



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**CARACTERIZACIÓN NO DESTRUCTIVA DEL DETERIORO DE LA
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UNIONES SOLDADAS
ENVEJECIDAS ARTIFICIALMENTE**

**Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

Presenta:

M.C. Sergio Alejandro Ramírez Sandoval

Asesor:

Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas

MORELIA, MICHOACAN, AGOSTO 2020

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haber sido beneficiario de una beca durante mis estudios.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, a sus profesores y a todo el personal técnico y administrativo por haber ayudado en mi formación.

A mi asesor de tesis, Dr. Hector Guillermo Carreon Garcidueñas le agradezco la confianza, paciencia y el tiempo que me brindó para llevar a acabo este proyecto.

A mis sinodales revisores de tesis: Dr. Alberto Ruiz Marines, Dr. Rafael Garcia Hernadez, Dr. Luis Berjar Gomez, Dr. Ariosto Medina Flores y Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez. Por haberse tomado el tiempo necesario para revisar el proyecto y sus enriquecedoras aportaciones.

Índice general

Agradecimientos	I
Índice general	III
Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	XI
Resumen	XIII
Abstract	XV
1. Introducción	1
1.1. Justificación	2
1.2. Hipótesis	3
1.3. Objetivo	3
1.3.1. Objetivos particulares	4
2. Marco teórico	5
2.1. Aceros microaleados	5
2.2. Envejecimiento en las tuberías API 5L	5
2.2.1. Precipitación por envejecimiento	6
2.2.2. Carburos y nitruros en aceros microaleados	6
2.2.3. Endurecimiento por mecanismo de Orowan	6
2.2.4. Parámetro de Hollomon-Jaffe	7
2.3. Corrosión en soldaduras	8
2.3.1. Técnica de polarización por Tafel	9
2.3.2. Velocidad de corrosión	10

2.4. Ensayos no destructivos	10
2.4.1. Ultrasonido	11
2.4.2. Potencial termoeléctrico	14
2.4.2.1. Fundamentos teóricos de la termoelectricidad [34]	14
2.4.2.2. Ecuaciones de transporte de electrones libres [34]	16
2.4.2.3. Dispersión de electrones [34]	18
2.4.2.4. Voltaje termoeléctrico absoluto [34]	19
2.4.2.5. Factores que afectan al voltaje termoeléctrico absoluto [34]	20
2.4.2.6. Técnicas para la medición de potencial termoeléctrico	22
2.5. Estado del arte	24
3. Desarrollo experimental	35
3.1. Material	35
3.2. Envejecimiento artificial	37
3.3. Pruebas de dureza	37
3.4. Pruebas no destructivas	38
3.4.1. Ultrasonido	38
3.4.1.1. Velocidad longitudinal	38
3.4.1.2. Atenuación ultrasónica	39
3.4.2. Potencial termoeléctrico	39
3.5. Ataques electroquímicos	40
4. Análisis y discusión de resultados	43
4.1. Análisis microestructural	43
4.1.1. Microscopía óptica	43
4.1.2. Microscopia electrónica de barrido	48
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión	53
4.2. Microdureza Vickers	62
4.3. Caracterización mediante ultrasonido	64
4.3.1. Velocidad longitudinal	64
4.3.2. Atenuación ultrasónica	65
4.4. Caracterización mediante potencial termoeléctrico	66
4.4.1. Correlación PTE - Dureza	74
4.5. Resultados de ataques electroquímicos	78
4.5.1. Curvas de polarización	78

4.5.2. Razón de corrosión	82
4.6. Pruebas no destructivas posteriores a pruebas de corrosión	87
5. Conclusiones	93
Bibliografía	95

Índice de figuras

1.1. Infraestructura para el transporte de hidrocarburos [4].	2
2.1. Recipiente para ataque electroquímico.	10
2.2. Potenciostato.	11
2.3. Transductores de contacto.	12
2.4. Diagrama esquemático de una onda armónica [29].	13
2.5. Circuitos termoelectricos asimétricos construidos con varios materiales A, B y C.	15
2.6. Diagramas esquemáticos de las técnicas de potencial termoelectrico.	23
2.7. Principio de funcionamiento de la técnica pulso-eco [50].	26
2.8. Variación de la atenuación ultrasónica (α_{12}) con respecto al tamaño de grano [52].	27
2.9. Birrefringencia en función de la deformación por termofluencia [32].	28
2.10. Comportamiento de la dureza e impedancia a diferentes tiempos de exposición al tratamiento térmico [53].	28
2.11. Mediciones de corrosión contra tiempo de exposición y su ajuste de curva [55].	29
2.12. Comparación del potencial termoelectrico y la dureza Rockwell en las soldaduras [43].	30
2.13. Comparación de potencial termoelectrico y dureza Rockwell en soldaduras a 120 y 80 amperes [56].	31
2.14. Curva de polarización para especímenes envejecidos por 500 horas y 900 horas [46].	32
2.15. Imagen MEB de espécimen corroido en la soldadura sobreenejecido por 900 horas, a) productos de corrosion poco profunda y b) espectro EDX indicando picos de Fe, S y O [46].	32

2.16. Imagen MEB de especimen corroido en la zona afectada térmicamente sobre- envejecido por 900 horas, a) productos de corrosion fina y b) su espectro de rayos X [46].	33
2.17. Imagen MEB de especimen corroido en el material base sobreenvejecido por 900 horas, a) productos de corrosion gruesos y b) espectro EDX indicando picos de Fe, S y O [46].	33
3.1. Diagrama de actividades.	36
3.2. Microdurómetro para dureza Vickers [58].	38
3.3. Montaje experimental para mediciones de ultrasonido.	39
3.4. Gráficos de calibración con punta de cobre para ambos aceros.	40
4.1. Microscopio óptico de banco NiKON EPIPHOT 300.	44
4.2. Microestructuras de soldadura de acero micro-aleado API X60.	44
4.3. Microestructuras de soldadura de acero micro-aleado API X65.	45
4.4. Micrografías en la tubería de acero API 5L X60.	46
4.5. Micrografías en la tubería de acero API 5L X65.	47
4.6. Microscopio electrónico de barrido.	48
4.7. Microestructuras del acero X-60 del material base.	49
4.8. Microestructuras del acero X-60 de la ZAT.	49
4.9. Microestructuras del acero X-60 del cordón de soldadura.	50
4.10. Microestructuras del acero X-65 del material base.	50
4.11. Microestructuras del acero X-65 de la ZAT.	51
4.12. Microestructuras del acero X-65 del cordón de soldadura.	51
4.13. Análisis puntual al acero X60 con tratamiento térmico de envejecimiento de 3 horas en el material base.	52
4.14. Microestructura y precipitación en el cordón de soldadura de la tubería de acero API 5L X60 sin tratamiento térmico de envejecido.	54
4.15. Microestructura y precipitación en el cordón de soldadura de la tubería de acero API 5L X60 con tratamiento térmico de envejecido de 5 horas.	55
4.16. Microestructura y precipitación en el cordón de soldadura de la tubería de acero API 5L X60 con tratamiento térmico de envejecido de 18 horas.	56
4.17. microscopio electrónico de transmisión.	57
4.18. Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 sin tra- tamiento de envejecido.	58

4.19. Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 con tratamiento de envejecido de 5 horas.	59
4.20. Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 con tratamiento de envejecido de 18 horas.	60
4.21. Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 con tratamiento de envejecido de 30 horas.	61
4.22. Variación de la dureza Vickers promedio en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido en el acero API 5L X60.	62
4.23. Variación de la dureza Vickers promedio en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido en el acero API 5L X65.	63
4.24. Velocidades ultrasónicas longitudinales en las diferentes zonas de la soldadura para diferentes tiempos de envejecido en tubería de acero API 5L X60.	65
4.25. Velocidades ultrasónicas longitudinales en las diferentes zonas de la soldadura para diferentes tiempos de envejecido en tubería de acero API 5L X65.	66
4.26. Atenuación ultrasónica en cada una de las diferentes zonas de la soldadura para diferentes tiempos de envejecido en cada tubería de acero.	67
4.27. Instrumento de medición Walker Scientific ATS-6044T Alloy Sorter.	68
4.28. PTE medido en las probetas de acero API 5L X60 para las diferentes condiciones de medición, las barras de error se calcularon de la desviación estándar de 100 mediciones.	69
4.29. PTE medido en las probetas de acero API 5L X65 para las diferentes condiciones de medición, las barras de error se calcularon de la desviación estándar de 100 mediciones.	70
4.30. PTE absoluto en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido tubería de acero API 5LX60.	71
4.31. PTE absoluto en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido tubería de acero API 5LX65.	72
4.32. PTE absoluto en material base, zona afectada térmicamente y soldadura para la tubería de acero API 5L X60.	74
4.33. PTE absoluto en material base, zona afectada térmicamente y soldadura para la tubería de acero API 5L X65.	75
4.34. Correlación PTE - Dureza en tubería de acero API 5L X60.	76
4.35. Correlación PTE - Dureza en tubería de acero API 5L X65.	77
4.36. Curvas de polarización para los diferentes envejecidos en la tubería de acero API 5L X60.	79

4.37. Curvas de polarización para los diferentes envejecidos en la tubería de acero API 5L X65.	80
4.38. Resistencia a la polarización en las 3 zonas de la soldadura del acero API 5L X60 para los diferentes tiempos de envejecido.	81
4.39. Resistencia a la polarización en las 3 zonas de la soldadura del acero API 5L X65 para los diferentes tiempos de envejecido.	82
4.40. Densidad de corriente de corrosión en tubería de acero API 5L X60.	83
4.41. Razón de corrosión en tubería de acero API 5L X60.	84
4.42. Densidad de corriente de corrosión en tubería de acero API 5L X65.	85
4.43. Razón de corrosión en tubería de acero API 5L X65.	86
4.44. Valores del PTE absoluto antes y después la corrosión para la tubería de acero API 5L X60.	90
4.45. Valores del PTE absoluto antes y después la corrosión para la tubería de acero API 5L X65.	91

Índice de tablas

2.1. Recomendaciones de métodos no destructivos para la detección de corrosión [47].	25
3.1. Composición química de los aceros X60 y X65.	35
3.2. Parámetro de Hollomon-Jaffe y tiempo del tratamiento térmico de envejecido para diferentes valores de C_H	37
4.1. Desviaciones estándar promedio para ambos aceros [$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$].	68
4.2. Valores de R^2 obtenidos para las correlaciones PTE absoluto - Tiempo de envejecimiento, para cada tipo de tubería de acero en las diferentes zonas. . .	73
4.3. Valores de R^2 obtenidos para las correlaciones de Razón de corrosión - Tiempo de envejecimiento para cada tipo de tubería de acero en las diferentes zonas de la soldadura.	87
4.4. Propiedades electroquímicas de la tubería de acero API 5L X60 para diferentes tiempos de envejecido en las diferentes zonas de la soldadura.	88
4.5. Propiedades electroquímicas de la tubería de acero API 5L X65 para diferentes tiempos de envejecido en las diferentes zonas de la soldadura.	89

Resumen

En este proyecto se llevaron a cabo estudios en tuberías de acero API 5L X60 y API 5L X65 en la unión soldada, considerando el material base, zona afectada térmicamente y el cordón de soldadura, cada una de ellas estudiándose por separado.

Como primera parte del estudio se realizaron tratamientos térmicos con la finalidad de envejecer el material hasta llevarlo al sobre envejecimiento. Los tratamientos térmicos se realizaron a diferentes probetas de ambos aceros para diferentes tiempos de permanencia en el horno, todos a una temperatura de 300 °C. Para la tubería API 5L X60 se realizaron tratamientos térmicos por 3, 5, 7, 9, 18, 22, 26 y 30 horas, mientras que para la tubería API 5L X65 se realizaron tratamientos térmicos por 3, 5, 7, 9, 18, 24, 30, 38 y 45 horas.

Posterior a los tratamientos térmicos se tomaron mediciones de dureza en el material base, zona afectada térmicamente y el cordón de soldadura para todas las probetas, considerando también una probeta sin tratamiento térmico. Logrando generar gráficas donde se observa el cambio de la dureza a periodos mayores de tratamiento térmico. En ambas tuberías se observan comportamientos similares donde la dureza aumenta progresivamente hasta llegar a un máximo para posteriormente comenzar a disminuir. Los máximos valores de dureza se observaron en el cordón de soldadura, seguidos de la zona afectada térmicamente y por último el material base, este comportamiento fue el mismo en ambos aceros.

Como segunda parte del proyecto se estudió la factibilidad de la aplicación de ensayos no destructivos para la caracterización de las probetas, utilizando ultrasonido y potencial termoeléctrico.

Mediante ultrasonido se tomaron lecturas de velocidad y atenuación en el material base, zona afectada térmicamente y cordón de soldadura para cada una de las probetas.

Utilizando la técnica de potencial termoeléctrico de punta fría y punta caliente se determinó el potencial termoeléctrico absoluto de cada una de las probetas en cada una de las zonas (material base, zona afectada térmicamente y cordón de soldadura). Las mediciones de potencial termoeléctrico se realizaron primeramente haciendo contacto directamente sobre la

probeta y posteriormente se utilizó una pasta térmica para la toma de mediciones, con esto último obteniéndose mucho mejores resultados en la aplicación de la técnica.

Se llevó a cabo el análisis microestructural de diferentes probetas para observar el comportamiento de la precipitación para los diferentes tiempos de envejecido. Para el análisis microestructural se utilizó microscopía óptica, microscopía de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Como tercera parte del proyecto se realizaron ataques electroquímicos a cada una de las probetas atacando de forma individual el material base, zona afectada térmicamente y el cordón de soldadura. Con la obtención de las curvas de polarización se determinó la razón de corrosión y fue posible apreciar como cambia conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico.

Finalmente se realizaron también mediciones de potencial termoeléctrico en las probetas sometidas al ataque electroquímico. Se observó en todos los casos que el potencial termoeléctrico absoluto disminuyó considerablemente.

Palabras clave: Potencial termoeléctrico, Envejecimiento, Corrosión en soldadura, Ultrasonido, Dureza.

Abstract

In this project, studies were carried out on API 5L X60 and API 5L X65 steel pipes in the welded joint, considering the base material, thermally affected zone and the weld bead, each one being studied separately

As the first part of the study, heat treatments were carried out in order to age the material until it became over-aging. The thermal treatments were carried out on different specimens of both steels for different residence times in the furnace, all at a temperature of 300 ° C. For the API 5L X60 pipe, heat treatments were carried out for 3, 5, 7, 9, 18, 22, 26 and 30 hours, while for the API 5L X65 pipe, heat treatments were carried out for 3, 5, 7, 9, 18, 24, 30, 38 and 45 hours.

After the heat treatments, hardness measurements were taken in the base material, the heat affected area and the weld bead for all the specimens, also considering a specimen without heat treatment. Managing to generate graphs where the change in hardness is observed at longer periods of heat treatment. Similar behaviors are observed in both pipes where the hardness progressively increases until it reaches a maximum and later begins to decrease. The maximum hardness values were observed in the weld bead, followed by the thermally affected zone and finally the base material. This behavior was the same in both steels.

As the second part of the project, the feasibility of applying non-destructive tests for the characterization of the specimens was studied, using ultrasound and thermoelectric potential. By means of ultrasound, speed and attenuation readings were taken in the base material, thermally affected zone and weld bead for each of the specimens.

Using the hot and cold tip thermoelectric potential technique, the absolute thermoelectric potential of each of the specimens was determined in each of the zones (base material, thermally affected zone and weld bead). The thermoelectric potential measurements were made first by making direct contact on the test piece and later a thermal paste was used to take measurements, with the latter obtaining much better results in the application of the technique.

The microstructural analysis of different specimens was carried out to observe the precipitation behavior for the different aging times. Optical microscopy, scanning microscopy and transmission electron microscopy were used for the microstructural analysis.

As a third part of the project, electrochemical attacks were carried out on each of the specimens, individually attacking the base material, the thermally affected area and the weld bead. By obtaining the polarization curves, the corrosion ratio was determined and it was possible to see how it changes as the heat treatment time increases.

Finally, thermoelectric potential measurements were also carried out on the specimens subjected to electrochemical attack. It was observed in all cases that the absolute thermoelectric potential decreased considerably.

Capítulo 1

Introducción

El transporte en la industria de los hidrocarburos juega un papel fundamental, ya que éste impacta de manera directa en el costo. Para el transporte de petróleo crudo se utilizan principalmente “buques-tanque” y oleoductos.

Los “buques-tanque”, son barcos especialmente diseñados para transportar petróleo, los cuales al ser navios de gran tamaño requieren muelles de gran calado o con infraestructura necesaria para desembarcar la carga. Por otro lado, los oleoductos son tuberías de acero que se extienden por grandes distancias, dichas tuberías se encuentran normalmente enterradas y protegidas con recubrimientos anticorrosivos.

En México, la Subdirección de Distribución de PEMEX tiene a su cargo una red de transporte por ducto para cubrir la demanda de petrolíferos de la República, cuya longitud total es de 14,182 km, misma que se divide en 5,198.7 km de oleoductos y 8,992.7 km de poliductos [1] (Figura 1.1). Dichas tuberías cumplen con lo establecido en la norma de referencia NRF-001-PEMEX-2013 (Tubería de acero para recolección, transporte y distribución de hidrocarburos). En la cual se establecen las especificaciones de los materiales de las tuberías para el transporte de hidrocarburos. La tubería API 5L, es uno de los materiales más comunes en la industria de los hidrocarburos. Las propiedades mecánicas de estos aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA por sus siglas en inglés), se debe a la precipitación y a sus temperaturas de solubilidad de los elementos microaleantes. Nb, V y Ti son elementos microaleantes utilizados para el refinamiento de los granos, se utiliza Mo el cual en conjunto con el Nb incrementan la resistencia del acero [2].

La instalación de varios de estos ductos se realizó en la década de los años 70 por lo que la tubería API 5L envejecida naturalmente, en el rango de temperatura entre 25 a 70 °C durante varios años de servicio está llegando al término de su vida útil estimada entre 25 y

30 años [3].

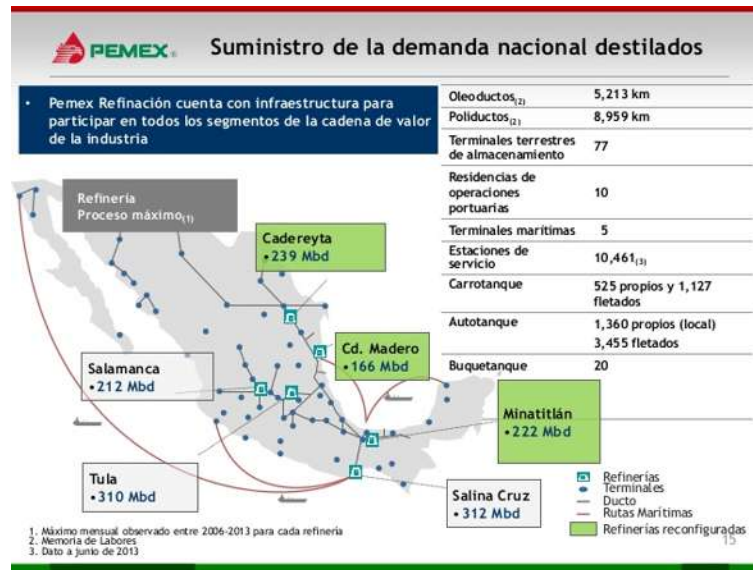


Figura 1.1: Infraestructura para el transporte de hidrocarburos [4].

Existen registros de falla en varios sistemas subterráneos de conducción de petróleo y gas en el sur de México ocurridos entre 1994 y 2004. Los incidentes se clasificaron de acuerdo al tipo de falla (fugas pequeñas, fugas grandes o rupturas), encontrándose que el 99.5% de los incidentes reportados eran fugas pequeñas. Por otra parte, cuando los incidentes fueron clasificados de acuerdo a las causas que los originaron, se concluyó que la corrosión externa e interna (en ese orden) son los principales agentes causales de las fallas en tuberías [5].

Con lo anterior podemos observar la importancia del estudio de la corrosión en tuberías subterráneas y como afecta las propiedades mecánicas del acero. Así como considerar el efecto del envejecimiento en la resistencia a la corrosión de las tuberías de acero.

1.1. Justificación

Existe gran cantidad de tuberías API 5L X60 y X65 utilizadas para la distribución de hidrocarburos en México, algunas de ellas llegando al final de su vida útil o funcionando en ambientes corrosivos. Existen gran cantidad de registros de fallas de éstas tuberías, dichas fallas se presentan principalmente por corrosión, la cual es consecuencia del envejecimiento natural de las tuberías, afectando la resistencia a la corrosión de estos aceros haciéndolos susceptibles a que se corroan [5, 6].

Debido al daño al medio ambiente que ocasionan los derrames o fugas de hidrocarburos, así como los elevados costos que conllevan las pérdidas del producto, costos de reparación y en ocasiones la suspensión de operaciones. Siendo la corrosión por picadura la principal causante de fugas de hidrocarburos, aún cuando está considerada como un parámetro importante para el diseño de tuberías principalmente utilizadas en costas o en alta mar [7]. Las tuberías soldadas son las más utilizadas, y para éstas, se ha observado que la corrosión ocurre primeramente cerca de las soldaduras. Tales picaduras, tienden a ocurrir a velocidades muy diferentes en el material base, la zona afectada térmicamente y el metal de aporte [8].

Para la detección de la degradación del material debido a la corrosión debida al envejecimiento, se propone el uso de ensayos no destructivos, principalmente la técnica de potencial termoeléctrico. Mediante el uso de éste tipo de ensayos se plantea poder caracterizar el grado de degradación del material para determinar si es necesario reemplazarlo, si requiere de algún tipo de reparación o incluso plantear un tiempo estimado para su próximo diagnóstico.

Al aplicar éste tipo de ensayos es posible eliminar o minimizar la posibilidad de falla, y con esto los costos que conlleva la pérdida de hidrocarburos, a demás de evitar los costos de reemplazo de tuberías que pudieran estar al termino de su vida útil y que probablemente se encuentren en buen estado.

1.2. Hipótesis

Las tuberías de acero API 5L X-60 y X-65, se envejecen naturalmente al estar en servicio y presentan problemas por corrosión en las soldaduras expuestas a medios salinos. Mediante el envejecimiento artificial de estos aceros, se estudiará el deterioro debido a la corrosión en las diferentes zonas de la soldadura tal como material base, zona afectada térmicamente y cordón mediante el uso de ensayos no destructivos, para poder estimar el tiempo de vida útil del material.

1.3. Objetivo

Caracterizar mediante ensayos no destructivos el grado de corrosión en tuberías de acero API X60 y API X65, tratadas térmicamente por envejecimiento a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia, para posteriormente someterlas a corrosión mediante ataques electroquímicos.

1.3.1. Objetivos particulares

- Caracterizar el envejecimiento de las tuberías de acero API X60 y API X65 mediante ensayos no destructivos.
- Analizar la resistencia a la corrosión de los aceros, para diferentes tiempos de envejecido.
- Utilizar técnicas no destructivas como ultrasonido y potencial termoeléctrico para la caracterización de la resistencia a la en soldaduras.
- Correlacionar un parámetro no destructivo como la velocidad ultrasónica o potencial termoeléctrico con el deterioro de la resistencia a la corrosión de las tuberías de acero.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Aceros microaleados

Las tuberías API 5L son ampliamente utilizadas en la industria del transporte de hidrocarburos y gas natural, éstas tuberías presentan una soldadura longitudinal realizada por medio de arco sumergido. Dicha tubería se fabrica de acero microaleado con niobio, titanio, vanadio y bajo carbono ($<0.1\%$ peso), por medio del proceso de laminado controlado termo-mecánicamente, trayendo como resultados incremento en la resistencia, tenacidad y soldabilidad debido al refinamiento de grano y endurecimiento por precipitación [9, 10, 11].

2.2. Envejecimiento en las tuberías API 5L

La tubería API 5L además de sufrir el problema de la corrosión también está propensa a sufrir el fenómeno de envejecimiento natural, atribuido a las condiciones de servicio con las presiones y temperaturas variables de trabajo, por periodos de tiempo prolongado, que inducen cambios en la microestructura y propiedades mecánicas originales como la resistencia a la cedencia, ductilidad y tenacidad favoreciendo la probabilidad de falla después de varios años de servicio [3].

Cuando la aleación se deja envejecer a temperatura ambiente, el proceso se llama envejecimiento natural, el envejecimiento puede inducirse mediante un tratamiento isotérmico, conocido como tratamiento de envejecido. Éste tratamiento se realiza en un rango de temperaturas entre 100 y 350 °C, en algunos casos de aceros de bajo carbono puede darse un incremento en la dureza debido a la precipitación de carburos [3, 12].

2.2.1. Precipitación por envejecimiento

La precipitación de partículas es un proceso de transformación de fase en estado sólido, la cual proporciona la base del mecanismo de refuerzo en aleaciones que sufren endurecimiento por envejecido. El endurecimiento por envejecido se da por la precipitación de un constituyente de una solución sólida sobresaturada [3, 12, 13].

Es sabido que en tratamientos térmicos por envejecimiento existe precipitación, el objetivo del reforzamiento por precipitación es crear en una aleación tratada térmicamente, una dispersión densa y fina de partículas precipitadas en una matriz de metal conformable. Las partículas precipitadas actúan como obstáculos del movimiento de las dislocaciones y, de ese modo, refuerzan la aleación tratada térmicamente [14].

En aceros microaleados, el efecto de endurecimiento ocasionado por los elementos microaleantes se produce por la dispersión de partículas finas de carbonitruros [9].

2.2.2. Carburos y nitruros en aceros microaleados

Para conseguir las características deseadas de los aceros microaleados, es necesario un conocimiento detallado de las solubilidades de los carburos y nitruros microaleantes, así como conocer su comportamiento de precipitación. El TiN es extremadamente estable y puede mantenerse sin disolución a altas temperaturas durante el recalentamiento, antes del laminado o durante la soldadura. El carburo de vanadio tiene una solubilidad bastante alta en la austenita incluso a temperaturas de 1050^o C. El nitruro y carburo de niobio comparados con el carburo de vanadio tienen solubilidades menores en austenita [15].

2.2.3. Endurecimiento por mecanismo de Orowan

El mecanismo de Orowan se propuso para explicar la interacción de dislocaciones con partículas precipitadas que han crecido lo suficiente como para que los segmentos de dislocación puedan doblarse y pasar entre partículas adyacentes. Por lo tanto, es aplicable a las últimas etapas del envejecimiento. En este mecanismo se supone que la dislocación forma bucles de expansión alrededor de las partículas precipitadas, que se cancelan como en una fuente Frank-Read. Esta cancelación permite que la dislocación continúe su movimiento, pero deja un anillo de dislocación alrededor de la partícula cuyo campo de esfuerzo añade resistencia al movimiento de la siguiente dislocación [16].

Se ha observado que a partir del mecanismo de endurecimiento Orowan por precipitación, que si las partículas endurecibles pueden producirse en nanoescala en lugar de microescala

con una gran fracción volumétrica, el efecto de refuerzo será sustancialmente mejorado. Por lo tanto, con la precipitación de carburos y nitruros se deberían desarrollar aceros microaleados de alta resistencia [15].

2.2.4. Parámetro de Hollomon-Jaffe

Los procesos de tratamientos térmicos dependen tanto de la temperatura del tratamiento y el tiempo a la temperatura del tratamiento. La selección inadecuada de estos parámetros del proceso puede afectar potencialmente el relevado de esfuerzos, el agrietamiento por corrosión por tensión, la dureza, la tenacidad al impacto, la transformación de la austenita retenida y los esfuerzos residuales. Hollomon y Jaffe desarrollaron una ecuación para predecir la dureza no solamente en aceros al carbono sino también en algunas aleaciones de aceros.

$$H = f [T \log(t) - \log(t_0)] = f [T (C_H + \log(t))] \quad (2.1)$$

donde H es la dureza en función de los parámetros: T la temperatura del tratamiento en kelvin, t el tiempo en horas a la temperatura del tratamiento, t_0 es una constante dependiente del material y C_H la constante de Hollomon Jaffe la cual depende del tipo de material. Comúnmente se usa un valor de $C = 20$, sin embargo, algunos autores recomiendan utilizar $C = 18$ para todos los aceros al carbono y aceros de baja aleación.

Esta ecuación parte de que el parámetro C tiene un valor constante, por lo tanto un mismo valor de dureza se puede obtener para diferentes valores de tiempo y temperatura cumpliendo utilizando las siguientes condiciones:

1. A alta temperatura y periodo de tiempo menor.
2. A baja temperatura durante un periodo de tiempo mayor.

Es decir, para un mismo valor de dureza existen:

$$T_1 (C + \log(t_1)) = T_2 (C + \log(t_2)) \quad (2.2)$$

Con lo anterior es posible obtener un parámetro para determinar de forma paramétrica temperaturas y tiempos para un valor esperado de dureza, a la ecuación 2.3 se le conoce como ecuación de Hollomon-Jaffe [17, 18]:

$$P_H = T (C_H + \log(t)) \quad (2.3)$$

2.3. Corrosión en soldaduras

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, resistencia a la corrosión y en consecuencia accidentes graves, fallas catastróficas y pérdidas económicas [19].

Es complicado determinar porque las soldaduras se corroen, sin embargo, los siguientes factores estan frecuentemente involucrados:

- Diseño de la soldadura.
- Técnica de fabricación.
- Secuencia de soldado.
- Contaminación por humedad.
- Especies químicas orgánicos o inorgánicas.
- Películas de oxido.
- Escoria de la soldadura.
- Penetración incompleta o falta de fusión.
- Porosidad.
- Grietas.
- Esfuerzos residuales elevados.
- Selección inadecuada del material de aporte.
- Acabado final de la superficie.

Las soldaduras tienen características microestructurales que necesitan ser estudiadas para poder predecir de manera aceptable la vida útil de las estructuras soldadas [20]. Dichas características microestructurales pueden caracterizarse en tres diferentes zonas [21]:

1. Zona de fusión: es el resultado de la fusión del material de aporte y el material base para producir una zona que comúnmente tiene una composición diferente a la del metal base. Ésta diferencia en la composición produce un par galvánico, que puede influir en el proceso de corrosión macroscópica en los alrededores de la soldadura. La zona de fusión por si misma, produce un par galvánico microscópico, como resultado de la segregación microestructural resultante de la solidificación [22]. La zona de fusión adicionalmente tiene una región delgada adyacente a la línea de fusión, conocida como la zona sin mezclar, en esta zona el metal se funde y posteriormente se solidifica rápidamente con una composición igual al metal base [23].
2. Zona afectada térmicamente: es la zona de la soldadura que ha experimentado temperaturas lo suficientemente altas para producir cambios microestructurales en estado sólido, pero no lo suficientemente altas para producir fusión en el material. Cada posición de la zona afectada térmicamente con respecto a la línea de fusión experimenta gradientes de temperatura máximos y velocidades de enfriamiento únicos durante el proceso de soldadura. Por lo tanto, cada posición tiene sus propias características microestructurales y susceptibilidad a la corrosión.
3. Material base: es la zona que no ha sufrido cambio metalúrgico alguno. Aunque permanece sin cambios, el metal base es susceptible a tener altos esfuerzos residuales.

La corrosión se estudia mediante las técnicas electroquímicas para determinar el comportamiento, mecanismos, cinética de reacciones, productos de corrosión, velocidad y monitoreo de la corrosión presente en un sistema en medios acuosos. La velocidad de corrosión electroquímica es la velocidad a la cual los iones metálicos salen del metal, es decir, la velocidad con que se disuelve un metal en un medio corrosivo [3].

2.3.1. Técnica de polarización por Tafel

La técnica de polarización consiste en aplicar un barrido lento de potencial de ± 250 mV a partir del potencial a circuito abierto, obteniéndose una curva de polarización de potencial contra densidad de corriente.

Las pruebas por corrosión se realizarán en soluciones de salmuera al 3.5 %. Los ataques se realizarán en el recipiente mostrado en la Figura 2.1.

Los parámetros para la prueba serán 25°C, velocidad de barrido de 0.166 mV/s [3]. Para la inducción del voltaje en la muestra se utilizará un potenciostato marca ACM Instruments



Figura 2.1: Recipiente para ataque electroquímico.

(Figura 2.2) y se recolectarán los datos en una PC para generar las curvas de polarización y densidad de corriente.

2.3.2. Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión se determina mediante la técnica electroquímica de polarización, se relacionan con la densidad de corriente de corrosión. La Ecuación 2.4 permite estimar la velocidad de corrosión en función de la densidad de corriente (I_{corr}), la sumatoria en peso equivalente de los elementos aleantes (EW) y la densidad de la aleación (ρ).

$$V_{corr} = 0.00327(I_{corr}EW/\rho) \quad (2.4)$$

Para determinar el peso equivalente de los elementos de aleación únicamente se toman en cuenta los elementos de la aleación con porcentajes mayores al 1 %.

2.4. Ensayos no destructivos

Los ensayos no destructivos son herramientas fundamentales y esenciales para el control de calidad de materiales de ingeniería, procesos de manufactura, confiabilidad de productos en servicio y mantenimiento de sistemas, cuya falla prematura puede ser costosa o desastrosa. Los ensayos no destructivos basan su aplicación en fenómenos físicos los cuales no dañan o cambian las propiedades del elemento analizado. Los métodos más utilizados para los ensayos



Figura 2.2: Potenciostato.

