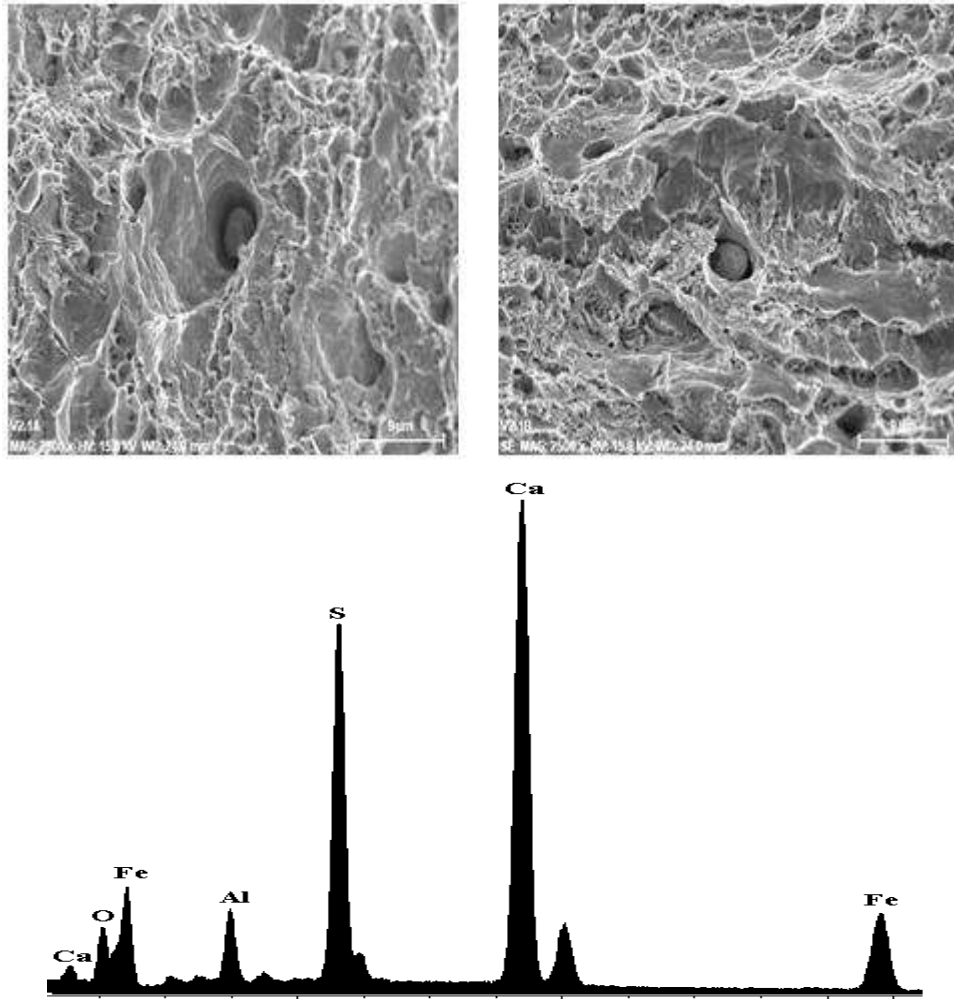
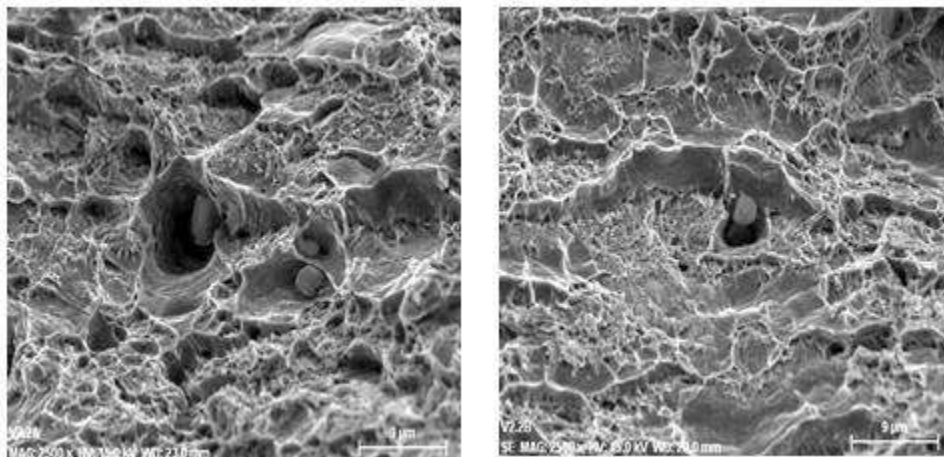


Figura 3.21. Detalle fractografía de la unión a 60° con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 1.



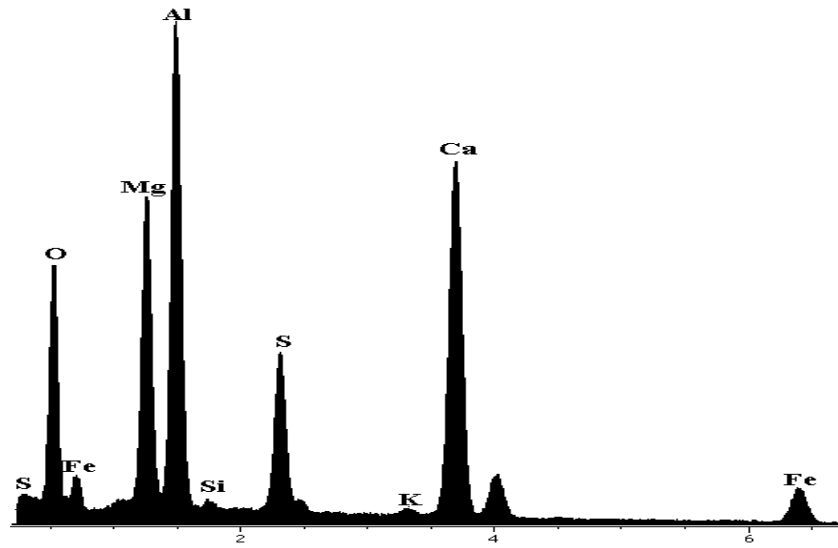


Figura 3.22. Detalle de fractografía de la unión a 60°, con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 2.

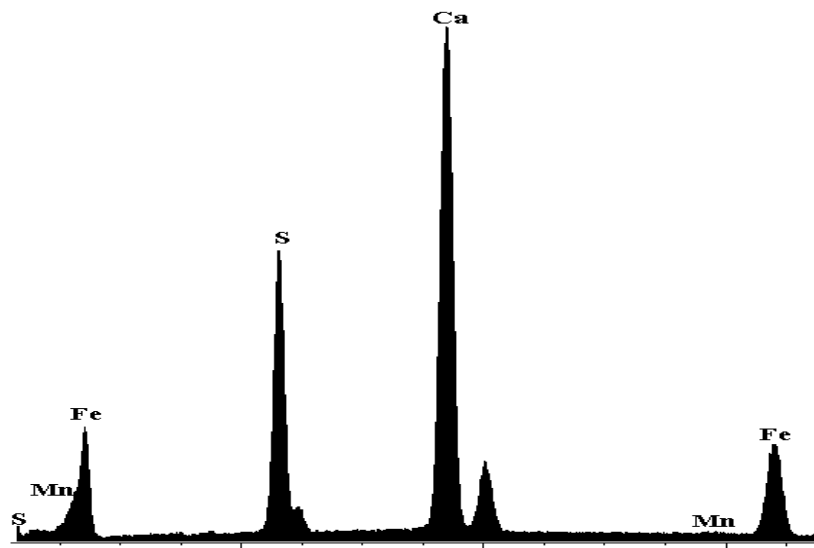
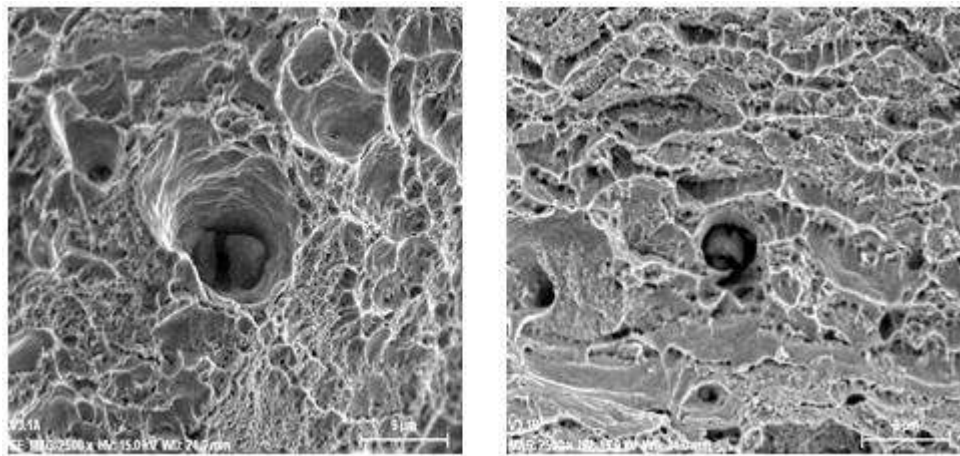


Figura 3.23. Detalle de fractografía de la unión a 75° con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 1.

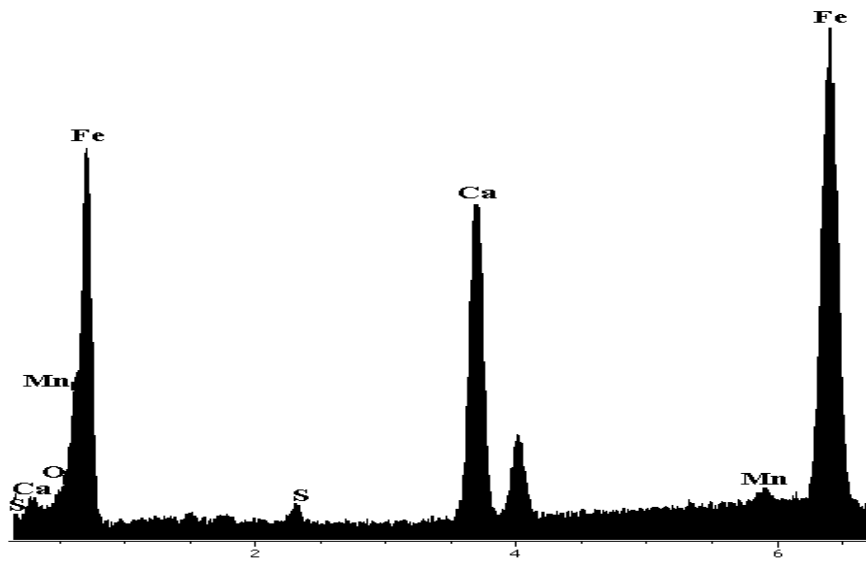
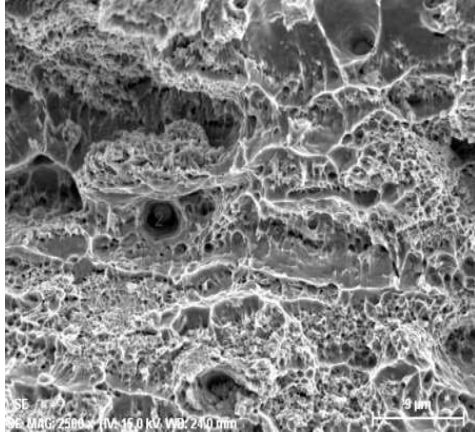


Figura 3.24. Detalle de la fractografía de la unión a 75° con su correspondiente microanálisis EDS, probeta 2.

3.4.4 Ensayo de microdureza

La dureza es la causa más común de fallas en las uniones soldadas, realizando este ensayo y comparando los valores obtenidos con aquellos que se sugieren por norma para aplicaciones específicas en la industria petroquímica, podemos descartar posibles anomalías en el material que pudieran poner en peligro la vida útil del mismo.

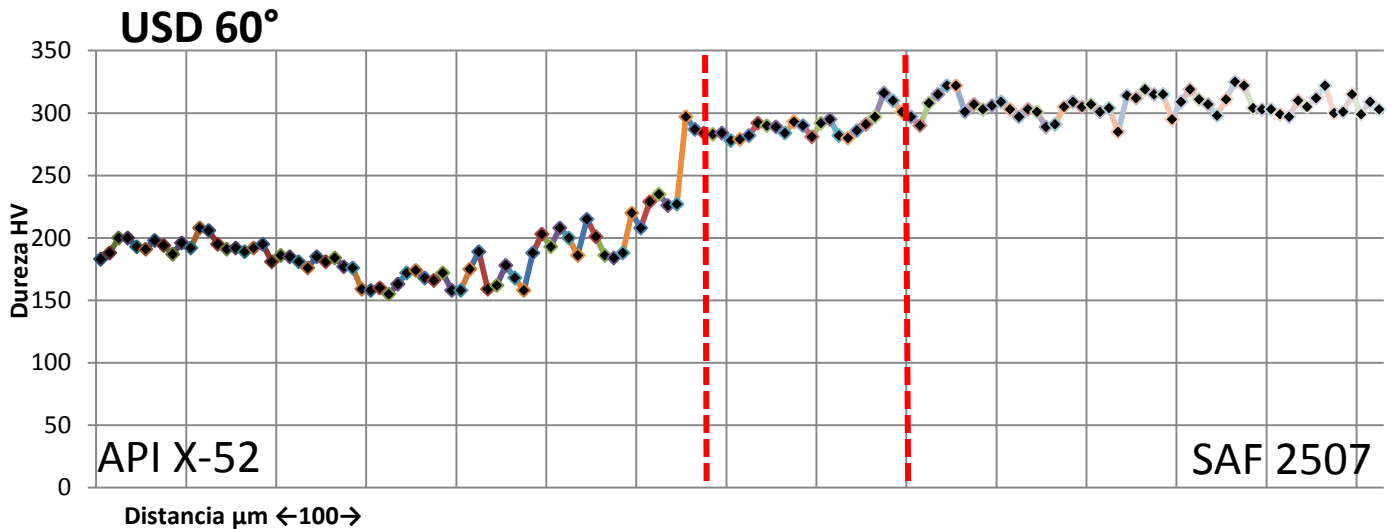


Figura 3.25. Valores de microdureza de la unión a 60°.

Los valores promedio obtenidos para la unión a 60° se muestran en la siguiente tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores de microdureza promedio, unión a 60°.

DUREZA HV PROMEDIO USD 60°	
API X-52	186
MS	287
AISD	306

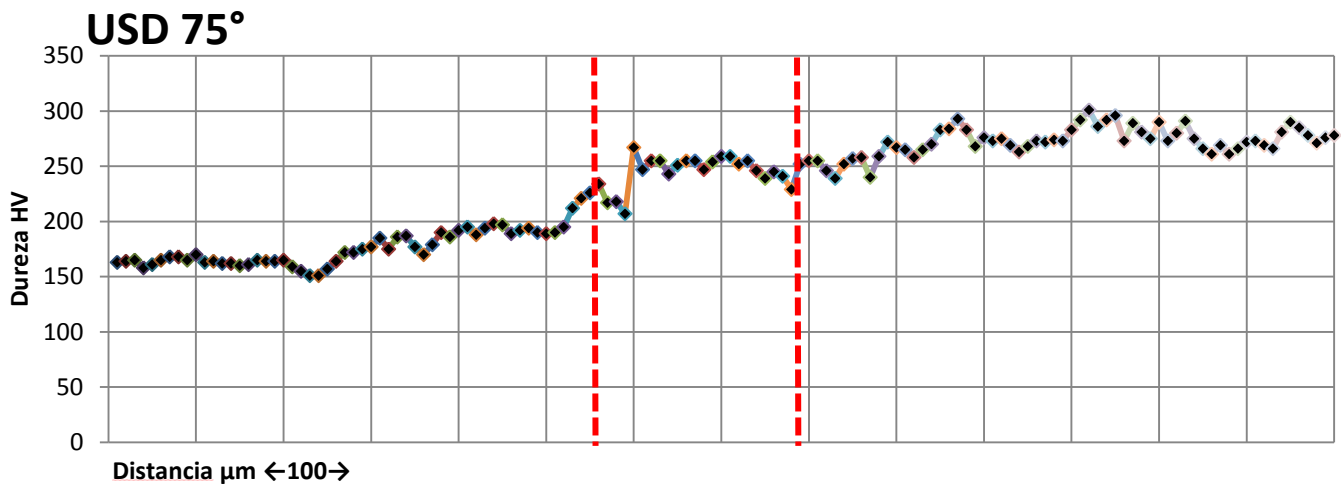


Figura 3.26. Valores de microdureza de la unión a 75°.

Los valores promedio obtenidos para la unión a 75° se muestran en la siguiente tabla 3.5.

Tabla 3.5. Valores de microdureza promedio, unión a 75°.

DUREZA HV PROMEDIO USD 75°	
API X-52	179
MS	249
AISD	276

Se puede observar que en ambas soldaduras la dureza, aumenta a medida que se acerca al acero inoxidable, esto está relacionado con la formación de la zona de transición, la cual es una banda martensítica de elevada dureza, no obstante, el valor que presenta esta zona en la presente investigación es bajo en comparación a la dureza que la caracteriza, lo cual se puede explicar a que ambas aleaciones presentan bajos porcentajes de carbono en sus composiciones, lo cual genera que no haya carbono suficiente que difunda hacia el acero inoxidable. Ambas soldaduras presentan un comportamiento similar en cuanto el incremento de dureza. Barnhouse y Lippold [48], reportaron que la dureza depende directamente del calor aportado durante el proceso de soldadura, además de que la región de transición obtuvo el valor más alto de dureza. Así, la baja dureza que exhibe la unión a 75° se debe a las velocidades de enfriamiento moderadas, debido a que los pasos de soldadura previos ayudan a mantener la temperatura evitando un alto diferencial térmico

que promueva altas velocidades de enfriamiento, provocando que el último paso de soldadura actué como un revenido en la unión.

