



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO.**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES.

**“Aplicación de tratamientos térmicos no convencionales y soldadura con
interacción electromagnética de baja intensidad en aceros de la serie API, X60 y
X70.”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES.

Presenta:

M.C. Luis Ricardo Jacobo Cisneros.

Asesor:

Dr. Rafael García Hernández.

Co-asesor:

Dr. Antonio Contreras Cuevas.

Morelia, Michoacan, Agosto 2019

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la realización del presente proyecto de investigación doctoral.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por la formación académica y la disposición de los equipos para realizar el presente proyecto doctoral.

A los miembros de la mesa de sinodales:

Dr. Rafael García Hernández.

Dr. Víctor Hugo López Morelos.

Dr. Alberto Ruiz Marín.

Dr. Marco Antonio Espinosa Medina.

Dr. Antonio Contreras Cuevas.

DEDICATORIA.

En memoria de mi madre **María de Lourdes Cisneros Lemus[†]**

ÍNDICE GENERAL.

Lista de figuras.....	v
Lista de tablas.....	xi
Lista de símbolos y abreviaciones.....	xii
Resumen.....	xvii
Abstract.....	xix
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivo general.....	6
1.4 Objetivos particulares.....	6
1.5 Hipótesis.....	7
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 Aceros de alta resistencia baja aleación.....	8
2.1.1 Fases en los aceros HSLA.....	9
2.1.2 Función de los elementos en los aceros HSLA.....	12
2.2 Tratamientos térmicos.....	12
2.2.1 Tratamientos térmicos convencionales.....	12
2.2.1.1 Tratamiento térmico de recocido.....	13
2.2.1.2 Tratamiento térmico de normalizado.....	13
2.2.1.3 Tratamiento térmico de temple y revenido.....	13
2.2.2 Tratamiento térmico no convencional.....	14
2.3 La corrosión en ductos.....	16
2.3.1 Variables metalúrgicas en la corrosión de ductos.....	23
2.4 Técnicas electroquímicas.....	24
2.4.1 Curvas de polarización.....	24
2.4.1.1 Método de extrapolación Tafel.....	25
2.4.1.2 Resistencia a la polarización.....	28
2.4.1.3 Conversión de la corriente de corrosión a velocidad de corrosión.....	31
2.5 Fenómenos de agrietamiento en aceros HSLA.....	32
2.5.1 Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).....	32

2.5.1.1 Efecto de la superficie del acero sobre la entrada de hidrógeno.....	33
2.5.1.2 Reacciones sobre la superficie en electrolitos acuosos.....	34
2.5.2 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (SCC).....	35
2.5.2.1 Modelos de SCC.....	38
2.5.2.2 El fenómeno de SCC y la electroquímica.....	39
2.5.2.3 Pruebas SSRT para la evaluación a la susceptibilidad al SCC.....	40
2.5.3 Agrietamiento por sulfuros y esfuerzo (SSC).....	41
2.5.3.1 El azufre en el proceso de corrosión.....	41
2.5.3.2 El SSC en los aceros HSLA.....	43
2.5.4 Corrosión por dióxido de carbono.....	44
2.6 Metalurgia de la soldadura en aceros HSLA.....	45
2.6.1 Problemática en las soldaduras de aceros HSLA para la industria petroquímica.....	45
2.6.2 Soldabilidad de los aceros HSLA.....	47
2.6.2.1 Cordón de soldadura.....	48
2.6.2.2 Zona afectada térmicamente.....	49
2.6.2.3 Importancia del metal de aporte en la soldadura de los aceros HSLA.....	51
2.7 Efecto de la interacción magnética de baja intensidad en la soldadura de aceros HSLA.....	53
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	59
3.1 Materiales	59
3.2 Tratamientos térmicos aplicados.....	60
3.2.1 Caracterización microestructural de los materiales base y con tratamiento térmico.....	62
3.2.2 Análisis microestructural de los materiales base por microscopía óptica.....	63
3.2.3 Caracterización mecánica de los materiales base y con tratamiento térmico.....	63
3.2.3.1 Evaluación de microdureza Vickers.....	63
3.2.3.2 Ensayo de tensión.....	64
3.2.3.3 Ensayo de tenacidad al impacto.....	64
3.3 Proceso de soldadura.....	65
3.3.1 Caracterización macroestructural y microestructural de las soldaduras.....	69
3.3.1.1 Análisis superficial de las uniones soldadas.....	69
3.3.1.2 Evaluación de las secciones transversales de las soldaduras.....	69
3.3.1.3 Caracterización microestructural de las soldaduras.....	70