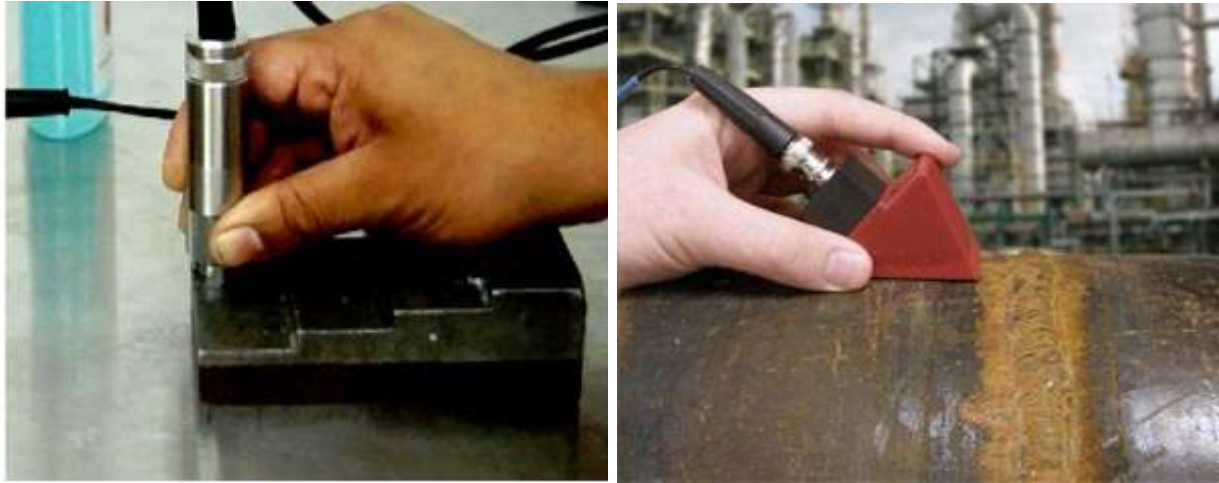
o pruebas no destructivas son las ondas electromagnéticas, acústicas, corrientes inducidas, efecto de termoelectricidad, etc. son las más comunes [24].

2.4.1. Ultrasonido

Ultrasonido es el nombre que se le da al estudio y aplicación de ondas sonoras en las que la frecuencia está por arriba del rango audible por el ser humano (18 kHz). Las pruebas por ultrasonido, consisten en la propagación de ondas de baja amplitud a través de un material con la finalidad de medir tiempo de recorrido y cambio en la intensidad para una distancia dada. Algunas de las aplicaciones de esta técnica son medir distancias, detección de fallas, medición de parámetros como el módulo de elasticidad o tamaño de grano, los cuales están asociados directamente con la estructura del material [25].

Existen diferentes técnicas de aplicación de los ensayos por ultrasonido, dichas técnicas se clasifican en función del tipo de transductor utilizado y los hay de 2 tipos [26]:

1. Transductor de contacto: éstos transductores se colocan directamente sobre la superficie de prueba ejerciendo presión sobre el transductor, entre la superficie del transductor y la superficie de prueba debe existir un material acoplante para transmitir eficientemente el haz ultrasónico. Esta técnica se utiliza en inspecciones de haz recto y haz angular.
2. Transductor de inmersión: éstos transductores no se colocan sobre la superficie de prueba. Para la transmisión del haz ultrasónico, se utiliza una columna de líquido entre el transductor y la superficie de prueba. Éste tipo de arreglo permite proteger el palpador de la abrasión por el contacto directo y por la presión ejercida.



(a) Transductor de haz recto [27].

(b) Transductor de haz recto montado en una zapata angular [28].

Figura 2.3: Transductores de contacto.

Para la caracterización de materiales por medio de ultrasonido, es necesario relacionar las propiedades del material con la velocidad o atenuación ultrasónica. Para poder definir dichos parámetros en función de las propiedades del material es necesario definir también los parámetros físicos que rigen la propagación del sonido en los materiales.

El sonido en los materiales se propaga por medio de ondas, las cuales son vibraciones mecánicas que se transmiten en un medio elástico. Según las características del medio, estas vibraciones se propagarán con diferente velocidad y amplitud. Las ondas son perturbaciones mecánicas las cuales transmiten energía en el medio en el que se propagan, dicha energía dependerá de la posición y del tiempo (Figura 2.4).

De la Figura 2.4: λ es la longitud de onda, c la velocidad de propagación del sonido en el material y A la amplitud máxima del desplazamiento de la partícula desde la posición de equilibrio. El parámetro T es el período de la onda y se define como $1/f$, la frecuencia (f) que es el número de ciclos por segundo y está dada por $f = c/\lambda$ o a partir del número de oscilaciones $f = \omega/2\pi$. Otro parámetro importante es el número de onda (k) el cual puede ser definido con los parámetros antes mencionados $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$.

La velocidad acústica del medio, está en función del módulo de elasticidad y la densidad como se muestra en la Ecuación 2.5. Esta ecuación es válida para la velocidad longitudinal en una barra delgada.

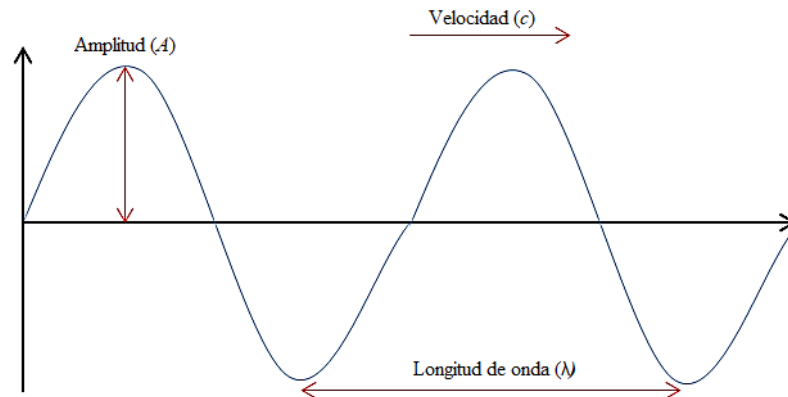


Figura 2.4: Diagrama esquemático de una onda armónica [29].

$$c_L = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (2.5)$$

La Ecuación 2.5 es la velocidad acústica longitudinal, para el cálculo de la velocidad acústica transversal es necesario reemplazar el módulo de elasticidad (Y) por el módulo de corte (G) como se muestra en la Ecuación 2.6.

$$c_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.6)$$

Existen dos tipos de velocidades ultrasónicas (longitudinal y de corte) para cada dirección de propagación de la onda [30], utilizando los valores de la velocidad de corte (midiendo un primer valor de la velocidad de corte y tomando una segunda medición girando el transductor 90°) puede evaluarse el efecto de la birrefringencia el cual se utiliza para determinar las direcciones principales de anisotropía causada por esfuerzos o textura y para caracterizar el estado de esfuerzos o grado de textura. La aplicación del efecto de birrefringencia para la caracterización del estado de esfuerzos normalmente no permite la evaluación de cada uno de los esfuerzos principales. Pero tiene la ventaja de que para su utilización en la práctica puede utilizarse únicamente el tiempo que tarda en recorrer la onda el material, por lo que no es necesario conocer el espesor del material. A demás de que los cambios microestructurales a lo largo de la dirección de propagación tendrán influencia en la velocidades de corte [31]. El coeficiente de birrefringencia se puede calcular con la formula siguiente:

$$B = \frac{C_{12} - C_{13}}{(C_{12} + C_{13})/2} = \frac{t_{12} - t_{13}}{(t_{12} + t_{13})/2} \quad (2.7)$$

donde c_{12} y c_{13} son las velocidades de corte propagándose en la dirección 1 y polarizadas en las direcciones 2 y 3 respectivamente; t_{12} y t_{13} son los tiempos de vuelo de la onda de corte en la dirección 1 y polarizada en las direcciones 2 y 3 [32].

Otro parámetro de interés es la atenuación de la onda, la cual se da principalmente por las siguientes causas [25]:

- Desviación de la energía del haz paralelo por reflexión, refracción, difracción y dispersión.
- Absorción, en éste caso parte de la energía sonora se convierte en calor por diferentes causas inherentes en el material como la microestructura.

2.4.2. Potencial termoelectrico

2.4.2.1. Fundamentos teóricos de la termoelectricidad [34]

Esta teoría esta basada en el texto de la referencia [34]. La termoelectricidad consiste en la generación directa de una fuerza electromotriz (f.e.m) por medios térmicos, lo que implica sujetar un material conductor a un gradiente de temperatura. Físicamente el fenómeno de la termoelectricidad surge porque los electrones en el extremo caliente del conductor pueden encontrar estados de menor energía en el extremo frío, hacia el que se difunden creando una diferencia de potencial eléctrico entre los dos extremos. Visto de otra forma, se puede considerar que un electrón tiene una energía E que, bajo el gradiente de temperatura, depende de la posición x en el metal y que por tanto una fuerza, F_x , actúa sobre el electrón, en una magnitud dada por $F_x = dE/dx$. Así, siendo capaces de moverse a través del metal, los electrones se acumulan en el extremo frío del conductor. Asimismo, la energía media de los electrones de conducción de un metal ciertamente difiere de la de otros metales, y esto produce otro efecto termoelectrico que tiene lugar cuando una corriente eléctrica circula a través de la unión existente entre dos metales distintos.

Si tomamos un conductor y calentamos un extremo los electrones del extremo caliente, normalmente, adquirirán una energía cada vez más elevada con respecto al extremo frío y difundirán hacia este extremo donde su energía será menor. En esencia ésta es la forma en que se produce la transferencia de calor en los metales, y va acompañada de una acumulación de carga negativa en el extremo frío, creándose por tanto un campo eléctrico o una diferencia

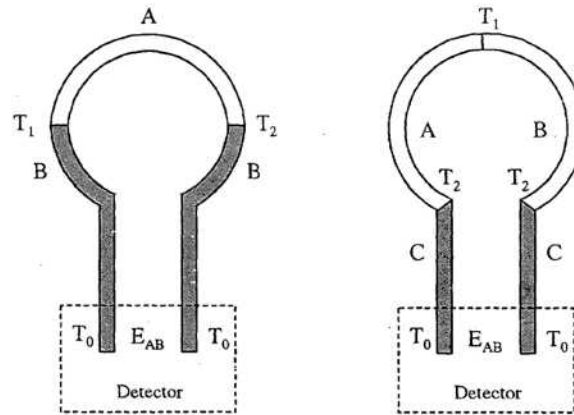


Figura 2.5: Circuitos termoeléctricos asimétricos construidos con varios materiales A, B y C.

potencial entre los dos extremos del material. Este campo eléctrico se desarrollará hasta que se establezca un estado de equilibrio dinámico entre los electrones obligados a moverse por el gradiente de temperatura y la repulsión electrostática debida al exceso de carga en el extremo frío. En ese momento el número de electrones por segundo que pasan en ambas direcciones a través de una sección perpendicular al flujo será igual, pero las velocidades de los electrones procedentes del extremo caliente serán más altas que las velocidades de los electrones que cruzan a través de la sección desde extremo frío. Esta diferencia es la que asegura una transferencia continua del calor (es decir, la conducción térmica) a lo largo del gradiente de temperatura sin una transferencia de carga neta una vez que se ha establecido el equilibrio dinámico. Este fenómeno se considera como un efecto termoeléctrico básico.

Si deseamos medir la diferencia potencial originada de esta forma en un metal, deben realizarse conexiones eléctricas en los extremos del metal, creando un gradiente de temperatura igual en todo el sistema eléctrico de detección, que contribuirá con su f.e.m. termoeléctrica al circuito completo. Si todo el circuito de detección está compuesto del mismo material que aquel que se quiere medir, tendremos un circuito homogéneo, y no se detectará ninguna f.e.m. neta. Por tanto, para medir la f.e.m. termoeléctrica deben construirse circuitos asimétricos compuestos, como mínimo, de dos materiales diferentes, por ejemplo, como los circuitos de la Figura 2.5. De esta forma la f.e.m. medida es la diferencia entre las contribuciones de los dos materiales A y B. Esta f.e.m., E_{AB} , se conoce como f.e.m. Seebeck después de su descubrimiento por Thomas Johann Seebeck (1770 - 1831) y, por supuesto, es la f.e.m. medida en una construcción ordinaria para medir la temperatura con termopares.

En conductores homogéneos libres de deformaciones la f.e.m. solamente depende de la

naturaleza de los dos conductores A y B y de la diferencia de temperatura entre las conexiones (Figura 2.5) y no de la forma de los conductores, a condición de que sus dimensiones sean grandes comparadas con el recorrido libre medio electrónico. Los efectos del tamaño solo son importantes a temperaturas muy bajas, cerca del cero absoluto, en metales puros o en aleaciones ordenadas. La relación $\Delta E_{AB}/\Delta T$ se denomina potencial termoeléctrico o termovoltaje S_{AB} del par, y es una función de la temperatura.

2.4.2.2. Ecuaciones de transporte de electrones libres [34]

Los electrones en un metal tienen una energía cinética inherente y en ausencia de fuerzas exteriores (es decir, campos eléctricos o gradientes de temperatura), no existe transferencia neta de carga o de energía a través de cualquier sección transversal del metal. Este estado de equilibrio de los electrones se describe mediante una función de distribución f_0 , (la función de Fermi-Dirac, Ecuación 2.8) que representa la probabilidad de ocupación de un estado electrónico con energía E (o la fracción de los estados con energía E que están ocupados). Para una temperatura dada, la función de distribución es solamente función de E , y no es una función de la posición ya que en el cristal existe un estado de equilibrio. Cuando esta distribución de equilibrio de los electrones en sus estados electrónicos resulta perturbada por la temperatura o por un gradiente de potencial eléctrico, la nueva función de distribución será no sólo una función de E y T , sino también de la posición (r) en el cristal, y del tiempo t . Bajo la acción de una temperatura constante y de gradientes de potencial, se crea, eventualmente, otro estado estable y en ese momento la nueva distribución ya no será función de t . Se producirá un movimiento neto de electrones; con los electrones errantes continuamente interaccionando entre sí y con la red cristalina y en este nuevo estado estable la función de distribución describirá la naturaleza exacta de estas interacciones y sus dependencias energéticas. Los efectos de las interacciones son particularmente importantes porque si se eliminan las perturbaciones como el potencial eléctrico y los gradientes de temperatura, serán estas interacciones las que eventualmente hagan que el sistema se relaje hasta su distribución de equilibrio f_0 . Puede suponerse que una vez que se retiran las excitaciones, el sistema se relaja exponencialmente con el tiempo hasta el estado de equilibrio, similar al decaimiento del potencial en un condensador cargado cuando se le conecta una resistencia. Por tanto si $f_t = 0$ es la función de distribución de equilibrio bajo las excitaciones, y f_t la función en cualquier momento t después de que se han retirado las excitaciones, lo cual da lugar a la Ecuación 2.9.

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-\mu}{\kappa T}\right)}} \quad (2.8)$$

Donde κ es la constante de Boltzman, T la temperatura y μ se denomina como potencial químico.

$$f_t - f_0 = f_{t=0} \cdot e^{(-t/\tau)} \quad (2.9)$$

Donde τ es un típico tiempo de relajación (τ es el inverso de la constante de proporcionalidad). Entonces tenemos que el cambio de la función de distribución el tiempo debido a interacciones o colisiones es,

$$\left[\frac{\partial f_t}{\partial t} \right]_{\text{colisiones}} = -\frac{1}{\tau} f_{t=0} e^{(-t/\tau)} = -\frac{(f_t - f_0)}{\tau} \quad (2.10)$$

Está claro que τ debe relacionarse con un cierto tiempo medio entre colisiones de las partículas implicadas y en general será una función de la energía y del momento en el cristal. La existencia de un tiempo τ de relajación simplifica considerablemente el análisis de los fenómenos de transporte y, generalmente es una suposición correcta para metales puros a altas temperaturas (es decir, por encima de sus temperaturas de Debye, θ_D); a temperaturas bajas la suposición no es satisfactoria. Sin embargo, es una hipótesis apropiada para describir la interacción de los electrones con los átomos de las impurezas localizados en un metal.

Habiendo considerado cómo puede restablecerse el equilibrio en el sistema de electrones a través de colisiones o interacciones (sin entrar en la discusión del mecanismo exacto de esta restauración), ahora debemos examinar cómo se produce la distribución perturbada por la acción de la temperatura y de los gradientes de potencial eléctrico. En lo que sigue será conveniente considerar la función de distribución f en función de las componentes de la velocidad del electrón (U_x, U_y, U_z), de la posición (x, y, z) y del tiempo (t).

De esta forma es fácil examinar el efecto de un campo eléctrico en las velocidades de los electrones. Un gradiente de potencial eléctrico $-\nabla V$, que por conveniencia denotaremos ξ , (el campo eléctrico) producirá una aceleración en los electrones.

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = \frac{e\xi}{m}$$

de modo que después de un intervalo de tiempo, dT , la nueva función de distribución será:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{campo}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\xi_x e}{m} \frac{\partial f}{\partial u_x} + \frac{\xi_y e}{m} \frac{\partial f}{\partial u_y} + \frac{\xi_z e}{m} \frac{\partial f}{\partial u_z} + u_x \frac{\partial f}{\partial x} + u_y \frac{\partial f}{\partial y} + u_z \frac{\partial f}{\partial z} \quad (2.11)$$

Cuando exista un estado estable bajo la acción de la temperatura y de gradientes de potencial debemos tener:

$$\left[\frac{\partial F}{\partial T} \right]_{\text{campos}} = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{colisiones}} \quad (2.12)$$

con

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

por lo tanto

$$\frac{\xi_x e}{m} \frac{\partial f}{\partial u_x} + \frac{\xi_y e}{m} \frac{\partial f}{\partial u_y} + \frac{\xi_z e}{m} \frac{\partial f}{\partial u_z} + u_x \frac{\partial f}{\partial x} + u_y \frac{\partial f}{\partial y} + u_z \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{(f - f_0)}{\tau} \quad (2.13)$$

cuando existe un tiempo de relajación τ . La Ecuación 2.13 es la celebrada ecuación de transporte Boltzmann para el movimiento de electrones bajo gradientes de temperatura y de potencial.

2.4.2.3. Dispersión de electrones [34]

Un electrón que se mueva en un sólido o un líquido solamente puede ser desviado por campos magnéticos o eléctricos; en el primer caso la dispersión puede ocurrir, por ejemplo, a partir de momentos magnéticos localizados. Debe enfatizarse, sin embargo, que un potencial perfectamente periódico de un sistema de iones fijos en una red cristalina no constituye en sí mismo un potencial de dispersión que dé lugar a un tiempo finito de relajación. Esto es evidente a partir del hecho de que las funciones de Bloch para un electrón (descripción de los electrones en un metal sólido de iones fijos y distribuidos regularmente) son estados estacionarios cuyas amplitudes son independientes del tiempo. Este potencial, que puede decirse que dispersa a los electrones coherentemente es, por supuesto, responsable de la estructura electrónica del cristal.

La dispersión de electrones que da lugar a la resistencia ocurre cuando existen ciertos escapes del potencial periódico ideal de la red rígida. La ruptura de esta periodicidad perfecta ocurre en cristales reales a través de distintas fuentes como:

1. El desplazamiento de los iones de sus posiciones fijas debido a oscilaciones térmicas.
2. La presencia de impurezas ya sean accidentales o deliberadas (como en las aleaciones).
3. Imperfecciones en los cristales tales como dislocaciones, límites de grano y acumulación de defectos.
4. Interacciones electrón-electrón.
5. Dispersión magnética si los iones poseen momentos magnéticos que no están orientados.

Los procesos de dispersión son responsables de la resistencia eléctrica, la dispersión de la red debida a las oscilaciones iónicas da lugar a la resistividad dependiente de la temperatura de metales y aleaciones. La dispersión de impurezas no depende de la temperatura; que es lo que se debe esperar ya que surge de la diferencia de potencial constante que la impureza presenta a los electrones en comparación con la del huésped. En el caso de la dispersión de la red cristalina, la función potencial (adicional a la función periódica de la red) y la dispersión de electrones por este potencial de perturbación deben formularse en la forma de la mecánica cuántica. Sin embargo, a altas temperaturas donde predomina la dispersión con ángulos grandes, el tratamiento cuántico proporciona unos resultados que difieren poco de los obtenidos mediante un análisis clásico de las colisiones.

2.4.2.4. Voltaje termoeléctrico absoluto [34]

Si se analizan los procesos de interacción que tienen lugar entre los electrones y las vibraciones de la red cristalina incluyendo el espectro Debye y la teoría de calores específicos junto con las normas de selección de la probabilidad de dispersión, pueden deducirse expresiones generales para el tiempo de relajación, T (Ecuación 2.14), y el voltaje termoeléctrico absoluto S (Ecuaciones 2.15 y 2.16).

$$\tau(E) = BE^m \quad (2.14)$$

$$S_x = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e| E_F} \left(\frac{3}{2} + m \right) \quad (2.15)$$

$$S_g \propto \frac{\tau_{p,x}}{\tau_{p,x} + \tau_{p,e}} \quad (2.16)$$

En el caso de un metal de electrones libres en que domina la dispersión de impurezas, imperfecciones, etc., el tiempo de relajación depende de la velocidad de los electrones, que es:

$$\tau \propto E^{1/2}$$

entonces el y entonces el termovoltaje por difusión debería ser el proporcionado por la Ecuación 2.17

$$S_x = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e| E_F} \quad (2.17)$$

Así, el termovoltaje absoluto será la suma de las contribuciones de la difusión y del arrastre de fonones

$$S = S_x + S_g \quad (2.18)$$

que para $T > \theta_D$ simplemente se reduce al cálculo del voltaje termoeléctrico debido a procesos de transporte de electrones.

2.4.2.5. Factores que afectan al voltaje termoeléctrico absoluto [34]

El principio específicamente utilizado para la evaluación de materiales es el efecto Seebeck. Dicho efecto Se ha aplicado con éxito en las medidas de temperatura. Sin embargo los datos pueden utilizarse de otra manera. Si se asume que las temperaturas T_1 y T_2 de la Figura 2.5 son fijas pero distintas, y se mide el voltaje generado bajo estas condiciones entonces es posible distinguir entre diversos metales y aleaciones. Además la f.e.m. generada depende de la disposición atómica, lo que permite la detección de cambios microestructurales cuando se comparan distintos estados de envejecimiento de un mismo material. Esto puede constituir un método de análisis cualitativo que podría utilizarse en la clasificación de materiales y en la identificación de estados de degradación [35].

Las primeras aplicaciones prácticas de los efectos termoeléctricos como ensayo no destructivo de materiales surgieron al final de la Segunda Guerra Mundial. Se construyó un dispositivo para la identificación de cables basado en la medida de la f.e.m, termoeléctrica característica de cada cable. El cable se colocaba en un horno y se calentaba hasta casi la incandescencia. Un segundo alambre se ponía en contacto con el alambre caliente y el voltaje obtenido se leía en un galvanómetro simple. Esta forma de lectura del voltaje era posible porque el voltaje es directamente proporcional a la temperatura. El método del horno encontró

poca aceptación a la hora de una aplicación extensiva porque se veía seriamente influido por la geometría del material y las condiciones ambientales, y estaba restringido a instalaciones capaces de suministrar 5000 vatios de potencia para hacer funcionar el horno [36].

Los instrumentos disponibles en la actualidad son mucho más prácticos y fiables. Como ejemplo, MMR Technologies Inc. en EE.UU. ha desarrollado un sistema de medida del efecto Seebeck para realizar medidas automáticas del potencial termoeléctrico en función de la temperatura de metales, semiconductores y otras probetas de materiales conductores eléctricamente.

En el campo de la clasificación de materiales, el método termoeléctrico para aceros y aleaciones no férreas produce aproximadamente la misma distinción que por ejemplo la técnica de las corriente de Foucault. Bajo ciertas condiciones, es posible llevar a cabo una determinación semi-cuantitativa de los distintos componentes de adición (silicio, carbono, etc). El ensayo termoeléctrico de aleaciones es independiente de la configuración de sus componentes, y apenas se ve influenciado por tensiones mecánicas y campos magnéticos (a excepción de los casos en donde la deformación por trabajo en frío esté ligada a una transformación de fase). Para este tipo de ensayos de clasificación de materiales se utilizan, electrodos de diseño similar al de un soldador. A efectos de medidas del termovoltaje como material del electrodo debe utilizarse un metal de voltaje termoeléctrico absoluto conocido. Si lo que se quiere es realizar una evaluación cualitativa del material, entonces el electrodo puede ser del mismo material que se quiere analizar (**ASTM B 77-81, 1994**).

En aceros y aleaciones, puede hacerse uso de la termoelectricidad como un método para la evaluación de la condición de un tratamiento térmico (calidad del endurecimiento, del revenido, del recocido, de los procesos de solución y precipitación, etc.) cuando la composición de la fase está sujeta a cambios debidos al tratamiento térmico y cuando las fases implicadas en la estructura presentan diferencias claras en sus propiedades termoeléctricas (Fulton y otros 1994). Estas medidas requieren la utilización de microsondas electrónicas junto con un microscopio.

El procedimiento de defectoscopia termoeléctrica consiste en detectar la segregación y otras inhomogeneidades macroscópicas (puntos suaves, decarburización, etc.). El principio de funcionamiento es que los puntos de diferente composición química o fase distinta se comparan con un material estándar. Este planteamiento no es adecuado para la detección de defectos tales como grietas, poros y otras cavidades [37].

La división de investigación y desarrollo de Electricité de France (EDF) en colaboración con el Instituto de Ciencias Aplicadas (INSA) utiliza los efectos termoeléctricos para estudiar e inspeccionar los fenómenos de degradación de aceros inoxidable dúplex envejecidos térmi-

camente. Para caracterizar la cinética del envejecimiento a través de medidas del potencial termoeléctrico EDF ha desarrollado distintos tipos de dispositivos. Uno de ellos se basa en el método del "gradiente térmico lateral", que consiste en someter una probeta a un gradiente térmico originado por una diferencia de temperatura entre sus extremos para generar una diferencia de potencial. Este método se utiliza para el ensayo de probetas pequeñas. El segundo dispositivo se utiliza en el ensayo de grandes componentes y hace uso del método de "punta caliente". Esta técnica consiste en una sonda caliente que se pone en contacto con el componente a evaluar mientras que otra sonda se coloca lejos de la zona caliente para medir de esta forma el voltaje termoeléctrico entre las dos sondas [38].

Los estudios realizados por EDF han demostrado que el voltaje termoeléctrico está fuertemente relacionado con el envejecimiento térmico de materiales, y que por tanto puede ser correlacionado directamente con las variaciones en las propiedades mecánicas producidas por dicho envejecimiento.

2.4.2.6. Técnicas para la medición de potencial termoeléctrico

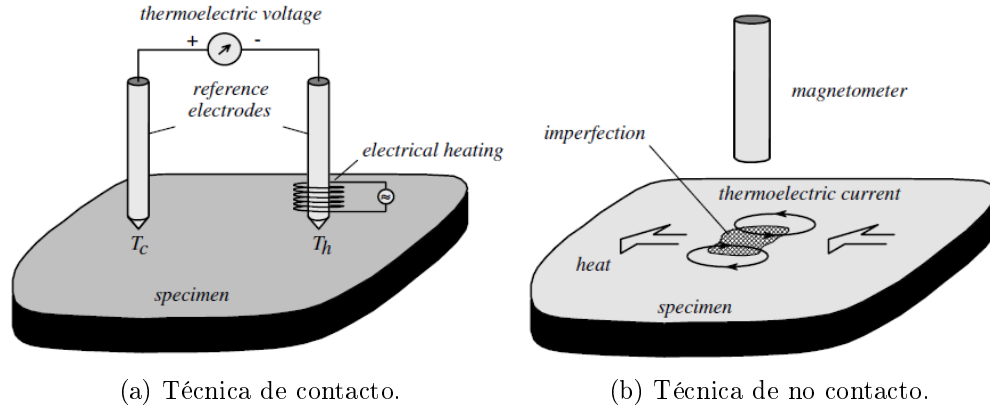
La termoelectricidad, es el resultado del transporte acoplado de calor y electricidad en metales, y puede ser expresado por la siguiente relación constitutiva [41]:

$$\begin{bmatrix} \bar{j} \\ \bar{h} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & \epsilon \\ \bar{\epsilon} & \kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\nabla\Phi \\ -\nabla T \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

donde \bar{j} es la densidad de la corriente eléctrica, \bar{h} el flujo de calor, Φ es el potencial electro-químico, T la temperatura, σ denota la conductividad eléctrica medida a una temperatura uniforme, κ la conductividad térmica para un campo eléctrico de cero, y ϵ y $\bar{\epsilon}$ son los coeficientes termo eléctricos los cuales se pueden expresar por la potencia termoeléctrica absoluta del material S , como $\epsilon = \sigma$ y $\bar{\epsilon} = \sigma ST$.

El efecto termoeléctrico tiene gran potencial para ser explotado en el campo de los ensayos no destructivos y la caracterización de materiales, ésta técnica, basa su funcionamiento en el efecto Seebeck, el cual es muy conocido por ser utilizado en los termopares.

Para la caracterización de materiales por potencial termoeléctrico por contacto se utilizan dos electrodos, uno de ellos es calentado a una temperatura T_h mientras que el otro electrodo se deja a temperatura ambiente T_c (Figura 2.6a). La medición se realiza de forma rápida para asegurarse de que el electrodo caliente no se enfríe y que la muestra no se aumente su temperatura de forma perceptible. El voltaje termo-eléctrico está dado por [42]:



(a) Técnica de contacto.

(b) Técnica de no contacto.

Figura 2.6: Diagramas esquemáticos de las técnicas de potencial termoelectrico.

$$V = \int_{T_c}^{T_h} [S_s(T) - S_R(T)] dT = \int_{T_c}^{T_h} S_{SR}(T) dT \quad (2.20)$$

donde T es la temperatura, S_S y S_R son el potencial termoelectrico del espécimen y del electrodo de referencia respectivamente. Cualquier variación en las propiedades del material puede afectar el voltaje medido por $S_{SR} = S_S - S_R$, el cual es el potencial termoelectrico relativo con respecto al electrodo de referencia.

La técnica de termoelectricidad por no contacto también basa su funcionamiento en el efecto Seebeck, pero a diferencia de la técnica por contacto donde se utilizan electrodos de alta y baja temperatura, en ésta técnica el gradiente de temperatura es inducido de forma externa, provocando que las discontinuidades o inclusiones en el material generen corrientes termoelectricas alrededor de ellas. Éstas corrientes son detectadas por un medidor de flujo magnético a determinada distancia del sensor y la inclusión (Figura 2.6b) [42].

Todos los materiales con diferente potencial termoelectrico generarán una señal termoelectrica, lo cual hace que un probador termoelectrico sea una de las técnicas más sensibles utilizadas en los ensayos no destructivos. Varios parámetros pueden afectar el potencial termoelectrico del espécimen sujeto a inspección y pueden clasificarse en dos categorías, los asociados con los efectos volumétricos y aquellos asociados con los efectos de contacto. La difusión de electrones a través del material es afectada por la composición química, tipo de tratamiento térmico y la dureza del material. Los efectos de contacto se dan por la cantidad de presión aplicada a la probeta, temperatura de las puntas y el material sujeto a inspección. La rugosidad de la superficie tiene poco o ningún efecto si los electrodos tienen buen contacto con la superficie de la probeta [43].

2.5. Estado del arte

La corrosión de los aceros API 5L en zonas costeras o ambientes salinos ha sido ampliamente estudiada debido a la gran abundancia del agua de mar y su naturaleza corrosiva. La naturaleza de éste medio tan agresivo, genera elevadas tasas de corrosión en metales y aleaciones comúnmente utilizadas en los sistemas de transporte. Además, considerando el movimiento del fluido corrosivo sobre el material, existe también desgaste mecánico. Resa Vera et. al. [44] mediante un simulador de flujo utilizando agua de mar analizaron la corrosión en un acero API 5L X-65 ASTM A53-B obteniendo curvas de polarización así como el potencial de corrosión, éste último depende de las características del material y de la composición del electrolito, dando lugar a diferentes reacciones químicas. Obteniendo entre sus resultados que tras diez días de prueba en el simulador de flujo el acero API 5L X-65 tenía una pérdida de material de $0.14 \mu\text{m/año}$. Por otro lado, Rives et al. [45] realiza una comparativa entre métodos estadísticos para la predicción de la corrosión concluyendo que los métodos analizados predicen de manera certera la corrosión por picadura, sin dejar de lado la recomendación de que es preferible realizar más de un análisis estadístico por las limitaciones que pudiera presentar un sólo método y tener mayor certeza en las predicciones.

Por otra parte, Vargas Arista et. al. [46] realizó un estudio del deterioro de la resistencia a la corrosión en uniones soldadas de acero API 5L X-52 envejecido isotérmicamente, realizando envejecidos en las tuberías a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes periodos de envejecido, para el ataque electroquímico se utilizó salmuera con sulfuro de hidrógeno a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, concluyendo que la corrosión aumentaba tanto en el material base, zona afectada térmicamente y la línea de soldadura conforme transcurría el tiempo de envejecido, éste aumento en la corrosión está ligado a la precipitación de los carburos. Otra conclusión importante de este trabajo es que el cordón de soldadura fue la zona donde más disminuye la resistencia a la corrosión por el tratamiento de envejecido debido a la alta precipitación de los carburos.

En cuanto a la caracterización de la corrosión por ensayos no destructivos, Meyendorf et. al. [47] sugieren ciertas técnicas no destructivas en función del problema a analizar (Tabla 2.1).

La caracterización de materiales por ultrasonido ha sido un tema ampliamente estudiado, utilizando parámetros como la velocidad o la atenuación ultrasónica para éste fin. Kupperman y Reimann [48] mediante propagación de ondas ultrasónicas en la soldadura de un acero inoxidable, adquirieron las constantes elásticas del material utilizado un modelo para describir la soldadura en el metal, pudiendo también a partir de este modelo predecir la velocidad y la desviación del haz. Más recientemente, J.P. Sargent [49] utilizando ondas Lamb cons-

Tabla 2.1: Recomendaciones de métodos no destructivos para la detección de corrosión [47].