Los resultados de los ensayos mecánicos se pueden equiparar con los valores establecidos por norma para la aplicación de uniones soldadas en la industria petroquímica, en el presente estudio los resultados se basan en la comparación de estos con los ofrecidos por el acero API X-52. Para este caso, API 5L [36], estableció un mínimo en el esfuerzo último a la tensión de 455 MPa y una dureza Vickers de 240 HV máxima, por lo tanto, el metal base, la zona afectada térmicamente del acero API X-52, cumplieron con las especificaciones mencionadas.

3.5 Pruebas electroquímicas

3.5.1. Determinación del potencial de corrosión (E_{corr})

Se llevó a cabo el monitoreo de la corrosión de las diferentes zonas que componen las uniones soldadas disímiles a 60° y 75°, en dos diferentes tipos de ambientes; salmuera sintética y salmuera sintética saturada de CO₂.

Se realizaron tres pruebas independientes para cada pareja de probetas de trabajo para determinar el potencial de corrosión con respecto al tiempo de exposición de cada una de las zonas de las uniones soldadas.

En la figura 3.27, se observa que en todas las mediciones de E_{corr} , este se estabilizó aproximadamente a los 500 segundos de iniciada cada una de las pruebas. La determinación del potencial de corrosión mostro una buena reproducibilidad para cada una de las condiciones, indicando que la variación del potencial de corrosión con respecto al tiempo de exposición en las dos pruebas no adquirió cambios significativos.

Los resultados mostrados en la figura 3.27, indican que el E_{corr} , varía de acuerdo a cada una de las zonas de las uniones soldadas, observándose que el potencial se hace más negativo en las zonas del acero API X-52 (API X-52 MB, ZAT API X-52 V2 y ZAT API X-52 V3), así como en las probetas de la interface API X-52/ER2594/SAF 2507 (3Z V3 y 3Z V2), indicando con esto que dichas zonas son más susceptibles a los efectos de la corrosión.

En caso contrario, tanto las zonas del AISD SAF 2507 (AISD MB, ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3), como las del metal de aporte ER 2594 (MS V2 y MS V3) muestran un potencial más electropositivo, lo cual se traduce en un mejor comportamiento electroquímico ante los procesos de corrosión.

Cabe hacer mención que el comportamiento del potencial de corrosión con antelación mencionado fue análogo para cada una de las zonas de la unión de ambas juntas en los dos diferentes tipos de ambientes salmuerados.

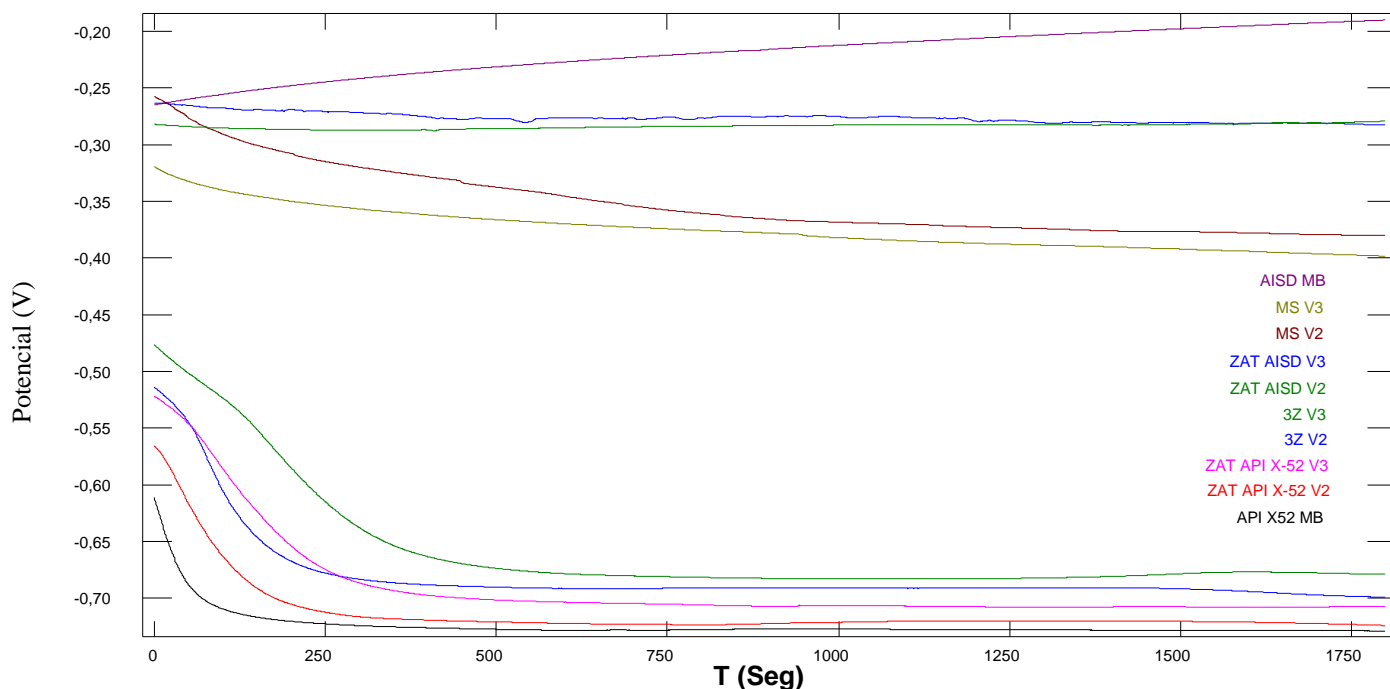


Figura 3.27. Valores de E_{corr} de todas las zonas de la unión disímil.

3.5.2. Resultados de la técnica de RE en ambiente salmuerado.

Para determinar la velocidad de corrosión en las diferentes zonas de las uniones soldadas disímiles, se obtuvieron 1800 valores de la corriente y potencial generados por el ruido electroquímico. A continuación se muestran las gráficas obtenidas por dicha técnica así como sus respectivas velocidades de corrosión e índices de localización. Las figuras 3.28-3.32 muestran las mediciones electroquímicas del RE del análisis de corriente (I) con respecto al tiempo, del metal base API X-52, ZAT API X-52 V2, ZAT API X-52 V3, 3Z V2 y 3Z V3, bajo condiciones de un ambiente salmuerado.

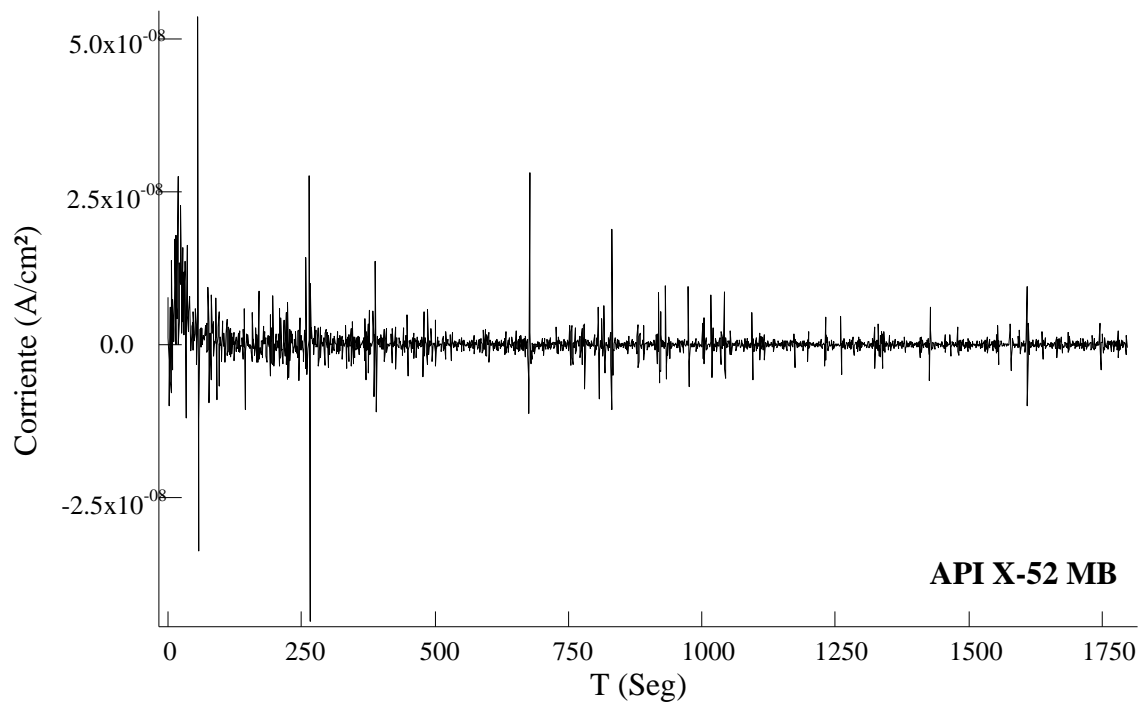


Figura 3.28. Mediciones de RE del metal base API X-52, corriente vs tiempo.

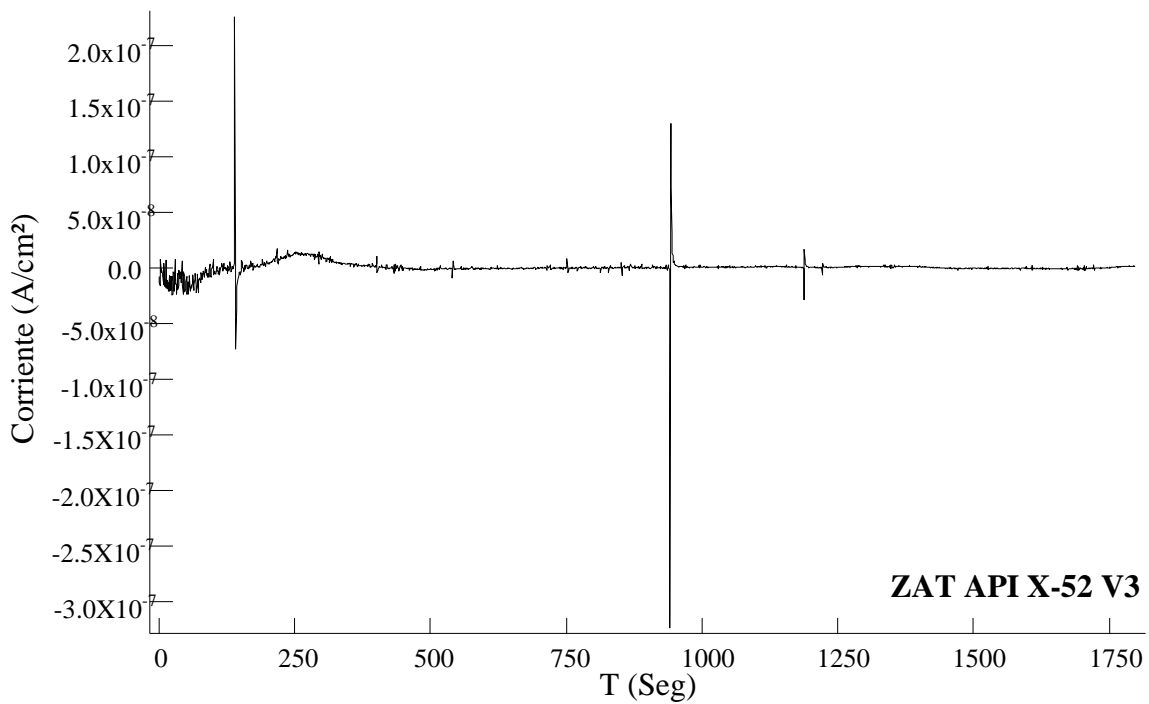


Figura 3.29. Mediciones de RE de la ZAT del acero API X-52 de la unión a 75°, corriente vs tiempo.

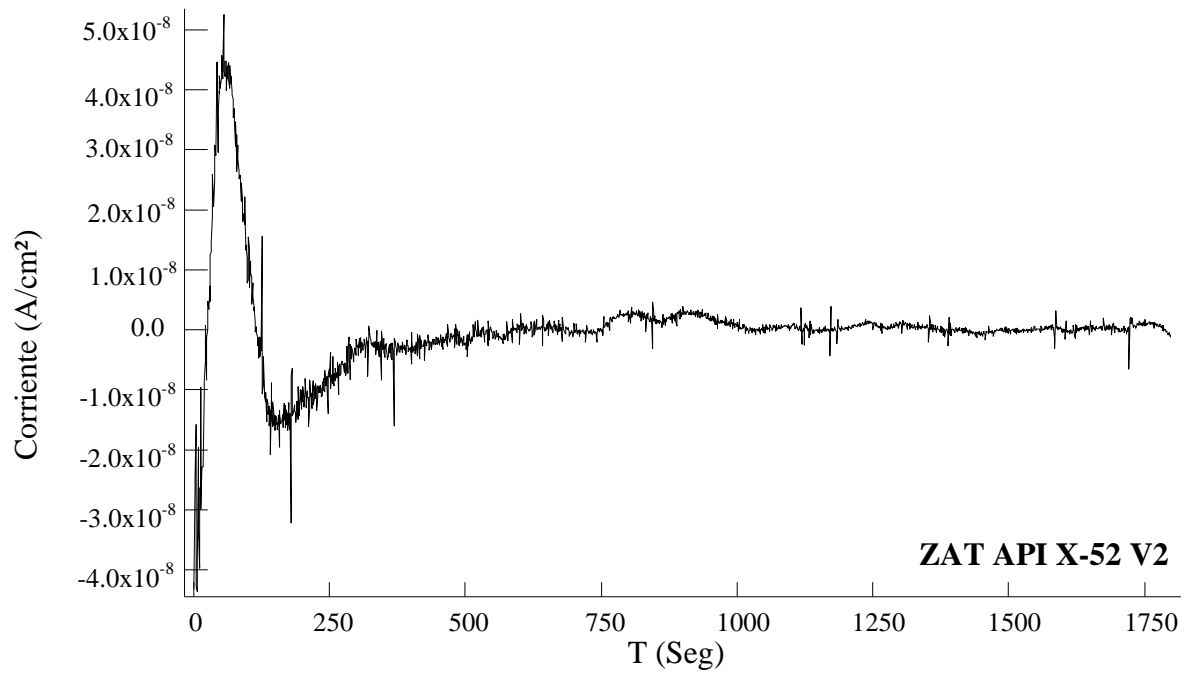


Figura 3.30. Mediciones de RE de la ZAT del acero API X-52 de la unión a 60°, corriente vs tiempo.

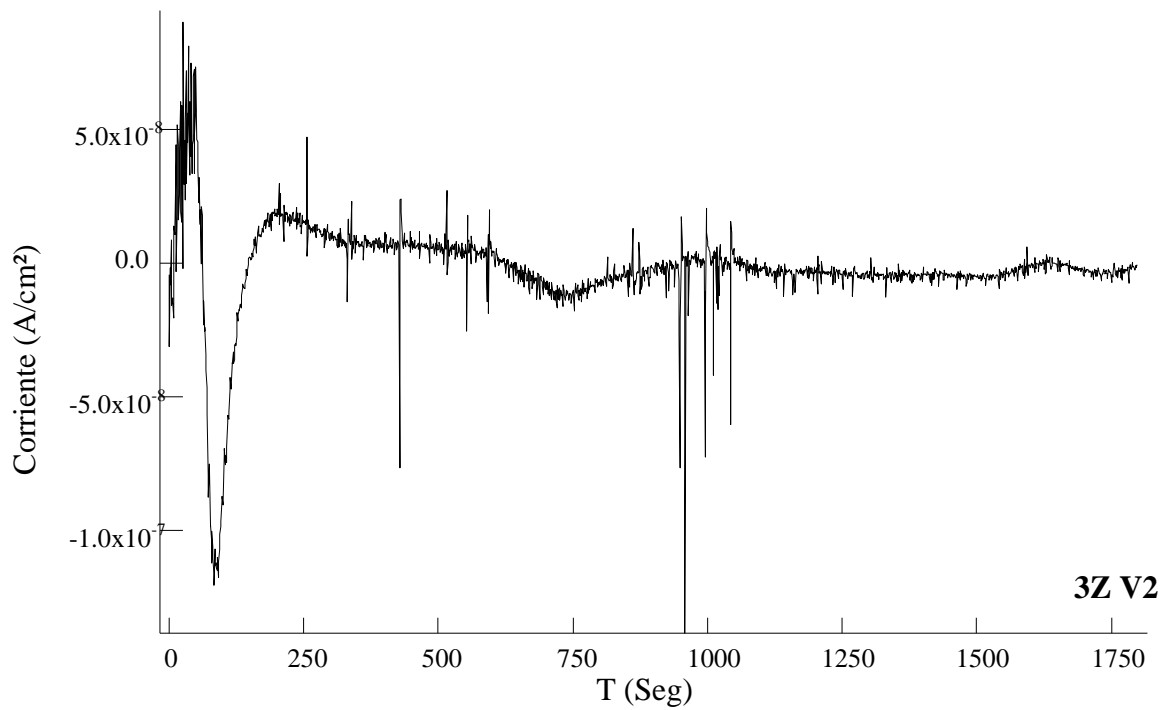


Figura 3.31. Mediciones de RE de la interface API X-52/ER 2594/ SAF 2507 de la unión a 60°

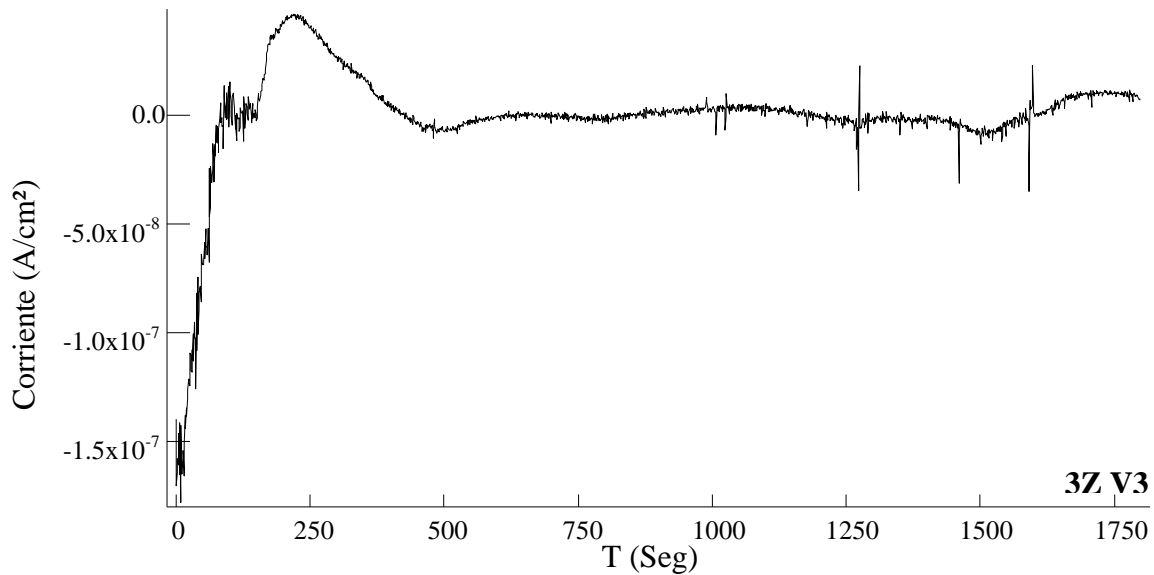


Figura 3.32. Mediciones de RE de la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507 de la unión a 75°.