3.3.2 Caracterización mecánica de las soldaduras.....	71
3.3.2.1 Análisis de microdureza Vickers en las soldaduras.....	71
3.3.2.2 Ensayo de tensión en las soldaduras.....	71
3.3.2.3 Ensayo de tenacidad al impacto en las soldaduras.....	72
3.4 Evaluación al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.....	72
3.5 Soluciones de prueba.....	77
3.6 Evaluación electroquímica.....	78
CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	81
4.1 Análisis microestructural de los aceros API X60 y X70.....	81
4.1.1 Materiales base.....	81
4.1.2 Aceros API X60 y X70 con tratamiento térmico.....	82
4.2 Evaluación mecánica de los materiales base y con tratamiento térmico.....	84
4.2.1 Ensayos de tensión en los aceros API X60 y X70.....	84
4.2.2 Ensayos de tenacidad al impacto en los aceros API X60 y X70.....	89
4.2.3 Análisis de la microdureza Vickers en los aceros API X60 y X70.....	92
4.3 Analisis microestructural y mecanico de las soldaduras del acero API X60.....	94
4.3.1 Caracterización microestructural.....	94
4.3.2 Análisis mecánico de las soldaduras del acero API X60.....	100
4.3.2.1 Ensayos de tensión uniaxial.....	100
4.3.2.2 Ensayos de tenacidad al impacto.....	103
4.3.2.3 Analisis de microdureza Vickers.....	106
4.4 Evaluación microestructural y mecánica de las soldaduras del acero API X70.....	108
4.4.1 Caracterización microestructural.....	108
4.4.2 Análisis mecánico de las soldaduras del acero API X70.....	113
4.4.2.1 Ensayos de tensión uniaxial.....	113
4.4.2.2 Ensayos de tenacidad al impacto.....	116
4.4.2.3 Analisis de microdureza Vickers.....	118
4.5 Analisis electroquimico de los aceros API X60 y X70.....	121
4.5.1 Curvas de polarizacion del acero API X60.....	121
4.5.1.1 Análisis de las superficies corroídas en el acero X-70 después de realizar las pruebas electroquímicas por medio de MEB	126

4.5.2 Curvas de polarizacion del acero API X70.....	127
4.5.2.1 Análisis de las superficies corroídas en el acero X-70 después de realizar las pruebas electroquímicas por medio de MEB	132
4.6 Evaluación del fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.....	133
4.6.1 Acero API X60.....	133
4.6.1.1 Ensayos SSRT en el acero API X60.....	133
4.6.1.2 Análisis de las superficies de fractura del acero API X60.....	139
4.6.1.3 Análisis de las longitudes calibradas en el acero API X60.....	145
4.6.2 Acero API X70.....	148
4.6.2.1 Ensayos SSRT en el acero API X70.....	148
4.6.2.2 Análisis de las superficies de fractura del acero API X70.....	155
4.6.2.3 Análisis de las longitudes calibradas en el acero API X70.....	163
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	169
CAPITULO VI. RECOMENDACIONES.....	174
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	175

Lista de figuras

Figura 2.1 Rango de temperaturas empleadas en los tratamientos térmicos convencionales, a) TT de recocido y b) TT de normalizado [28].....	14
Figura 2.2 Parte del diagrama Fe ₃ C mostrando la temperatura propuesta para el TTNC en los aceros API [28].....	15
Figura 2.3 Diagramas CCT de aceros con temperaturas de austenización y composición química similares a los aceros API X60 y X70, a-b) austenización a 1050°C y c-d) austenización a 1100°C [50].....	16
Figura 2.4 Diagrama hipotético de polarización catódica y anódica de Tafel. [86].....	27
Figura 2.5 Esquema del cordón de soldadura. Sección transversal abajo: a) zona de solidificación equiaxial, b) zona columnar, c) interface de granos parcialmente fundidos, d-f) zona afectada térmicamente [215].....	48
Figura 3.1 Diagrama Fe ₃ C mostrando las temperaturas de los TT aplicados a los aceros API X60 (línea roja) y X70 (línea azul). [28].....	61
Figura 3.2 Diagrama de las curvas de solubilidad del Nb en la austenita, ajuste de temperatura del tratamiento térmico para el acero X60 (0.096% de Niobio) [269].....	62
Figura 3.3 Dimensiones de las probetas de tensión de acuerdo a la norma ASTM E8/E8M.....	64
Figura 3.4 Dimensiones de las probetas de impacto Charpy de acuerdo a la norma ASTM E23.....	65
Figura 3.5 Preparación de las placas de los acero X60 y X70 para su soldadura.....	65
Figura 3.6 Configuración de las placas de soldadura.....	66
Figura 3.7 Configuración de los CMBI aplicados durante el proceso de soldadura en los aceros X60 y X70, a) Campo magnético axial y b) Campo magnético perpendicular.....	67
Figura 3.8 Cortes transversales de las placas para las diferentes caracterizaciones de las uniones soldadas. (Probetas #3-5 para prueba de impacto, probetas #8-10 para ensayo de tensión, probeta #6 para análisis de microdureza Vickers y probeta #7 para análisis microestructural por MO y MEB).....	70
Figura 3.9 Indica donde se realizaron los análisis de los perfiles de microdureza en las soldaduras de los aceros X60 y X70.....	71
Figura 3.10 Dimensiones de la probeta de acuerdo a la norma NACE TM 0198 [278].....	73
Figura 3.11 Arreglo de los ensayos SSRT en las probetas de los MB y con TT.....	74