Problema	Método recomendado
Cuantificación de la superficie corroida	Perfilometría óptica
Pérdida de espesor	Ultrasonido
	Termografía
	Corrientes eddy
Exfoliación	Ultrasonido de alta frecuencia
Cuantificación de corrosión interna	Rayos X
	Microscopía acustica

truyó un transductor omnidireccional para probar placas metálicas, permitiendo la detección de grietas de hasta 2 mm de profundidad, proponiendo de dicho equipo sea utilizado para la inspección por defectos por corrosión la zona afectada térmicamente de recipientes que contengan fluidos. Farhang et. al. [50], analizan dos métodos para la predicción del adelgazamiento en las tuberías, dichos métodos son estadísticos y son alimentados con datos obtenidos mediante mediciones ultrasónicas en las tuberías. Dichas mediciones se realizaron con un transductor de contacto y un buffer de retardo utilizando la técnica pulso-eco (Figura 2.7), para la estimación de la razón de adelgazamiento en las paredes de las tuberías durante un periodo de tiempo (Δt) utilizaron la Ecuación 2.21, donde $\Delta \tau$ es el tiempo que tarda la señal en realizar el recorrido de ida y vuelta en la pared de la tubería, c_L la velocidad longitudinal de las ondas en el material y Δt el tiempo transcurrido en días. Con las mediciones realizadas y los modelos estadísticos empleados lograron tener una certeza en las predicciones de hasta el 95 %.

$$\text{razón de adelgazamiento} = \frac{\Delta \tau c_L}{2\Delta t} \quad (2.21)$$

Hector Carreon reporta datos experimentales de las propiedades elásticas del módulo de Young y módulo de corte en función de la variación en el parámetro de velocidad ultrasónica durante la evolución microestructural en una aleación Ti-6Al-4V con dos microestructuras variables, bimodal y acicular, respectivamente. Las dos microestructuras iniciales diferentes se trataron térmicamente mediante envejecimiento a 515 ° C, 545 ° C y 575 ° C en diferentes momentos de 1 min a 576 h para inducir un proceso de precipitación. Se realizaron mediciones ultrasónicas de velocidades de corte y longitud de onda longitudinal, procesamiento de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (OM) y microdureza, estableciendo una correlación directa con las mediciones de la velocidad ultrasónica y las propiedades elásticas desarrolladas durante el tratamiento térmico de la envejecimiento artificial

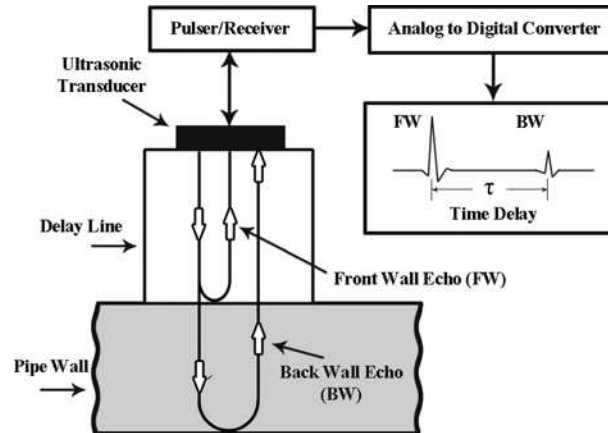


Figura 2.7: Principio de funcionamiento de la técnica pulso-eco [50].

Los resultados de la velocidad ultrasónica muestran una tendencia muy clara a medida que avanza el tiempo de envejecimiento, que se ve afectado por la precipitación de partículas de Ti3Al dentro de la fase α . De esta manera, podemos conocer, de manera rápida y eficiente, las propiedades elásticas desarrolladas durante el tratamiento térmico del envejecimiento a largo plazo, ya que la presencia de estos precipitados endurece la microestructura del material afectando las propiedades mecánicas finales [51].

Stella, Cerezo y Rodríguez [52] sometieron probetas de acero inoxidable AISI 304 a tratamientos térmicos de sensibilización, para determinar mediante mediciones de velocidad longitudinal, atenuación y análisis de espectro de frecuencias el grado de sensibilización del acero debido a la precipitación del cromo, para la adquisición de datos utilizaron un sistema de ultrasonido pulsador-receptor, osciloscopio y un sistema de procesamiento de datos. Tomaron mediciones en diferentes probetas a las cuales se midió el tamaño de grano así como el coeficiente de atenuación para tratar de correlacionarlos (Figura 2.8). Para determinar el coeficiente de atenuación (α_{ij}) utilizaron la Ecuación 2.22, en la que A_i y A_j es la intensidad de los ecos consecutivos i y j respectivamente, y d el espesor de la muestra. En su trabajo, Stella et. al. concluyeron que el grado de sensibilización en el acero puede ser estimado mediante la medición de atenuación y el espectro de frecuencias. También concluyen que la precipitación del cromo no puede ser identificada directamente mediante la medición de la atenuación y que los métodos convencionales de medición de velocidad ultrasónica no permiten la estimación de cambios estructurales en los materiales con diferentes grados de sensibilización.

$$\alpha_{ij} = \frac{20 \log(A_i/A_j)}{2D} \quad (2.22)$$

Szelazek, Mackiewicz y Kowalewski [32], describen la aplicación de la birrefringencia para la

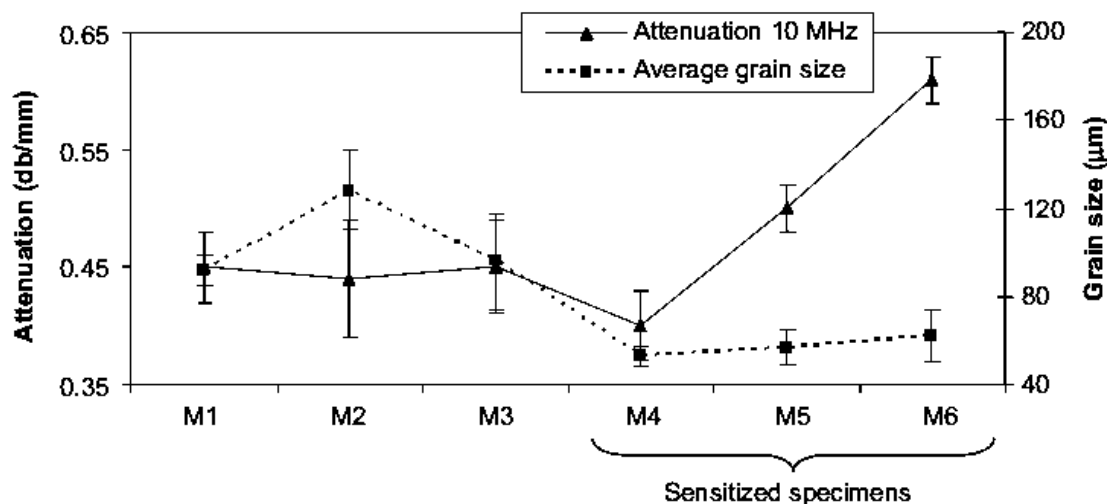


Figura 2.8: Variación de la atenuación ultrasónica (α_{12}) con respecto al tamaño de grano [52].

evaluación de un material degradado debido a la termofluencia, para el análisis experimental se utilizó un acero 41HMNMA y fue sometido a un tratamiento acelerado de termofluencia, el tratamiento consistió en un esfuerzo uniaxial de 250 MPa a una temperatura de 773 K. Mostrando los diferentes valores de birrefringencia obtenidos para diferentes deformaciones por termofluencia (Figura 2.9).

Para los ensayos por corrientes Eddy, Zergoug et. al. [53] realizaron un estudio para la caracterización de la microestructura enfocándose en la zona afectada térmicamente de las soldaduras en aluminio y acero utilizando corrientes Eddy, utilizando probetas a las cuales se les realizó un ataque electroquímico para corroerlas artificialmente. Muestran resultados de como la dureza Brinell y la impedancia del material se comportan de manera similar en los tratamientos térmicos que se realizaron a las probetas (Figura 2.10). Concluyendo que ésta técnica demuestra gran sensibilidad para la caracterización de los materiales incluso para la determinación de la microestructura, demostrando que todas las modificaciones en la microestructura pueden ser cuantificadas por ésta técnica.

Shaikh et. al. [54], investigaron la posibilidad de la aplicación de las corrientes Eddy para cuantificar la sensibilización y la corrosión intergranular en un acero inoxidable envejecido, estableciendo relaciones empíricas entre la amplitud de las corrientes Eddy y parámetros para la cuantificación al grado de sensibilización del acero. Concluyendo que esta técnica es muy confiable en el monitoreo de la cuantificación del grado de sensibilización del acero y por lo tanto para determinar que tan propenso es el acero al ataque por corrosión intergranular. Yunze et. al. [55] mediante el uso de corrientes Eddy pulsadas caracterizaron la corrosión

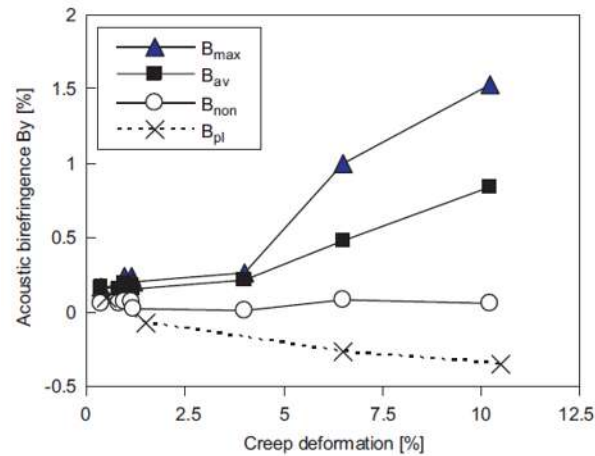
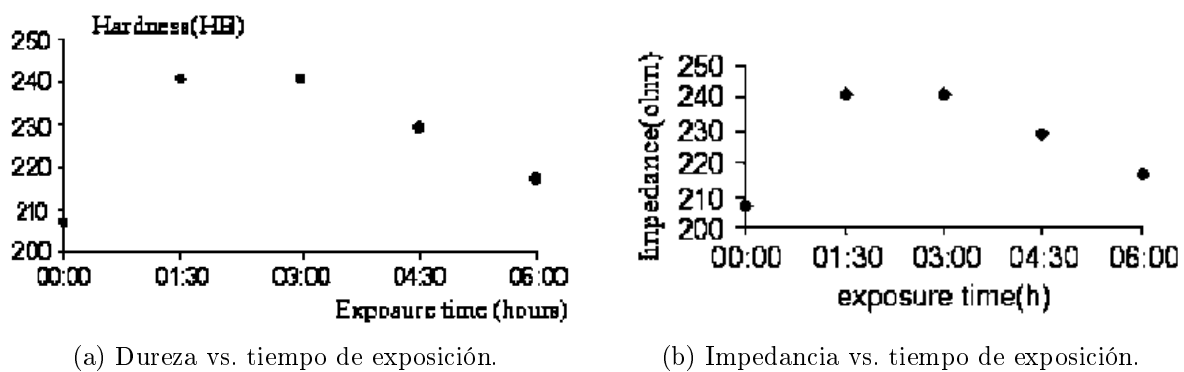


Figura 2.9: Birrefringencia en función de la deformación por termofluencia [32].



(a) Dureza vs. tiempo de exposición.

(b) Impedancia vs. tiempo de exposición.

Figura 2.10: Comportamiento de la dureza e impedancia a diferentes tiempos de exposición al tratamiento térmico [53].

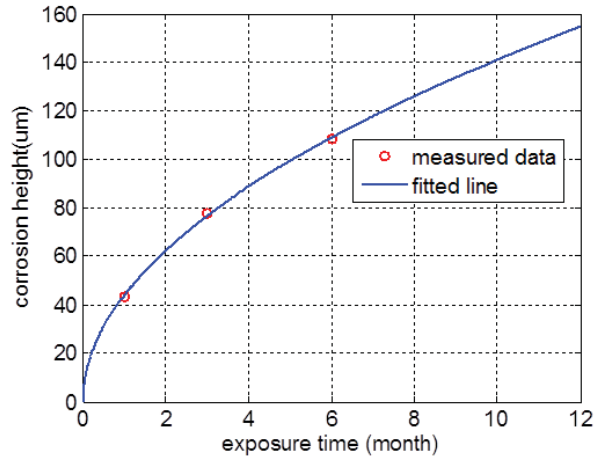


Figura 2.11: Mediciones de corrosión contra tiempo de exposición y su ajuste de curva [55].

en piezas expuestas uno a diez meses a la atmósfera en ambientes marinos, se analizaron muestras con y sin recubrimiento. Consideraron la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética del material como las variables para la caracterización de la corrosión, concluyendo que ambas propiedades decrecen conforme el grado de corrosión aumenta. Mediante el uso de éstos dos parámetros generó la Ecuación 2.23, capaz de caracterizar la corrosión en etapas tempranas, dicha ecuación fue generada con las mediciones realizadas en las probetas (Figura 2.11).

$$\nu = nB_y^{n-1} \quad (2.23)$$

La caracterización por potencial termoelectrónico en soldaduras ha sido estudiado por Fulton, Wincheski y Namkung [43] en inonel para aplicaciones aeroespaciales, proponiendo un método para el monitoreo de soldaduras. Se utilizaron datos de dureza Rockwell y microscopía electrónica de transmisión para caracterizar la soldadura y la zona afectada térmicamente para después correlacionar estos datos con mediciones de potencial termoelectrónico, concluyendo que existe una fuerte correlación entre la dureza y el potencial termoelectrónico del material como se puede apreciar en Figura 2.12, en la cual se muestran mediciones de dureza y potencial termoelectrónico en diferentes soldaduras, logrando localizar mediante ésta técnica zonas blandas en la soldadura donde pueden existir fallas. Se estableció que para el caso del inonel, la dureza es el parámetro dominante para ser medido mediante potencial termoelectrónico.

Héctor Carreón [42] mediante mediciones de potencial termoelectrónico en Ti-6Al-4V en probetas sujetas a diferentes envejecidos, demostró que ésta técnica es sensible a las variaciones anisotrópicas del material.

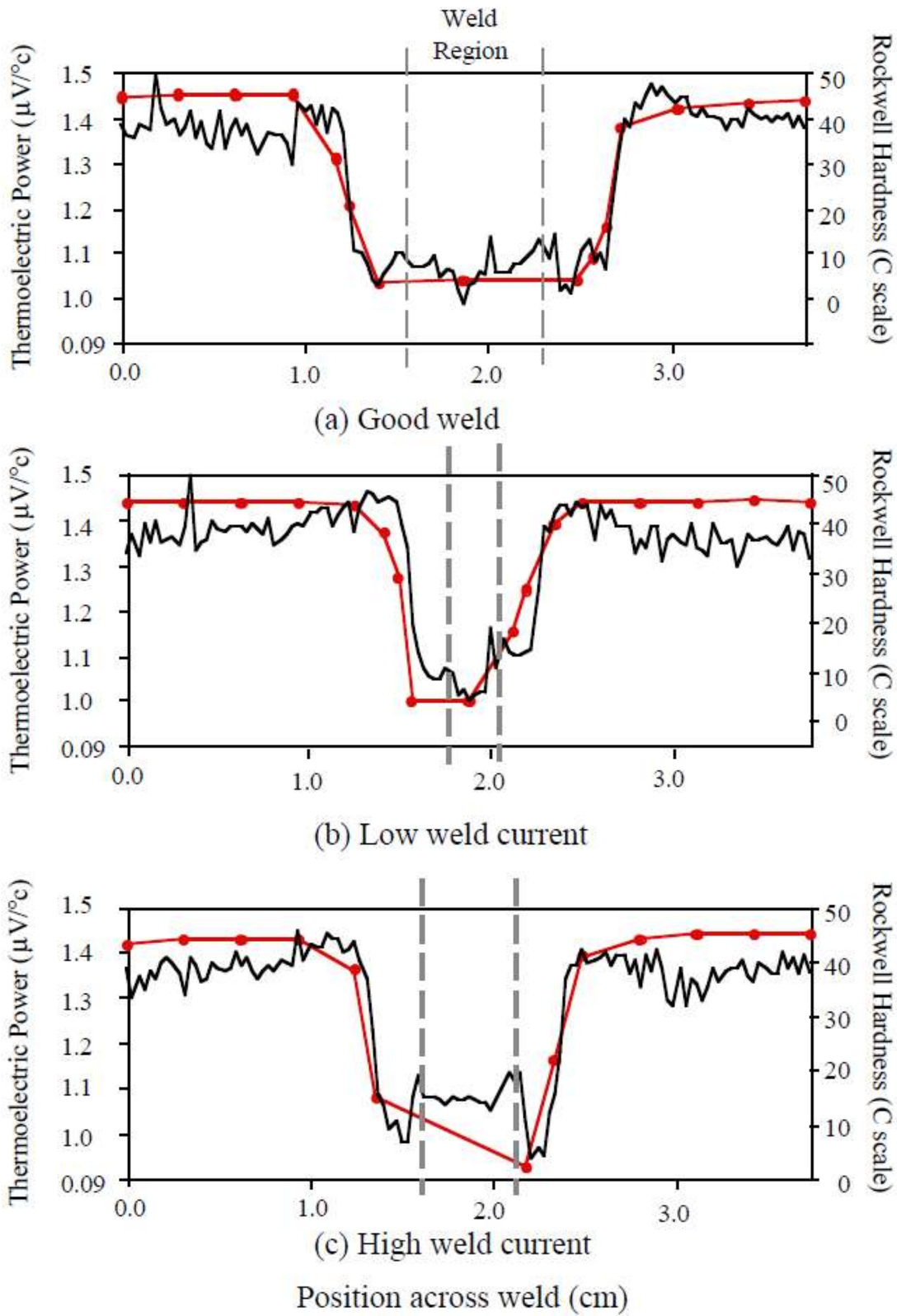


Figura 2.12: Comparación del potencial termoelectrico y la dureza Rockwell en las soldaduras [43].

Park et. al. [56] realiza caracterización de soldadura mediante el uso de mediciones de potencial termoeléctrico, las mediciones se realizaron en soldaduras realizadas a 120 y 80 amperes. Presentando una gráfica comparativa de la relación entre la dureza Rockwell y el potencial termoeléctrico a través de la soldadura (Figura 2.13). Parker et. al. presentan también gráficas de potencial termoeléctrico como función de la microestructura, nitrógeno intersticial y esfuerzos residuales.

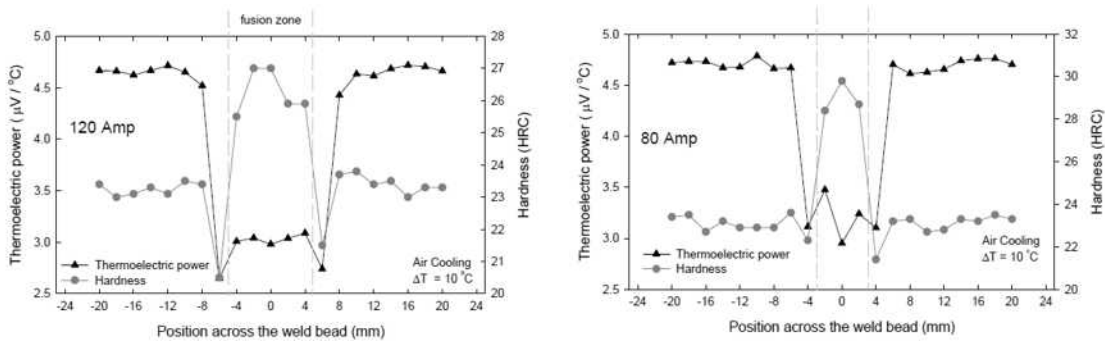


Figura 2.13: Comparación de potencial termoeléctrico y dureza Rockwell en soldaduras a 120 y 80 amperes [56].

Ricardo Carabes et al. informan de un estudio realizado en muestras metálicas extraídas de un tubo revestido metalúrgicamente revestido (aleación API 5L X65 de acero-Inconel 825) sometido a un tratamiento térmico en solución a 1200 ° C y un posterior tratamiento de envejecimiento a 650 ° C durante diferentes tiempos para promover cambios microestructurales en materiales termo-metalúrgicamente unidos. La técnica del potencial termoeléctrico no destructivo (TEP) se usó para monitorear los cambios de microestructura debido al proceso de envejecimiento artificial. Además, se realizaron pruebas de microdureza en los materiales metálicos y se obtuvieron micrografías mediante un microscopio electrónico de barrido óptico (SEM). El valor de TEP cambió con la temperatura de tratamiento de la solución y alcanzó un valor máximo para el tratamiento de la solución a 1200 ° C. Los cambios en TEP durante el tratamiento de la solución fueron causados por cambios en la solubilidad de los elementos de aleación. En el proceso de envejecimiento artificial, el valor de TEP disminuyó con el aumento del tiempo de envejecimiento debido al proceso de precipitación, pero exhibió características distintas para las diferentes zonas en las muestras de tubería revestida [57].

Vargas Arista et al. [46] estudian el comportamiento a la corrosión de las uniones soldadas en tubos de acero API5L-X52 envejecidos a 250 ° C en diferentes momentos se investigó con técnicas electroquímicas como polarización tafel (Figura 2.14), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados electroquí-

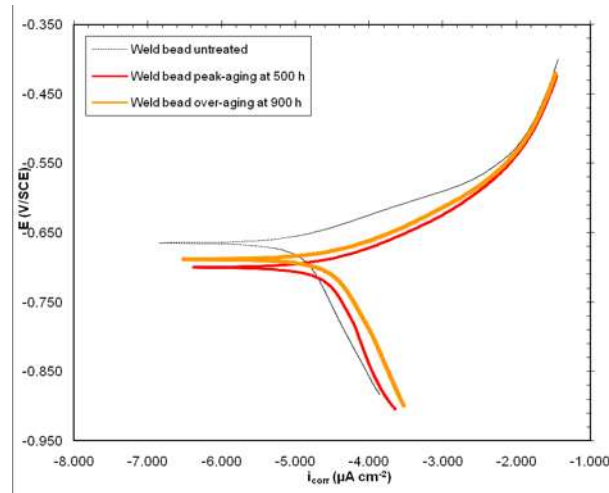


Figura 2.14: Curva de polarización para especímenes envejecidos por 500 horas y 900 horas [46].

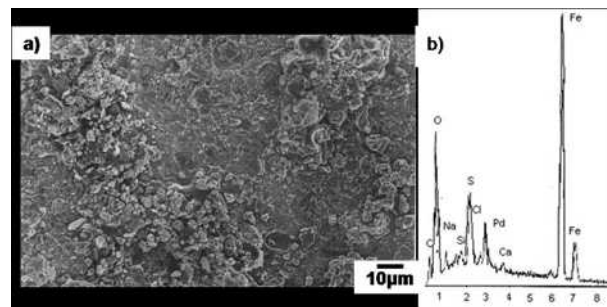


Figura 2.15: Imagen MEB de espécimen corroído en la soldadura sobreenvejecido por 900 horas, a) productos de corrosión poco profunda y b) espectro EDX indicando picos de Fe, S y O [46].

micos que se realizaron en una solución de salmuera que contiene sulfuro de hidrógeno a 25 °C, revelaron un aumento de la tasa de corrosión general en el cordón de soldadura, la zona afectada por el calor y el metal base a medida que transcurría el tiempo de envejecimiento. La tasa de corrosión más alta se relacionó con la precipitación transgranular de nanopartículas finas de cementita y carburo de niobio durante el proceso de envejecimiento acelerado hasta las 500 horas y su proceso de engrosamiento después de este tiempo. El estudio SEM de los productos de corrosión en las tres zonas diferentes mostró la presencia de óxido y azufre de hierro muy frágil y poroso en la superficie metálica (Figuras 2.15, 2.16 y 2.17). El cordón de soldadura alcanzó el índice de corrosión más alto debido al mayor aumento en la cantidad de nanocarburos, menor engrosamiento y la presencia de productos corrosivos con mayor fragilidad y porosidad.

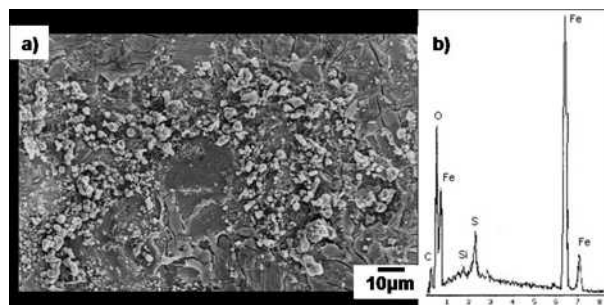


Figura 2.16: Imagen MEB de especimen corroido en la zona afectada térmicamente sobre-envejecido por 900 horas, a) productos de corrosion fina y b) su espectro de rayos X [46].

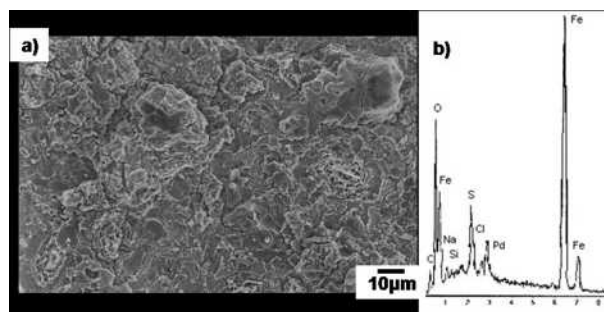


Figura 2.17: Imagen MEB de especimen corroido en el material base sobre-envejecido por 900 horas, a) productos de corrosion gruesos y b) espectro EDX indicando picos de Fe, S y O [46].

Capítulo 3

Desarrollo experimental

Con el objeto de recabar datos de manera eficiente y obtener las mejores condiciones para el envejecimiento artificial de la unión soldada (soldadura, zona afectada térmicamente y material base) de las tuberías API 5L X60 y X65 y poder evaluar propiedades de dureza y microestructurales, así como caracterizarlos mediante ensayos no destructivos, para posteriormente realizar diferentes ataques electroquímicos en las probetas, se procedió de acuerdo al diagrama de la Figura 3.1.

3.1. Material

El material a utilizar para la presente investigación será una tubería de acero API 5L X60 y X65 fabricada de acuerdo a API 5L. La composición química de la tubería fue proporcionada por el fabricante (Productora Mexicana de Tubería) y se muestra en la Tabla 3.1:

De una porción de tubería de acero API 5L X60 se cortaron probetas con dimensiones de 200x14.30x14.30 mm y de una porción de tubería API 5L X65 se cortaron probetas de 200x14.30x9.80 mm. Las dimensiones de las probetas se decidieron en función de los requerimientos de las técnicas que se utilizaron para su caracterización. Se obtuvieron 14 probetas (7 de cada tipo de acero).

Tabla 3.1: Composición química de los aceros X60 y X65.

Acero	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Ti
X60	0.025	1.57	0.14	0.012	0.002	0.044	0.097	0.31	0.29	0.17	0.03	0.02	0.014
X65	0.04	1.48	0.25	0.12	0.002	0.041	0.047	0.1	0.02	0.08	–	0.07	0.017

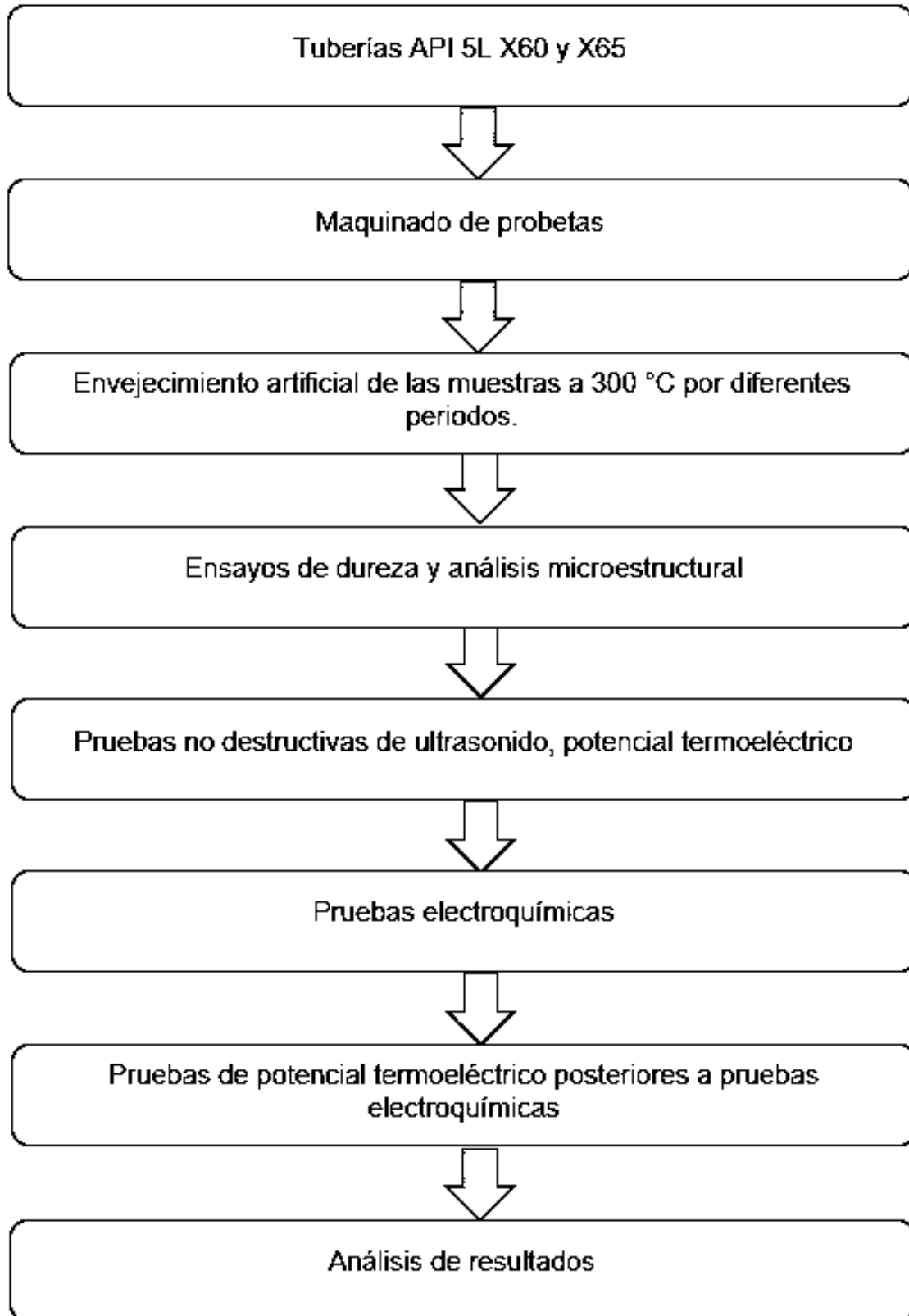


Figura 3.1: Diagrama de actividades.

Tabla 3.2: Parámetro de Hollomon-Jaffe y tiempo del tratamiento térmico de envejecido para diferentes valores de C_H .

C_H	Parámetro de Hollomon-Jaffe	t (horas)
18	10,825.56	7.81
20	11,871.56	5.22

3.2. Envejecimiento artificial

Para la determinación del tiempo y temperatura del tratamiento térmico de envejecido se utilizó la ecuación de Hollomon-Jaffe, utilizando los datos expuestos en las referencias [3, 17, 18], se determinaron diferentes tiempos de envejecido para la obtención del pico máximo de dureza para la curva de envejecimiento y sobre-envejecimiento obtenido en la referencia [3], dicho punto el cual se encuentra a 500 horas de envejecimiento a una temperatura de 250 °C (523 K). Con estos últimos se determinó el Parámetro de Hollomon-Jaffe (Ecuación 2.3) y el tiempo del tratamiento térmico utilizando un valor de $T = 300$ °C (573 K). Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Los tratamientos térmicos de envejecido realizaron a de manera isotérmica a 300°C por periodos de 3, 5, 7 ,9 18 y 30 horas a cada probeta para cada tipo de acero. Esto último debido a que se obtuvieron datos muy dispersos de tiempo Tabla 3.2, así que con la finalidad de obtener el máximo pico de dureza para cada uno de los aceros, opto por los tiempos de envejecido antes mencionados. Para cada tiempo de permanencia el tratamiento se interrumpió y la muestra se enfrió rápidamente en agua.

3.3. Pruebas de dureza

Las mediciones de microdureza Vickers fueron realizadas con un microdurómetro Mitutoyo serie HM200 (Figura 3.2) a cada una de las probetas envejecidas utilizando una carga de 100 gramos. En cada probeta se realizaron 2 perfiles cada 500 μm , los valores obtenidos se promediaron para cada una de las diferentes zonas de la soldadura.

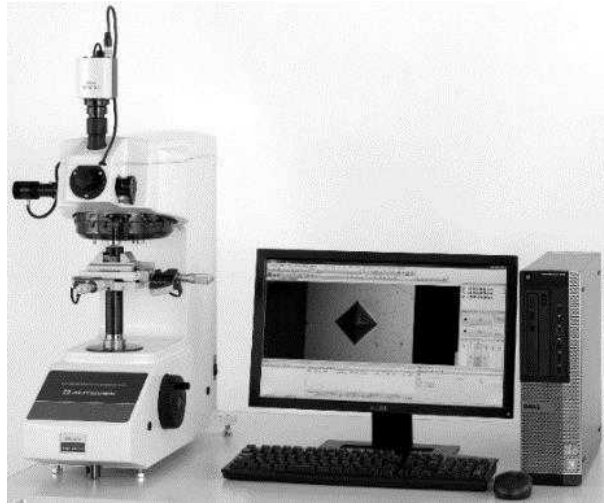


Figura 3.2: Microdurómetro para dureza Vickers [58].