Se puede observar que el comportamiento de todas las zonas del metal API X-52, así como las probetas que abarcan las tres zonas de soldadura (3Z V2, 3Z V3) se mantuvieron en un rango de corriente similar, siendo la única diferencia significativa el registro de transientes y la intensidad de los mismos. Al mantenerse en un rango semejante en los espectros de corriente se puede decir que las velocidades de corrosión si bien diferirán unas con otras dichas diferencias no serán muy significativas.

El comportamiento del metal base API X-52 se muestra en la figura 3.28, el espectro de ruido muestra transientes uniformes asociados a la presencia de la capa de productos de corrosión que se forma y que tiende a proteger la superficie del metal, sin embargo, igualmente se observan oscilaciones muy puntuales, con valores de corriente positivo y negativos, las cuales podrían evidenciar picado.

Las zonas afectadas térmicamente de cada junta ZAT API X-52 V2 y ZAT API X-52 V3, se muestran en las figuras 3.29 y 3.30 respectivamente, estas exponen un comportamiento similar, observándose que en los espectros de corriente se identifican algunos transientes significativos pero debido a sus repeticiones distantes en el intervalo de tiempo pueden no ser representativos de un picado en ZAT API X-52 V2. Sin embargo en ZAT API X-52 V2,

existen dos manifestaciones muy puntuales y definidas en el espectro de corriente que corroboran la presencia de corrosión localizada.

Los espectros que constituyen las uniones soldadas disímiles 3Z V2 (figura 3.31) y 3Z V3 (figura 3.32), exhiben un comportamiento uniforme a lo largo del tiempo, sin embargo, se puede apreciar que en 3Z V2 los transientes en corriente se manifiestan más periódicamente y con mayor intensidad que en 3Z V3, de una manera que indican la evolución en la formación de corrosión localizada, mientras que en 3Z V3 y de acuerdo a la información que nos confiere la gráfica se puede decir que tiende a exhibir una corrosión mixta.

Las figuras 3.33-3.37 Muestran las mediciones electroquímicas del RE del análisis de corriente (I) con respecto al tiempo, del metal base AISD SAF 2507, ZAT AISD V2, ZAT AISD V3, además del metal de soldadura (ER 2594) MS V2 y MS V3, bajo condiciones de un ambiente salmuerado.

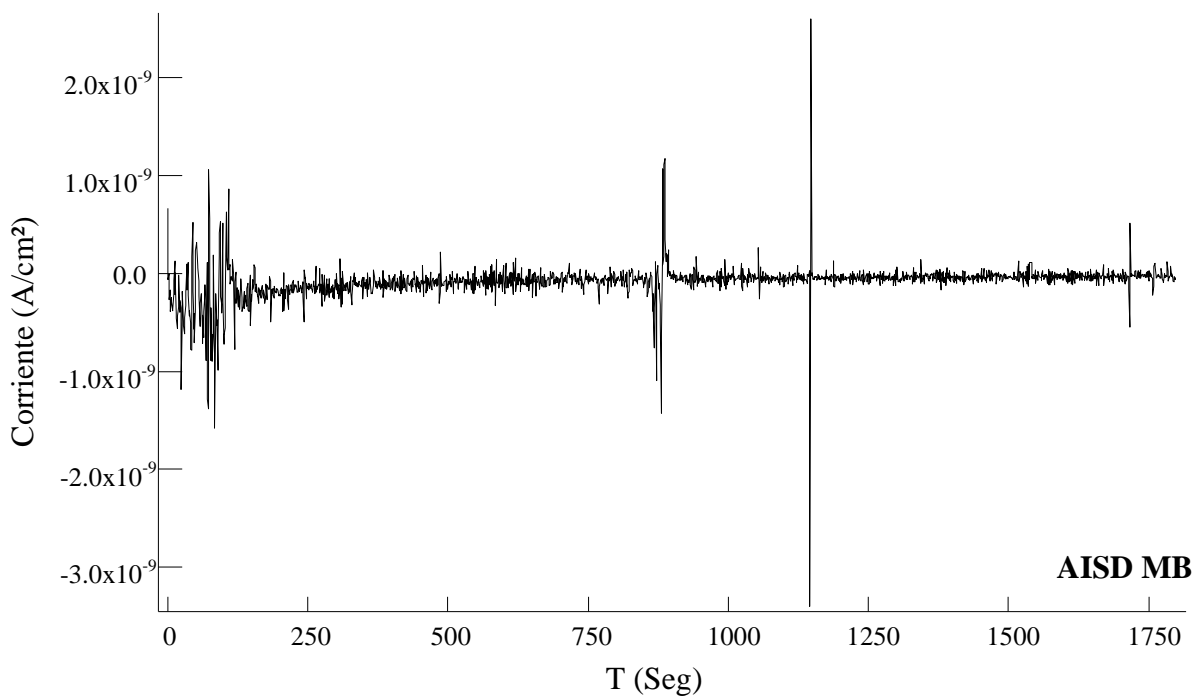


Figura 3.33. Mediciones de RE del metal base AISD SAF 2507.

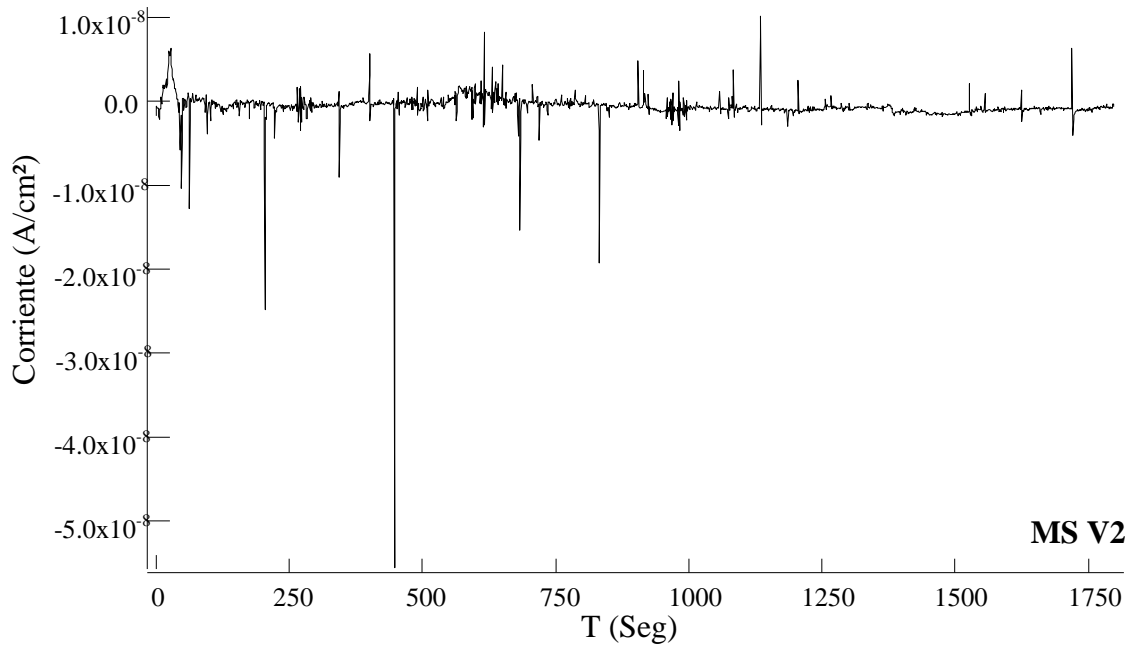


Figura 3.34. Mediciones de RE del metal de soldadura ER 2594 de la unión a 60°, corriente vs tiempo.

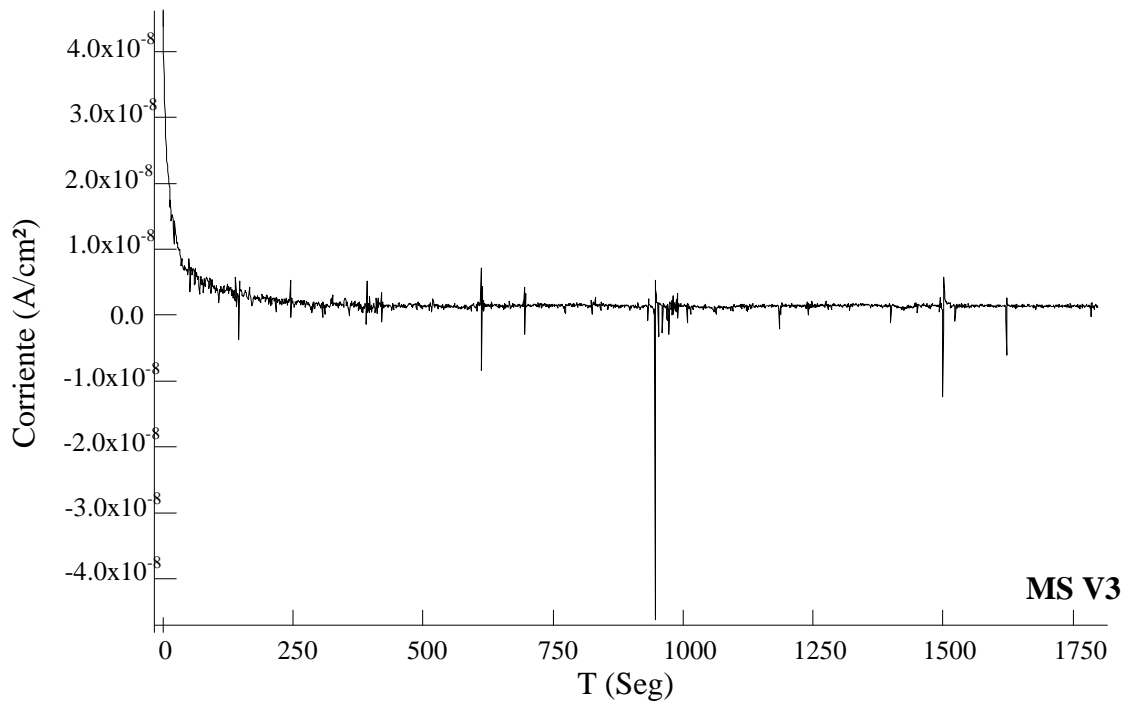


Figura 3.35. Mediciones de RE del metal de soldadura ER 2594 de la unión a 75°, corriente vs tiempo.

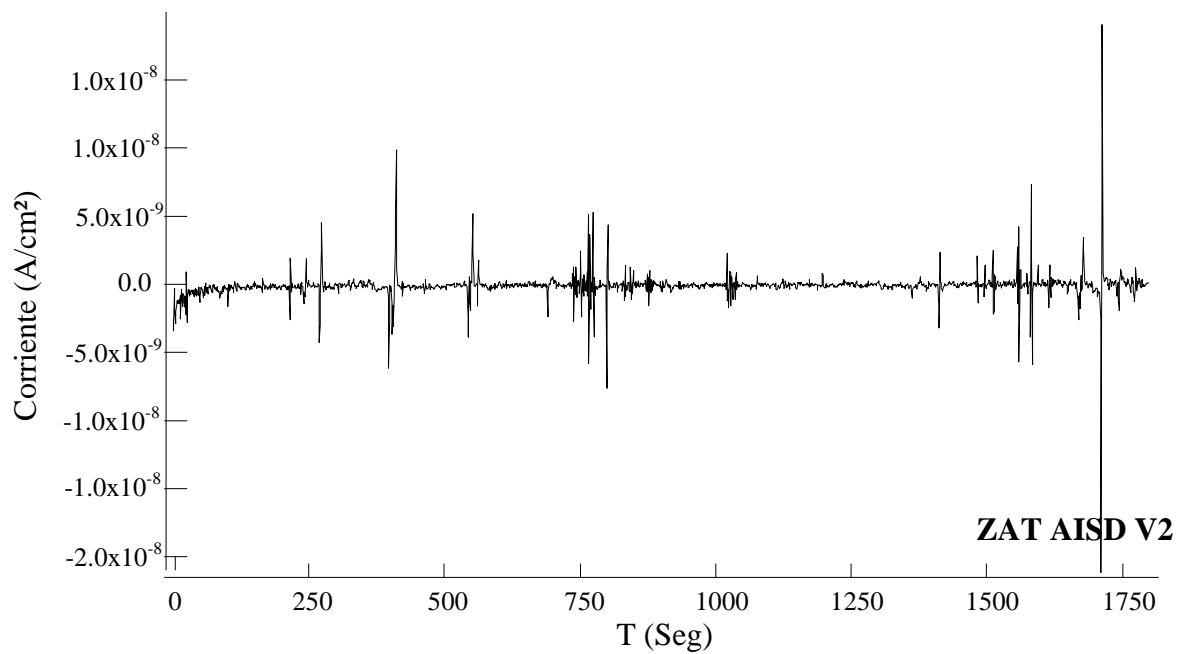


Figura 3.36. Mediciones de RE de la ZAT del AISD de la unión a 60°, corriente vs tiempo.

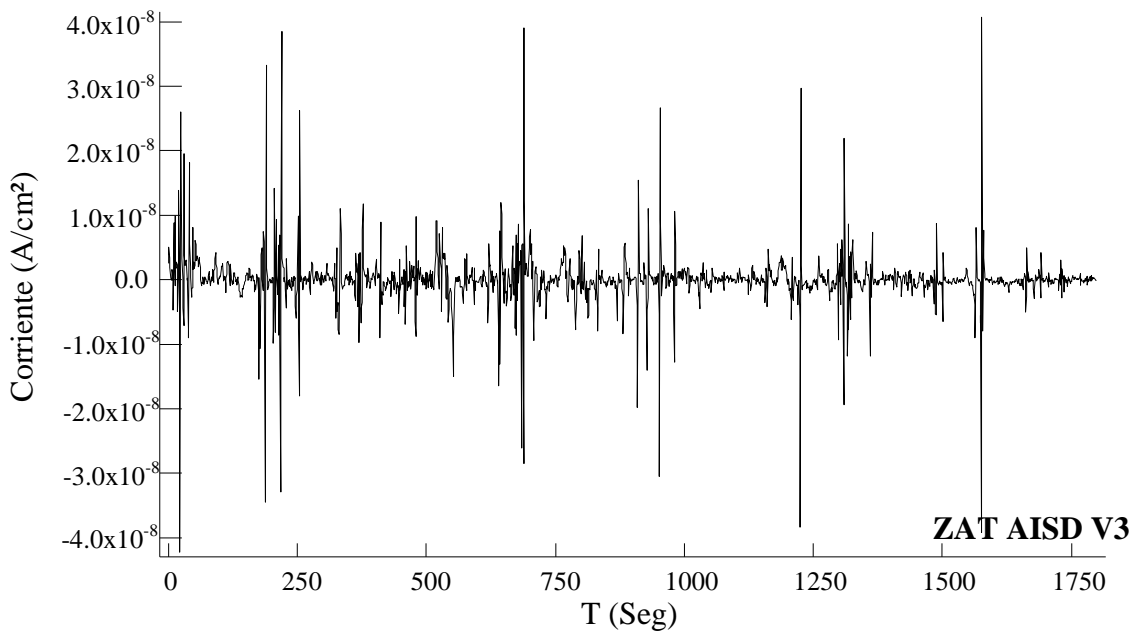


Figura 3.37. Mediciones de RE de la ZAT del AISD de la unión a 75°, corriente vs tiempo.

En las figuras 3.33-3.37, se observa que todas las zonas del AISD SAF 2507 (AISD MB, ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3), así como las del metal de aporte ER 2594 (MS V2 y MS V3) presentan un comportamiento similar, dicho de otra forma los espectros en corriente de cada una de estas zonas caen dentro de un rango similar, siendo también la principal diferencia la intensidad y periodicidad de los transientes en corriente.

El AISD MB se expone en la figura 3.33, y se observan transientes muy distantes y poco repetitivos, los cuales verisímilmente están asociados a picado.

En el MS V2 y MS V3, figuras 3.34 y 3.35 respectivamente, se percibe que los transientes en corriente se repiten de manera más invariable, siendo estos más frecuentes e intensos en MS V2, en cualquiera de los dos casos este tipo de fluctuaciones del ruido en corriente son debidos a un proceso de corrosión por picaduras.

En las dos zonas afectadas térmicamente, tanto en ZAT AISD V2, ver figura 3.36, como en ZAT AISD V3, ver figura 3.37, las señales analizadas obedecen a un proceso localizado, esto debido a su ímpetu y alternación, teniendo las mismas un comportamiento más intenso en ZAT AISD V3.

Todos estos transitorios súbitos de corriente han sido observados, y asociados a la nucleación de sitios localizados de picadura, picaduras metaestables o en algunos casos a corrosión por hendidura o crevice. De acuerdo con lo observado, y viendo que el potencial continuó con su tendencia hacia valores más nobles, se puede suponer que estas picaduras nuclearon o son metaestables, pero no necesariamente significa que se propago el ataque [66]

F. Almeraya et al. [65] observaron transitorios similares en la serie de corriente correlacionándolos con el análisis por MEB, y deduciendo que corresponden realmente con la actividad de la nucleación de picaduras desarrolladas sobre las superficies de los metales.

En la tabla 3.6, se muestran las velocidades de corrosión e índices de localización de cada una de las zonas ensayadas. Como se puede observar, las zonas menos susceptibles al ataque corrosivo son el AISD MB, MS V2 y MS V3, esto lógicamente debido a la película de óxido formada en la superficie de los materiales, que es la responsable de su alta

resistencia a la corrosión. Sin embargo, la resistencia de la película pasiva está determinada por las condiciones ambientales a las que está expuesto el material, así como la composición de la aleación y su historia metalúrgica, a razón de este factor, o más puntualmente expresado, debido a los ciclos térmicos que experimentaron las zonas MS V2 y MS V3 durante el proceso de soldadura, y a los cambios metalúrgicos que cada una de estas sufrió, tal como el cambio en el porcentaje de las fases austenita-ferrita, dichas zonas vieron disminuida su resistencia a la corrosión en comparación con el metal base que no padeció ningún cambio metalúrgico. Cabe enfatizar que aunque los ciclos térmicos influyeron directamente en el porcentaje de fases final austenita-ferrita de las zonas MS V2 y MS V3, el comportamiento electroquímico entre estas zonas estos fue análogo, revelándonos que el ciclo térmico aportado en el último paso de soldadura de la unión a 75° no afectó las propiedades electroquímicas de la unión, pudiendo así asegurar que tanto la unión a 60° y la unión a 75°, con dos y tres pasos de soldadura respectivamente poseen comportamientos electroquímicos equivalentes.

Manuele Dabalá et al. [67] observaron que las velocidades de corrosión de un acero inoxidable superdúplex depende directamente del contenido de ferrita, que es la principal fase responsable del comportamiento electroquímico de la aleación, la formación de la fase ferrita a su vez depende de la temperatura máxima alcanzada y de las velocidades de enfriamiento.

Las zonas afectadas térmicamente de las dos uniones del lado del AISD, exponen las velocidades de corrosión más altas de todas las zonas del acero inoxidable, no obstante, las velocidades de corrosión de ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3 son similares, dicha similitud nos arroja como deducción que el último ciclo térmico en la unión al igual que en las zonas MS V2 y MS V3, no tuvo mayor influencia en el comportamiento electroquímico entre ambas zonas afectadas térmicamente. Las altas velocidades de corrosión de las zonas afectadas térmicamente del AISD a comparación de la velocidad de corrosión del AISD MB, se deben a las irregularidades metalúrgicas que genera el proceso de soldadura, generando que en esta zona de la unión se generen microceldas galvánicas entre las diferentes zonas que componen la ZAT, generando que el ataque sea más agresivo.

S. Sathiyarayanan et al. [50] encontraron que la resistencia a la corrosión general y localizada de los aceros inoxidable dúplex se ve disminuida por las interacciones galvánicas entre las fases ferrita-austenita dentro de la matriz del acero.

Tabla 3. 6. Velocidades de corrosión e índices de localización de las superficies sometidas a un ambiente salmuerado.

SALMUERA SINTÉTICA		
ZONA	Velocidad de corrosión mm/año (Vel Corr)	Índice de localización (IL)
API X-52 MB	2.48 E ⁻⁰²	0.53
AISD MB	1.17 E ⁻⁰⁴	1
3Z V2	1.80 E ⁻⁰²	0.41
3Z V3	1.09 E ⁻⁰²	0.28
MS V2	2.76 E ⁻⁰³	0.12
MS V3	2.34 E ⁻⁰³	0.10
ZAT AISD V2	3.13 E ⁻⁰²	0.15
ZAT AISD V3	4.80 E ⁻⁰²	0.17
ZAT API X-52 V2	1.85 E ⁻⁰²	0.79
ZAT API X-52 V3	1.57 E ⁻⁰²	0.73

Por el lado del acero API X- 52, se puede apreciar que las zonas que dicho acero contemplan exhiben las velocidades de corrosión más altas de todo el sistema, debido a que estos aceros exponen un comportamiento relativamente pobre ante los procesos de corrosión, como se puede observar en la tabla 14 las zonas afectadas térmicamente de las dos uniones poseen las velocidades de corrosión relativamente más altas, esto es lógico debido a los cambios químicos y microestructurales que sufren dichas zonas durante el proceso de soldadura, generando diferentes regiones y microestructuras que se comportan de manera más activa ante los procesos de corrosión. No obstante, las velocidades de las zonas afectadas térmicamente de cada unión tienen rangos semejantes, por lo que se deduce una vez más que el último paso de soldadura en la unión a 75° no tiene mayor influencia sobre el comportamiento electroquímico de las juntas. D. Clover et al. [68] estudiaron la influencia de la microestructura de aceros al carbón sobre sus velocidades de corrosión, y

concluyeron que tanto la corrosión general, así como la localizada varían muy poco entre los diferentes grados aceros al carbón, sin embargo, las variaciones en las velocidades de corrosión y localización ocurren debido a las diferencias microestructurales en la matriz de un mismo acero

El metal base API X-52 expone una velocidad de corrosión aceptable, sin embargo no es autoritariamente mayor que la que ostentan las zonas afectadas térmicamente. Esto se puede explicar por la autoprotección que genera el acero API X-52 en un rango de potenciales del orden de los -750mv, así las zonas afectadas térmicamente cuentan también con esta autoprotección disminuyendo la velocidad de corrosión aproximadamente hasta el punto de que sean iguales a las que genera el metal base.

En cuanto al comportamiento que exteriorizan las probetas que abarcan las 3 zonas de soldadura de cada unión (3Z V2 y 3Z V3), se puede apreciar que presentan velocidades de corrosión con analogía a las exhibidas por las zonas afectadas térmicamente (ZAT API X-52 V2 y ZAT API X-52 V3). Dicha conducta, se debe a que en las zonas 3Z V2 y 3Z V3 se crea un par galvánico a la interacción de los 3 metales en la interface API X-52/ER2594/SAF 2507, en la cual el acero API X- 52 se comporta de manera más activa que sus contrapartes y por lo tanto existe un incremento en la velocidad de corrosión del mismo.

P. Bala et al. [69] observaron que las estructuras de un acero al carbón formadas a bajas temperaturas, como bainita y martensita recocida tienden a disminuir la resistencia a la corrosión general de la aleación.

3.5.3. Resultados de la técnica de RE en ambiente salmuerado saturado de CO₂.

Las gráficas 3.38-3.42 Muestran las mediciones electroquímicas del RE del análisis de corriente (I) con respecto al tiempo, del metal base API X-52, ZAT API X-52 V2, ZAT API X-52 V3, 3Z V2 y 3Z V3, bajo condiciones de un ambiente salmuerado saturado de CO₂.

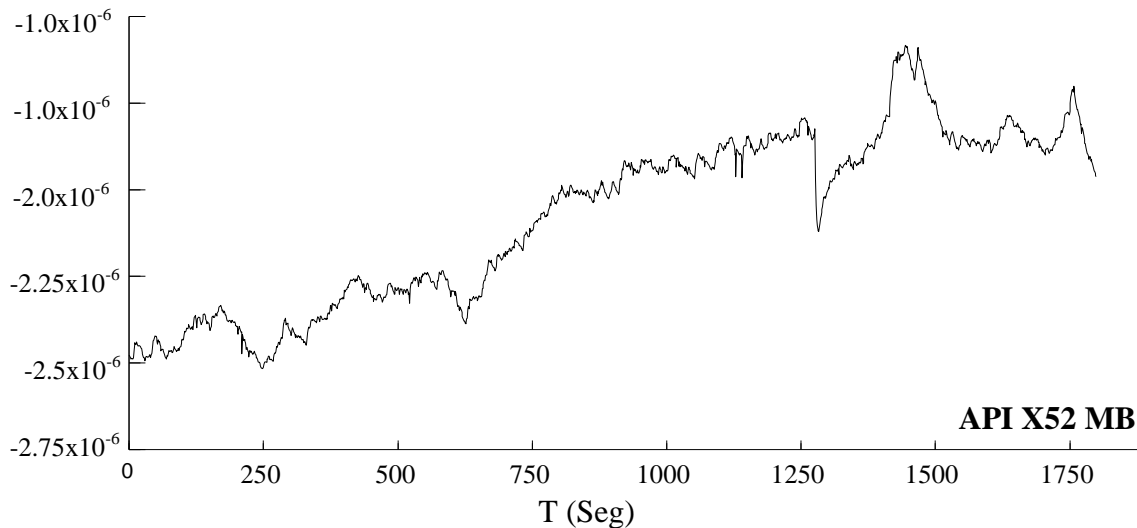


Figura 3.38. Mediciones de RE del metal base API X-52 en un medio conteniendo CO₂, corriente vs tiempo.

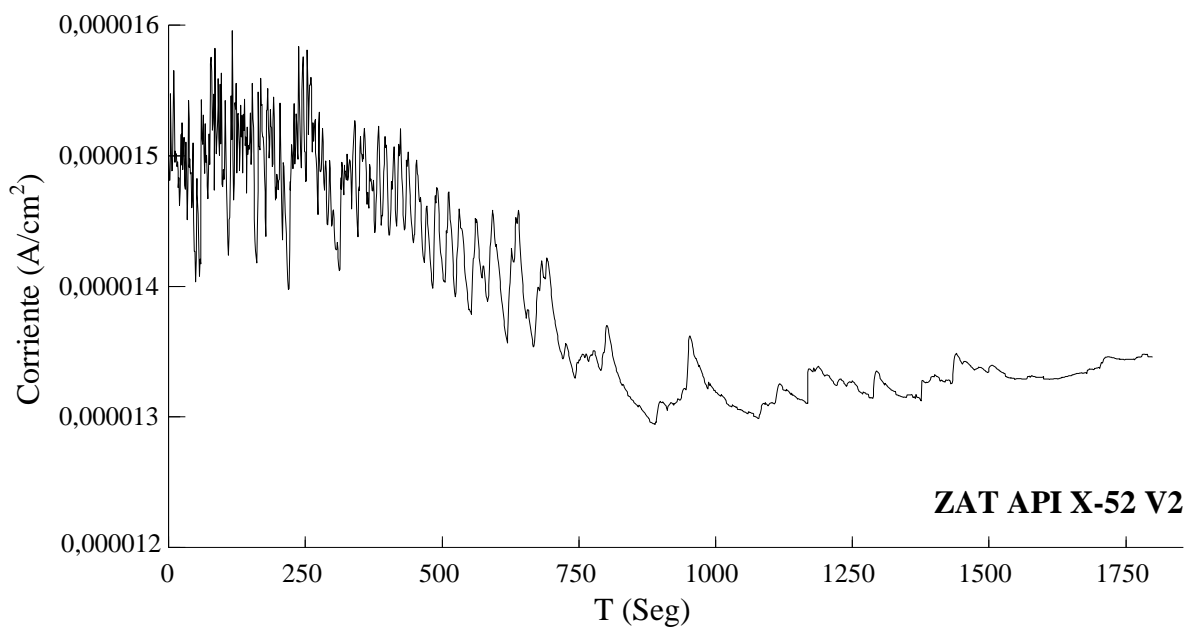


Figura 3.39. Mediciones de RE de la ZAT del metal API X-52 de la unión a 60° en un medio conteniendo CO₂, corriente vs tiempo.

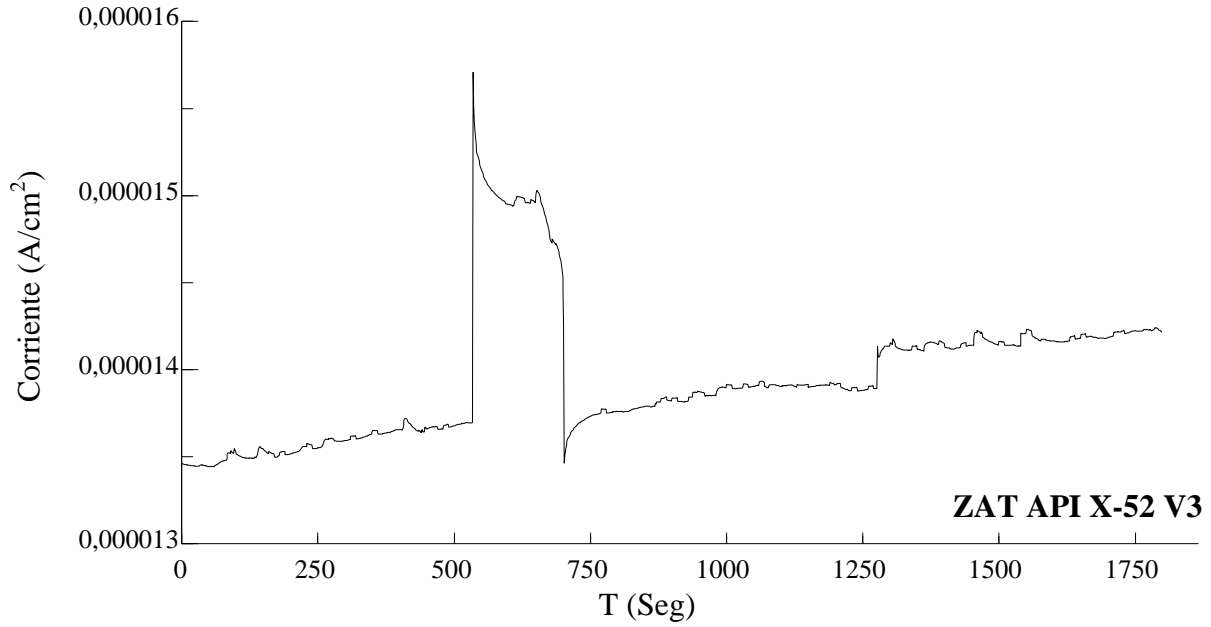


Figura 3.40. Mediciones de RE de la ZAT del acero API X-52 de la unión a 75° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

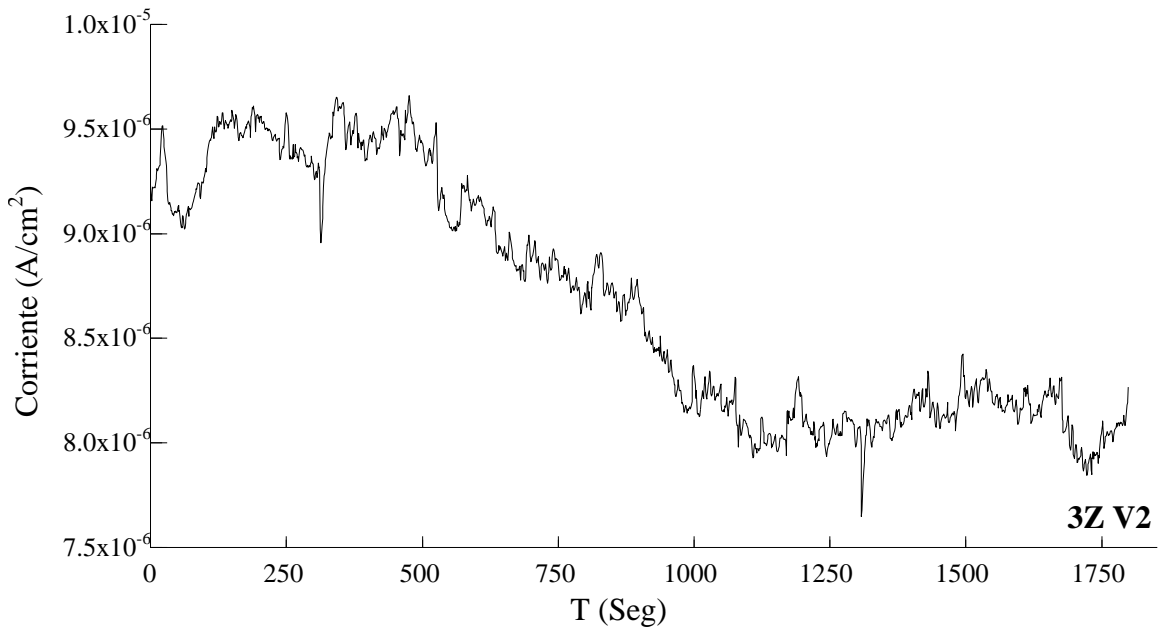


Figura 3.41. Mediciones de RE de la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507 de la unión a 60° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