3.4. Pruebas no destructivas

3.4.1. Ultrasonido

Para las mediciones por ultrasonido se utilizó un pulsador receptor para emitir las señales de ultrasonido y un osciloscopio digital para el análisis las señales recolectadas (Figura 3.3).

3.4.1.1. Velocidad longitudinal

Para la medición de velocidades longitudinales, se utilizó un transductor longitudinal V116 20/.125 (20 MHz y 0.125 in de diámetro). Se tomaron diez lecturas en cada una de las diferentes zonas de la soldadura (30 lecturas para cada probeta). Y se determinó la velocidad utilizando la Ecuación 3.1

$$c_L = \frac{2x}{t} \quad (3.1)$$

donde x es el espesor donde se realiza la medición y t el tiempo de viaje entre dos ecos consecutivos. En cada punto donde se realizaron las mediciones se midió el espesor de la muestra con un micrómetro para determinar la velocidad longitudinal con la mayor exactitud posible.

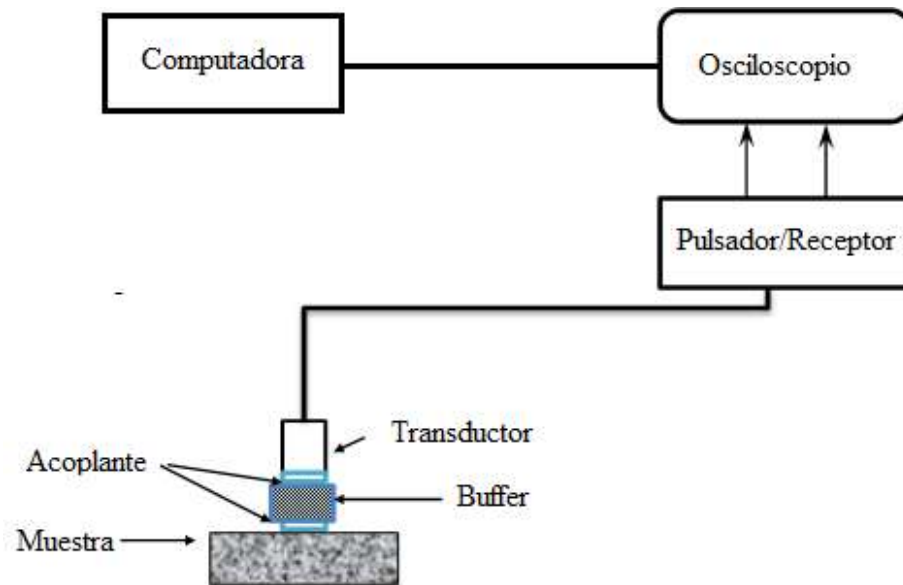


Figura 3.3: Montaje experimental para mediciones de ultrasonido.

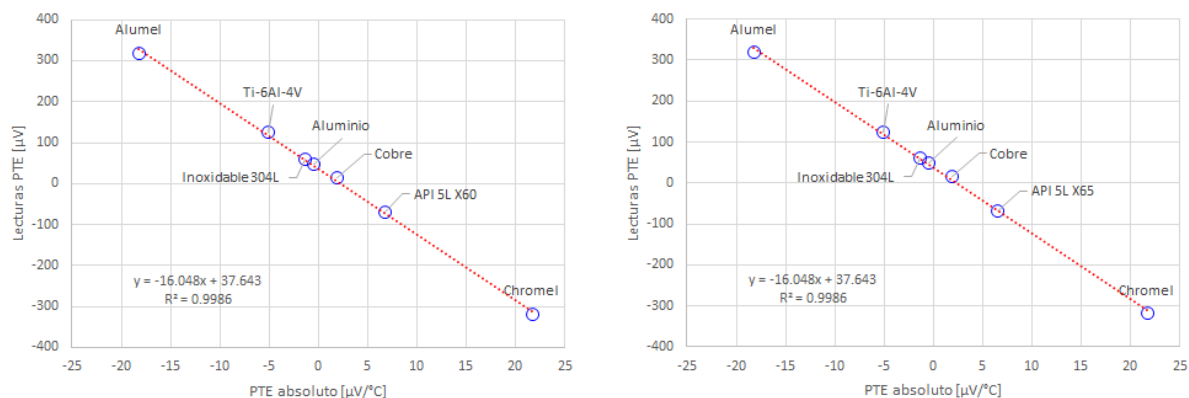
3.4.1.2. Atenuación ultrasónica

Para determinar el coeficiente de atenuación ultrasónica se utilizaron las mismas señales que para determinar la velocidad, pero a diferencia del cálculo de velocidad longitudinal donde se utiliza el tiempo de viaje de la onda entre dos ecos consecutivos en la atenuación ultrasónica se mide la caída de voltaje entre dos ecos consecutivos (medición de máximo a máximo de ambos ecos). El coeficiente de atenuación se determinó de forma general mediante la Ecuación 3.2.

$$\alpha = \frac{1}{2x} \ln \left(\frac{A_2}{A_1} \right) \quad (3.2)$$

3.4.2. Potencial termoelectrico

Las mediciones de potencial termo-eléctrico (PTE) se realizaron mediante el método de punta caliente, para dichas mediciones se utilizó un equipo de la marca Walker Scientific modelo ATS-6044 Alloy Thermo-Sorter, el equipo cuenta con dos puntas de cobre, una fría y una caliente a las cuales se les midió la temperatura obteniéndose valores de 24 °C y 61 °C respectivamente. Las mediciones se realizaron colocando sobre la muestra primero la punta fría y posteriormente la punta caliente por aproximadamente dos segundos, esto con la finalidad de evitar un aumento en la temperatura de la muestra y mantener un diferencial



(a) PTE Absoluto para tubería de acero API 5L X60. (b) PTE Absoluto para tubería de acero API 5L X65.

Figura 3.4: Gráficos de calibración con punta de cobre para ambos aceros.

de temperatura lo más constante posible durante la toma de lecturas.

Las lecturas se registran en μV y se tomaron 100 lecturas en cada una de las diferentes zonas de la soldadura, material base, zona afectada térmicamente y cordón de soldadura, es decir, 300 lecturas en cada probeta para cada tiempo de envejecido. Una vez obtenidas las mediciones relativas en cada una de las probetas se obtiene el potencial termoeléctrico absoluto. Para la determinación del potencial termoeléctrico absoluto se utilizaron distintos valores de PTE absolutos para distintos materiales conocidos en un rango de los $-18.2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (alumel) hasta los $21.7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (cromel) [59]. Con estos valores, se llevó a cabo un ajuste lineal y se obtuvo la Ecuación 3.3. Donde y el valor de PTE dado por el equipo y x es el PTE absoluto calculado.

$$y = 37.643 - 16.048x \quad (3.3)$$

En la Figura 3.4 se muestra el gráfico de la Ecuación 3.3. En la Figura 3.4a se muestra el valor de PTE absoluto para la tubería de acero API 5L X60 sin tratamiento térmico en el material base, en la Figura 3.4b se muestra el mismo punto antes mencionado para la tubería API 5L X65.

3.5. Ataques electroquímicos

Para los ataques electroquímicos se utilizaron las mismas probetas en las que fueron realizados los ensayos no destructivos. Los ataques fueron realizados de manera localizada

en las tres diferentes zonas de la soldadura (material base, zona afectada térmicamente y cordón de soldadura). Los ataques para la tubería de acero API 5L X60 se realizaron en las probetas con envejecimientos de 0, 3, 7, 9, 18 y 30 horas, mientras que para las de acero API 5L X65 fueron realizadas en las probetas con envejecimiento de 0, 3, 7, 9, 18, 30 y 45 horas de tratamiento térmico.

Capítulo 4

Análisis y discusión de resultados

4.1. Análisis microestructural

La caracterización de la microestructura en los aceros API 5L X60 y X65 se realizó en el cordón de soldadura, zona afectada térmicamente y material base, en las probetas envejecidas a diferentes tiempos. La caracterización se realizó utilizando un microscopio óptico, un microscopio electrónico de barrido y un microscopio electrónico de transmisión.

Para esto se prepararon las piezas primero desbastando con lija desde el 600 hasta el 2000 para proceder a su pulido con pasta de diamante de grado 9 hasta llegar a grado 1 obteniendo así un acabado espejo para posteriormente ser atacadas superficialmente con Nital (2 % HNO_3 metanol (95 %)) para así poder revelar la microestructura.

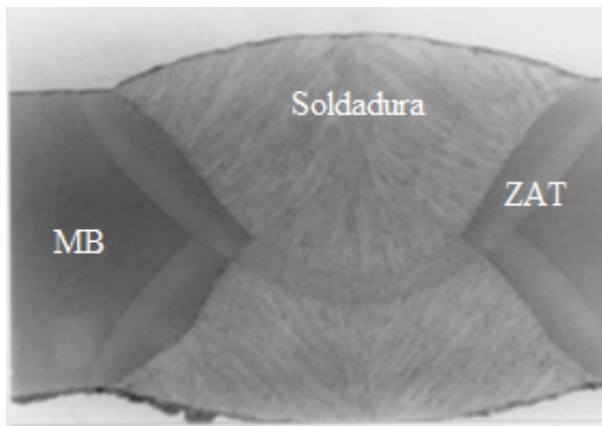
4.1.1. Microscopía óptica

El estudio metalográfico para la caracterización de los especímenes se realizó por microscopía óptica, se realizó inmediatamente después del ataque químico de los especímenes, fueron observados con el microscopio óptico invertido de banco marca NIKON, modelo EPIPHOT 300 (Figura 4.1), el cual cuenta con objetivos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X, con una cámara digital marca NIKON, modelo COOLPIX 995 que cuenta con una escala de referencia de 1 milímetro, dividido en 100 partes de 10 μm . Para registrar la información en forma de fotos e identificar correctamente las zonas a estudiar.

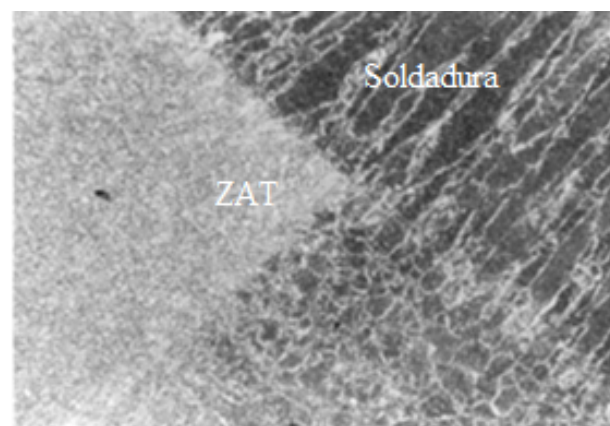
Mediante microscopía óptica se observan las diferentes microestructuras de la unión soldada con doble paso de soldadura SAW, que corresponden a la soldadura, ZAT con doble zona de recristalización con ancho promedio de 3.5 mm (API X60) y 3.2 mm (API X65) y metal base como se ilustra en las Figuras 4.2 y 4.3 respectivamente.



Figura 4.1: Microscopio óptico de banco NiKON EPIPHOT 300.

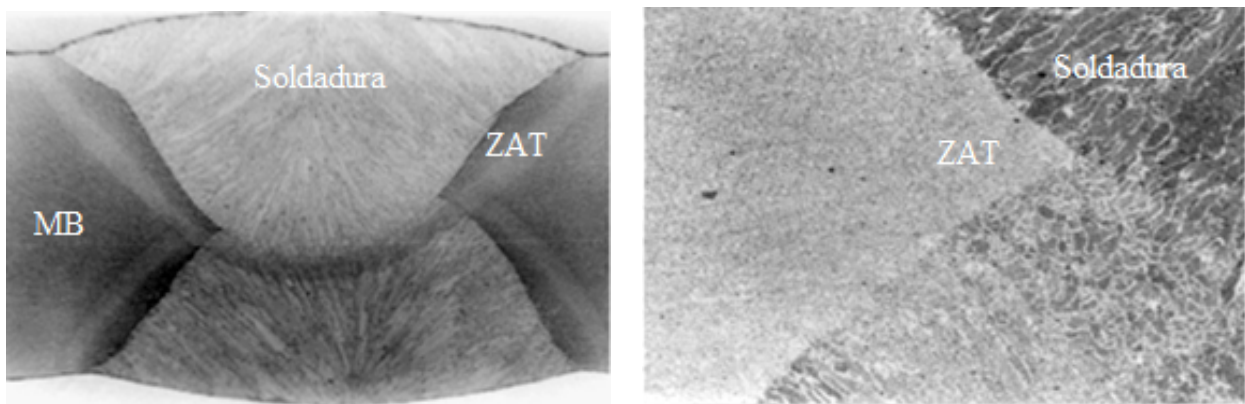


(a) Zonas de la soldadura



(b) Microestructura que muestra las distintas zonas de la soldadura; ferrita (áreas claras) y perlita (áreas oscuras).

Figura 4.2: Microestructuras de soldadura de acero micro-aleado API X60.



(a) Zonas de la soldadura

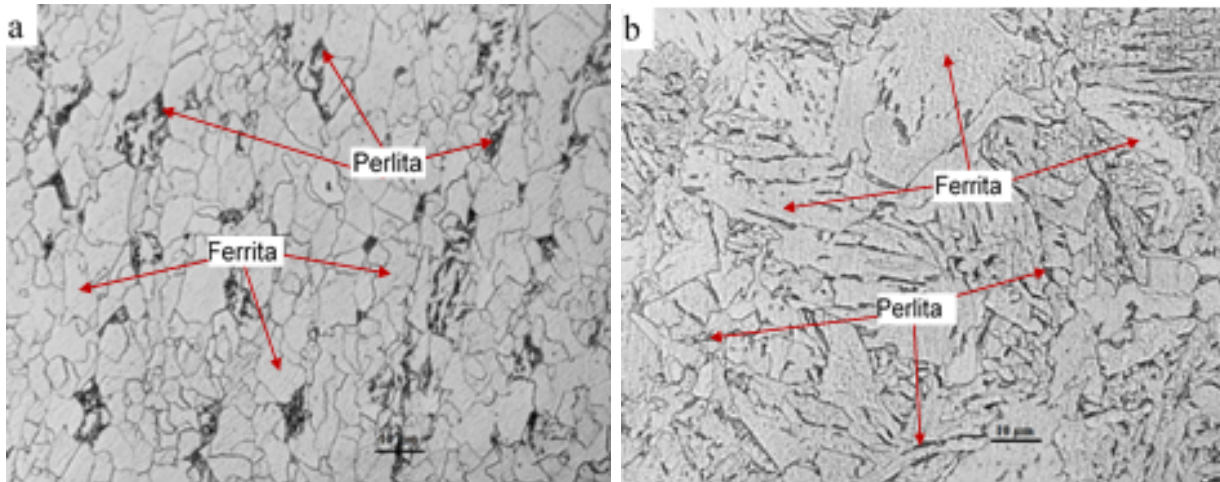
(b) Microestructura que muestra las distintas zonas de la soldadura; ferrita (áreas claras) y perlita (áreas oscuras).

Figura 4.3: Microestructuras de soldadura de acero micro-aleado API X65.

La caracterización microestructural se llevó a cabo en las tres zonas de la soldadura de ambos acero.

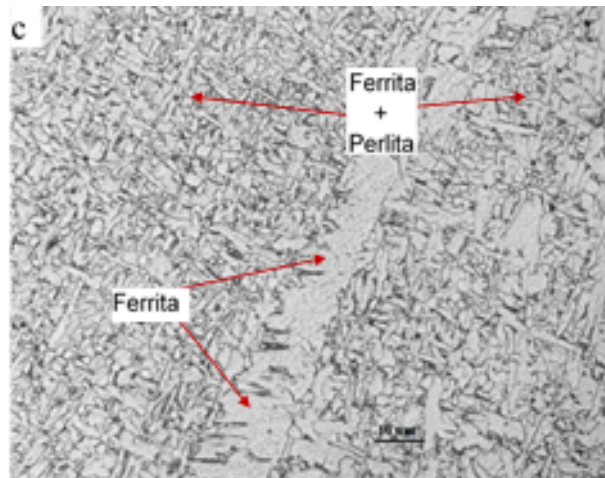
En lo que respecta al acero API 5L X60, el metal base tiene una microestructura alineada en la dirección de laminado, y la conforman granos de ferrita y perlita (Figura 4.4a); La zona afectada térmicamente (ZAT) es la zona que se ve afectada por el ciclo térmico de la soldadura, en esta zona se observan granos gruesos de ferrita y pequeñas colonias de perlita (Figura 4.4b); y por último en el cordón de soldadura se observan granos de ferrita columnar de morfología gruesa, alargada y paralelos a la dirección del flujo de calor aportado durante la soldadura junto con una mezcla de fases de perlita y ferrita acicular fina que están desorientadas respecto a los granos columnares (Figura 4.4c).

En cuanto a la microestructura de la tubería de acero API 5L X-65, en el metal base tiene una microestructura alineada en la dirección de laminado (Figura 4.5a), y la conforman granos de ferrita y perlita, con la diferencia de que los granos del material base son más gruesos que las granos del MB del material X-60; La zona afectada térmicamente (ZAT) se observan granos gruesos de ferrita y pequeñas colonias de perlita y al igual que con los granos del MB, los granos de la ZAT son más burdos que los de la ZAT del material X-60 (Figura 4.5b); y por último en el cordón de soldadura se observan granos de ferrita columnar de morfología gruesa, alargada y paralelos a la dirección del flujo de calor aportado durante la soldadura junto con una mezcla de fases de perlita y ferrita acicular fina que están desorientadas respecto a los granos columnares(Figura 4.5c), al igual que con los granos del MB del material X-60.



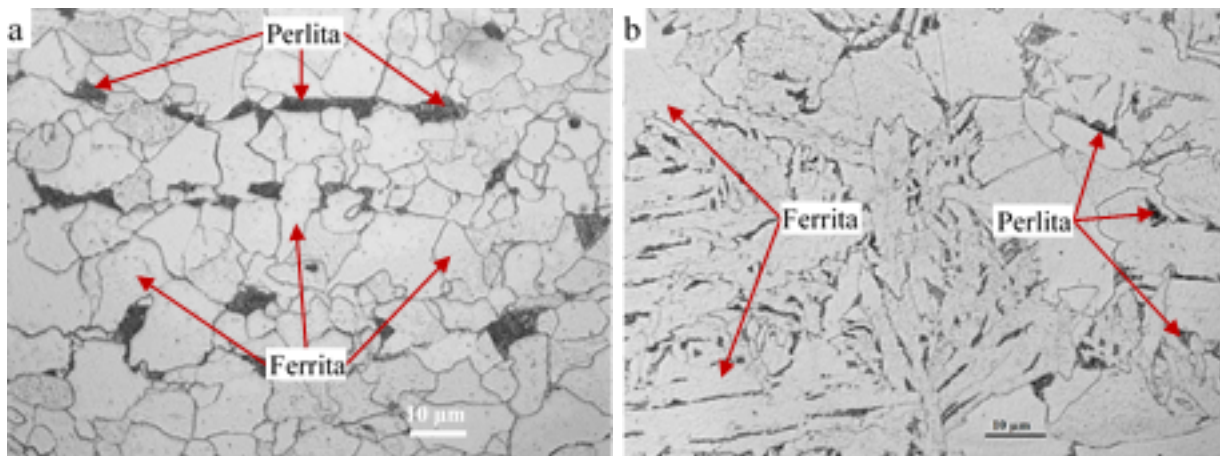
(a) Material base.

(b) Zona afectada térmicamente.



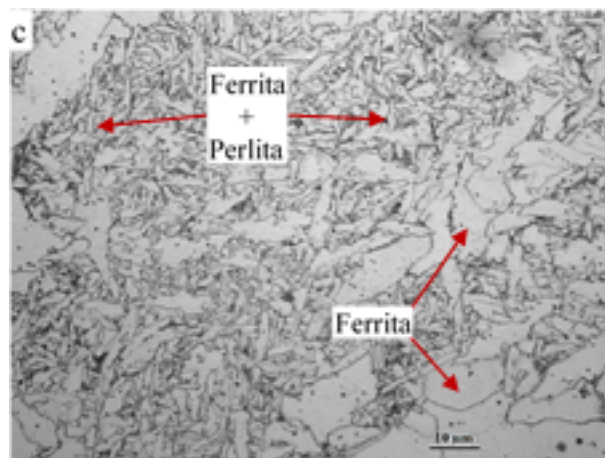
(c) Soldadura.

Figura 4.4: Micrografías en la tubería de acero API 5L X60.



(a) Material base.

(b) Zona afectada térmicamente.



(c) Soldadura.

Figura 4.5: Micrografías en la tubería de acero API 5L X65.



Figura 4.6: Microscopio electrónico de barrido.

4.1.2. Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6400 (Figura 4.6). Utilizando análisis puntual fue posible identificar el contenido de los precipitados que se forman con el envejecimiento del material.

Al analizarse las micrografías obtenidas en el material base, ZAT y cordón de soldadura para los aceros API 5L X60 y API 5L X65 (Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 para la tubería de acero API 5L X60 y Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 para la tubería de acero API 5L X65) se observa un engrosamiento del límite de grano los cambios más importantes de la microestructura ocurren a nivel nanométrico en donde se ven involucrados dislocaciones y precipitados como la cementita y el carburo- ϵ que es un carburo metaestable.

El proceso del engrosamiento se describió mediante el mecanismo de maduración Ostwald, que estableció un crecimiento selectivo de algunas nanopartículas más largas a expensas de otras más pequeñas que decrecieron continuamente en tamaño hasta que éstas desaparecieron completamente, resultando partículas medianas [9].

Para complementar la caracterización se realizó un análisis puntual para conocer el contenido de las zonas encontradas en el material el cual arrojó como resultado la presencia de los precipitados los cuales justifican el endurecimiento del material (Figura 4.13). Cabe mencionar que éste análisis se realizó directamente a la probeta de acero X-60 la cual al ser magnética no permitió aumentar la resolución.

Para los análisis posteriores se utilizaron réplicas de carbono de las probetas, las cuales nos permiten mayor resolución en la caracterización microestructural. Es posible ver que conforme avanza el tiempo de envejecimiento se incrementa el número de precipitados. Los cuales

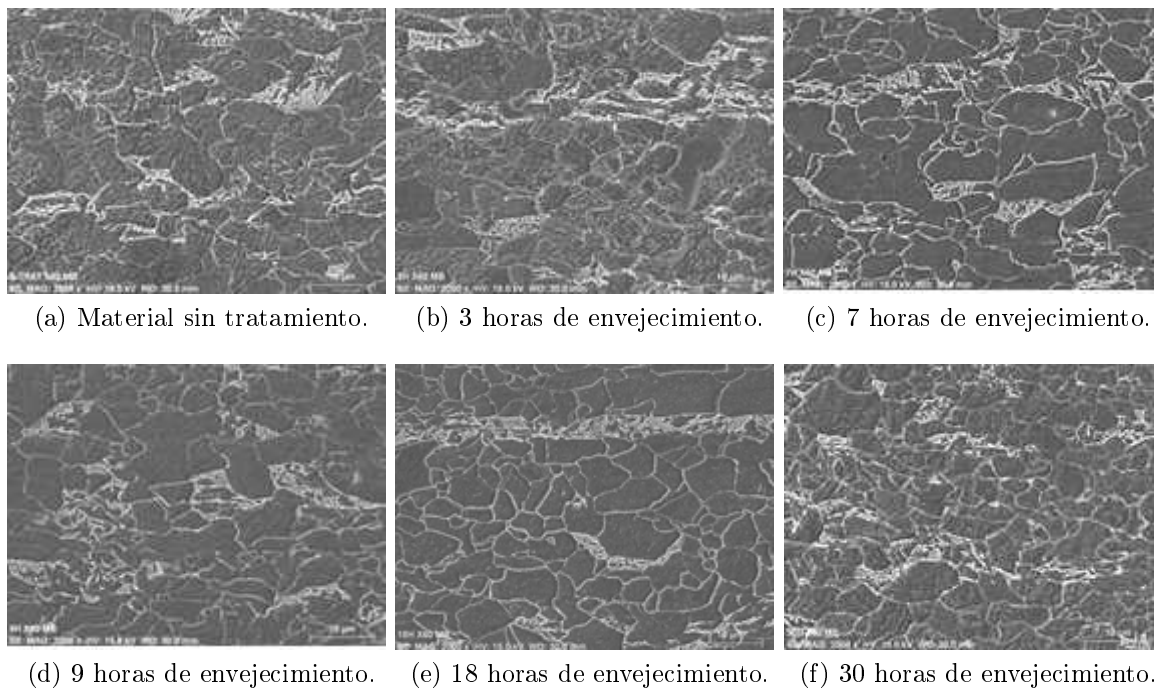


Figura 4.7: Microestructuras del acero X-60 del material base.

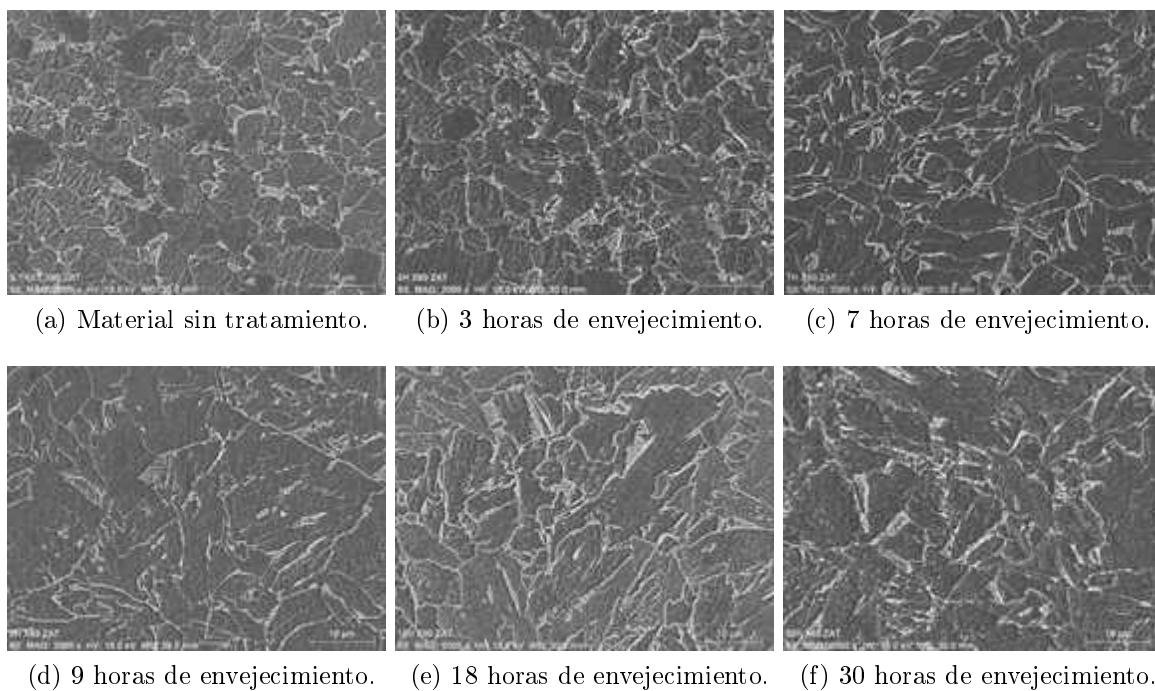


Figura 4.8: Microestructuras del acero X-60 de la ZAT.

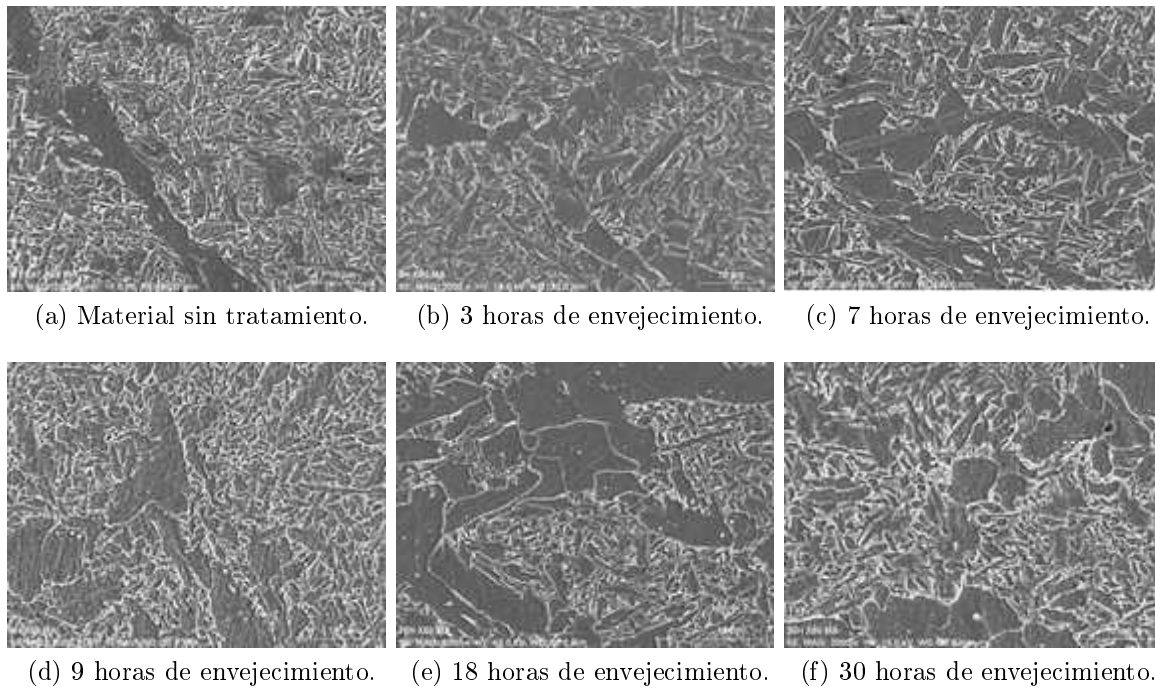


Figura 4.9: Microestructuras del acero X-60 del cordón de soldadura.

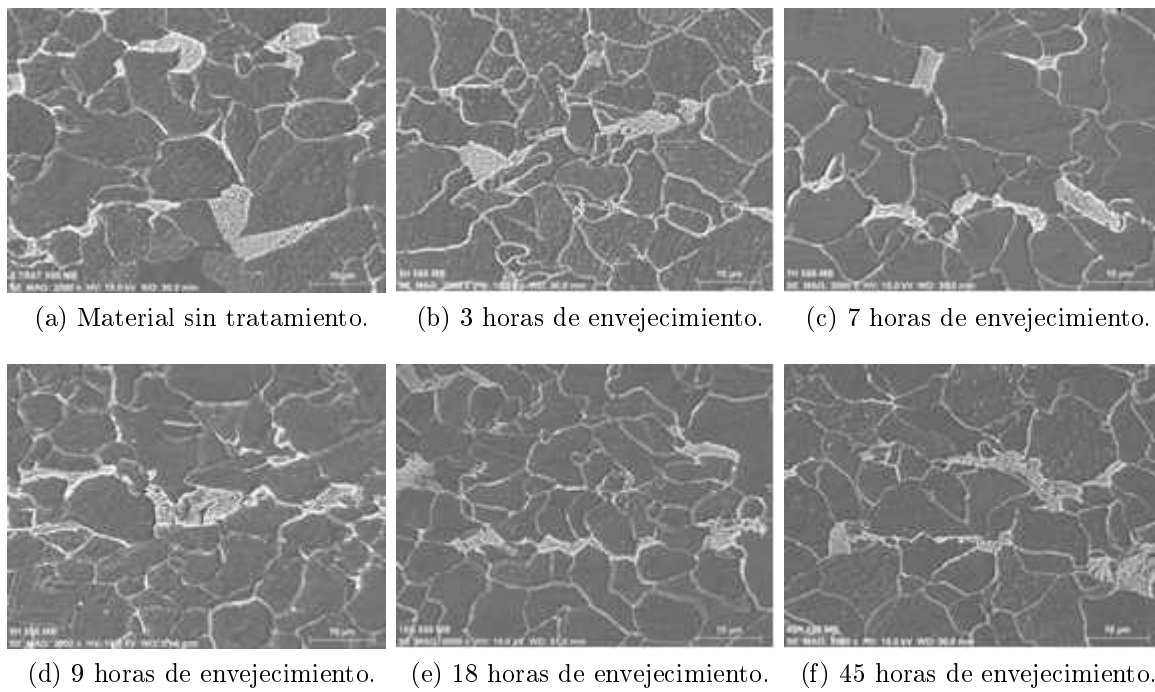


Figura 4.10: Microestructuras del acero X-65 del material base.