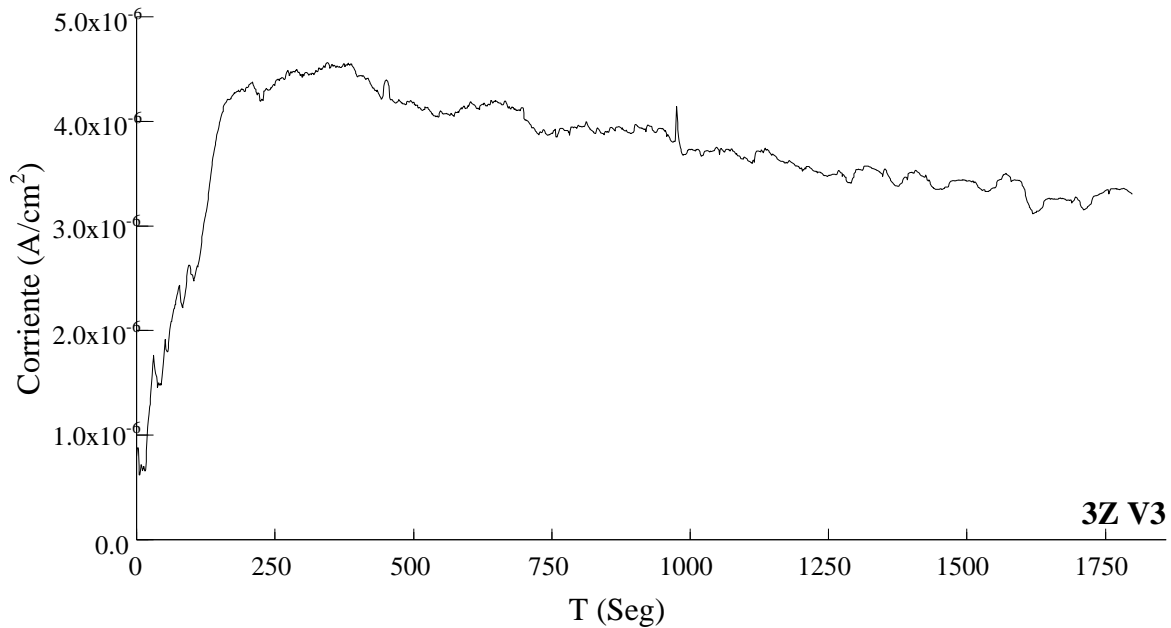


Figura 3.42. Medición de de RE de la interface API X-52/ER 2594/SAF 2507 de la unión a 75° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

De las gráficas 3.38-3.42 , se concluye que el rango de corriente fue similar en todas las zonas del metal API X-52, así como las probetas que abarcan las tres zonas de soldadura (3Z V2, 3Z V3), teniendo como única diferencia significativa el registro de transientes, la intensidad y la periodicidad de los mismos. Los rangos casi análogos que manifiestan los espectros de corriente, evidencian que todas estas zonas tendrán velocidades de corrosión en niveles semejantes.

En el metal base API X-52 mostrado en la figura 3.38, el espectro de ruido no muestra transientes intensos y bien definidos, sin embargo, se puede apreciar un comportamiento homogéneo con tendencia al ennoblecimiento, lo cual puede estar asociado a la formación de la película protectora de óxido y su eventual rompimiento y regeneración.

Las zonas afectadas térmicamente de cada junta ZAT API X-52 V2 mostrada en la figura 3.39 y ZAT API X-52 mostrada en la figura 3.40, aunque muestran cierta similitud en los valores del rango de corriente se hace evidente un comportamiento desigual en cuanto al registro de transientes de cada zona. En ZAT API X-52 V2 se manifiestan transientes más

periódicos y homogéneos, representativos de una corrosión generalizada. Mientras que en ZAT API X-52 V3, existe una manifestación muy puntual y definida, la cual probablemente este asociada a un picado.

Los espectros que constituyen las uniones soldadas disímiles 3Z V2 y 3Z V3 expuestas en las figuras 3.41 y 3.42 respectivamente, también se encuentran dentro de un rango de corriente similar, 3Z V3 muestra un comportamiento periódico a lo largo del tiempo, sin transientes puntuales, mientras que 3Z V2, los transientes en corriente se manifiestan con mayor intensidad, pero no lo suficiente para suponer que exista un proceso de corrosión altamente localizado.

Las gráficas 3.43-3.47 Muestran las mediciones electroquímicas del RE del análisis de corriente (I) con respecto al tiempo, del metal base AISD SAF 2507, ZAT AISD V2, ZAT AISD V3, además del metal de soldadura (ER 2594) MS V2 y MS V3, bajo condiciones de un ambiente salmuerado con CO₂.

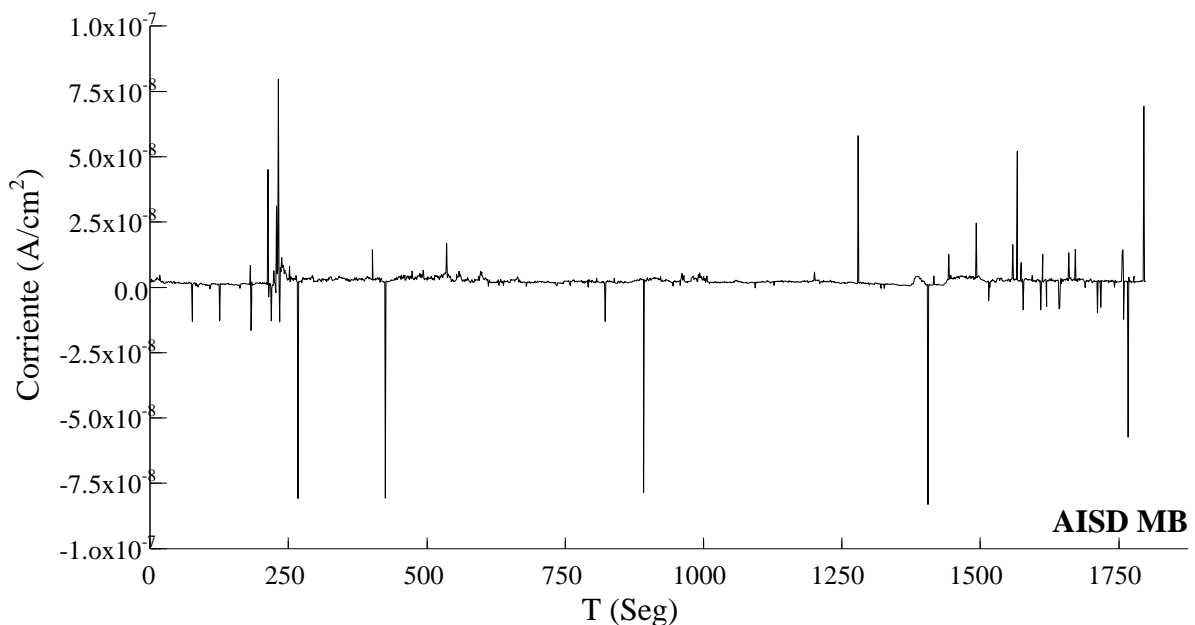


Figura 3.43. Mediciones de RE del metal base AISD en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

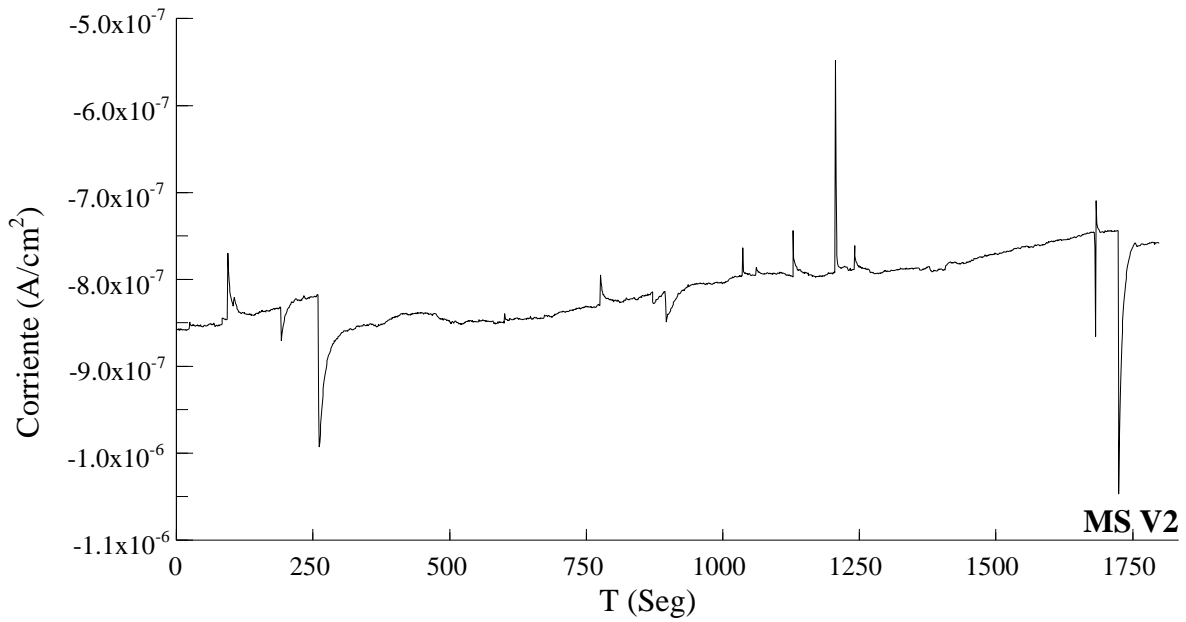


Figura 3.44. Mediciones de RE del metal de aporte ER 2594 para la unión a 60° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

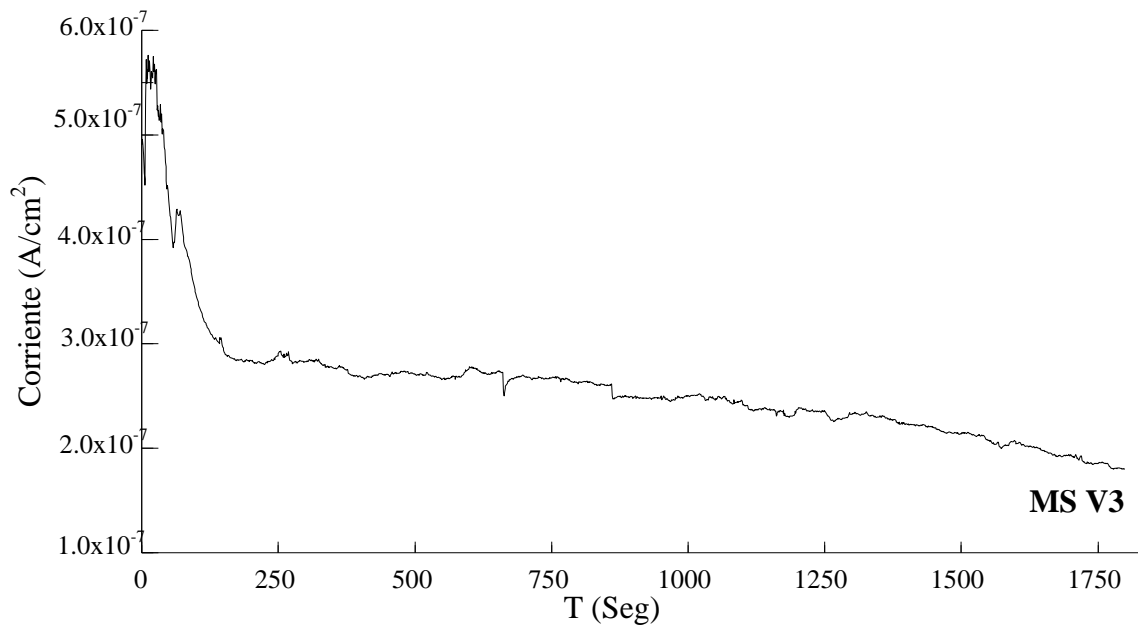


Figura 3.45. Mediciones de RE del metal de aporte ER 2594 para la unión a 75° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

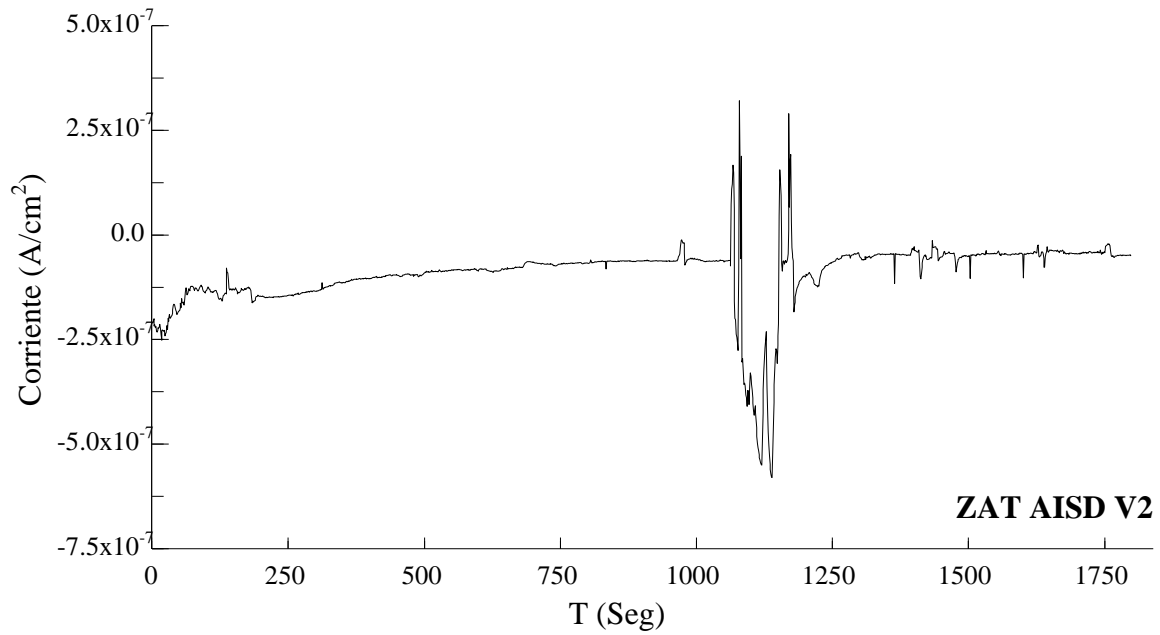


Figura 3.46. Mediciones de RE de la ZAT del AISD en la unión a 60° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

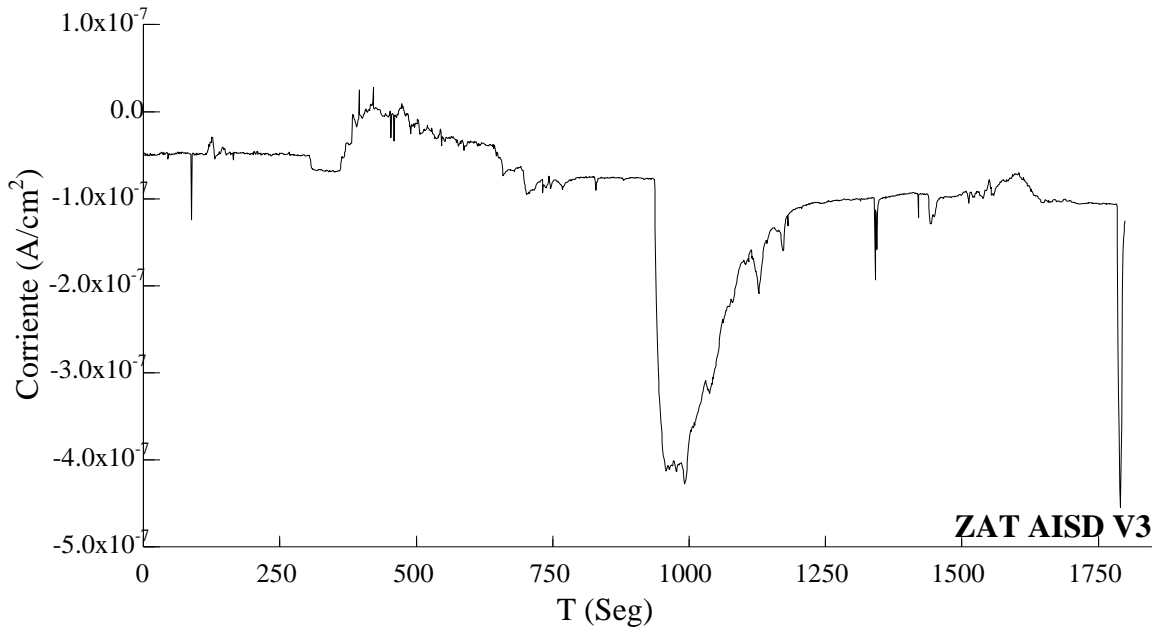


Figura 3.47. Mediciones de RE de la ZAT del AISD en la unión a 75° en un ambiente con CO₂, corriente vs tiempo.

Las figuras 3.43-3.47, ostentan que todas las zonas del AISD SAF 2507 (ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3), así como las del metal de aporte ER 2594 (MS V2 y MS V3) presentan un comportamiento similar, siendo el AISD MB, el único que no se encuentra en dichos rangos de corriente. Siendo la intensidad y periodicidad de los transientes en corriente la diferencia más puntual entre cada una de estas zonas.

El AISD MB ver figura 3.43, se observan transientes cercanos y muy definidos, los cuales indudablemente son debidos a un proceso de corrosión por picaduras.

En el MS V2, mostrado en la figura 3.44 se puede visualizar que los transientes en corriente aunque en menor cantidad e intensidad que los exhibidos por el AISD MB también son representativos de procesos de corrosión localizados, mientras que en la figura 3.45 se muestra MS V3, en la cual no se observan transientes sobresalientes, los cuales pueden simbolizar un proceso de corrosión mixta.

Las zonas afectadas térmicamente, tanto en ZAT AISD V2 (figura 3.46), como en ZAT AISD V3 (figura 3.47), los registros de los transientes en el espectro de corriente son altamente representativos de picaduras, debido a la intensidad que dichas señales exhiben.

Como era de suponerse, la presencia de CO₂ incremento la velocidad de corrosión de los aceros en solución acuosa, esto debido al incremento en la velocidad de reacción de la evolución de hidrógeno.

En la tabla 3.7, se muestran las velocidades de corrosión e índices de localización de cada una de las zonas ensayadas en un ambiente salmuerado saturado de CO₂. Como se puede observar, las zonas menos susceptibles al ataque corrosivo, al igual que en los ensayos en salmuera sintética sin CO₂ son el AISD MB, MS V2 y MS V3, esto lógicamente debido a la película de óxido formada en la superficie de los materiales, que es la responsable de su alta resistencia a la corrosión.

Una vez más, y como era de suponerse las zonas que presentan las velocidades de corrosión más bajas y de manera similar que en los ensayos con salmuera sintética libre de CO₂, son aquellas que cuentan con una capa pasiva de óxido como lo son el AISD MB, MS V2, MS V3, ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3.

Francisco Estupiñan et al. [66] determinaron que en presencia de CO₂ se ve disminuida aún más su resistencia a la corrosión. Este fenómeno se puede explicar tomando en cuenta que al incrementar la concentración de los iones agresivos, especialmente iones cloruro Cl⁻, también aumenta el ataque por picaduras y causan que las películas pasivas seas susceptibles al rompimiento localizado, resultando en una disolución acelerada del metal, principalmente en los sitios donde existen irregularidades químicas, metalúrgicas o superficiales, produciendo la corrosión localizada.

De lo expuesto en el párrafo anterior, se explica el porqué de la mayor velocidad de corrosión expuesta por las zonas MS V2, MS V3, ZAT AISD V2, ZAT AISD V3, en comparación con la presentada por el AISD MB.

Los ciclos térmicos generados durante el proceso de soldadura modificaron el porcentaje de fases austenita-ferrita del metal de soldadura generando que la austenita actué como la parte más noble, incrementando así la velocidad de corrosión de dichas zonas. La diferencia entre las velocidades de corrosión de ambas zonas MS V2 y MS V3, es representativa de la discrepancia en cuanto porcentaje de fases que presenta cada zona, al existir en menor cantidad una región activa, su velocidad de corrosión aumentara aún más.

J. Sakai et al. [70] concluyeron que la corrosión general y por picadura de los aceros inoxidable dúplex depende del contenido de ferrita, siendo este optimo entre un 40-70%

Es sustancial resaltar que aunque existe una diferencia entre las velocidades de corrosión de MS V2 y MS V3, estas no discrepan de manera significativa entre sí, lo cual revela que el último ciclo térmico generado por el tercer paso de soldadura en la unión a 75°, no influyo de manera significativa en el comportamiento electroquímico de los metales de aporte.

De manera análoga se explica el comportamiento que exhiben las zonas afectadas térmicamente ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3, que debido a los cambios químicos y microestructurales que sufren ven disminuida su resistencia a la corrosión. Estas zonas al contar con diferentes estructuras y composiciones químicas, también sufren la generación de zonas activas y zonas nobles que al interactuar unas con otras aumentan la velocidad de corrosión.

E. Symniotis. [71] encontró que la acción galvánica entre la fase ferrita y la fase austenita aumenta el potencial de corrosión de un acero inoxidable dúplex en soluciones corrosivas. El resultado de esta acción galvánica es el de acelerar la disolución selectiva de la fase ferrita al existir una baja concentración de cloruros, por otra parte una alta concentración de los mismos tiende a disolver más distribuidamente ambas fases.

Tabla 3. 7. Velocidades de corrosión e índices de localización de las superficies sometidas a un ambiente salmuerado saturado con CO₂.

SALMUERA SINTÉTICA SATURADA CON CO₂		
ZONA	Velocidad de corrosión mm/año (Vel Corr)	Índice de localización (IL)
API X-52 MB	1.23 E ⁻⁰¹	0.12
AISD MB	1.23 E ⁻⁰³	1
3Z V2	2.66 E ⁻⁰¹	0.07
3Z V3	3.93 E ⁻⁰¹	0.17
MS V2	2.75 E ⁻⁰²	0.05
MS V3	1.10 E ⁻⁰²	0.22
ZAT AISD V2	1.71 E ⁻⁰²	0.65
ZAT AISD V3	2.62 E ⁻⁰²	0.65
ZAT API X-52 V2	4.39 E ⁻⁰¹	0.05
ZAT API X-52 V3	4.68 E ⁻⁰¹	0.03

Por otra parte, las zonas compuestas por el acero API X-52, y de manera semejante a lo ocurrido en la salmuera sintética libre de CO₂ exponen las velocidades de corrosión más altas de todo el sistema.

Nelson Rodríguez. [72] estudio un sistema con diferentes concentraciones de iones cloruro y cantidades de CO₂, y concluyo que el deterioro del acero API X-42, está influenciado directamente por la concentración de iones cloruro y por la cantidad de CO₂ disuelto. El efecto del ion cloruro sobre la superficie del acero es el de remover la capa protectora de siderita (FeCO₃) que se forma, aumentando de esta manera el inicio de la corrosión.

Como se puede apreciar en la tabla 3.7, el API X-52 MB cuenta con la velocidad de corrosión más baja, seguido por 3Z X2 y 3Z X3, mientras que las zonas afectadas térmicamente ZAT API X-52 V2 y ZAT API X-52 V3 exponen las más altas.

La diferencia entre las velocidades de corrosión que se presentan entre el metal base y las zonas afectada térmicamente de ambas uniones se deben a las microestructuras que estas presentan. El metal base no sufrió cambio metalúrgico alguno, no así las zonas afectadas térmicamente las cuales fueron expuestas a ciclos térmicos que ocasionaron cambios químicos microestructurales. H. Takabe [73] estudio el efecto de la microestructura del acero sobre la corrosión por CO₂, y concluyo que la velocidad de disolución de los aceros con estructura ferrítico-perlítica es más alta que la de un acero con estructura martensítica, lo cual conlleva a que se forme más rápido una capa protectora que en los aceros ferrítico-perlíticos, y a su vez más estable que en los aceros perlíticos.

Esta diferencia de comportamiento de formación da la resistencia a la corrosión a cada acero, el crecimiento y la estabilidad de la capa en los aceros ferríticos-perlíticos, se debe a la cementita laminar, en prioridad a la perlita, la cementita laminar actúa como lugar de cátodo y esto acelera la disolución del hierro. Así al existir microestructuras y composiciones diferentes en zonas muy estrechas como las afectadas térmicamente se acelerara la velocidad de corrosión.

En cuanto a las velocidades de corrosión expuestas por las zonas 3Z V2 y 3Z V3, se puede argumentar la reproducción de una pareja galvánica, donde como ya se ha descrito con antelación el acero API X-52 se comporta como ánodo y tanto el metal de soldadura ER 2594 y el AISD 2507 se comportan como cátodos, acelerando así el proceso de corrosión en el metal más activo, en este caso el acero API X-52.

Una vez más es de interés enfático hacer mención de que el último paso de soldadura no predomino en el comportamiento electroquímico de las zonas que abarcan toda la unión disímil (3Z V2 y 3Z V3), y en su caso, menos aún en el de las zonas afectadas térmicamente (ZAT API X-52 V2 y ZAT API X-52 V3).

Cabe notar que la formación de una capa de productos de corrosión, sumada al efecto de los iones cloruro, comúnmente presentes en corrientes de procesos industriales, incrementan la

susceptibilidad del material a la corrosión por picado. Newman. [74] considera que los iones mantienen la actividad de los sitios de picado debido al incremento de la conductividad del electrolito.

Evans. [75] sugirió que debido a su diámetro, los iones cloruro podrían permear la película de óxido protectora. La ruptura de la película ocurre en ese caso cuando dicho anión alcanza la interfase óxido/metal constituyéndose en el primer paso para que la corrosión localizada tenga lugar.

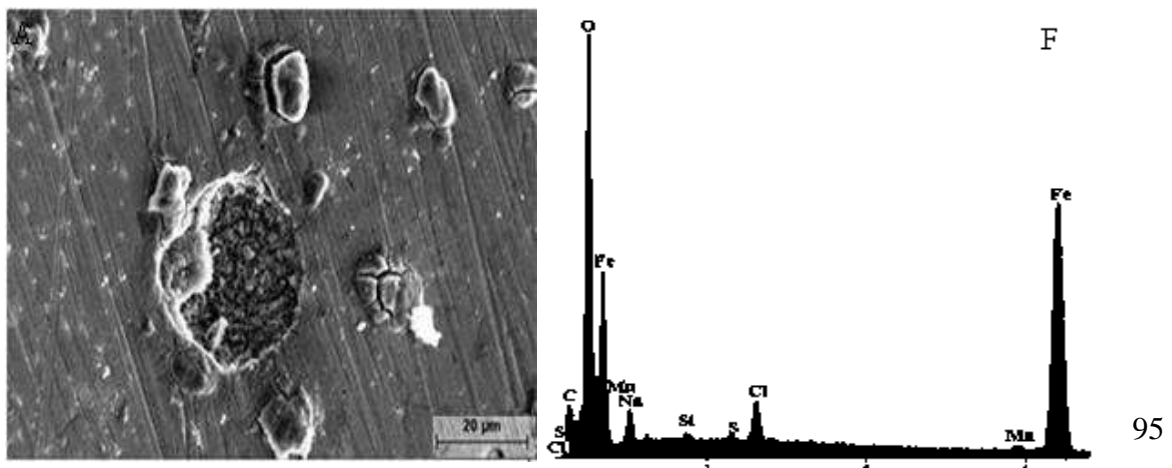
Gevele. [76] planteo que es necesario mantener el transporte de iones cloruro desde el electrolito para que la propagación del picado continúe. Por otra parte, Hoar y Jacob. [77] han propuesto que la ruptura de la capa protectora, es causada por la formación de iones complejos solubles entre iones cloruro, metales y óxidos.

3.5.4 Análisis por medio de MEB de las superficies corroídas.

3.5.4.1 Superficies expuestas al ambiente salmuerado.

Un análisis morfológico se realizó sobre las superficies sometidas a corrosión en el ambiente salmuerado de todas las zonas que conforman las uniones soldadas disimiles a 60° y 75°. Además que el microanálisis EDS mediante MEB revelo resultaos similares para todas las zonas (Figura 3.48F). Los resultados se muestran con las micrografías de las siguientes figuras.

En la figura 3.48A se presenta el metal base API X-52, en la cual se muestra la formación de los productos de corrosión y la generación de picaduras, compuestas por varios productos de corrosión medianos con composición química de O y C (asociados al óxido y carbonato de hierro). C. Rodríguez. [78] reporto una película de óxido y carbonato de hierro con formación de picaduras sobre la superficie de un acero sometido a CO₂. Las zonas afectadas térmicamente, ZAT API X-52 V2 (figura 3.48B) y ZAT API X-52 V3 (figura 3.48C), presentan una capa de corrosión más homogénea formadas por varios productos de corrosión medianos de O y C (asociados al óxido y carbonato de hierro), pequeñas cantidades de Mn del acero, elementos de la salmuera como Cl y Na. En las figuras 3.48D y 3.48E, se observan las uniones soldadas disimiles que abracan las tres zonas de la interface API –X52/ER 2594/SAF 2507, V2 y V3 respectivamente. Las cuales en el lado del acero API X-52 presentaron zonas aisladas grandes compuestas por productos de corrosión de O y C (asociados al óxido y carbonato de hierro), conteniendo Mn del acero. Mientras que en lado del metal de aporte ER 2594 y del metal base SAF 2507, no se encontró ningún indicio de picaduras.



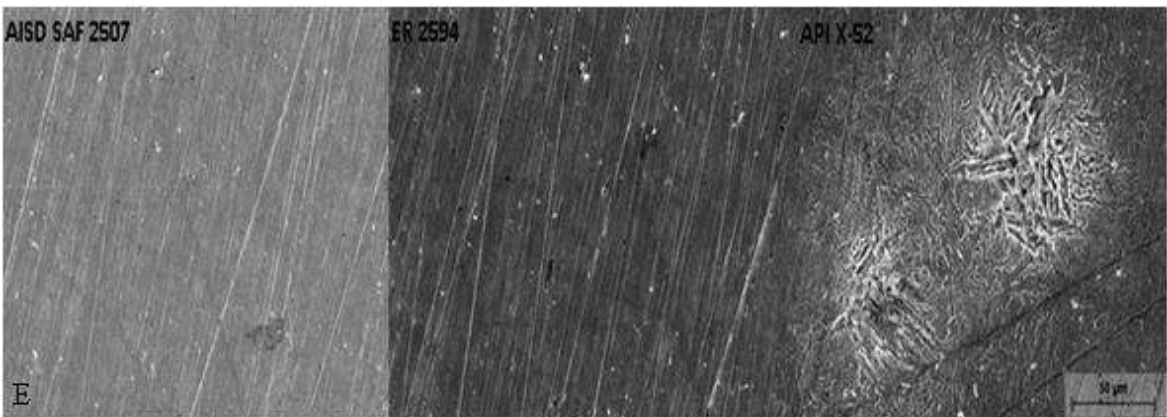
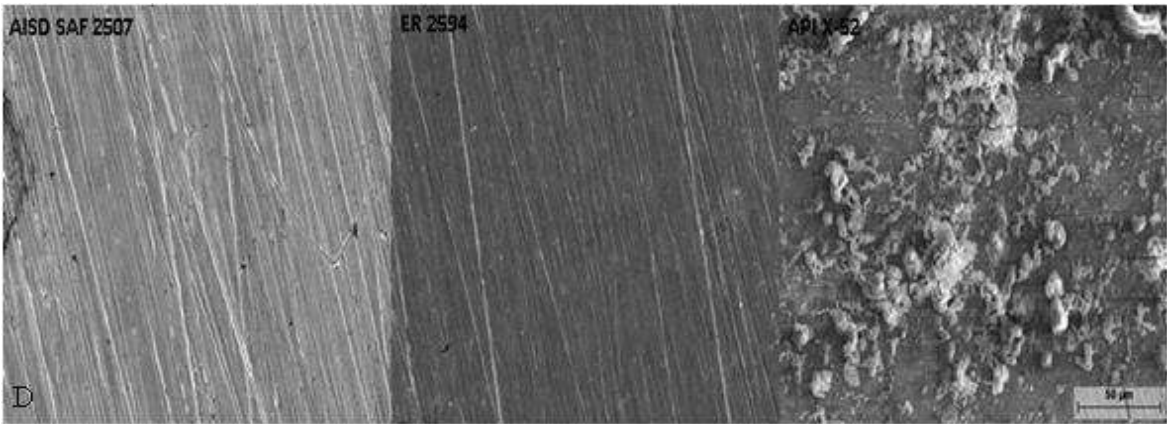
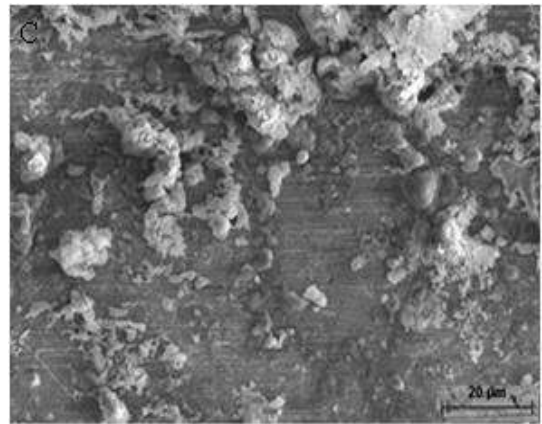
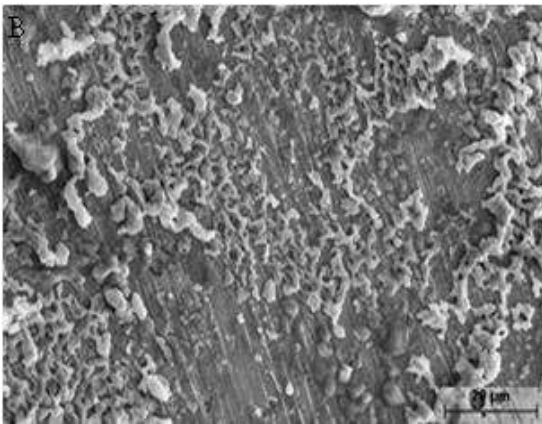


Figura 3.48. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión de; A) Metal base 500X, API X-52 500X, B) ZAT API X-52 V2 500X, C) ZAT API X-52 V3 500X, D) 3Z V2 100X, E) 3Z V3 100X y F) Microanálisis EDS mediante MEB.