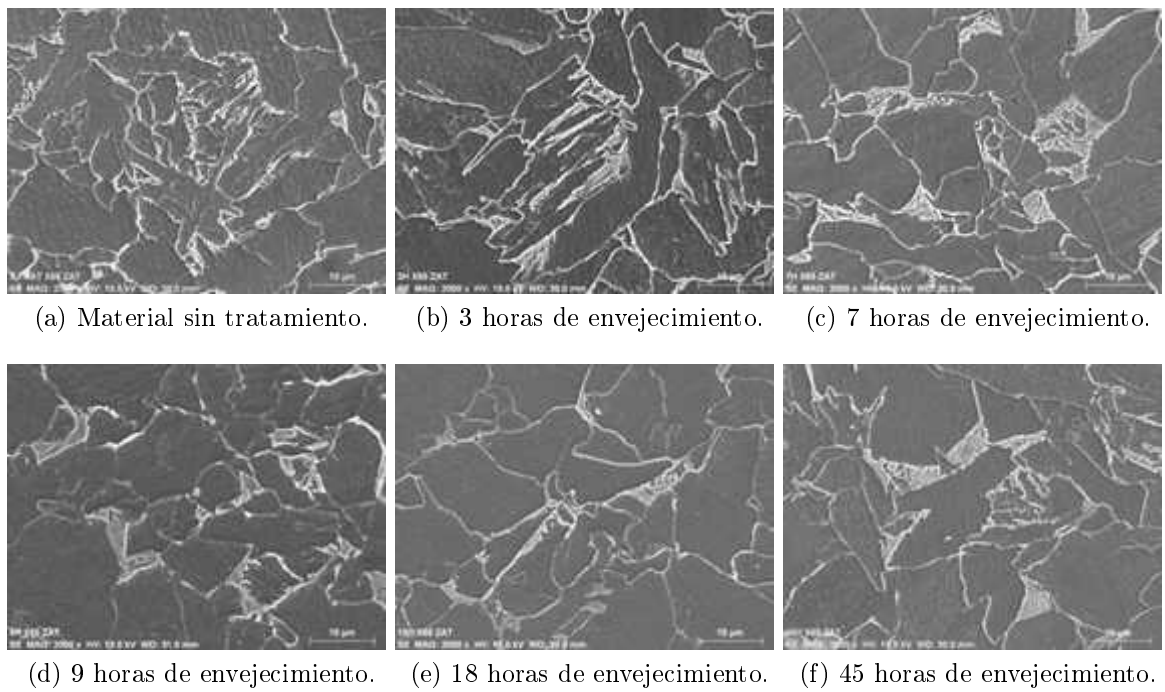


Figura 4.11: Microestructuras del acero X-65 de la ZAT.

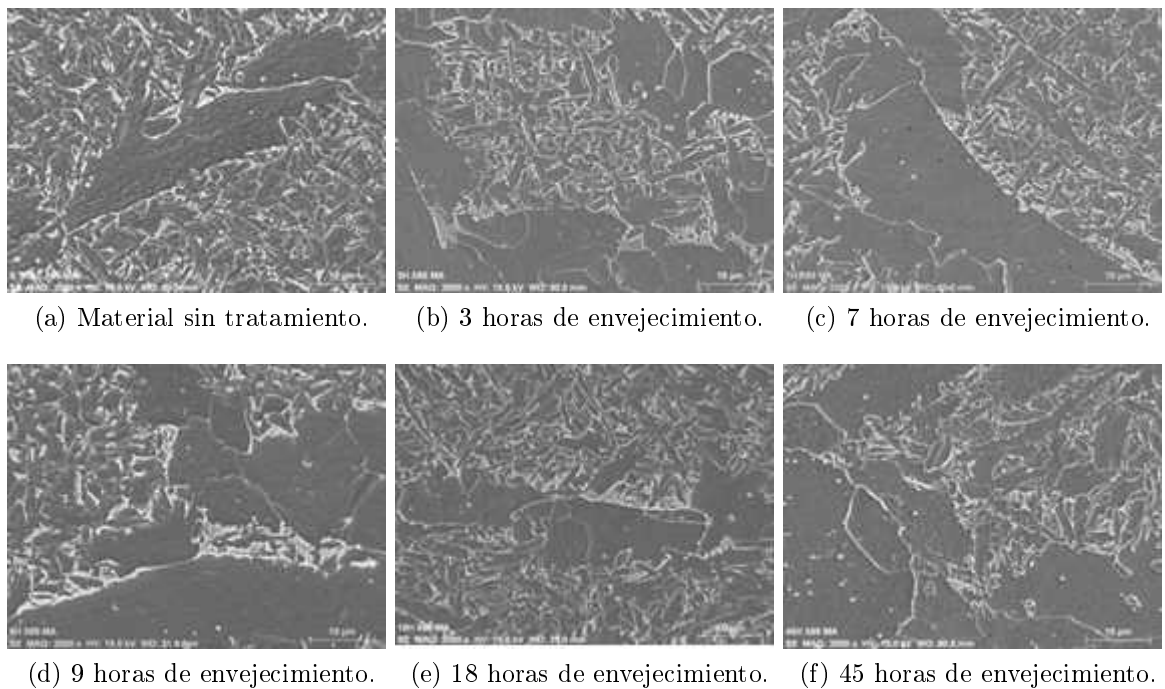
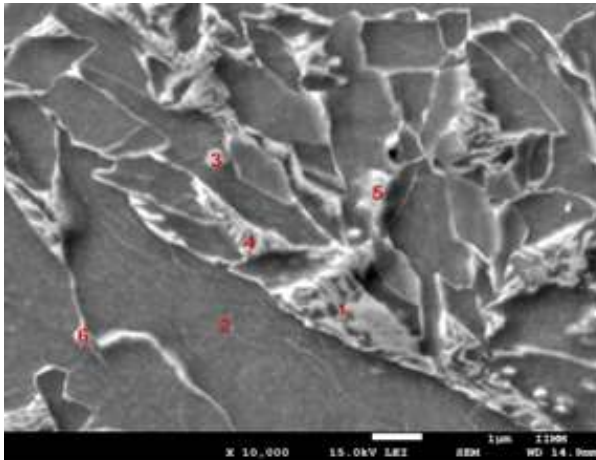
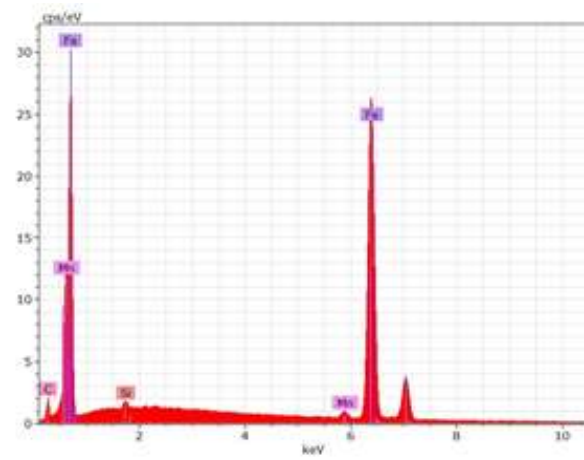


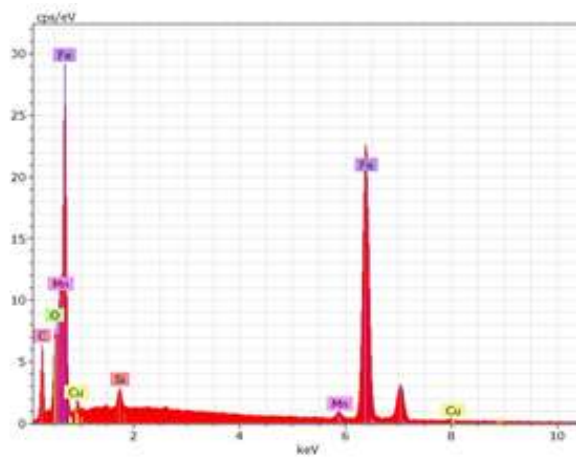
Figura 4.12: Microestructuras del acero X-65 del cordón de soldadura.



(a) Micrografía a 10000X.



(b) Microanálisis EDS del punto 2.



(c) Microanálisis EDS del punto 3.

Figura 4.13: Análisis puntual al acero X60 con tratamiento térmico de envejecimiento de 3 horas en el material base.

aumentan en cantidad y en tamaño a mayores tiempos de envejecimiento.

Se observaron inclusiones no metálicas esféricas con tamaños desde 400 a 800 nm, localizadas en los granos columnares y composición química de óxidos conteniendo Mn, Si, Al y Ti en base al microanálisis EDS, ver Figura 4.14 a 4.16. Adicionalmente se observaron varios tipos de partículas tamaño manométrico, con morfología y composición bien definida. El microanálisis EDS de estas nano partículas mostro espectros con picos característicos de Fe y C.

4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

Para la caracterización por microscopía de transmisión se utilizó un microscopio modelo TECNAI SUPERTWIN CON EMISION DE CAMPO (Figura 4.17). Se utilizó la técnica de réplicas de carbono para poder ver los precipitados y su evolución para para los diferentes tiempos de envejecido.

En las micrografías de transmisión (Figuras 4.18 a 4.21) se observan los precipitados y su evolución conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, se observó como a fue aumentando la cantidad de precipitados conforme aumento el tiempo de tratamiento térmico hasta llegar a un tope a las 18 horas de envejecimiento, después los precipitados se homogeneizan y la dureza disminuye comprobando así que nuestras piezas se encuentran sobreenejecidas.

En las micrografías de las réplicas de carbono del acero X60 envejecidas a 5 horas (Figura 4.19) podemos observar precipitados de alrededor de 100nm los cuales producen el endurecimiento en el acero, en las micrografías a 18 horas (Figura 4.20) se observa como existe un mayor número de precipitados, y algunos de ellos comienzan a homogeneizarse debido al envejecimiento provocando una caída de los valores de dureza en el acero.

La microestructura analizada mediante MET de la soldadura envejecida a 30 horas (Figura 4.21) presentó nanopartículas de Fe_3C transgranular semiredondas. Con el engrosamiento de éstas partículas se redujo las interacciones y obstáculos para el movimiento de dislocaciones, por lo que se favoreció la deformación plástica y disminución del endurecimiento por precipitación. Por lo tanto, se consideró una reacción de sobreenejecimiento.

En las micrografías de las réplicas de carbón del acero X60 a 30 horas solo aparecen pocos precipitados debido a que con ese tiempo de envejecimiento los precipitados ya se homogeneizaron, y al homogeneizarse los precipitados hacen que su dureza sea más baja. La caracterización en el MET nos permitió corroborar los resultados del aumento y disminución de la dureza en los diferentes tiempos de envejecido del material.

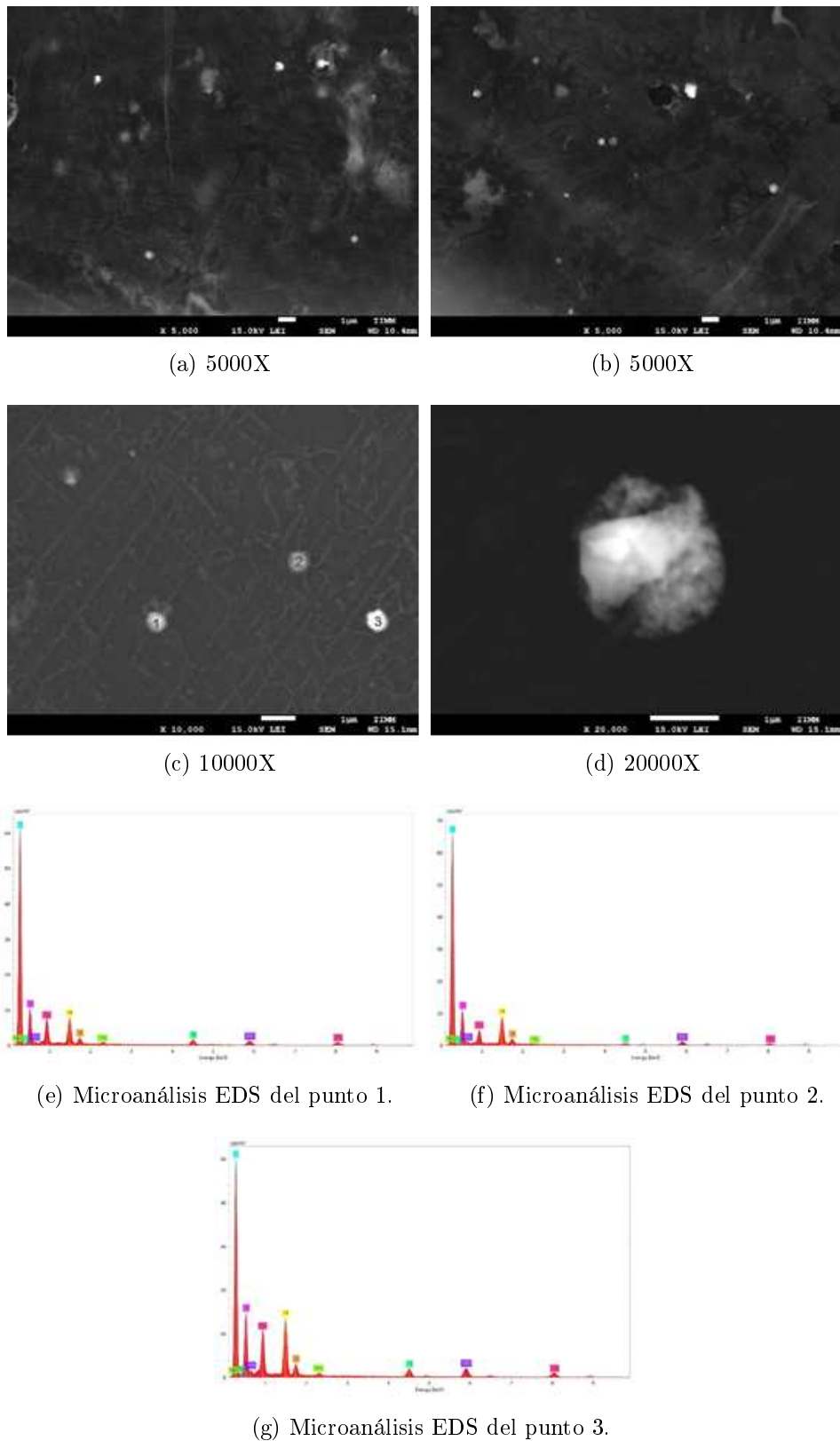


Figura 4.14: Microestructura y precipitación en el cordón de soldadura de la tubería de acero API 5L X60 sin tratamiento térmico de envejecido.

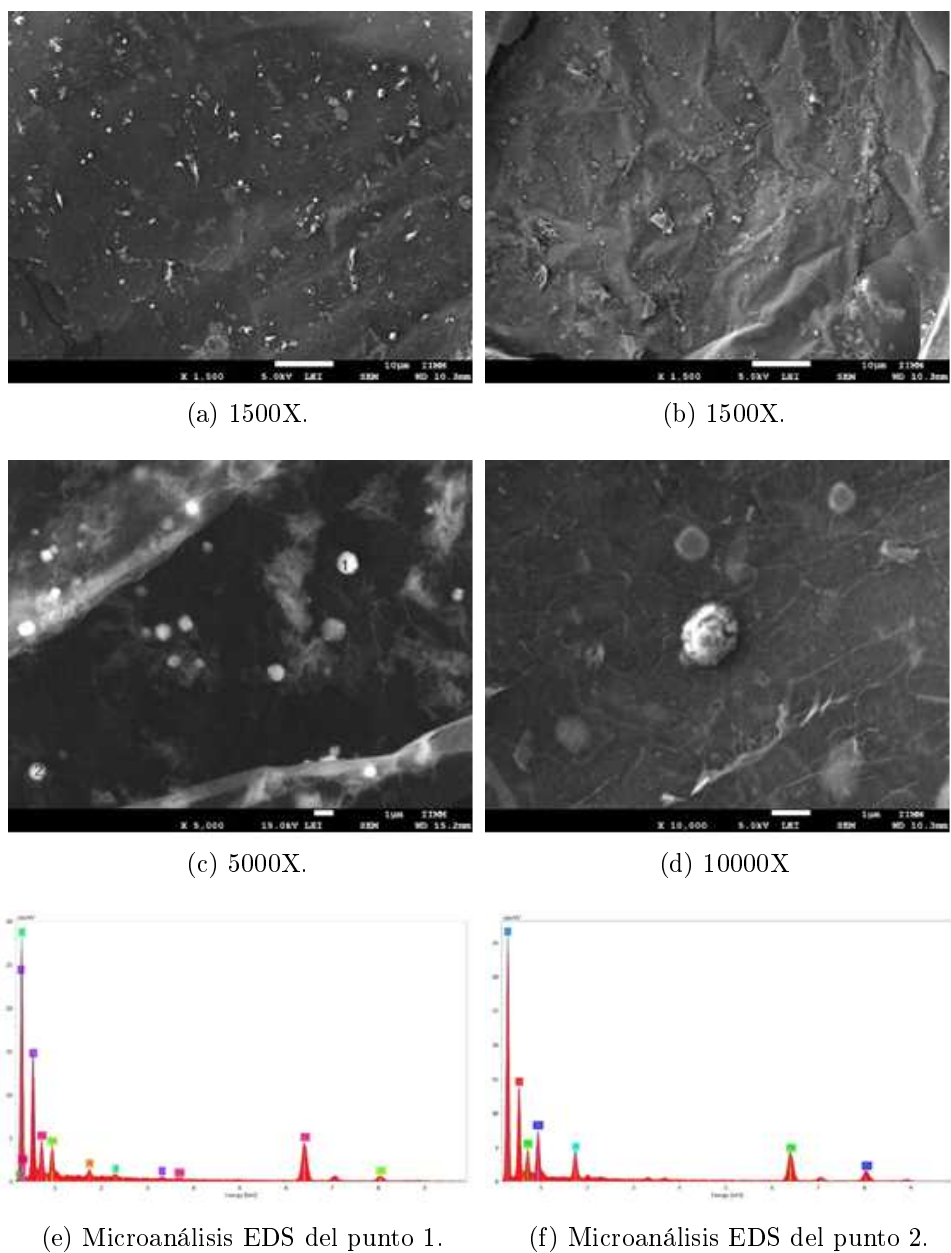
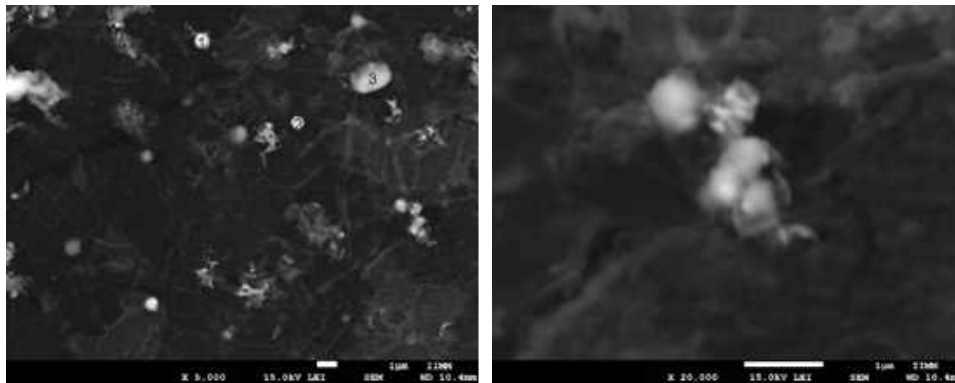


Figura 4.15: Microestructura y precipitación en el cordón de soldadura de la tubería de acero API 5L X60 con tratamiento térmico de envejecido de 5 horas.

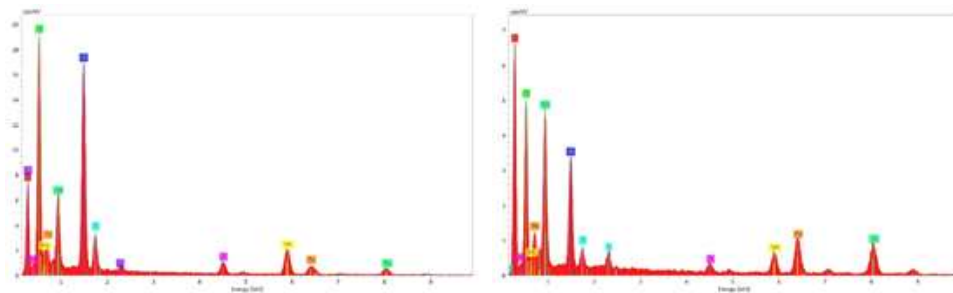


(a) 5000X

(b) 15000X

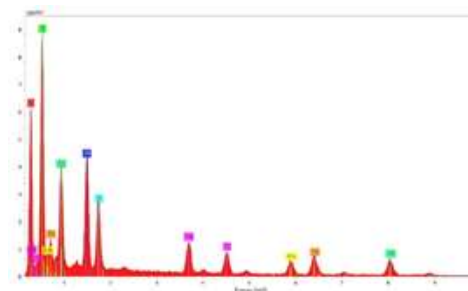


(c) 400000X



(d) Microanálisis EDS del punto 1.

(e) Microanálisis EDS del punto 2.



(f) Microanálisis EDS del punto 3.

Figura 4.16: Microestructura y precipitación en el cordón de soldadura de la tubería de acero API 5L X60 con tratamiento térmico de envejecido de 18 horas.



Figura 4.17: microscopio electrónico de transmisión.

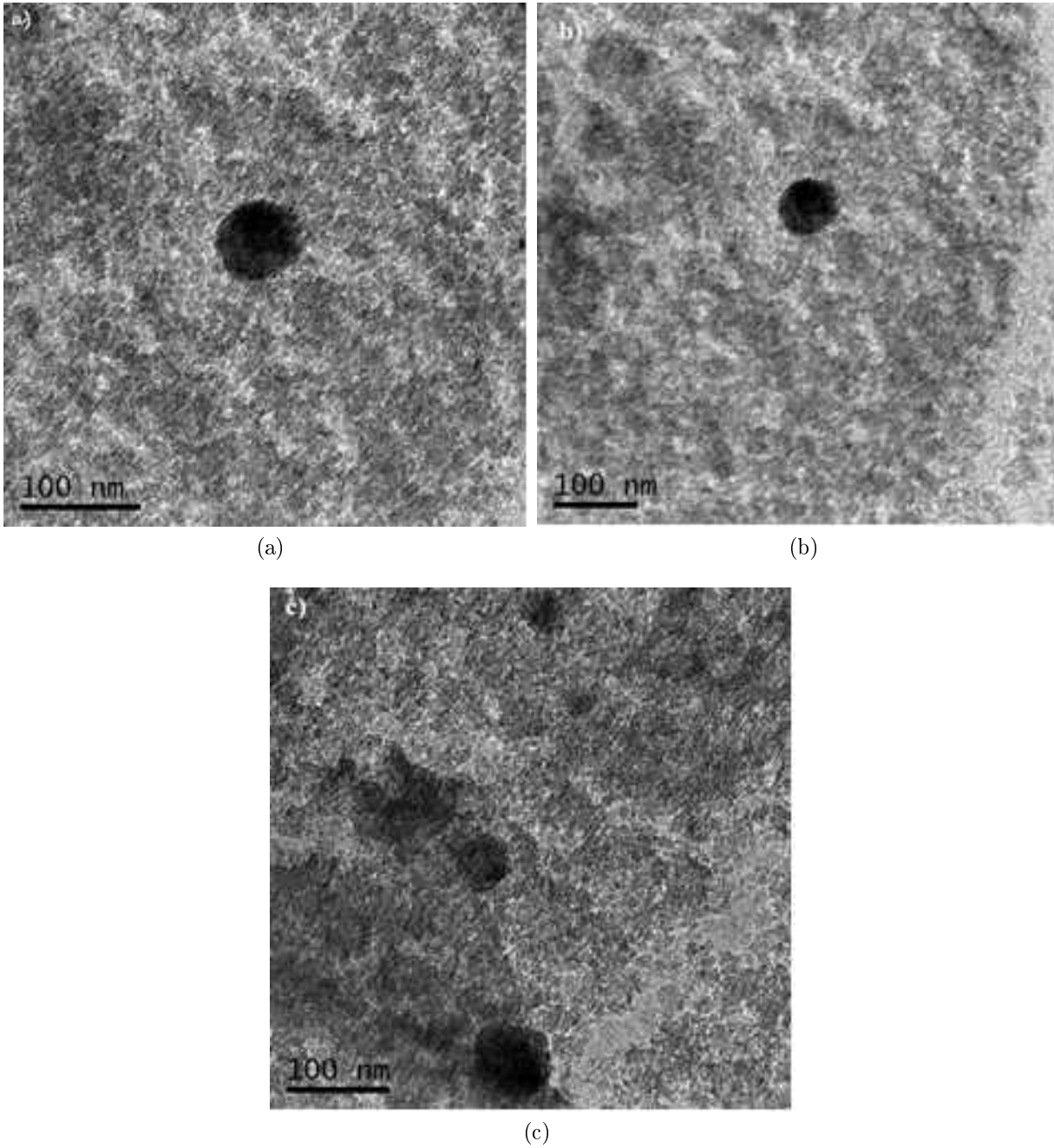


Figura 4.18: Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 sin tratamiento de envejecido.

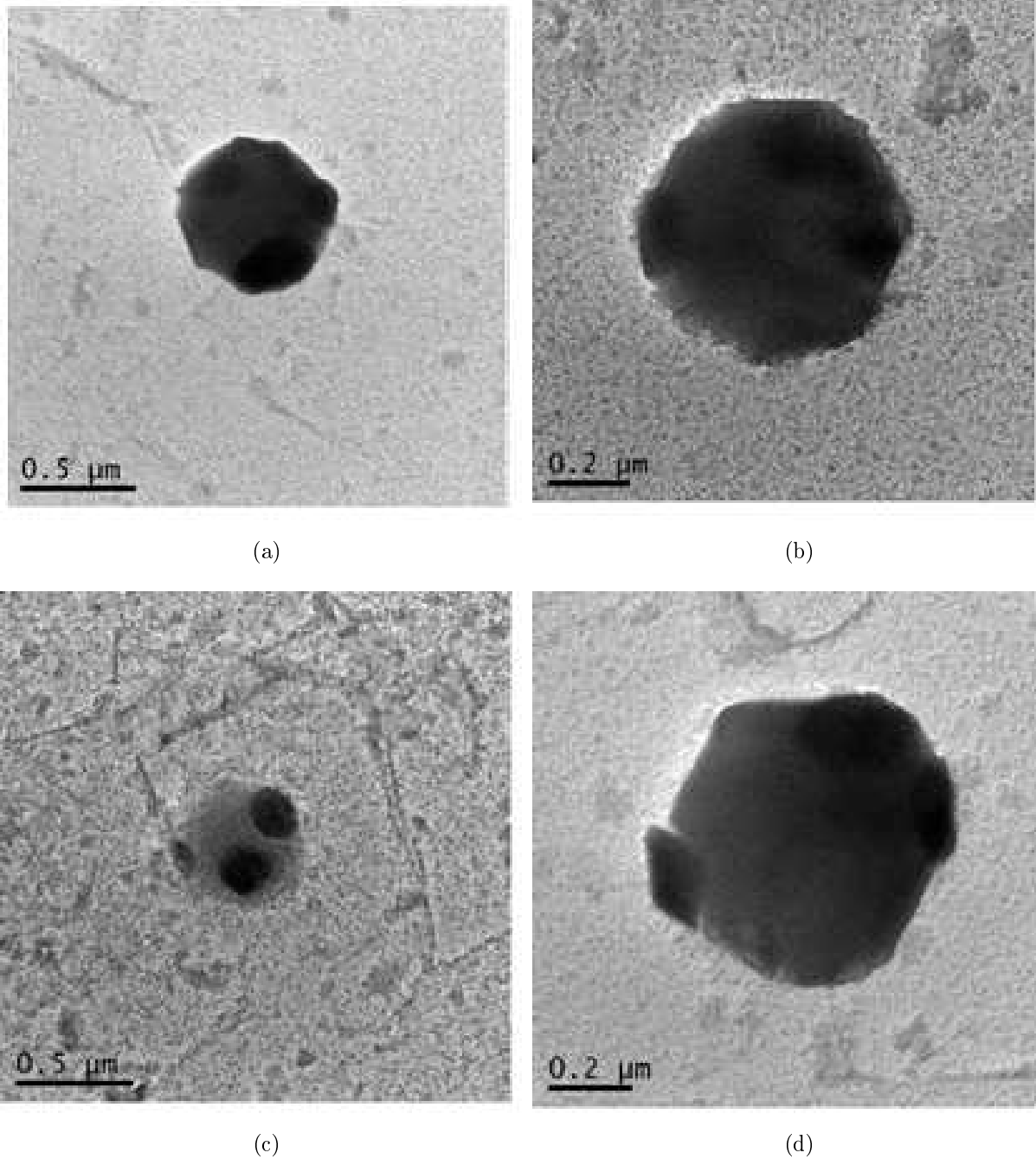


Figura 4.19: Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 con tratamiento de envejecido de 5 horas.

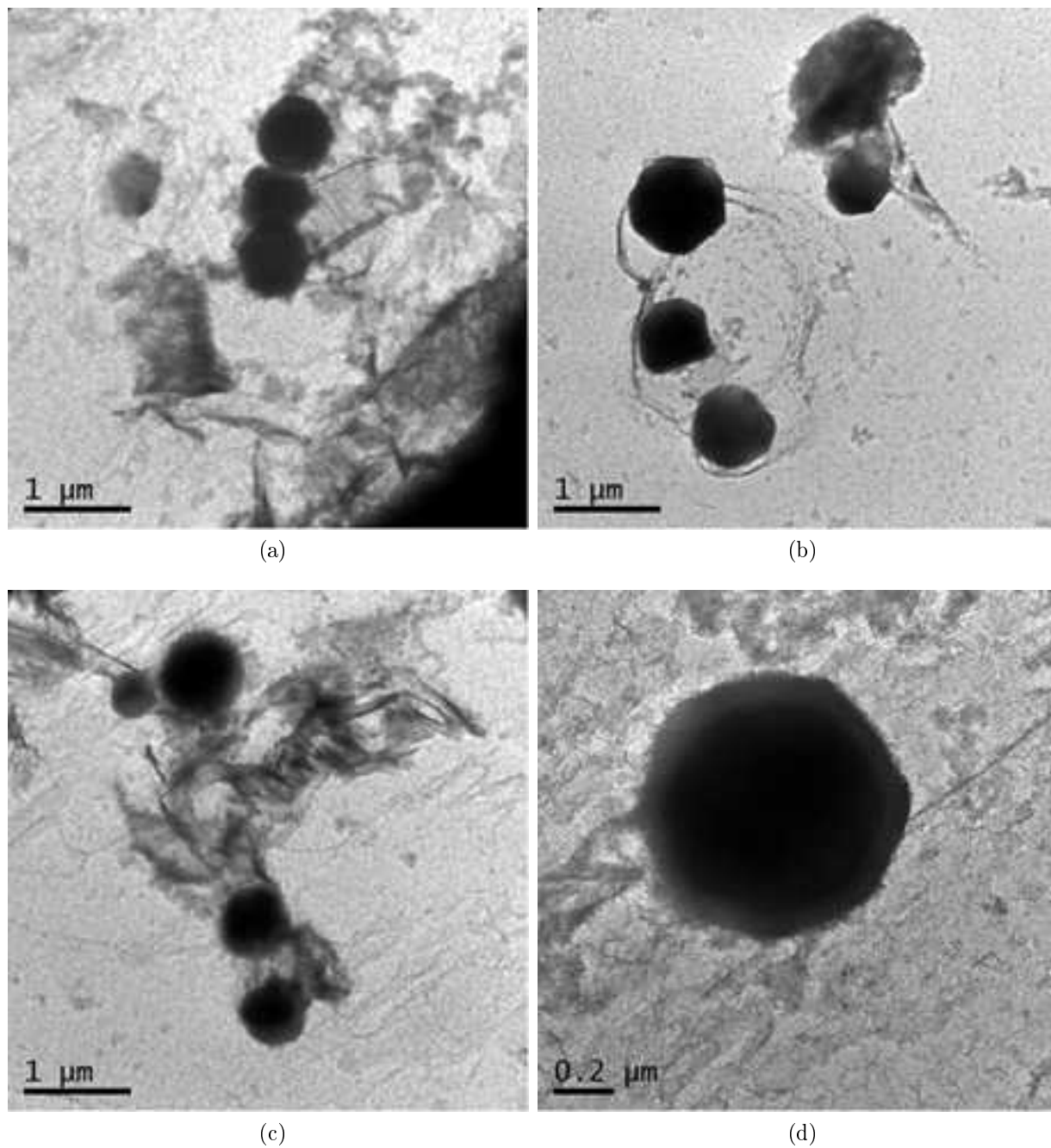


Figura 4.20: Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 con tratamiento de envejecido de 18 horas.