Las figuras 3.49A-E muestran las superficies de las zonas MB AISD, MS V2, MS 3, ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3, con el propósito de observar las picaduras que tendieron a desarrollarse y verificar que estas correspondan a los transitorios observados en las series de tiempo. La figura 3.49F muestra el microanálisis EDS por MEB, cuyos resultados son análogos para todas las muestras. Como se puede observar en las micrografías obtenidas por MEB, todas las zonas que del AISD SAF 2507 y del metal de aporte ER 2594, presentan picaduras localizadas análogas. La fotomicrografía correspondiente al AISD MB mostrada en la figura 3.49A presenta una picadura con forma regular y relativamente pequeña a comparación a las presentadas por las demás zonas, con un tamaño aproximado de $2\mu\text{m}$ de largo por $2\mu\text{m}$ de ancho, además se percibió que la nucleación de picaduras en toda la probeta que abarca el metal base fue muy escasa.

Los metales de soldadura MS V2 y MS V3, figuras 3.49B y 3.49C respectivamente, exponen picaduras de formas irregulares, de mayor tamaño y profundidad. En MS V2 se puede apreciar la existencia de dos picaduras parcialmente pequeñas que se encuentran muy próximas entre ellas, de manera que de seguir desarrollándose darían lugar a una picadura mayor y con morfología como la ostentada por MS V3. Los tamaños que presentan las picaduras en MS V2 son alrededor de $3.5\mu\text{m}$ de largo por $1\mu\text{m}$ de ancho y $1.5\mu\text{m}$ de largo por $4\mu\text{m}$ de ancho, entretanto el tamaño aproximado de la picadura generada en MS V3 es de $3.8\mu\text{m}$ por $7.9\mu\text{m}$.

En el caso de las zonas afectadas térmicamente del acero inoxidable superdúplex se puede apreciar en la figura 3.49D que en ZAT AISD V2 nucleó una picadura de tamaño moderado de configuración definida con un tamaño alrededor de $3\mu\text{m}$ por $1.7\mu\text{m}$. También se observa que este tipo de picadura posiblemente se inició debido a heterogeneidades superficiales en el material. Por otra parte la figura 3.49E muestra la ZAT AISD V3 se advierte una serie de picaduras y alrededor de ellas varias nucleaciones o picaduras metaestables, que por lo observado en la micrografía se sabe que no todas ellas se llegan a desarrollar, estas presentan formas regulares con tamaño promedio de $1.7\mu\text{m}$ por $1.9\mu\text{m}$. Cabe señalar que en todas las probetas analizadas se observó muy poca nucleación de picaduras y que las que se detectaron se encontraban de forma muy superficial en la muestra, además de ser excesivamente pequeñas.

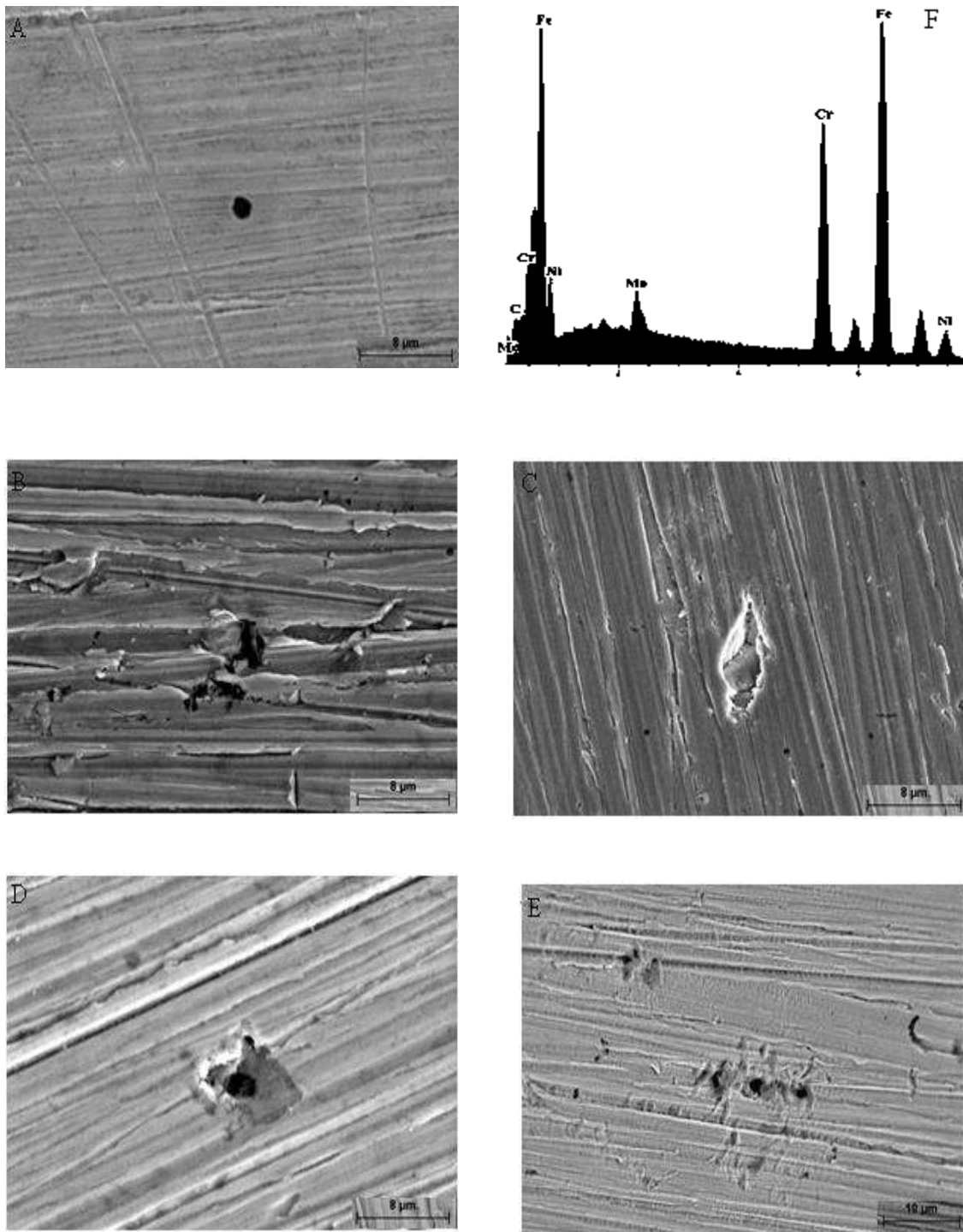


Figura 3.49. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión de; A) Metal base AISD 3000X, B) MS V2 3000X, C) MS V3 3000X, D) ZAT AISD V2 3000X, E) ZAT AISD V3 2000X, F) Microanálisis EDS mediante MEB.

3.5.4.2. Superficies expuestas a un ambiente salmuerado saturado de CO₂.

Después de las pruebas de ruido electroquímico en salmuera conteniendo CO₂ se realizó el análisis morfológico y de microanálisis EDS mediante MEB sobre las superficies sometidas a corrosión de todas las zonas que conforman las uniones soldadas disimiles a 60° y 75°. El microanálisis EDS revelo resultados similares para todas las zonas (Figura 3.50F). Los resultados se muestran con las micrografías de las siguientes figuras.

En la figura 3.50A se presenta el metal base API X-52, donde se puede apreciar la formación de la capa de productos de corrosión, así como la posible nucleación de una picadura, debido al ampollamiento que se observa en micrografía. Los espectros EDS mostraron que los productos de corrosión son óxidos asociados, además con Cl y Na, provenientes de la salmuera.

La ZAT API X-52 V2 mostrada en la figura 3.50B, presento una capa de productos de corrosión uniforme, en la cual no se observa ninguna picadura, por el contrario la ZAT API X-52 V3 como se aprecia en la figura 3.50C, exhibe zonas aisladas medianas formadas por varios productos de corrosión. El espectro EDS de cada zona fue análogo para ambas, revelando productos oxidados y cantidades de Na, Ca y Cl, derivados de la salmuera.

Las piezas compuestas por la interface de las tres aleaciones; 3Z V2 y 3Z V3 presentadas en las figuras 3.50D y 3.50E respectivamente, presentan una capa de productos de corrosión estable y uniforme, formada por especies oxidadas y carbonatadas, además de elementos presentes en la salmuera sintética como Na y Cl. Es de suma importancia enfatizar que el metal de soldadura no sufrió ningún tipo de ataque corrosivo, en consecuencia y como se puede distinguir en las figuras 3.50D y 3.50E exponen una superficie impoluta libre de cualquier tipo de agresión electroquímica.

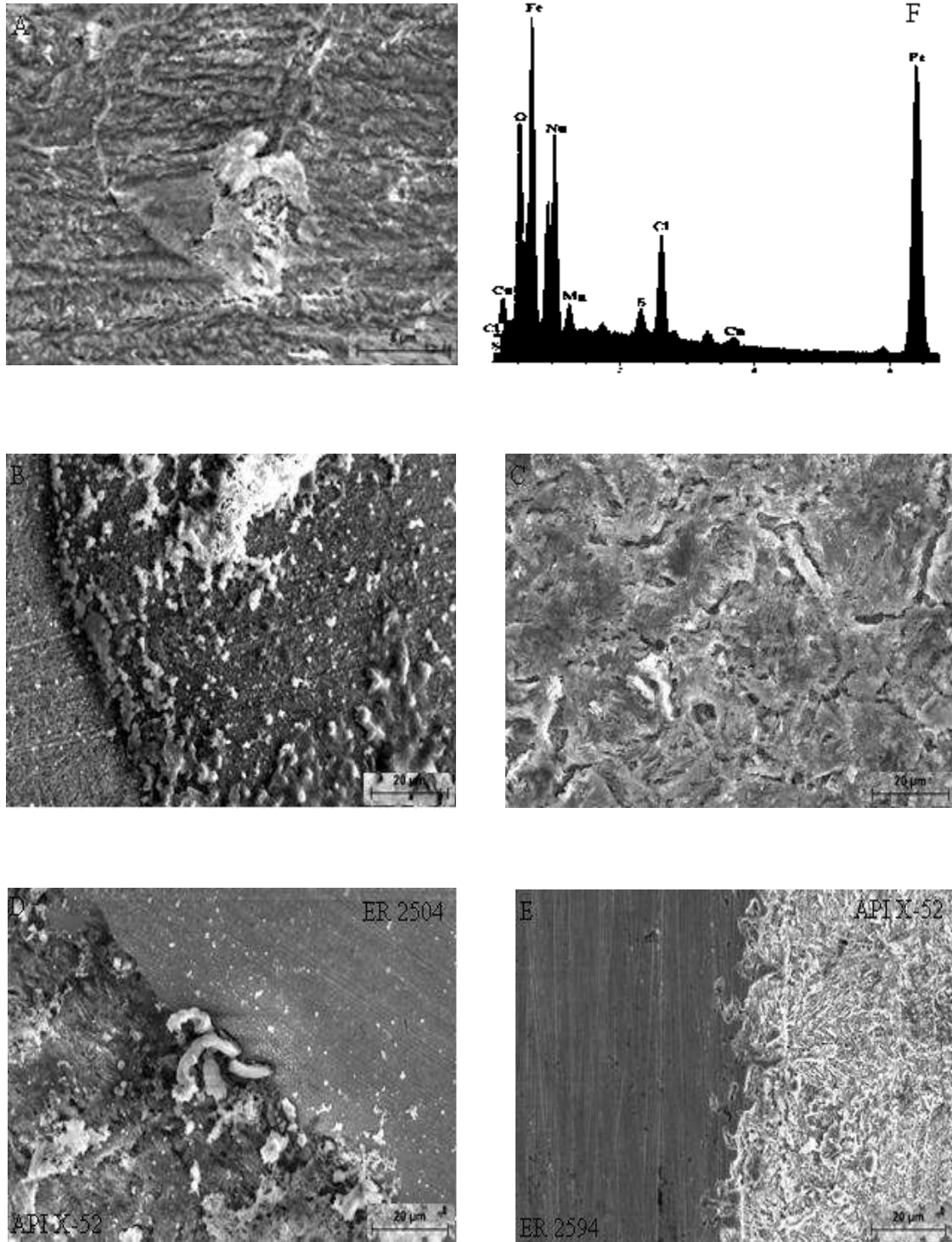


Figura 3.50. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión por CO₂ de; A) Metal base API X-52 3000X, B) ZAT API X-52 V2 500X, C) ZAT API X-52 V3 500X, D) 3Z V2 500X, E) 3Z V3 500X. F) Microanálisis EDS mediante MEB.

Para corroborar las modificaciones superficiales que sufrió el acero se muestran las imágenes de MEB en las figuras 3.51A-E, las cuales exponen las superficies de las zonas MB AISD, MS V2, MS 3, ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3, después de ser sometidas al ensayo de ruido electroquímico con salmuera saturada de CO₂. Los espectros EDS mostraron resultados similares para cada una de las zonas, ver figura 3.51F.

Apreciando a detalle las micrografías obtenidas por MEB, se concluyó que todas las zonas del AISD SAF 2507 y del metal de aporte ER 2594, sufrieron un ataque del tipo localizado. El AISD MB mostrado en la figura 3.51A, presenta una picadura de forma regular con un tamaño aproximado de 2.5µm de largo por 2.3µm de ancho, igualmente se hace evidente la nucleación de una picadura relativamente pequeña en la parte superior de la micrografía.

En la figura 3.51E se aprecia el metal de soldadura MS V2, y se puede notar la presencia de dos picaduras de morfología bien definida y tamaño moderado alrededor de 1.5µm por 1.6µm, de igual manera se observa la nucleación de pequeñas picaduras dispersas en toda la superficie del metal, manifestándonos la existencia de una actividad corrosiva más agresiva. La superficie del MS V3 exhibida en la figura 3.51D, presenta un ataque semejante a su equivalente MS V2. Exhibiendo como único como único contraste la morfología de las picaduras pero presentando gran similitud en el número y tamaño de las picaduras localizadas.

Las zonas afectadas térmicamente ZAT AISD V2 y ZAT AISD V3 expuestas en las figuras 3.51B y 3.51C respectivamente, muestran un ataque más excesivo. Se puede apreciar claramente en ZAT V2 la existencia de dos picaduras de configuración irregular que se unen y que pueden generar una agresión aún más grande al combinarse, sus tamaños oscilan entre las 7µm por 7µm y 9µm por 7µm. De igual manera se hace evidente la nucleación de pequeñas picaduras alrededor de las ya mencionadas. Por otro lado en ZAT V3 simplemente se aprecia una sola picadura de morfología regular y tamaño aproximado de 6.3µm por 6.8µm.

Como era de suponerse, el ambiente salmuerao rico en CO₂ se comportó de manera más agresiva con todas las zonas de las uniones disimiles. Por lo observado se puede decir, que

en este tipo de ambiente existió una mayor densidad de nucleaciones de picado, lo cual eleva las velocidades de corrosión de las aleaciones.

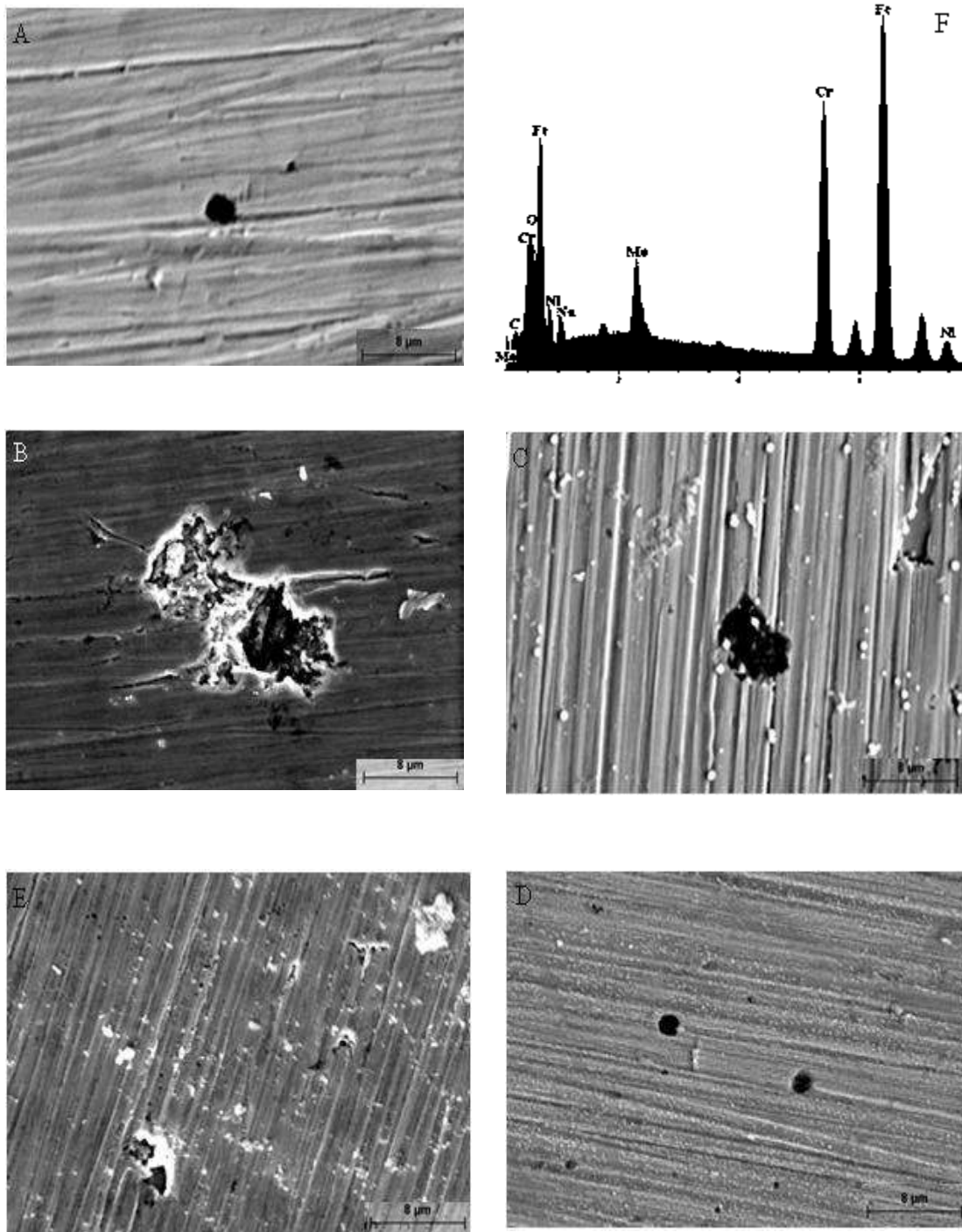


Figura 3.51. Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión en CO₂ de; A) Metal base AISD 3000X, B) ZAT AISD V2 3000X, C) ZAT AISD V3 3000X, D) MS V3 3000X, E) MS V2 3000X, F) Microanálisis EDS mediante MEB.

CONCLUSIONES

Del estudio mecánico y de corrosión de la unión soldada disímil entre el acero de baja aleación API X-52 y el acero inoxidable superdúplex SAF 2507, se derivan las siguientes conclusiones:

1. Se observó la formación del borde de grano tipo II, como resultado de las diferencias químicas y microestructurales que existen entre los dos materiales unidos. Además de que se presentó la región de transición en la interface entre el metal de soldadura y la aleación API X-52, esta se forma a altas temperaturas y su composición química difiere a la del metal base y el metal de soldadura.
2. La USD presentó buenas propiedades mecánicas, el esfuerzo último a la tensión en las dos uniones fue superior el del metal base más frágil (API X-52).
3. De acuerdo a los resultados del ensayo de doblé guiado, no se observó ningún tipo de fisuras en ninguno de los tres metales API X-52/ER 2594/SAF 2507. Por lo que se asegura que existió un balance correcto de fases en los aceros inoxidables, corroborando dicho balance con la cuantificación de fases para ambas uniones de soldadura. También se puede asegurar que la región de transición a temperatura ambiente no es un factor determinante para la falla.
4. La dureza tuvo un ligero incremento en la región de transición, sin embargo, este valor fue menor al exhibido por el metal de soldadura y el SAF 2507, por lo que se concluye que esta región no se considera como una zona frágil en nuestra unión.
5. No se observó la precipitación de fases secundarias que pudieran reducir las propiedades electroquímicas del acero inoxidable superdúplex, por lo cual se concluye que al mantener una correcta temperatura entre pasadas en (80°C) se evitan enfriamientos excesivamente lentos y por ende disminuye el tiempo de formación en que dichas fases perjudiciales se forman.

6. La microestructura, la composición química, el porcentaje de las fases ferrita-austenita y la resistencia a la corrosión de las aleaciones de ambos cordones de soldadura no fueron afectados de manera significativa, debido a esto se deduce que al mantener una soldadura entre pasadas baja (80°C) el último paso de soldadura en la unión a 75° no tiene mayor influencia sobre las propiedades de la unión.
7. Las zonas afectadas térmicamente del metal base API X-52, la interfase API X-52/ER2594/SAF 2507 y el metal base API X-52, presentaron la mayor susceptibilidad ante el proceso de corrosión en los ambientes corrosivos; salmuerado libre de CO₂ y salmuerado saturado con CO₂. Mientras el metal base SAF 2507, así como sus zonas afectadas térmicamente y el metal de aporte ER 2594 exhibieron comportamientos nobles y por tanto, velocidades de corrosión más bajas en ambos ambientes corrosivos.
8. La interfase API X-52/ER2594/SAF 2507 genera un par galvánico poco agresivo, por lo que la velocidad de corrosión del metal acoplado (API X-52) no aumento de manera significativa en comparación con la revelada por el mismo metal base.
9. La velocidad de corrosión en salmuera conteniendo CO₂ se incrementó para todas las zonas de las uniones soldadas disímiles en comparación con la exhibida por las mismas en la salmuera libre de CO₂.
10. En base a los resultados de los ensayos mecánicos y de las pruebas electroquímicas, se puede deducir que tanto el proceso de soldadura TIG, los parámetros de operación, y la ejecución del procedimiento, fueron los adecuado para llevar a cabo la unión soldada disímil API X-52/ER 2594/SAF 2507.
11. El presente trabajo de investigación establece para el caso de la unión por soldadura de materiales disímiles, los ensayos mecánicos y pruebas electroquímicas que deben aplicarse y analizarse para determinar los parámetros óptimos de aplicación del proceso de soldadura.

REFERENCIAS

- [1] Lippold J.C. and Kotecki D.J. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. 1st ed. Jhon Wiley & Sons. USA: New Jersey. 2005.
- [2] Nelson T. W., Lippold J. C. and Mills M. J. Nature and evolution of the fusion boundary in ferritic-austenitic dissimilar weld metals, part 1: Nucleation and Growth. Welding Journal. 78 (10), 329-337, 1999.
- [3] Nelson T. W., Lippold J. C. and Mills M. J. Nature and evolution of the fusion boundary in ferritic-austenitic dissimilar weld metals, part 2: on cooling transformation, Welding Journal, 79(10), 267-277, 1999.
- [4] PEMEX. Sistema de protección del ducto ascendente en la zona de mareas y oleaje. NRF-177-PEMEX-2007, México DF. 2007.
- [5] ASM International. Corrosion of Weldments, 1st ed, ASM International, USA. 2006.
- [6] Badeshia H.K.D.H. and Honeycombe R.W.K. Steels, 3rd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford: UK. 2006.
- [7] Tither G and Lauprecht W.E. Pearlite-reduced HSLA steels for line pipe, Metallovedenie, 7, 37-40. 1997.
- [8] Al-Rumaih, Abdullah Muhammed. Secondary austenite formation in DSS welds and its influence on toughness and corrosion. Thesis. 1997.
- [9] Sawhill J.M. Welding HSLA line pipe steels, Metallovedenie, 7, 56-60, 1997.
- [10] Llewellyn D.T., Hudd R.C. Steels: Metallurgy and Applications, 3rd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford. 1998.
- [11] Palmer., T.A., Elmer, J.W., Babu, S.S., Specht, E.D. Direct observations of sigma phase growth and dissolution in 2205 duplex stainless steel.
- [12] AWS. The metallurgy, welding and qualification of microalloyed (HSLA) steel weldments, AWS international conference, Houston, Texas, Nov 6-8. 1990.
- [13] J.W. Elmer, S.M. Allen and T.W. Eagar. Microstructural Development during solidification of stainless steels alloys, Metallurgical Transactions, 20, 2117-2130, 1989.

- [14] E.L., Erickson. Weldability of structural steel, *Welding Journal*, 32(12), 1155-1159, 1953.
- [15] Oystein Grong. *Metallurgical Modelling of Welding*, 2nd ed, London: The Institute of Materials, UK, 1954.
- [16] Turnbull, A., Francis, P. E., Ryan, M.P., Orkney, L.P., et al. A novel approach to characterizing the corrosion resistance of super duplex stainless steel welds. *Corrosion, Dec Pro Quest Science Journal*, p. 1039, 2002.
- [17] ASM International. *Stainless Steels*, 3rd ed, ASM International, USA. 1994.
- [18] Nelson D.E., Baeslack III W.A., Lippold J.C. Characterization of the weld structure in a duplex stainless steel using color metallography, 18, 215-225, 1985.
- [19] Corona, P. Corrosion of superduplex stainless steel. Thesis: México: D.F. IMP, 2003.
- [20] Charles J. Composition and properties of duplex stainless steels, *Welding in the world*, 36, 43-54, 1995.
- [21] Nilsson J.O., Kangas P., Karlsson T., Wilson A. Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of sigma phase formation in 29Cr-6Ni-0.38N superduplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions*. 31A, 35- 45, 2000.
- [22] Bhatt R.B., Kamat H.S., Ghosal S.K., De P.K. Influence of Nitrogen in the shielding gas on corrosion resistance of duplex stainless steel welds. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 8(5), 591-597, 1999.
- [23] Pohl M., Storz O., Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel, *Materials Characterization*. 58, 65-71, 2007.
- [24] Villanueva D.M.E., Junio F.C.P., Plaut R.L., Padilha A.F. Comparative Study on Sigma Phase Precipitation of Three types of Stainless Steels: Austenitic, Superferritic and Duplex. *Material Science and Technology*. 22(9), 1098-1104, 2006.
- [25] Escriba D.M., Materna-Morris E., Plaut R.L., Padilha A.F. Chi phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 60, 1214-1219, 2009.
- [26] Elshawesh, F., Elahresh, N. and Elhoud, A. Effect of sigma phase on pitting corrosion 22-5 duplex stainless steel. *British Corrosion Journal*, 33(4), 285-287, 1998.

- [27] Smuk, O., Hanninen, H. and Liimatainen, J. Mechanical and corrosion properties of P/M-HIP super duplex stainless steel after different industrial heat treatments as used for large components. *Materials Science and Technology*. 20, 641-644, 2004.
- [28] Duret-Thual C., Bonis M., Crolet J.L. Application of the EPR method to duplex stainless steels. *Materials and Corrosion*. 52, 37-44, 2001.
- [29] Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels, *Metallurgical and Materials Transactions*. 43A(8),1575-1597, 2003.
- [30] Bekker, K. Practice in welding duplex and super-duplex stainless steel worldwide. *Welding in the World*. 36, 111-123, 1995.
- [31] Faucheur, D. y Gilbert, D. Proceeding of Inter. Conference of DSS. The Netherlands. Paper.
- [32] Muthupandi V., Bala Srinivasan P. Seshadri S.K., Sundaresan S. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering*, 358A, 9-16, 2003.
- [33] Muthupandi V., Bala Srinivasan P. Seshadri S.K., Sundaresan S. Corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals with nitrogen additions. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 38(4), 303-308, 2003.
- [34] Hilkes J., Bekkers K. Welding duplex stainless steel, *Welding Journal*. 74(11), 51-55, 1995.
- [35] Henrik, S. and Sandström,R. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering*. 418A, 250-256, 2006.
- [36] API Specification 5L. Specification for line pipes, American Petroleum Institute, 8-17, 2004.
- [37] Sathiya P., Aravindan S., Soundararajan R., Noorul Haq A. Effect of shielding gases on mechanical and metallurgical properties of duplex stainless-steels welds. *Journal of Materials Science*, 44, 114-121, 2009.
- [38] Fontana and Greene. *Corrosion Engineering, Materials Science and Engineering Series*. Mc Graw Hill, USA. 8-10,133-56 and 342-44, 1978.

- [39] D. A. Jones. (1992) Principles and Prevention of Corrosion, Maxwell Mac Millan International Editions, USA, p. 74-85 and 142-44
- [40] K.E. Pinnow and A. Moskowitz. Corrosion Resistance of Stainless Steel Weldments, Weld. J. 49, 278–284, 1970.
- [41] F.C. Brautigam. Welding Practices that Minimize Corrosion. Chem. Eng. 145–147, 1977.
- [42] T.G. Gooch and D.C. Willingham. Weld Decay in AISI 304 Stainless Steel. Met. Const. Brit. Weld. J. 3, p. 366, 1971.
- [43] Celik A., Alsarar A. Mechanical and structural properties of similar and dissimilar steel joints. Materials Characterization. 43, 311-318, 1999.
- [44] W. Iverson. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys. Journal of the Electrochemical Society. 115, 617-618, 1968.
- [45] V. Tyagai, N. Lukyanchikova. Electrochemical Noise of iodine reduction on a cadmium sulphide surface. Surface Science. 12, 331-340, 1968.
- [46] Rowe M.D., Nelson T.W., Lippold J.C. Hydrogen-induced cracking along the fusion boundary of dissimilar metal welds. Welding Journal. 78(2), 31-37, 1999.
- [47] E. Taban, E. Deleu, A. Dhooge, and E. Kaluc. Evaluation of Dissimilar Welds between Ferritic Stainless Steel Modified 12% Cr and Carbon Steel S355. Welding Journal. 87, 291-297, 2008.
- [48] Barnhouse, E.J. y Lippold, J.C. Microestructure/property relationships in dissimilar welds between duplex stainless steels and carbon steels. Welding Journal. 77(12), 477-487, 1998.
- [49] Andrés García, Rafael Salas, Leiry Centeno y Alberto Velázquez del Rosario. Metalurgia de uniones soldadas de aceros disímiles (astm a240–a537) y comportamiento mecánico ante cargas monotónica y cíclica. Revista latinoamericana de soldadura. 32, 36-48, 2011.
- [50] S. Sathiyarayanan, C. Marikkannu, P. Balasrinivasan, and V. Muthupandi, Corrosion Behaviour of Ti6Al4V and Duplex Stainless Steel (UNS31803) in Synthetic Bio-Fluids. Anti-Corros. Methods Mater. 49, 33-37, 2002.

- [51] Genescá J. Más allá de la herrumbre. 1 y 2, 9-25, 25- 65, 1996.
- [52] S. Papavinasam. Internal Corrosion Control of Oil and Gas Pipelines: 5-M approach. Conferencia Magistral. 1er Congreso Internacional Científico Técnico de Ingeniería, 2007.
- [53] Schwenk, W. Werst. Korros. 25: 643, 1974.
- [54] De Waard, C. y Milliams, D. Corrosion. 31: 131, 1975.
- [55] Ogundele, G.I. y White, W.E. Corrosion. 43: 665, 1987.
- [56] J.L. Crolet, N. Thevenot, A. Dugstad. Role of Free Acetic Acid on the CO₂ Corrosion of Steels. CORROSION/99, Paper no. 24 Houston, Texas, 1999.
- [57] M.P. Kermani and A. Morshed. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production- A Compendium. 59(8), 2003.
- [58] S. Nesčić, J.L. Crolet, D.M. Drazic. Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO₂. Basic Revisited. CORROSION/96. Paper no. 3. Houston, Texas, 1996.
- [59] A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda. Prevention of CO₂ Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods. CORROSION/84, Paper no. 289. Houston, TX. 1984.
- [60] A. Dugstad. The Importance of FeCO₃ Supersaturation on the CO₂ Corrosion of Carbon Steels,” CORROSION/92, paper no. 14. Houston, TX. 1992.
- [61] ASTM Standard G-5. 71-3, 2004
- [62] B. Fu, A. J. McMahon, and K. Blakley. The controversy of CO₂ solubility in water. Corrosion. (39), 1-17, 1998.
- [63] ASTM Standard G-102. 1-5, 2004.
- [64] T. Gladman. “The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels”. The Institute of materials, United Kingdom. 1-17, 81-135, 181-211, 1997.
- [65] F. Almeraya-Calderon et al. *Ánisis de los transientes de ruido electroquímico para aceros inoxidables 316v-Dúplex 2205 en NaCl y FeCl₃*. Revista de metalurgia, 48(2), 147-156, 2012.

- [66] Francisco Estupiñon, José Luis Tristacho y Facundo Almeraya. Análisis de los transitorios de ruido electroquímico para aceros inoxidable que presentan corrosión por picaduras. *Scientia et Technica*, 46, 34-39, 2010.
- [67] Manuele Dabalá, Illene Calliari and Alessandra Variola. Corrosión Behavior of a Superduplex Stainless Steel in Chloride Aqueous Solution. 13(2), 237-240, 2004.
- [68] D. Clover, B. Kinsella and B. Pejic. The Influence of Microstructure on the corrosion rate of various carbon steels. *Applied Electrochemistry*. 35, 139-149, 2005.
- [69] P. Bala Srinivasan, V. Muthupandi and W. Dietzel. Microestructure and corrosion b Behavior of Shielded Metal Arc-Welded Dissimilar Joints Comprising Duplex Stainless Steel and Low Alloy Steel. *ASM International*, 15(6), 758-764, 2006.
- [70] J. Sakai. Effects of Metallurgical Factors on Service Performance of Duplex Stainless Steels for Deep Sour Gas Wells. *J. Materials for Energy Systems*. 5(2), 105-111, 1983.
- [71] E. Symniotis. Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless Steels. *National Association of Corrosion Engineers*. 46(1), 3-10, 1990.
- [72] Nelson Rodríguez. Evaluación de la susceptibilidad de corrosión por picado del acero API 5L X42 expuesto a un ambiente con cloruros y CO₂ mediante la técnica de ruido electroquímico. Tesis de Maestría. Universidad de Santander, Bucaramanga 2010.
- [73] H. Takabe . In *Corrosion*, NACE International 2001.
- [74] R. Newman. *Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks*. Ed. A. Turnbull, 61-87, London England 1987.
- [75] U. Evans, *J. Chem. Soc.* 127, 1020-1028, 1927.
- [76] J.R.Galvele, *J.Electrochem. Soc.* 123, 464-474.
- [77] T.P. Hoary and W. Jacob. *Nature* 216, 1299-3001, 1967.
- [78] C. Rodríguez Meneses. Estudio comparativo de las técnicas electroquímicas de Tafel, Polarización lineal e Impedancia en la evaluación de la corrosión de un acero API 5L X-52. Tesis de Maestría, IPN, 1-30, México D.F. 2004.