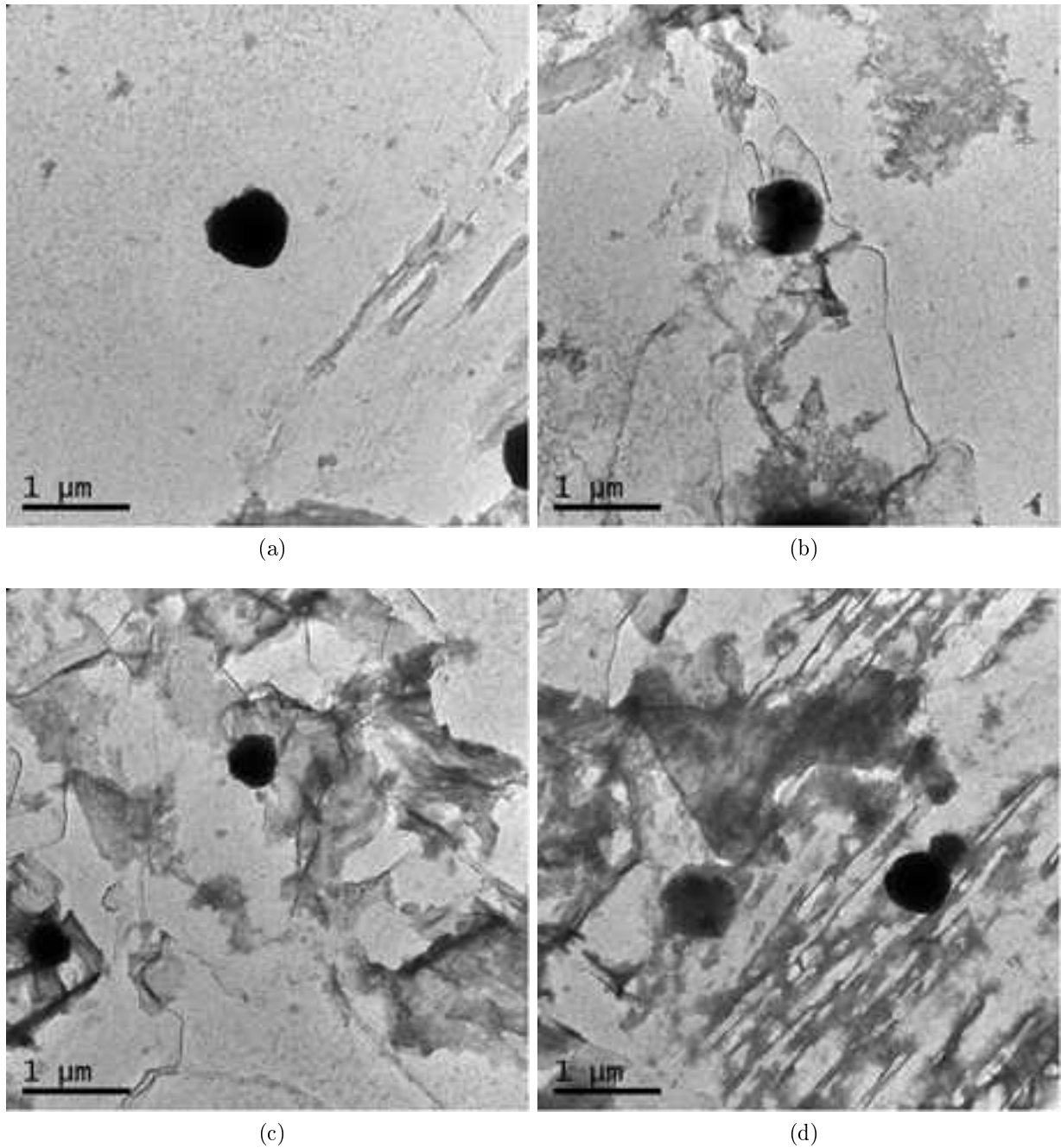
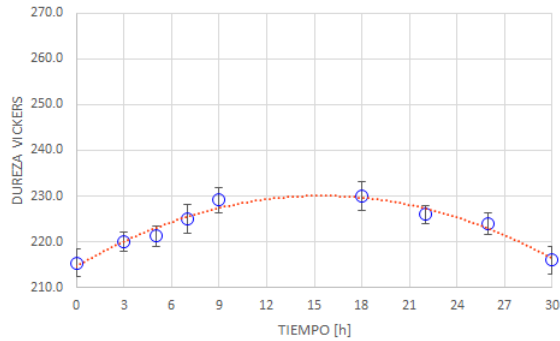
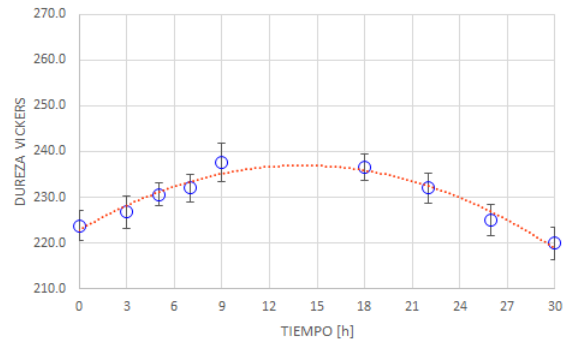


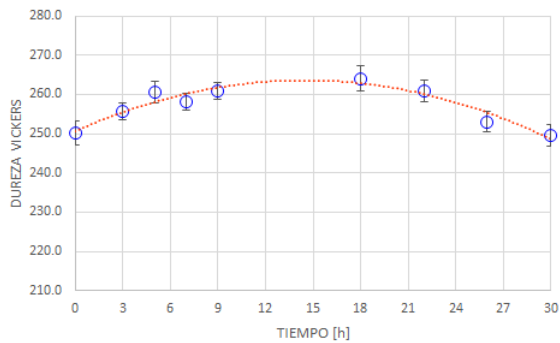
Figura 4.21: Replica de carbono aplicada al cordón de soldadura de un acero X60 con tratamiento de envejecido de 30 horas.



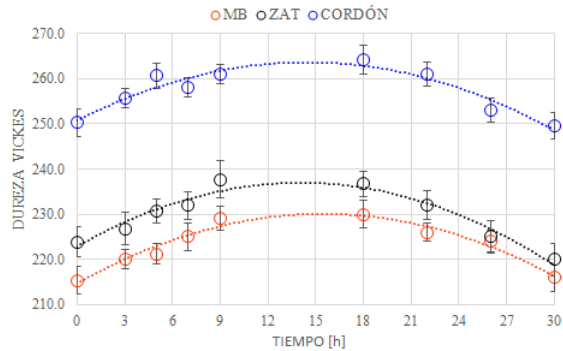
(a) Dureza en material base.



(b) Dureza en zona afectada térmicamente.



(c) Dureza en cordón de soldadura.



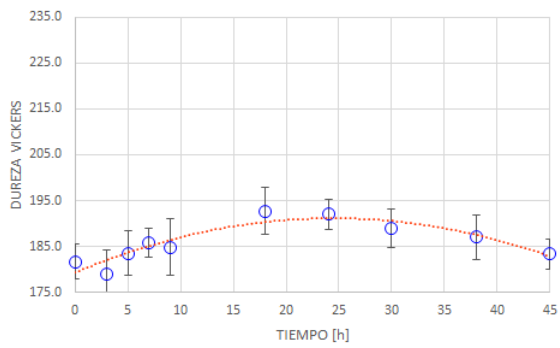
(d) Dureza en en las 3 zonas de la soldadura.

Figura 4.22: Variación de la dureza Vickers promedio en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido en el acero API 5L X60.

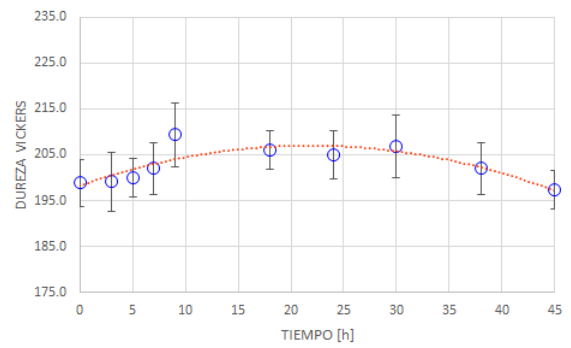
4.2. Microdureza Vickers

Las gráficas de la variación de la dureza para las diferentes zonas de la soldadura durante los diferentes tiempos de envejecido para ambos aceros se muestran en la Figuras 4.22 y 4.23. El efecto del envejecimiento fue un incremento en la dureza Vickers en todas las zonas de la soldadura. Este endurecimiento es atribuido a la precipitación de segundas fases [13].

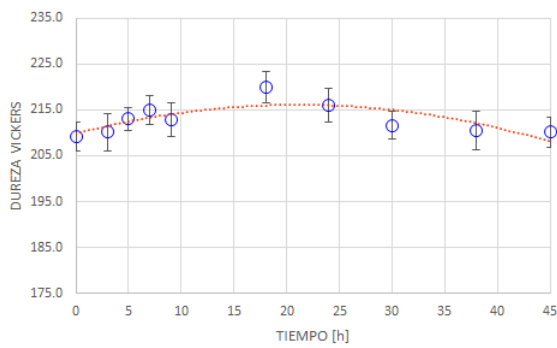
Como puede apreciarse en las Figuras 4.22 y 4.23 el cordón de soldadura presentó los valores de dureza mas elevados, seguido de la zona afectada térmicamente y por último el material base, el cual presentó los valores mas bajos de dureza Vickers. Esta tendencia se mantuvo para todos los tiempos de envejecido y en ambos aceros. También en ambos aceros se puede observar un incremento en la dureza conforme aumenta el tiempo de envejecido, esto se le atribuye a la precipitación de carburos de hierro los cuales traen como resultado un incremento en la dureza, otro factor al que influye de manera positiva en la dureza es la preci-



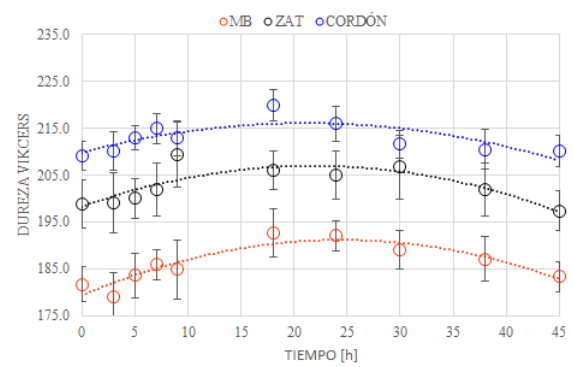
(a) Dureza en material base.



(b) Dureza en zona afectada térmicamente.



(c) Dureza en cordón de soldadura.



(d) Dureza en en las 3 zonas de la soldadura.

Figura 4.23: Variación de la dureza Vickers promedio en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido en el acero API 5L X65.

pitación carburos y nitruros de Nb y Ti en sitios intersticiales. La probabilidad de formación de enlaces TiC o NbC esta relacionada con las energías libres de formación de compuestos binarios en austenita. La dureza llega a un punto máximo de dureza para posteriormente comenzar a decaer al seguir aumentando el tiempo de envejecido, esto puede atribuirse al engrosamiento de la cementita a expensas de los precipitados de cementita y del carburo- ϵ de menor tamaño [3, 10, 13, 14].

4.3. Caracterización mediante ultrasonido

4.3.1. Velocidad longitudinal

Los resultados obtenidos para las diferentes zonas de la soldadura para cada tiempo de envejecido en el acero API 5L X60 se muestran en la Figura 4.24. Los valores obtenidos demuestran que la velocidad ultrasónica longitudinal es susceptible a los cambios microestructurales y en este caso también a la precipitación de carburos y nitruros conforme a lo reportado en [3, 10, 13, 14]. Se puede apreciar un aumento en la velocidad longitudinal en el material base la cual decae a las 5 horas para volver a aumentar en las probetas con tratamientos de 7 y 9 horas y posteriormente volver a decaer. En cuanto a la ZAT y el cordón de soldadura, muestran un comportamiento similar donde la velocidad va en ascenso hasta alcanzar un máximo y comenzar a decaer, dicho máximo ocurre en la ZAT de la probeta envejecida por 5 horas y en el cordón de soldadura de la probeta envejecida por 9 horas. Cabe destacar que debido a la tendencia “diferente” en la velocidad en el material base se repitieron las lecturas para la probeta de 5 horas de envejecimiento y se obtuvo el mismo resultado. En la Figura 4.24 y se graficaron las barras de error para las diferentes lecturas, pero debido a que son de magnitud muy pequeña (menor a 0.006) no es posible apreciarlas en la gráfica.

En cuanto a los resultados obtenidos para las diferentes probetas de acero API 5L X65, pueden verse en la Figura 4.25, al igual que en la gráfica de velocidades longitudinales para el acero X60, se aprecia como varia la velocidad longitudinal para cada uno de los diferentes tiempos de envejecido. En el material base la velocidad longitudinal comienza disminuyendo hasta las 5 horas de envejecido para aumentar en las probetas de 7 y 9 horas para posteriormente volver a disminuir y mantener un valor similar entre las probetas de 18 y 30 horas de envejecido para finalmente tener una caída drástica en la velocidad longitudinal en la probeta envejecida por 45 horas. Será necesario un análisis minucioso de microscopía electrónica de transmisión para conocer el porque del comportamiento de dichas variaciones en la velocidad

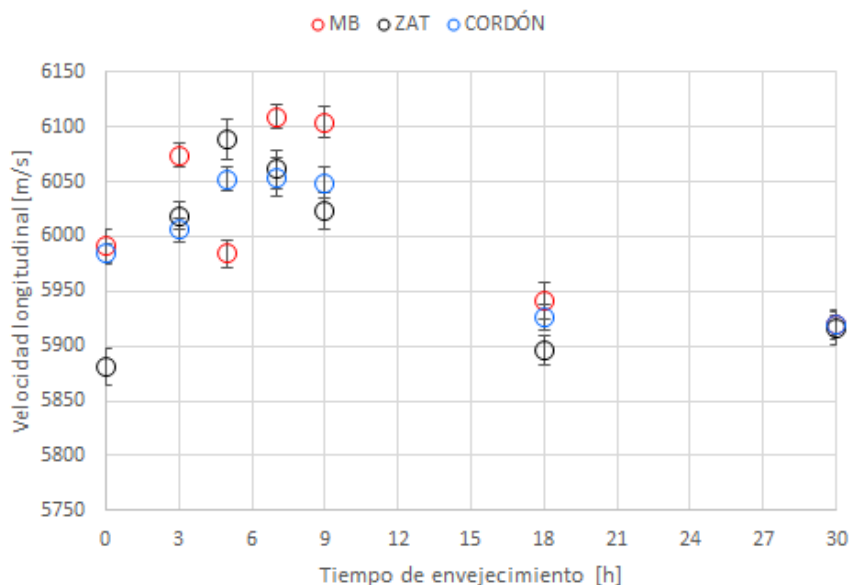


Figura 4.24: Velocidades ultrasónicas longitudinales en las diferentes zonas de la soldadura para diferentes tiempos de envejecido en tubería de acero API 5L X60.

ultrasónica. En cuanto a la ZAT y el cordón de soldadura se observa una tendencia similar en los valores de velocidad longitudinal. La velocidad se incrementa ligeramente a las 3 horas de tratamiento, disminuye en la probeta de 5 horas y vuelve a aumentar en las de 7 y 9 horas para volver a disminuir posteriormente. Vale la pena observar que en la zona afectada térmicamente y el cordón de soldadura no se tiene una caída drástica en la velocidad que se observa en el material base sino que contrario a esto se tiene un aumento en la velocidad. Al igual que para el acero X60, se graficaron las barras de error para las diferentes lecturas, pero debido a que son de magnitud muy pequeña (menor a 0.006) no es posible apreciarlas en la gráfica.

4.3.2. Atenuación ultrasónica

Los valores obtenidos del coeficiente de atenuación para cada probeta de ambos acero se muestran en la Figura 4.26. En los resultados obtenidos de los coeficientes de atenuación los únicos que presentan una tendencia útil para la predicción en función del tiempo son la zona afectada térmicamente y el cordón de soldadura para el acero API 5L X60 donde el coeficiente de atenuación aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor máximo a las 9 horas de envejecido (esto ocurre en las dos zonas antes mencionadas) para posteriormente comenzar a decaer, éste comportamiento es aún más uniforme en el cordón de soldadura de

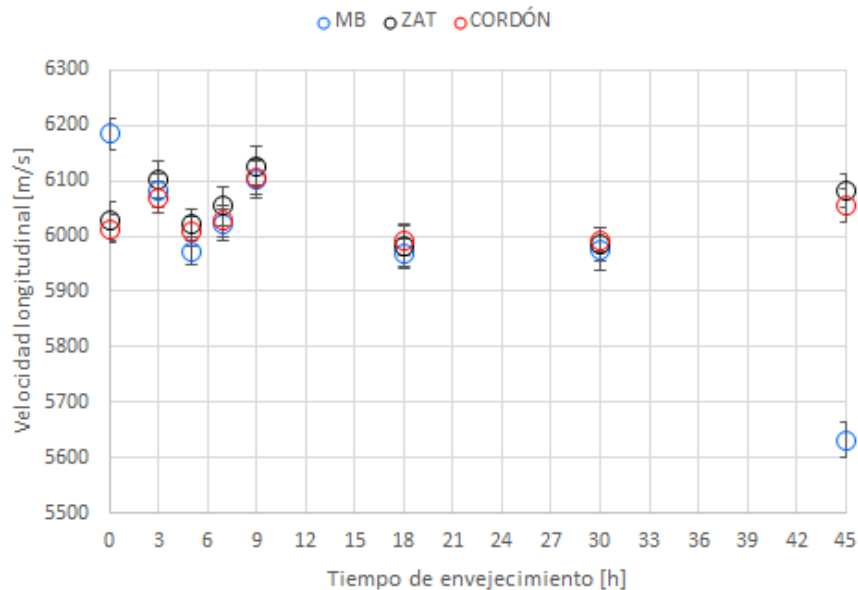


Figura 4.25: Velocidades ultrasónicas longitudinales en las diferentes zonas de la soldadura para diferentes tiempos de envejecido en tubería de acero API 5L X65.

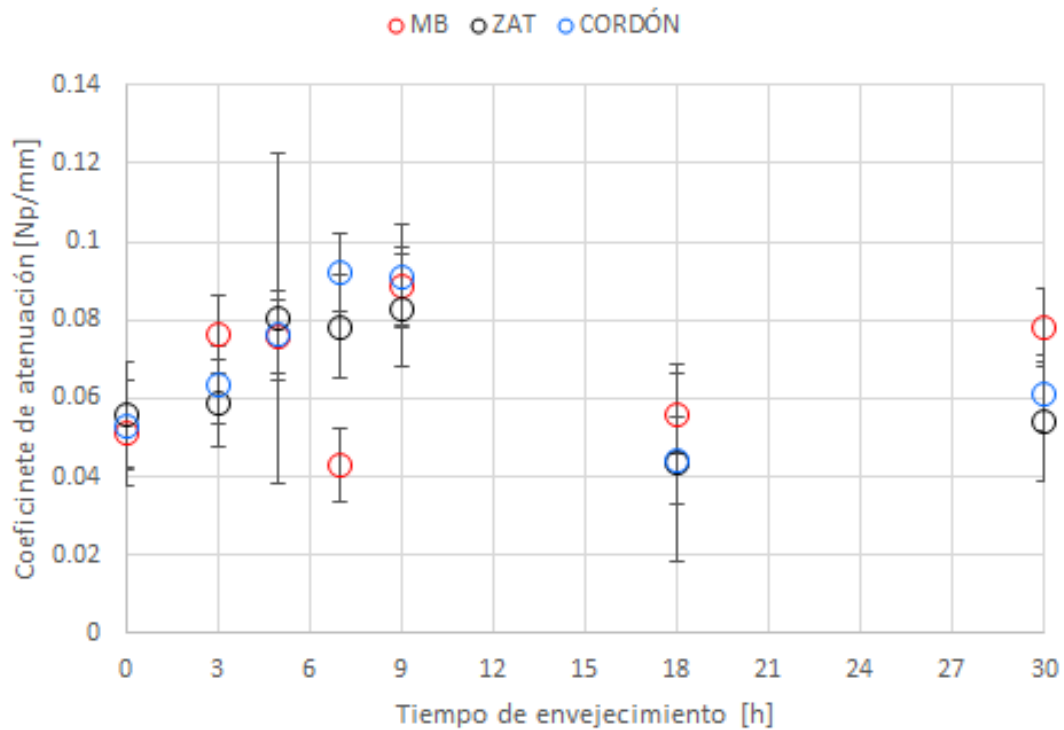
la tubería de acero API 5L X60, siendo únicamente el material base del acero X60 el que muestra valores muy dispersos del coeficiente de atenuación.

En cuanto a los coeficientes de atenuación del acero API 5L X65 en cada una de las zonas de la soldadura, todos tienen valores muy dispersos, las barras de error de la Figura 4.26 son un tanto elevados.

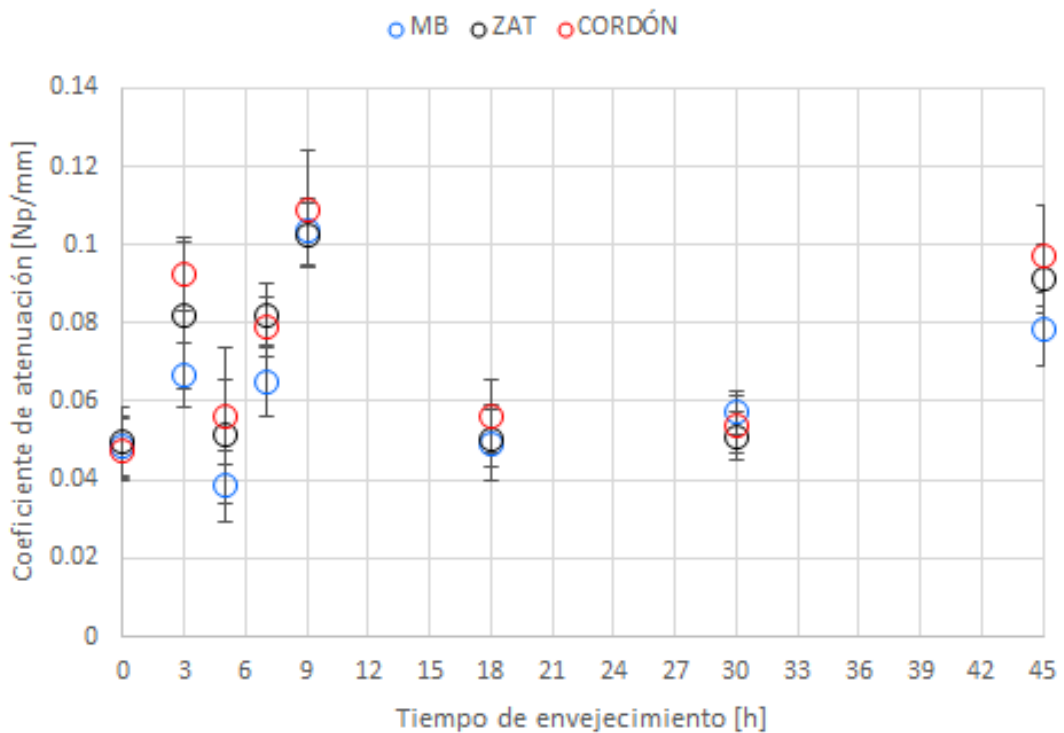
4.4. Caracterización mediante potencial termoeléctrico

Es bien sabido que la principal fuente de incertidumbre en las mediciones de PTE se debe a la resistencia térmica de contacto entre el electrodo caliente y el espécimen [60]. Tratando de evitar la incertidumbre que ocasiona la resistencia de contacto se optó por utilizar una pasta térmica no conductora, se tomaron dos series de lecturas para cada probeta, la primera con contacto “seco” y la segunda utilizando la pasta térmica.

Con las lecturas tomadas y haciendo uso de la Ecuación 3.3, se obtuvo el PTE absoluto en ambos aceros, en las Figuras 4.28 y 4.29 se muestran los valores en forma de gráficas de barras y fácilmente perceptible la reducción en la incertidumbre de las mediciones cuando se utilizó la pasta térmica. Para el caso del acero X60 se tiene una desviación estándar promedio en el material base de $1.81 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ cuando no se utilizó la pasta térmica y cuando se utilizó la



(a) Tubería de acero API 5L X60.



(b) Tubería de acero API 5L X65.

Figura 4.26: Atenuación ultrasónica en cada una de las diferentes zonas de la soldadura para diferentes tiempos de envejecido en cada tubería de acero.

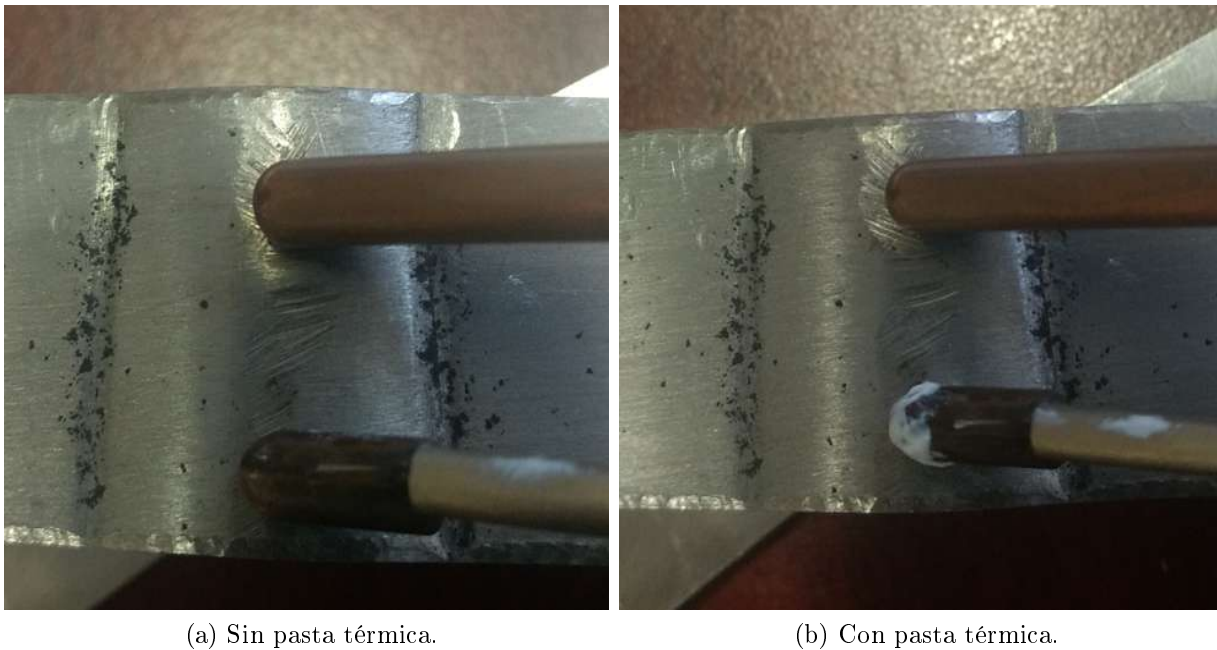


Figura 4.27: Instrumento de medición Walker Scientific ATS-6044T Alloy Sorter.

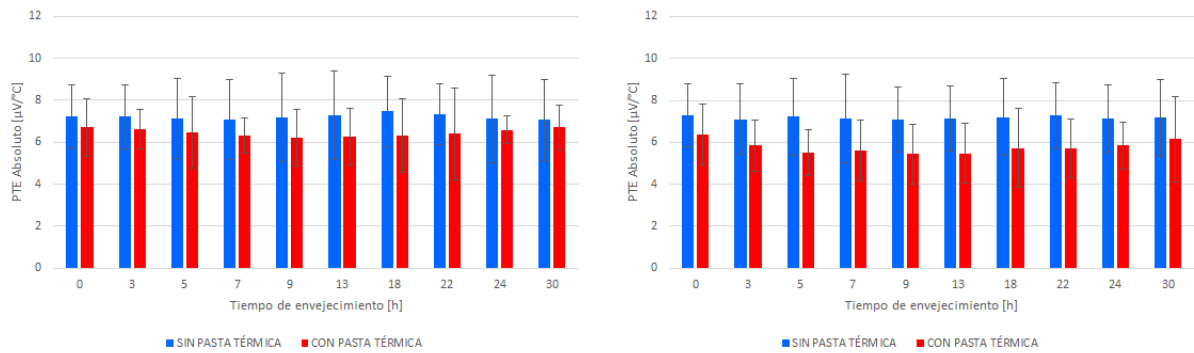
Tabla 4.1: Desviaciones estándar promedio para ambos aceros [$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$].

	X60		X65	
	Sin pasta	Con pasta	Sin pasta	Con pasta
Material base	1.81	1.32	2.69	1.15
Zona afectada térmicamente	1.70	1.44	2.16	1.16
Soldadura	2.07	1.59	1.83	1.22

pasta térmica para la toma de lecturas en la misma zona se obtuvo una desviación estándar promedio de $1.32 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, en la Tabla 4.1 pueden observarse los valores promedio de desviación estándar en ambos aceros para cada una de las diferentes zonas de la soldadura.

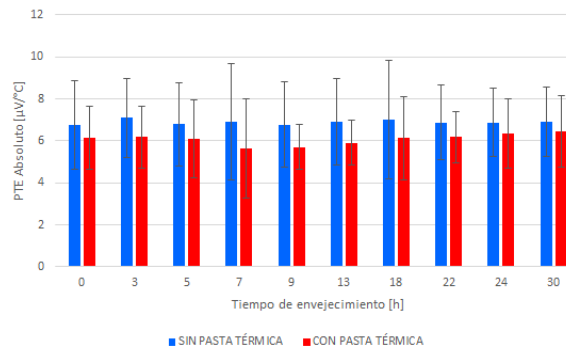
Con los valores de PTE absoluto para cada uno de los aceros se graficaron dispersiones de datos en cada una de las diferentes zonas de la soldadura utilizando los valores obtenidos de las mediciones sin pasta térmica y con pasta térmica, esto con la finalidad de poder generar líneas de tendencia del PTE en función del tiempo de envejecimiento y observar cual en un momento dado puede ser de utilidad para correlacionar los datos.

En la Figura 4.30 se muestran los valores de PTE absoluto en la tubería API 5L X60, los valores que se muestran fueron obtenidos sin pasta térmica y con pasta térmica. Se graficaron las líneas de tendencia polinómicas de tercer orden para obtener correlacionar el PTE absoluto con el tiempo de envejecido. Si analizamos los resultados para cada una de las diferentes zonas



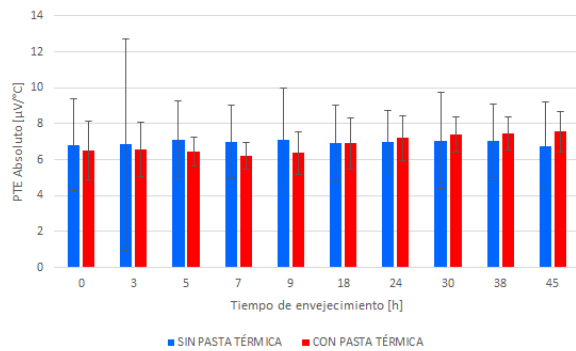
(a) Material base.

(b) Zona afectada térmicamente.

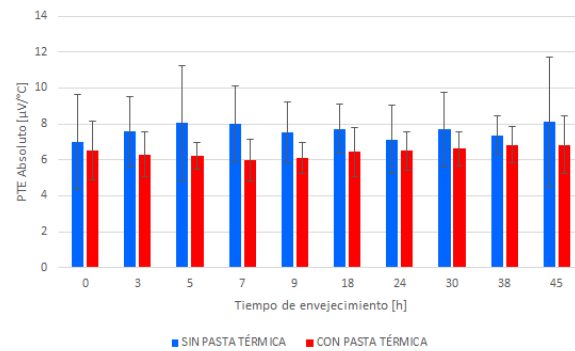


(c) Soldadura.

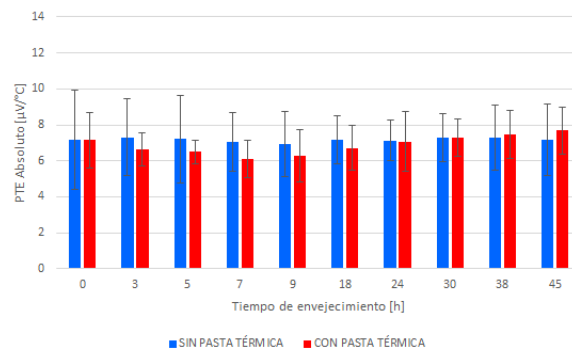
Figura 4.28: PTE medido en las probetas de acero API 5L X60 para las diferentes condiciones de medición, las barras de error se calcularon de la desviación estándar de 100 mediciones.



(a) Material base.

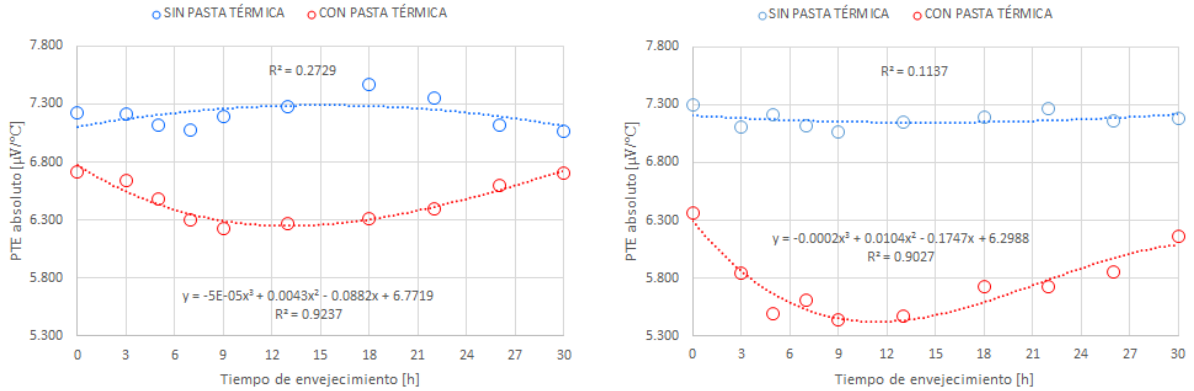


(b) Zona afectada térmicamente.



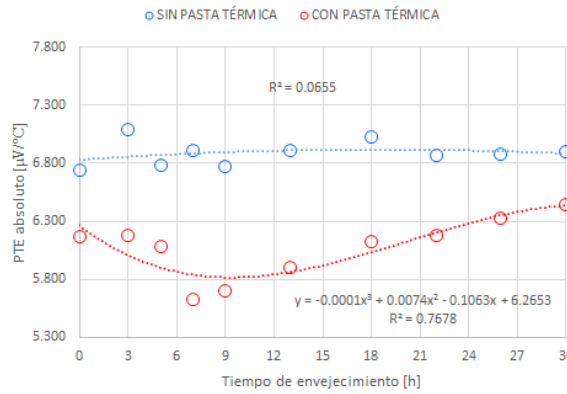
(c) Soldadura.

Figura 4.29: PTE medido en las probetas de acero API 5L X65 para las diferentes condiciones de medición, las barras de error se calcularon de la desviación estándar de 100 mediciones.



(a) Material base.

(b) Zona afectada térmicamente.

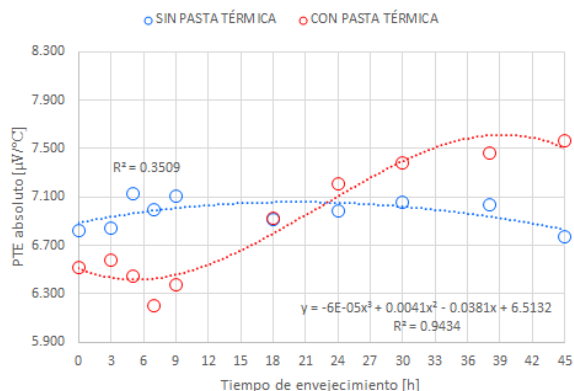


(c) Soldadura.

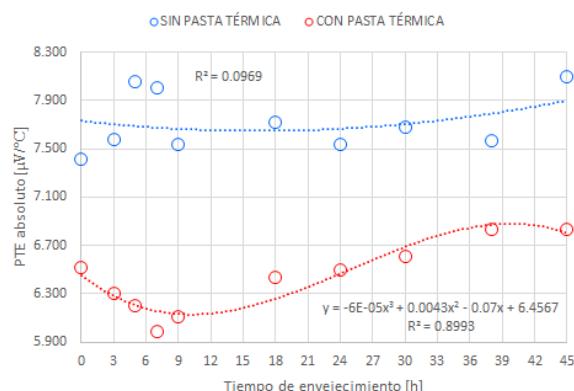
Figura 4.30: PTE absoluto en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido tubería de acero API 5LX60.

donde se tomaron mediciones podemos apreciar que los valores mas elevados de R^2 se obtienen en el material base (Figura 4.30a), seguida de la zona afectada térmicamente (Figura 4.30b) y los valores más pequeños de R^2 los encontramos en la soldadura (Figura 4.30c). Por otra parte, podemos observar que los valores de R^2 obtenidos con el uso de pasta térmica son considerablemente más elevados que aquellos obtenidos sin pasta térmica, éstos últimos con valores de R^2 entre 0.0655 para la soldadura y 0.2729 para el material base valores que no son de utilidad para la predicción de propiedades en el material.

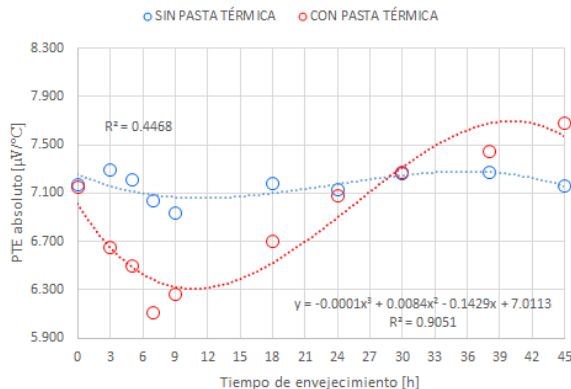
Por el contrario, los valores de R^2 obtenidos en las líneas de tendencia para aquellos valores de PTE absoluto donde las mediciones fueron realizadas utilizando pasta térmica, presentan un máximo en el material base de $R^2 = 0.9237$, seguido de la zona afectada térmicamente $R^2 = 0.9027$ y por último la soldadura con un valor de $R^2 = 0.7678$. Valores muy por encima



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.



(c) Soldadura.

Figura 4.31: PTE absoluto en las diferentes zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido tubería de acero API 5LX65.

de aquellas series en las que no se utilizó pasta térmica y que nos permiten conocer el comportamiento del PTE absoluto en material en función del tiempo de envejecido.

En cuanto a los valores de PTE absoluto y las gráficas de las líneas de tendencia polinómicas de tercer orden obtenidos en la tubería de acero API 5L X65 mostrados en la Figura 4.31, podemos observar de nueva cuenta que los valores de R^2 para las líneas de tendencia de los valores de PTE absoluto donde se utilizó pasta térmica son mayores que en aquellas donde se realizaron las mediciones en “seco”. A diferencia de la tubería API 5L X60, la tubería de acero API 5L X65 muestra valores mas dispersos de PTE absoluto.

Si analizamos aquellos valores de PTE absoluto obtenidos con las mediciones donde no se utilizó pasta térmica, se tiene que la mejor correlación se obtiene en la soldadura, con un valor de $R^2 = 0.4468$, seguido del material base $R^2 = 0.3509$ y finalmente la zona afectada

Tabla 4.2: Valores de R^2 obtenidos para las correlaciones PTE absoluto - Tiempo de envejecimiento, para cada tipo de tubería de acero en las diferentes zonas.

	X60		X65	
	Sin pasta	Con pasta	Sin pasta	Con pasta
Material base	0.2779	0.9237	0.3538	0.9434
Zona afectada térmicamente	0.1137	0.9027	0.0969	0.8993
Soldadura	0.0655	0.7678	0.4468	0.9051

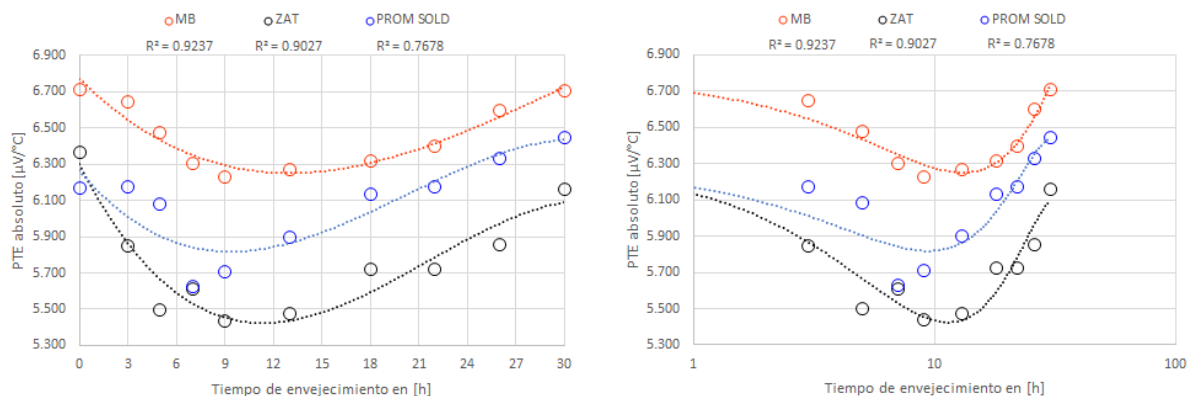
térmicamente $R^2 = 0.0969$. En material base y soldadura se tienen valores de R^2 superiores a los obtenidos en la tubería de acero API 5L X60 pero aún así, dichos valores de R^2 no son de utilidad práctica para la predicción acertada del PTE absoluto en función del tiempo de envejecido.

En cuanto a aquellos valores de PTE absoluto obtenidos con las mediciones donde se utilizó pasta térmica, la mejor correlación PTE absoluto contra tiempo de envejecido la encontramos en el material base, con un valor de $R^2 = 0.9434$, la segunda mejor correlación la encontramos en la soldadura con $R^2 = 0.9051$ y por último la zona afectada térmicamente con un valor de $R^2 = 0.8993$. Valores de R^2 con los cuales podemos sentirnos confiados al tratar de predecir el valor de PTE absoluto en función del tiempo de envejecido.

En la Tabla 4.2 podemos ver los valores de R^2 para ambos aceros, observando éstos valores sobra decir que se trabajará con todos aquellos valores de PTE absoluto donde las mediciones en las probetas se realizaron utilizando pasta térmica.

En la Figura 4.32 se muestran las gráficas de PTE absoluto - Tiempo de envejecimiento para la tubería de acero API 5L X60 en las 3 zonas analizadas con representaciones en el eje horizontal lineal y logarítmica, Figuras 4.32a y 4.32b respectivamente. Si se observa el comportamiento de las líneas de tendencia en la Figura 4.32a es posible observar que asemejan a una parábola, donde tiene un descenso gradual en los valores de PTE absoluto para llegar a un mínimo en un tiempo de envejecimiento de 9 horas y posteriormente comenzar a tener un aumento gradual en el PTE absoluto conforme sigue aumentando el tiempo de envejecido. En la Figura 4.32b se muestra también una gráfica PTE absoluto - Tiempo de envejecimiento para la tubería de acero API 5L X60, con la diferencia de que se colocó la escala horizontal en escala logarítmica para poder tener una idea del comportamiento del PTE absoluto a tiempos mayores de envejecimiento.

En cuanto a las gráficas obtenidas para el acero API 5L X65 para las 3 zonas analizadas (Figura 4.33), se observa un comportamiento diferente en la tendencia de los valores de PTE absoluto - Tiempo de envejecido al observado la tubería de acero API 5L X65, en el material



(a) PTE absoluto-tiempo de envejecimiento, escala horizontal lineal. (b) PTE absoluto-tiempo de envejecimiento escala horizontal logarítmica.

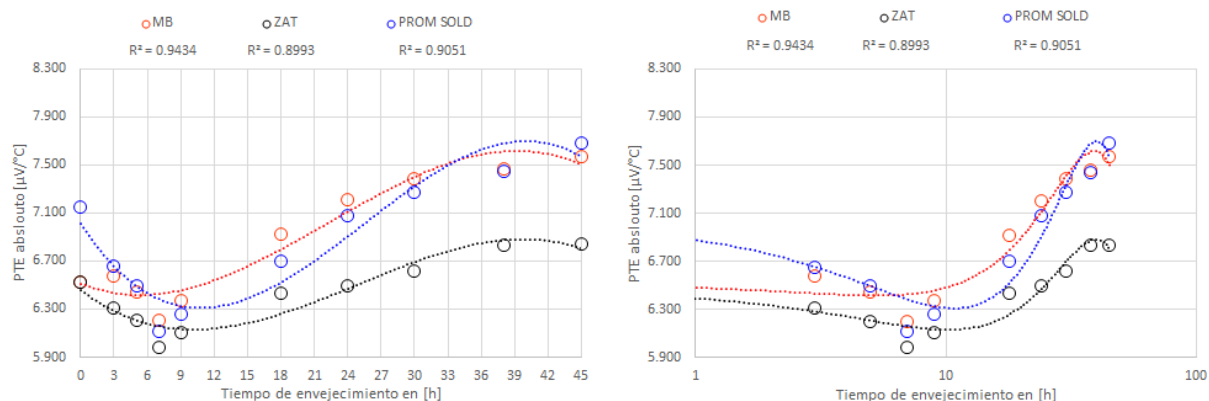
Figura 4.32: PTE absoluto en material base, zona afectada térmicamente y soldadura para la tubería de acero API 5L X60.

base y la zona afectada térmicamente (Figura 4.33a) se puede decir que se va teniendo un descenso gradual del PTE absoluto hasta llegar a un mínimo a las 7 horas de envejecimiento, para posteriormente comenzar a subir hasta llegar a un valor de envejecimiento a las 30 horas donde disminuye la razón de aumento del PTE absoluto, cabe mencionar que el aumento en el PTE absoluto en el material base a partir de las 7 horas de envejecimiento es a una razón mayor que en la zona afectada térmicamente. En cuanto a la tendencia en los valores de PTE absoluto en la soldadura, el descenso el descenso de 0 a 7 horas de envejecido se da a una razón considerablemente mayor que en el material base y la zona afectada térmicamente, teniendo después un comportamiento similar en valores de PTE absoluto a partir de las 24 de envejecimiento.

En la Figura 4.33b donde se tiene la escala horizontal es logarítmica, se observa que de 0 a 9 horas de envejecimiento el descenso es gradual para después comenzar a aumentar de manera drástica hasta alcanzar un máximo a las 38 horas de envejecimiento aproximadamente y a partir de ese punto comenzar a disminuir.

4.4.1. Correlación PTE - Dureza

Utilizando los valores de PTE absoluto y dureza Vickers obtenidos para las probetas a cada uno de los tiempos de envejecido, se graficaron los valores de dureza Vickers en función de los valores de PTE absoluto para cada tipo de acero, separando cada gráfica dependiendo de la zona donde se realizaron las mediciones (material base, zona afectada térmicamente y

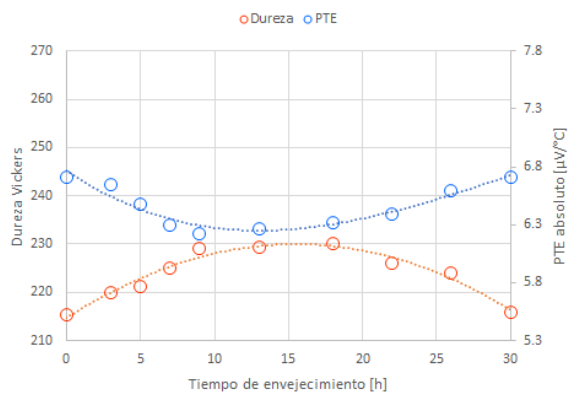


(a) PTE absoluto-tiempo de envejecimiento escala horizontal lineal. (b) PTE absoluto-tiempo de envejecimiento escala horizontal logarítmica.

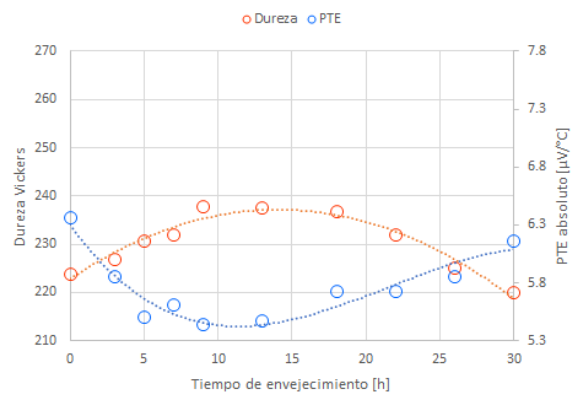
Figura 4.33: PTE absoluto en material base, zona afectada térmicamente y soldadura para la tubería de acero API 5L X65.

soldadura).

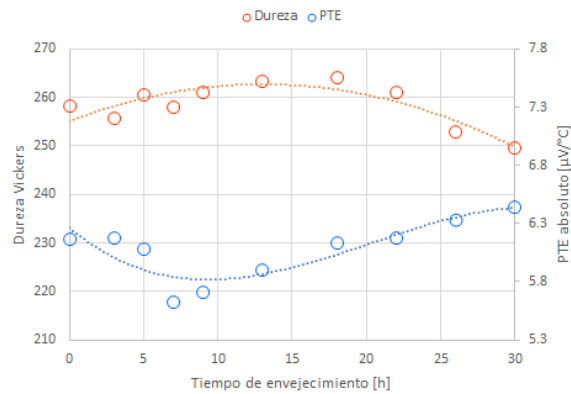
Las gráficas PTE absoluto - Dureza para la tubería de acero API 5L X60 y API 5L X65 para material base, zona afectada térmicamente y soldadura se muestran en la Figuras 4.34 y 4.35 respectivamente. Es posible ver de primera cuenta que el PTE absoluto decrece conforme aumenta la dureza dependiendo de la zona de la soldadura inspeccionada durante el envejecimiento artificial. Este comportamiento es más notablemente a partir de material base hasta la soldadura pasando en una parte intermedia en la zona afectada térmicamente. En este punto, se puede concluir que durante el proceso de envejecimiento además del agotamiento o enriquecimiento de la matriz a partir de los elementos precipitantes, los cambios microestructurales notables en las tres zonas influyeron de manera importante en el comportamiento del PTE. En las tres zonas soldadas principales se encuentran los principales factores que influyeron en la disminución de los valores de TEP. Un grano equiaxial estaba presente en el metal base (BM). En el cordón de soldadura (WB), un grano alargado fue observado. Finalmente, en la zona afectada por el calor (HAZ), una mezcla de granos equiaxiales y alargados desarrollado. En nuestro caso, la disminución inicial de TEP parece estar relacionada con la falta de homogeneidad de la tamaño / forma de grano, que induce anisotropía en el medio. Esta anisotropía tiene un efecto negativo opuesto sobre el TEP y se superpone al efecto de precipitación debido al proceso de envejecimiento inducido por el Tratamientos térmicos.



(a) Material Base.

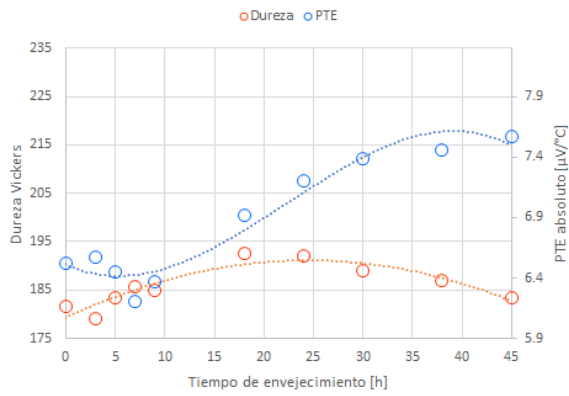


(b) Zona afectada térmicamente.

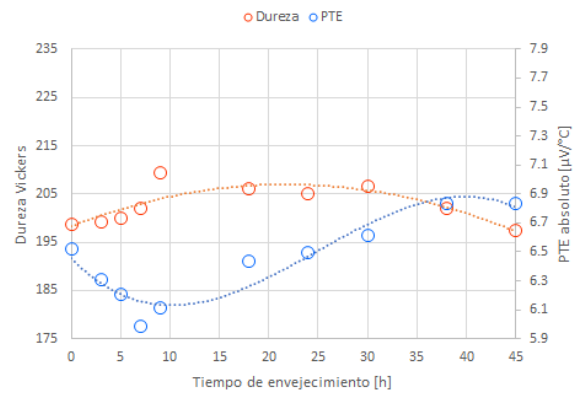


(c) Soldadura.

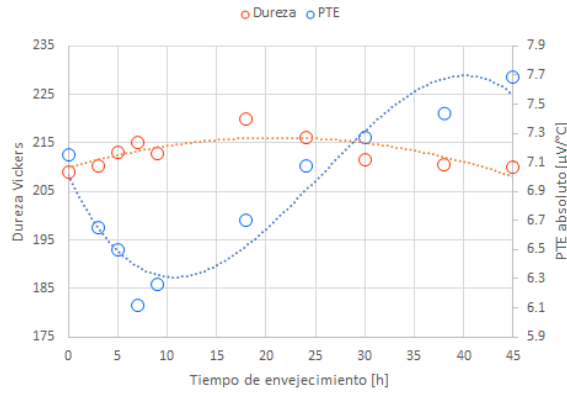
Figura 4.34: Correlación PTE - Dureza en tubería de acero API 5L X60.



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.



(c) Soldadura.

Figura 4.35: Correlación PTE - Dureza en tubería de acero API 5L X65.

4.5. Resultados de ataques electroquímicos

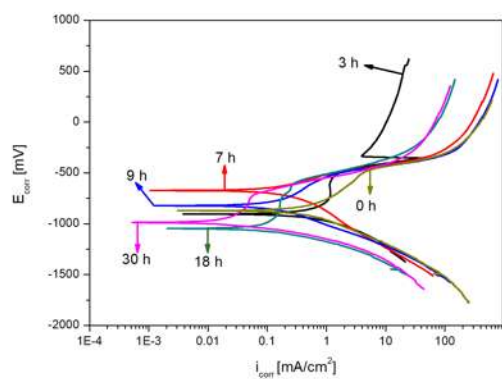
4.5.1. Curvas de polarización

Para la tubería de acero API 5L X60, en la Figura 4.36 se muestran las curvas de polarización obtenidas en las tres diferentes zonas de la soldadura. Se puede apreciar que en el material base, zona afectada térmicamente y la soldadura para todos los tiempos de envejecimiento se tiene un comportamiento típico de Tafel en la parte catódica de las curvas, situación que no sucede en la parte anódica donde en algunas de las probetas se tienen corrientes límite en todas las probetas a excepción de la de 7 horas, la cual es la única en la que se observa el comportamiento típico de Tafel en la parte anódica para el material base y para la zona afectada térmicamente.

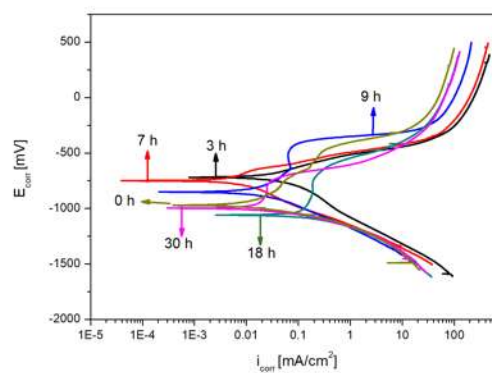
Una gráfica de interés es la obtenida en el material base para la probeta con un envejecimiento de 3 horas, la cual muestra una pasivación en la parte anódica para después continuar con una transpasivación que no alcanza la corriente de corrosión existente antes de que se llevara a cabo la pasivación.

En cuanto a las curvas de polarización obtenidas para el acero API 5L X65 mostradas en la Figura 4.37, es posible observar de nueva cuenta en en las 3 diferentes zonas de la soldadura para cada una de las probetas se tiene un comportamiento típico de Tafel. Lo cual en la parte anódica únicamente sucede en la zona afectada térmicamente en las muestras con envejecimientos de 3, 18 y 45 horas de envejecimiento. En el resto de las curvas es posible observar incrementos en el potencial de corrosión y corrientes límite en algunas de ellas, La única pasivación se encuentra en el cordón de soldadura en la probeta con 3 horas de envejecimiento.

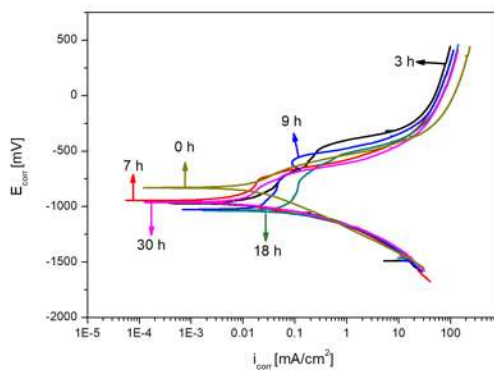
En general el cordón de soldadura envejecido, el HAZ y el metal base mostraron un ligero desplazamiento a la derecha de las curvas de Tafel con el tiempo de envejecimiento, lo que indicó un potencial de corrosión más negativo y un aumento en la demanda de corriente de corrosión. La naturaleza de las curvas de polarización predijo el comportamiento de corrosión activa. Se encontró un comportamiento similar y se informó en la literatura para tubos de acero API X52 y acero inoxidable 2101 en un medio de cloruro. Este comportamiento electroquímico fue más significativo para el cordón de soldadura, seguido de la HAZ y el metal base, consulte la Figura 3.38, donde se observa claramente que la curva catódica mostró un comportamiento lineal típico de Tafel con una pendiente de 100 mV para todas las condiciones. Este comportamiento favoreció el proceso de corrosión que afecta la superficie del metal en las muestras envejecidas.



(a) Material base.

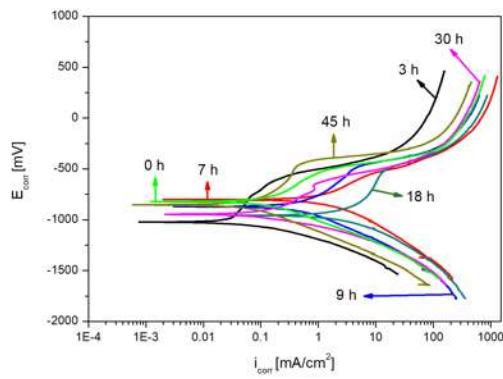


(b) Zona afectada térmicamente.

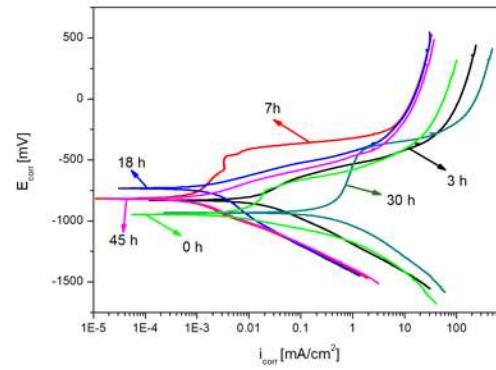


(c) Cordón de soldadura.

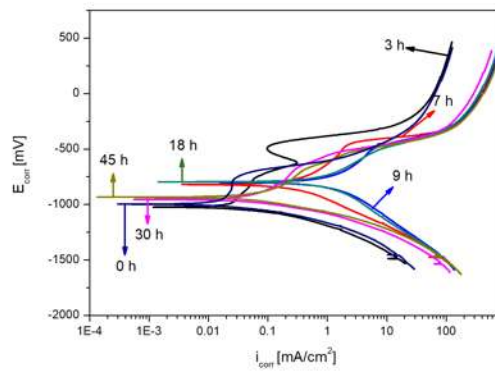
Figura 4.36: Curvas de polarización para los diferentes envejecidos en la tubería de acero API 5L X60.



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.



(c) Cordón de soldadura.

Figura 4.37: Curvas de polarización para los diferentes envejecidos en la tubería de acero API 5L X65.

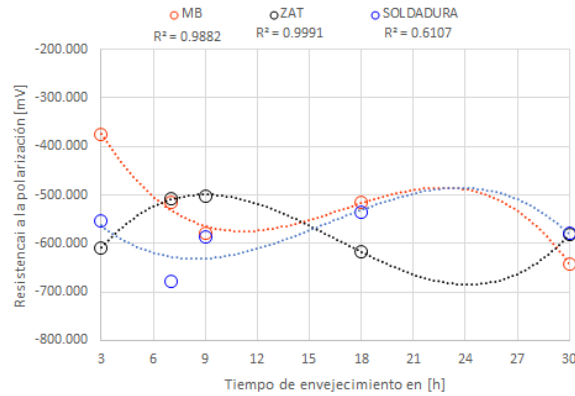


Figura 4.38: Resistencia a la polarización en las 3 zonas de la soldadura del acero API 5L X60 para los diferentes tiempos de envejecido.

En la Figura 4.38 se muestran los valores de la resistencia a la polarización en la tubería de acero API 5L X60 en las 3 zonas de la soldadura para los diferentes tiempos de envejecido. Se graficaron también líneas de tendencia polinómicas de tercer orden para poder correlacionar la resistencia a la polarización con el tiempo de envejecido. Si se analizan los resultados de cada una de las diferentes zonas donde se realizaron los ataques electroquímicos, podemos observar que el valor más elevado de R^2 se encontró en la zona afectada térmicamente, seguido del material base y por último el cordón de soldadura. En el material base se obtiene un valor de $R^2 = 0.9882$ el cual es un valor bastante bueno para una correlación, se puede ver que el valor de la resistencia a la corrosión desciende de las 3 a las 9 horas de envejecimiento para después aumentar ligeramente a las 18 horas (casi se mantiene constante de las 5 horas a las 18) y posteriormente volver a descender. La zona afectada térmicamente tiene un valor de $R^2 = 0.9991$ en la correlación realizada, y muestra un comportamiento opuesto al descrito en el material base, en este caso la resistencia a la polarización va aumentando gradualmente hasta llegar a las 9 horas de envejecimiento para comenzar a disminuir hasta llegar a las 18 horas de envejecido, a partir de ahí la resistencia a la polarización aumenta tan poco que podría decirse que se mantiene constante. En cuanto al comportamiento de la resistencia a la polarización en función de los diferentes envejecidos en el cordón de soldadura, se puede decir que tiene un comportamiento similar a la correlación realizada en el material base donde inicialmente desciende la resistencia a la polarización y después comienza a subir para mantenerse casi constante a partir de las 9 horas de envejecimiento.

En cuanto a los valores de resistencia a la polarización y las gráficas de las líneas de tendencia polinómicas de tercer orden obtenidos para la tubería de acero API 5L X65 mostrados

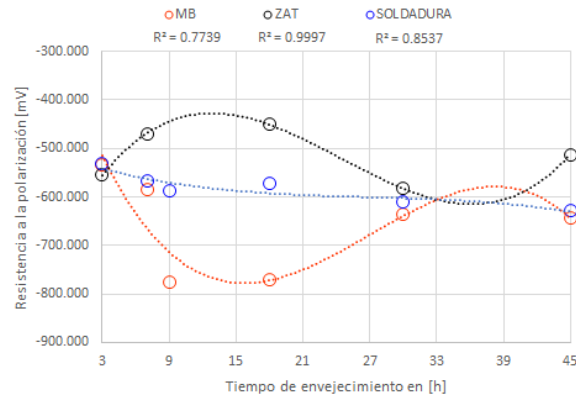


Figura 4.39: Resistencia a la polarización en las 3 zonas de la soldadura del acero API 5L X65 para los diferentes tiempos de envejecido.

en la Figura 4.39, podemos observar que el valor más grande de R^2 se presenta en la zona afectada térmicamente, seguida del cordón de soldadura y por último en el material base. En cuanto al comportamiento descrito por el material base podemos observar un descenso en la resistencia a la polarización de las 3 a las 9 horas, para después mantenerse constante de las 9 horas a las 18 horas de envejecimiento y posteriormente comenzar a aumentar hasta las 30 horas y mantenerse casi constante hasta las 45 horas de envejecimiento. El comportamiento en la gráfica de la zona afectada térmicamente, se muestra de nueva cuenta un comportamiento inverso al descrito por el material base, donde aumenta gradualmente hasta las 7 horas de envejecimiento y se mantiene casi constante hasta llegar a las 18 horas de envejecido, momento en el cual la resistencia a la polarización comienza a descender hasta llegar a las 30 horas de envejecido y a partir de ahí aumentar de nueva cuenta. La gráfica para la soldadura exhibe un comportamiento casi lineal descendente, el descenso es tan suave que podría decirse que la resistencia a la polarización se mantiene casi sin variación durante todos los tiempos de envejecido.

4.5.2. Razón de corrosión

Mediante el uso de las curvas de polarización se trazaron las curvas de Tafel y se determinó la densidad de la corriente de corrosión para cada uno de los aceros para ciertos tiempos de envejecido.

En la Figura 4.40, se muestra la densidad de corriente de corrosión en cada una de las diferentes zonas de la soldadura para la tubería de acero API 5L X60. En la Figura 4.41 se muestra la razón de corrosión para la tubería de acero API 5L X60, en las cuales se

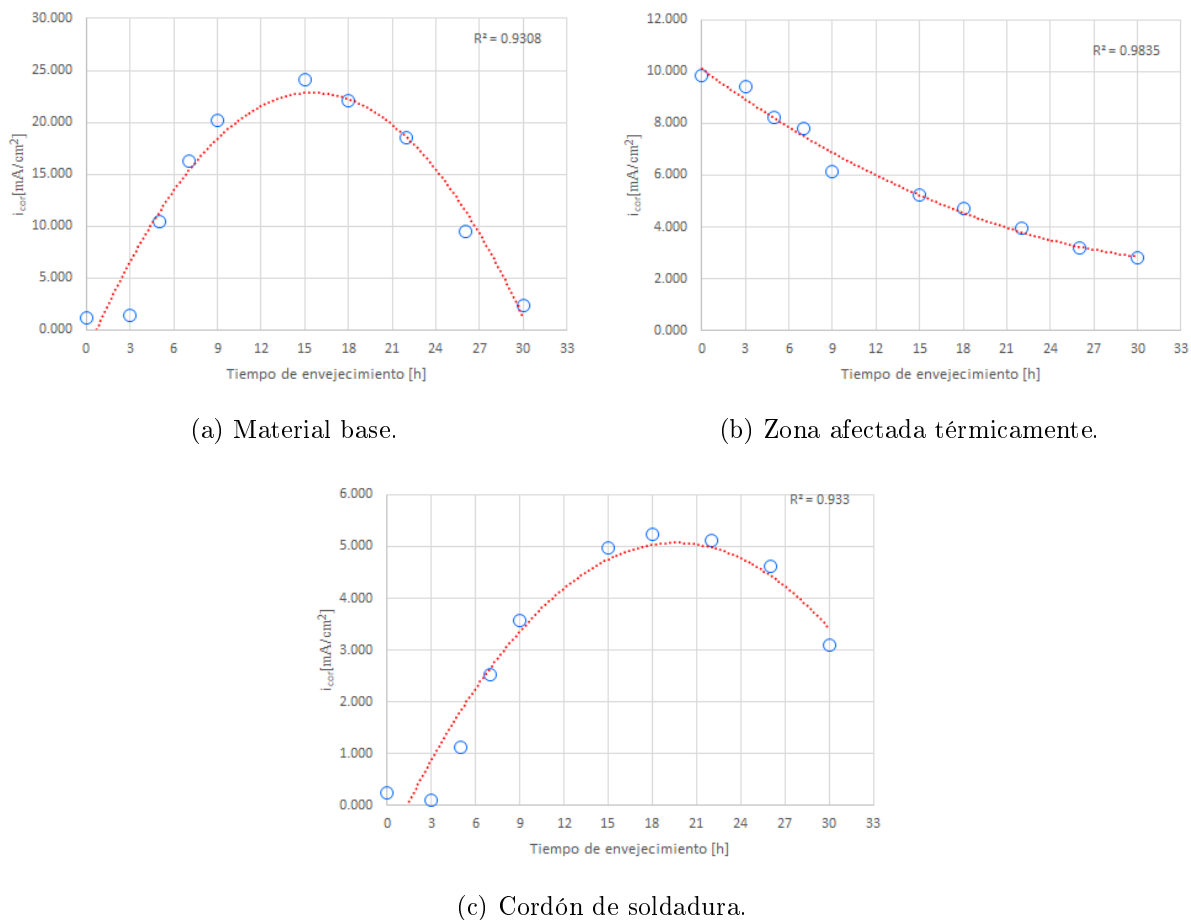
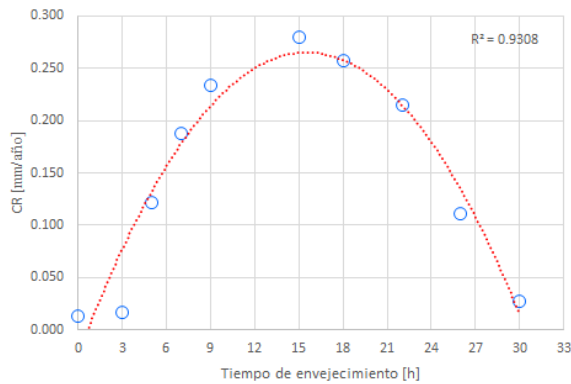


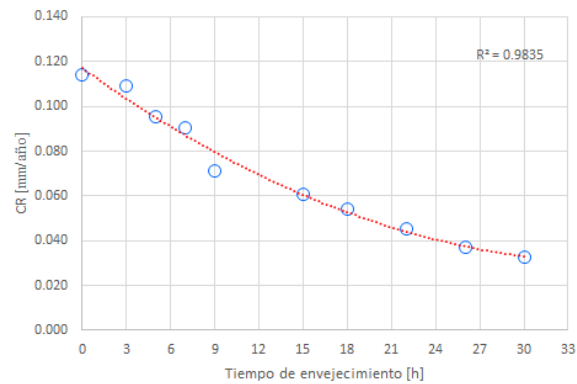
Figura 4.40: Densidad de corriente de corrosión en tubería de acero API 5L X60.

determina la pérdida de material en milímetros por año en la tubería de acero. Como puede observarse, las Figuras 4.40 y 4.41 únicamente se diferencian en las unidades, ésto debido a que la densidad de corriente de corrosión es directamente proporcional a la razón de corrosión como se establece en la Ecuación 2.4.

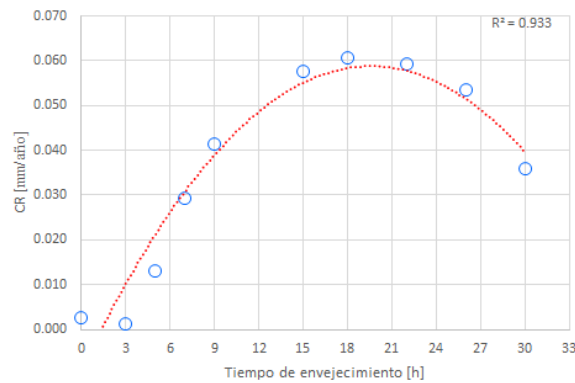
Por lo que para fines prácticos será de nuestro interés los resultados obtenidos en la Figura 4.41. Es posible apreciar la razón de corrosión en el material base (Figura 4.41a) va aumentando conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento hasta llegar a un máximo en aproximadamente 15 horas de envejecido para posteriormente comenzar a decaer. En cuanto a la variación de la razón de corrosión en la ZAT (Figura 4.41b) se tiene que inicialmente se tiene el valor máximo de pérdida de material y decae gradualmente conforme aumenta el tiempo de envejecido. Por último se tiene que en la soldadura la razón de corrosión (Figura 4.41c) tiene un comportamiento similar al exhibido por el material base con la diferencia de



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.

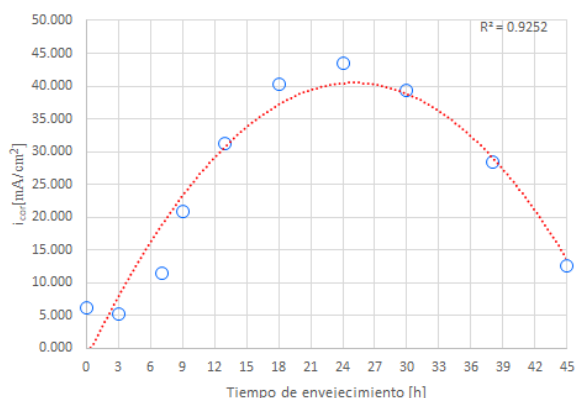


(c) Cordón de soldadura.

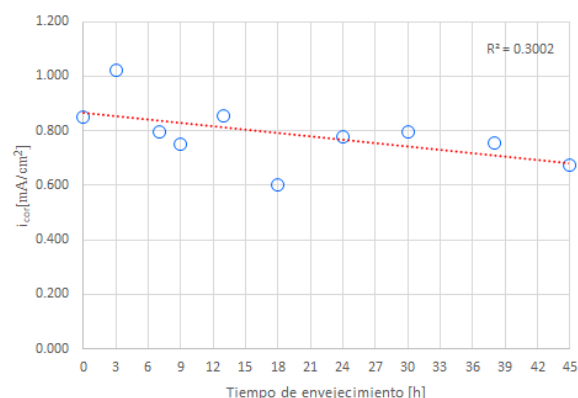
Figura 4.41: Razón de corrosión en tubería de acero API 5L X60.

que el aumento de la razón de corrosión no alcanza valores tan elevados y el valor máximo se encuentra en aproximadamente 18 horas, también se puede observar que la razón de corrosión no muestra un descenso tan pronunciado como en el material base. Cabe mencionar que la mayor pérdida de material se da en el material base siendo mucho mayor que en las otras dos zonas, mientras que en el cordón de soldadura se tienen los valores mas pequeños en la razón de corrosión en los primeros tiempos de envejecimiento.

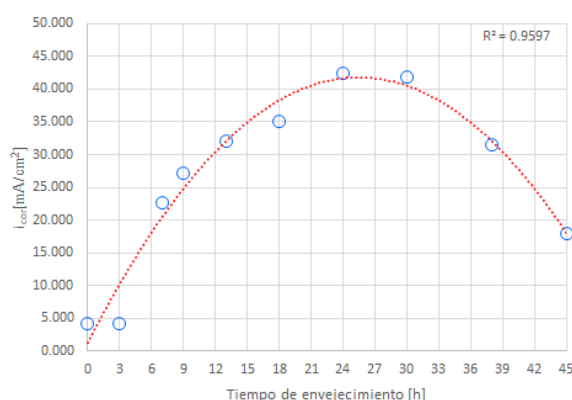
Para la tubería de acero API 5L X65, en las Figuras 4.42 y 4.43 se tienen las gráficas para la densidad de corriente y razón de corrosión. La razón de corrosión en el material base (Figura 4.43a) va en aumento conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento hasta alcanzar un máximo en aproximadamente 24 horas de envejecimiento para posteriormente comenzar a decaer. En cuanto a la razón de corrosión en la zona afectada térmicamente (Figura 4.43b) podría decirse que se mantiene constante para todos los tiempos de envejecimiento. Por



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.



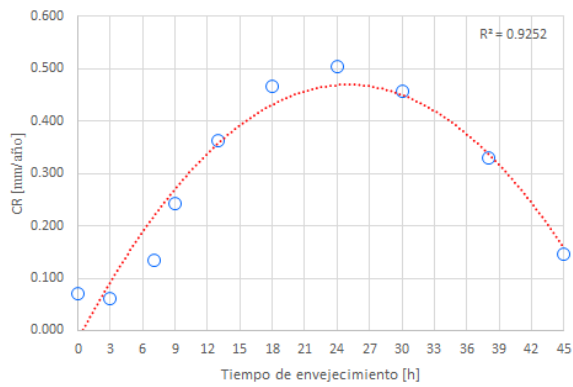
(c) Cordón de soldadura.

Figura 4.42: Densidad de corriente de corrosión en tubería de acero API 5L X65.

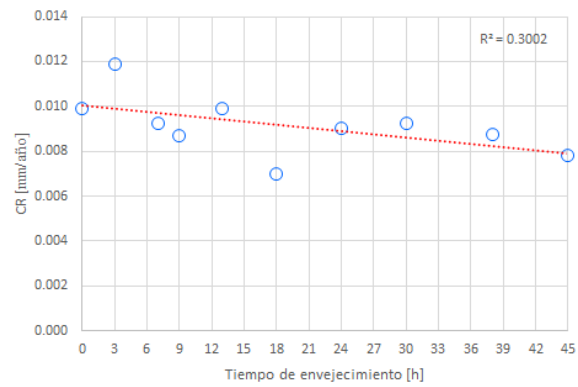
último, en el cordón de soldadura (Figura 4.43c) se tiene un comportamiento muy similar al exhibido por el material base donde la razón de corrosión aumenta conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento hasta llegar a un máximo en 24 horas y a partir de ahí comienza a descender.

Vale la pena mencionar que la zona afectada térmicamente mostró los valores mas bajos de la razón de corrosión en todos los tiempos de envejecimiento, mientras que el material base y la soldadura podría decirse que tienen el mismo comportamiento y incluso obteniendo valores muy similares en los máximos y mínimos.

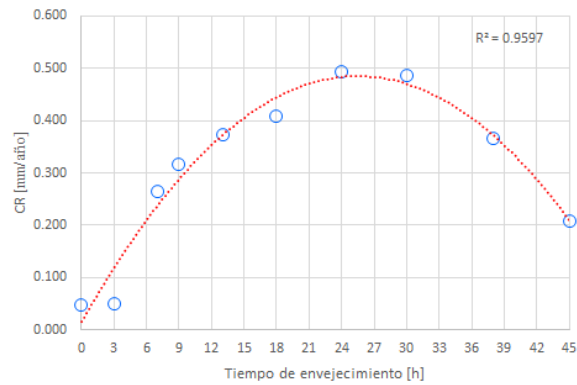
En la Tabla 4.3 se muestra a manera de resumen los valores de R^2 obtenidos para las correlaciones de Razón de corrosión - Tiempo de envejecimiento en cada una de las tuberías de acero en cada una de las zonas de la soldadura. Al realizar la comparación podemos observar que ambos aceros muestran buena correlación en el material base y en la soldadura, no



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.



(c) Cordón de soldadura.

Figura 4.43: Razón de corrosión en tubería de acero API 5L X65.

Tabla 4.3: Valores de R^2 obtenidos para las correlaciones de Razón de corrosión - Tiempo de envejecimiento para cada tipo de tubería de acero en las diferentes zonas de la soldadura.

Zona	X60	X65
Material base	0.9308	0.9252
Zona afectada térmicamente	0.9835	0.3002
Soldadura	0.9330	0.9597

obstante, en la zona afectada térmicamente únicamente se obtiene una buena correlación en el acero API 5L X60.

En las Tablas 4.4 y 4.5, se enumeran el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y la razón de corrosión (CR).

4.6. Pruebas no destructivas posteriores a pruebas de corrosión

Utilizando la técnicas de potencial termoelectrónico de punta fría (25°C) y punta caliente (50°C), se graficaron los valores antes y después de la corrosión en función de los valores de PTE absoluto para cada tipo de unión soldada API 5L X60 y API 5L X65 respectivamente. Se separó cada gráfica dependiendo de la zona donde fueron realizadas las mediciones. Se encontró corrosión de una manera más o menos uniforme en la superficie de los especímenes envejecidos para el cordón de soldadura, el ZAT y el metal base. Las superficies corroídas exhibieron la formación de productos de corrosión tales como hierro de óxido-azufre como se informa en la literatura. Estos compuestos tienen diferentes características químicas y morfológicas tal como La formación de productos de corrosión porosa frágil de sulfuro de hierro y óxido de hierro con diferencias considerables en la morfología de las tres diferentes zonas microestructurales.

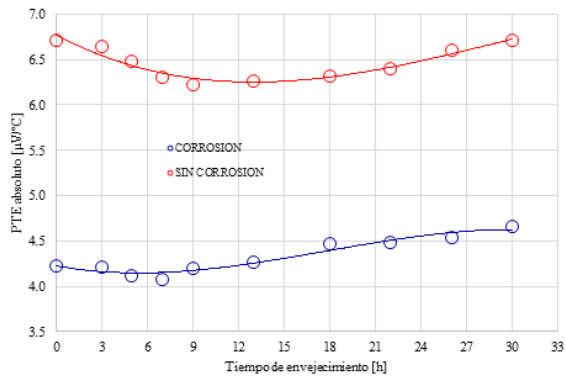
El comportamiento a la corrosión de las tres zonas diferentes envejecidas se relacionó con los cambios microestructurales y el comportamiento de los valores de PTE absoluto para para cada tipo de unión soldada. En general se ve un decremento de los valores de potencial termoelectrónico de aproximadamente 3 a 4 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ en las probetas corroídas para la unión soldada API 5L X60 y API 5L X65. En nuestro caso, la disminución PTE parece estar relacionada con los productos de corrosión que presentan diferentes características químicas y morfológicas lo cual induce anisotropía en el medio lo cual tiene un efecto negativo sobre el TEP y se superpone al efecto de precipitación debido al proceso de envejecimiento inducido

Tabla 4.4: Propiedades electroquímicas de la tubería de acero API 5L X60 para diferentes tiempos de envejecido en las diferentes zonas de la soldadura.

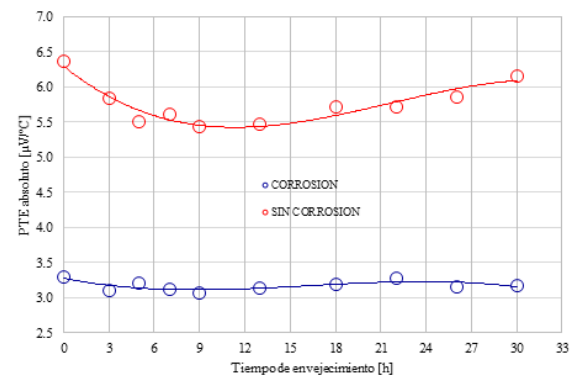
Tiempo de envejecido	Zona	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	CR (mm/año)
0 horas	Material base	-834.23	1.135	0.013
	ZAT	-982.91	9.853	0.114
	Cordón de soldadura	-792.74	0.234	0.003
3 horas	Material base	-907.961	1.455	0.017
	ZAT	-718.249	9.406	0.109
	Cordón de soldadura	-974.712	0.108	0.001
7 horas	Material base	-672.829	16.224	0.188
	ZAT	-752.13	7.797	0.090
	Cordón de soldadura	-944.400	2.524	0.029
9 horas	Material base	-821.091	20.198	0.234
	ZAT	-852.877	6.126	0.071
	Cordón de soldadura	-1027.506	3.569	0.041
18 horas	Material base	-1046.442	22.143	0.257
	ZAT	-1058.648	4.690	0.054
	Cordón de soldadura	-1038.187	5.241	0.061
30 horas	Material base	-984.913	2.358	0.027
	ZAT	-998.744	2.797	0.032
	Cordón de soldadura	-961.299	3.095	0.036

Tabla 4.5: Propiedades electroquímicas de la tubería de acero API 5L X65 para diferentes tiempos de envejecido en las diferentes zonas de la soldadura.

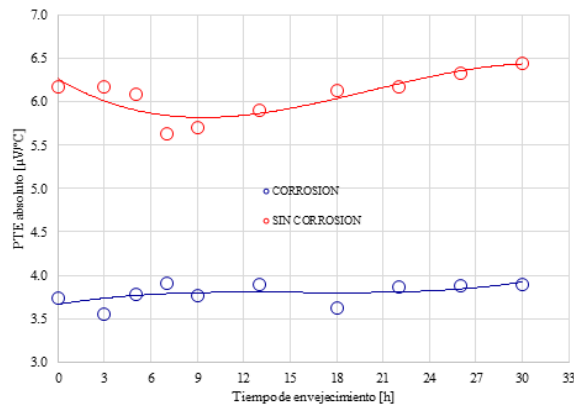
Tiempo de envejecido	Zona	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	CR (mm/año)
0 horas	Material base	-791.32	6.142	0.071
	ZAT	-998.56	0.852	0.049
	Cordón de soldadura	-1004.22	4.237	0.10
3 horas	Material base	-1025.802	11.525	0.062
	ZAT	-833.193	1.024	0.012
	Cordón de soldadura	-1023.015	4.237	0.049
7 horas	Material base	-804.872	11.525	0.134
	ZAT	-818.911	0.796	0.009
	Cordón de soldadura	-818.936	22.741	0.264
9 horas	Material base	-868.948	20.936	0.243
	ZAT	-814.246	0.752	0.009
	Cordón de soldadura	-802.413	27.214	0.316
18 horas	Material base	-955.890	40.224	0.466
	ZAT	-733.356	0.601	0.007
	Cordón de soldadura	-796.831	35.142	0.407
45 horas	Material base	-850.438	12.668	0.147
	ZAT	-817.874	0.675	0.008
	Cordón de soldadura	-931.166	18.032	0.209



(a) Material base.



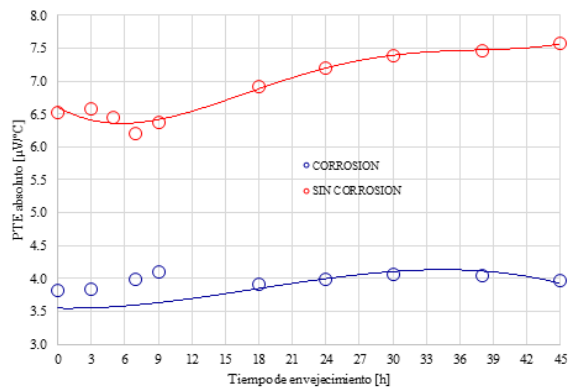
(b) Zona afectada térmicamente.



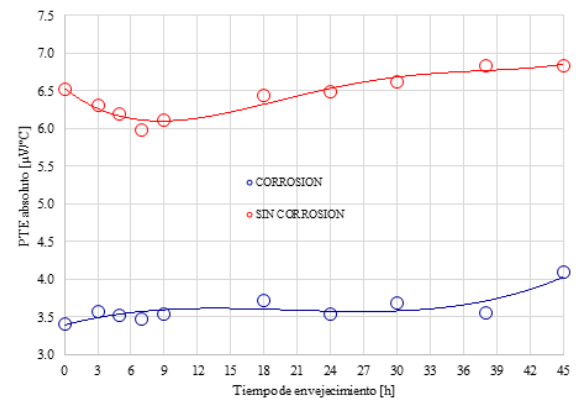
(c) Cordón de soldadura.

Figura 4.44: Valores del PTE absoluto antes y después la corrosión para la tubería de acero API 5L X60.

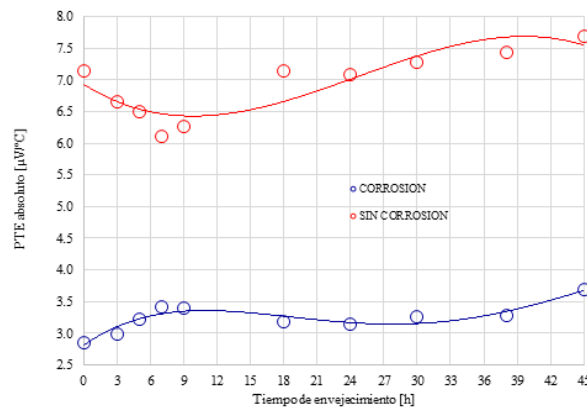
por los tratamientos térmicos tal como se observa en las figuras 4.44 y 4.45.



(a) Material base.



(b) Zona afectada térmicamente.



(c) Cordón de soldadura.

Figura 4.45: Valores del PTE absoluto antes y después la corrosión para la tubería de acero API 5L X65.

Capítulo 5

Conclusiones

El estudio de la dureza nos reveló como las tuberías de acero API 5L X60 y API 5L X65 tienen un comportamiento de envejecimiento similar, donde la dureza va aumentando conforme las tuberías se van envejeciendo hasta llegar a un máximo (éste máximo ocurre a periodos menores de envejecimiento en la tubería de acero API 5L X60), después de alcanzar ese máximo la dureza comienza a decaer. Éste comportamiento está asociado a la precipitación de nanopartículas (Fe_3C) y el carburo- ϵ (Fe_2C), es necesario mayor estudio de estas nanopartículas mediante microscopia para la cuantificación de éstas y de ser posible relacionarlas en magnitud para conocer cómo es que afectan las propiedades mecánicas del material. En ambos aceros es posible observar que los valores máximos de dureza se encuentran en todo momento en la soldadura, seguidos de la zona afectada térmicamente y los valores más bajos se encuentran en el material base de la tubería.

El comportamiento de la precipitación en las soldaduras de los aceros microaleados API X60 y API X65 se ha estudiado utilizando medidas de dureza y potencia termoeléctrica. El estudio reveló claramente que los parámetros microestructurales más importantes que probablemente afectan el flujo de electrones son el proceso de precipitación y su tamaño / forma de grano. Se ha demostrado que la causa principal de la disminución inicial de PTE en la primera etapa del proceso de envejecimiento es el agotamiento o enriquecimiento de la matriz de los elementos precipitantes y la anisotropía debido a las diferentes microestructuras en las principales zonas soldadas. Finalmente, el aumento de PTE durante largos períodos se atribuye a la precipitación de las nanopartículas (Fe_3C) y el carburo- ϵ (Fe_2C), sin embargo, se requiere más estudio. Se concluye que la técnica de energía termoeléctrica es muy sensible a los cambios microestructurales, puede usarse de manera confiable para la evaluación o monitoreo de precipitados en procesos de envejecimiento de soldaduras de acero.

El comportamiento a la corrosión de las tres zonas diferentes envejecidas se relacionó con los cambios microestructurales y el comportamiento de los valores de PTE absoluto para para cada tipo de unión soldada. En general se ve un decremento de los valores de potencial termoeléctrico de aproximadamente 3 a 4 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ en las probetas corroídas para la unión soldada API 5L X60 y API 5L X65. En nuestro caso, la disminución PTE parece estar relacionada con los productos de corrosión que presentan diferentes características químicas y morfológicas lo cual induce anisotropía en el medio lo cual tiene un efecto negativo sobre el PTE y se superpone al efecto de precipitación debido al proceso de envejecimiento inducido artificialmente.

Con respecto al estudio de las tuberías mediante ataques electroquímicos, fue posible obtener mediante las curvas de polarización la razón de corrosión para ambas tuberías a diferentes tiempos de envejecido. Es importante resaltar que en ambas tuberías tanto en el material base como en el cordón de soldadura el comportamiento es similar al que se observa en las curvas de dureza, donde se la razón de corrosión va incrementándose conforme los materiales se envejecen hasta alcanzar un máximo para posteriormente comenzar a descender. Es necesario el estudio de los productos de corrosión para caracterizarlos y estudiarlos.

Bibliografía

- [1] “Infraestructura de Plantas de Proceso , Sistema de Ductos y Terminales de Almacenamiento y Reparto,” México, 2012.
- [2] A. Fragiél, R. Schouwenaarf, R. Guardian, and R. Pérez, “Microstructural characteristics of different commercially available API 5L X65 steels,” *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 8, no. 2, pp. 115–119, 2005.
- [3] B. Vargas Arista, “ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECANICO, MICROESTRUCTURAL Y CORROSION DEL ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL EN LAS UNIONES SOLDADAS DEL TUBO DE ACERO API 5L GRADO X52,” Instituto Politécnico Nacional, 2006.
- [4] “Importancia de la logística en PEMEX,” 2013. [Online]. Available: <http://es.slideshare.net/LTDH2013/foro-universitario-2013-importancia-de-la-logistica-en-pemex>.
- [5] F. Caleyó, L. Alfonso, J. Alcántara, and J. M. Hallen, “On the Estimation of Failure Rates of Multiple Pipeline Systems,” *J. Press. Vessel Technol.*, vol. 130, no. 2, p. 021704, 2008.
- [6] L. Zhang, Y. Jiang, B. Deng, W. Zhang, J. Xu, and J. Li, “Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel,” *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 12, pp. 1522–1528, 2009.
- [7] I. A. Chaves and R. E. Melchers, “Pitting corrosion in pipeline steel weld zones,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 12, pp. 4026–4032, 2011.
- [8] F. Hunkeler, G. S. Frankel, and H. Bohni, “On the Mechanism of Localized Corrosion,” *Corrosion*, vol. 43, no. 3, pp. 189–191, 1987.

-
- [9] T. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, 1st ed. Londres, 1997.
- [10] B. Vargas-arista, A. Albiter, and F. García-vázquez, “Effect of natural aging on the microstructural regions , mechanical properties , corrosion resistance and fracture in welded joints on API5L X52 steel pipeline,” vol. 50, no. September, 2014.
- [11] B. Vargas-Arista, J. M. Hallen, a. Albiter, and C. Ángeles-Chávez, “Degradation of impact fracture during accelerated ageing of weld metal on microalloyed steel,” *Weld. Int.*, vol. 24, no. 4, pp. 315–320, 2010.
- [12] *Steel, A Handbook for Materials Research and Engineering*, 1 ed. Germany, 1992.
- [13] ASM International, *Metallography and Microstructures Handbook*, 2nd ed., vol. 9. USA, 2004.
- [14] G. Colombo, F. Fuguet, and L. Saenz, “Efecto del tratamiento térmico de envejecimiento a un acero microaleado tipo X-60,” *Rev. Ing. UC*, vol. 10, pp. 26–29, 2003.
- [15] Z. X. Yuan, S. H. Song, Y. H. Wang, J. Liu, and A. M. Guo, “Effect of pre-deformation on the age hardening of a niobium-microalloyed steel,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 16, pp. 2048–2051, 2005.
- [16] R. Abbaschian, L. Abbaschian, and R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, 4th Ed. Stamford, 2000.
- [17] L. C. F. Canale, X. Yao, J. Gu, and G. E. Totten, “A historical overview of steel tempering parameters,” *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.*, vol. 3, no. January, pp. 474–525, 2008.
- [18] Z. Janjušević, Z. Gulišija, M. Mihailović, and A. Patarić, “The investigation of applicability of the Hollomon-Jaffe equation on tempering the HSLA steel,” *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 15, no. 3, pp. 131–136, 2009.
- [19] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed. USA, 1992.
- [20] W. F. Savage, *New Insight into Weld Cracking and a New Way of Looking at Welds*. 1969.
- [21] J. R. Davis, *Corrosion of Weldments*, 1st ed. ASM INTERNATIONAL, 2006.

- [22] R. G. Buchheit, J. P. Moran, and G. E. Stoner, "Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity," *Corrosion*, vol. 46, no. 8, pp. 610–617, 1990.
- [23] W. A. Baeslack III, J. C. Lippold, and W. F. Savage, "Unmixed Zone Formation in Austenitic Stainless Steel Weldments," *Weld J.*, vol. 58, no. 6, pp. 168–176, 1979.
- [24] Llog/Departamento Técnico, Ultrasonido Industrial Nivel I. México, 2007.
- [25] J. Blitz and G. Simpson, *Ultrasonic Methods of Non-destructive Testing*, 1st ed. Iowa: Chapman & Hall, 1984.
- [26] A. R. García Cueto, *Ensayos no destructivos por el método de ultrasonido industrial nivel II*, 2nd ed. México, 2005.
- [27] Llog, "Ventajas de medir la velocidad en materiales con un medidor de espesores y tener detección de fallas en un mismo equipo." [Online]. Available: http://www.llogsa.com/Descargas/Ultratips/Ediciones/Utipsed_206.php. [Accessed: 01-Jun-2016].
- [28] Olympus, "An Introduction to Angle Beam Assemblies." [Online]. Available: <http://www.olympus-ims.com/en/resources/white-papers/an-introduction-to-angle-beam-assemblies/>. [Accessed: 01-Jun-2016].
- [29] A. Dueñas Aburto, "Caracterización ultrasónica en una aleación Ti-6Al-4V de microestructura bimodal, equiaxial y laminar con precipitados de Ti₃Al," UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SÁN NICOLÁS DE HIDALGO, 2015.
- [30] D. K. Pandey and S. Pandey, *Ultrasonics: A technique of material characterization*, September. 2010.
- [31] E. Schneider, "Ultrasonic birefringence effect-Its application for materials characterisations," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 22, no. 4–5, pp. 305–323, 1995.
- [32] J. Szelazek, S. Mackiewicz, and Z. L. Kowalewski, "New samples with artificial voids for ultrasonic investigation of material damage due to creep," *NDT E Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 150–156, 2009.

-
- [33] B. U. Mora Álvarez, “ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA EN UNA ALEACIÓN DE TITANIO POR MEDIO DE LA VELOCIDAD ULTRASÓNICA,” Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2009.
- [34] B. Acosta Ibarra, “Desarrollo y validación de una nueva técnica de ensayo no destructivo, basada en el potencial termoeléctrico, para el conocimiento del envejecimiento de los aceros de vasija de reactores nucleares,” Universidad Politécnica de Madrid, 2001.
- [35] W. Morgner, “Introduction to Thermoelectric Non-destructive Testing,” Materials (Basel)., 1991.
- [36] C. M. Stuart, “The Seebeck Effect Used for the Non-destructive Evaluation of Metals, Quantitative NDE in the Nuclear Industry,” 1982.
- [37] R. Borrelly, P. Merle, and L. Adami, “Study of the Solubility of Iron in Zirconium by Thermoelectric Power Measurements,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 170, no. 147–156, 1990.
- [38] J. F. Coste, J. M. Leborgne, J. P. Massoud, O. Grisot, S. Miloudi, and R. . Borrelly, “Application of Thermoelectricity to NDE of Thermally Aged Cast Dúplex Staiiless Steels and Neutrón Irradiated Fenútic Steels,” La JoUa USA, 1997.
- [39] J. Vian, “Aplicación de la termoelectricidad en el diseño de un probetero con control de temperaturas,” *Rev. Montajes e Instal.*, pp. 49–58, 1998.
- [40] H. J. Goldsmid, *Introcuction to Thermoelectricity*, 1st ed. Virginia: Springer, 2010.
- [41] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1985.
- [42] H. Carreon, “Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V,” *NDT E Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 433–440, 2006.
- [43] J. P. Fulton, B. Wincheski, and M. Namkung, “AUTOMATED WELD CHARACTERIZATION USING THE THERMOELECTRIC,” *Nondestruct. Eval. Sci. Branch, NASA*, 1993.
- [44] R. Vera, F. Vinciguerra, and M. Bagnara, “Comparative study of the behavior of API 5L-X65 grade steel and ASTM A53-B grade steel against corrosion in seawater,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 8, pp. 6187–6198, 2015.

- [45] D. Rivas, F. Caleyó, A. Valor, and J. M. Hallen, "Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: Comparison of block maxima and peak over threshold approaches," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3193–3204, 2008.
- [46] B. Vargas-Arista, J. S. Romero, C. Angeles-Chavez, A. Albiter, and J. M. Hallen, "Deterioration of the corrosion resistance of welded joints in API5L X52 steel isothermally aged," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 367–378, 2011.
- [47] N. G. H. Meyendorf, P. B. Nagy, and S. I. Rokhlin, *Nondestructive Materials Characterization With Applications to Aerospace Materials*, 1st ed. New York: Springer, 2004.
- [48] D. S. Kupperman and K. . Reimann, "Ultrasonic Wave Propagation and Anisotropy in Austenitic Stainless Steel Weld Metal," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 27, no. 1, 1980.
- [49] J. P. Sargent, "Corrosion detection in welds and heat-affected zones using ultrasonic Lamb waves," *Insight Non-Destructive Test. Cond. Monit.*, vol. 48, no. 3, pp. 160–167, 2006.
- [50] F. Honarvar, F. Salehi, V. Safavi, A. Mokhtari, and A. N. Sinclair, "Ultrasonic monitoring of erosion/corrosion thinning rates in industrial piping systems," *Ultrasonics*, vol. 53, no. 7, pp. 1251–1258, 2013.
- [51] H. Carreon, "ULTRASONIC CHARACTERIZATION OF THE ELASTIC CONSTANTS IN AN AGING TI-6AL-4V ELI ALLOY," *Proc. ASME 2019 Int. Mech. Eng. Congr. Expo.*, vol. IMECE2019-, 2019.
- [52] J. Stella, J. Cerezo, and E. Rodríguez, "Characterization of the sensitization degree in the AISI 304 stainless steel using spectral analysis and conventional ultrasonic techniques," *NDT E Int.*, vol. 42, pp. 267–274, 2009.
- [53] M. Zergoug, S. Lebaili, H. Boudjellal, and A. Benchaala, "Relation between mechanical microhardness and impedance variations in eddy current testing," *NDT E Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 65–72, 2004.
- [54] H. Shaikh, N. Sivaibharasi, B. Sasi, T. Anita, R. Amirthalingam, B. P. C. Rao, T. Jayakumar, H. S. Khatak, and B. Raj, "Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 1462–1482, 2006.

-
- [55] Y. He, G. Tian, H. Zhang, M. Alamin, A. Simm, and P. Jackson, "Steel Corrosion Characterization Using Pulsed Eddy Current Systems," *IEEE Sens. J.*, vol. 12, no. 6, pp. 2113–2120, 2012.
- [56] Y. Do Park, A. N. Lasseigne-Jackson, J. E. Jackson, B. Mishra, D. L. Olson, and T. Koenig, "Characterization of Weldments and Materials Using Thermoelectric Power Measurements," *Mater. Sci. Forum*, vol. 580–582, pp. 117–120, 2008.
- [57] R. Carabes, H. Carreón, M. L. Carreon, M. Salazar, and P. Hernández, "Evaluation of the Precipitation Process of a Clad Pipe by the Thermoelectric Potential Technique," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 12, p. 1274, 2019.
- [58] H. Isidro García, "Uso de ensayos no destructivos para el estudio del envejecimiento de una unión soldada de una tubería de acero microaleado," *UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO*, 2016.
- [59] H. Carreon, "Thermoelectric detection of the magnetic field by fluxgate gradiometer on subsurface tin inclusions embedded in a copper bar," *NDT E Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 22–28, 2006.
- [60] J. Hu and P. B. Nagy, "On the role of interface imperfections in thermoelectric non-destructive materials characterization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 4, pp. 467–469, 1998.