Figura 3.12 Arreglo experimental para las curvas de polarización en los aceros X60 y X70 de llegada y con TT.....	79
Figura 4.1 Microestructuras de los MB, a) API X60 y b) API X70.....	81
Figura 4.2 Microestructuras obtenidas de los TT al acero API X60 y X70 con temple en agua, a) 30min/1050°C, b) 60min/1050°C, c) 30min/1200°C, d) 60min/1200°C, e) 15min/1050°C y f) 30min/1050°C.....	82
Figura 4.3 Curvas σ - ϵ de los MB y con TT, a) API X60 y b) API X70.....	84
Figura 4.4 Imágenes de MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tensión en el acero API X60 de llegada y con TT y temple en agua, a) MB, b) A 1050°C/30min, c) A 1050°C/60min, d) A 1200°C/30min y e) A 1200°C/60min.....	88
Figura 4.5 Imágenes de MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tensión en el acero API X70 con TT a 1050°C y temple en agua, a) MB, b) Con TT/15min y c) Con TT/30min.....	88
Figura 4.6 Analisis de la tenacidad al impacto de los MB y con TT, a) API X60 y b) API X70.....	90
Figura 4.7 Imágenes de MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tenacidad al impacto en el acero API X60 de llegada y con TT y temple en agua, a) MB, b) A 1050°C/30min, c) A 1050°C/60min, d) A 1200°C/30min y e) A 1200°C/60min.....	91
Figura 4.8 Imágenes de MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tenacidad al impacto en el acero API X70 de llegada y con TT a 1050°C y temple en agua, a) MB, b) Con TT/15min y c) Con TT/30min.....	92
Figura 4.9 Analisis de microdureza Vickers en los MB y con TT, a) API X60 y b) API X70.....	93
Figura 4.10 Macrografías de los perfiles de soldadura del acero API X60, a) Fabrica, b) Sin CMBI, c) CMA y d) CMP.....	94
Figura 4.11 Microestructuras de los cordones de soldadura en el acero API X60, a) Fabrica, b) Sin CMBI, c) CMA y d) CMP.....	96
Figura 4.12 Microestructuras de las ZAT en el acero API X60, a) Fabrica, b) Sin CMBI, c) CMA y d) CMP.....	100
Figura 4.13 Curvas σ - ϵ de las soldaduras del acero API X60.....	100
Figura 4.14 Falta de fusión entre los cordones de soldadura en el acero API X60 con CMP.....	102
Figura 4.15 Macrografías de las fracturas de las pruebas de tensión en las soldaduras del acero	

API X60, a) De fábrica, b) Sin CMBI, c) CMA y d) CMP.....	102
Figura 4.16 Imágenes por MEB de las probetas de tensión de las soldaduras del acero API X60, a) De fábrica, b) Sin campo magnético, c) Campo magnético axial y d) Campo magnético perpendicular.....	103
Figura 4.17 Analisis de la tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X60 en sus diferentes condiciones.....	105
Figura 4.18 Micrografías por MEB de los ensayos de tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X60, a) De fábrica, b) Sin CMBI, c) CMA y d) CMP.....	106
Figura 4.19 Perfiles de microdureza Vickers en las soldaduras del acero API X60, a) De fábrica, b) Sin CMBI, c) CMA y d) CMP.....	108
Figura 4.20 Macrografías de los perfiles de soldadura del acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.....	109
Figura 4.21 Microestructuras de los cordones de soldadura en el acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.	111
Figura 4.22 Microestructuras de las ZAT en el acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.....	112
Figura 4.23 Curvas de σ - ϵ de las soldaduras del acero API X70.....	113
Figura 4.24 Macrografías de las probetas de tensión en las soldaduras del acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.....	115
Figura 4.25 Imágenes por MEB de las probetas de tensión de las soldaduras del acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.....	116
Figura 4.26 Analisis de la tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X70 en sus diferentes condiciones.....	117
Figura 4.27 Micrografías por MEB de los ensayos de tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.....	118
Figura 4.28 Perfiles de microdureza Vickers en las soldaduras del acero API X70, a) Sin CMBI, b) Sin CMBI y placas con TT, c) CMA y d) CMP.....	120
Figura 4.29 Comportamiento electroquímico del acero API X60 de llegada y con TT en solución NS4 y en agua congénita, a-b) CP y c-d) PCA.....	122
Figura 4.30 Comportamiento del acero API X60 de llegada y con TT por solución y temperatura de prueba, a-c) Curvas de polarización y d-f) Potencial de circuito abierto (PCA).....	125

Figura 4.31 Micrografías de las superficies de corrosión del acero API X60 de llegada y con TT, a-b) en NS4, c-d) en NS4 a 40°C y e-f) en agua congénita.....	127
Figura 4.32 Curvas de polarización y potenciales a circuito abierto del acero X70 en sus diferentes condiciones microestructurales, a-c) CP y d-f) PCA.....	130
Figura 4.33 Curvas de polarización y potenciales a circuito abierto en el acero API X70 de llegada y con TT, a y d) En solución NS4, b y e) En solución NS4 a 40°C y c y f) En agua congénita.....	131
Figura 4.34 Micrografías por MEB de las superficies de corrosión del acero API X70, a-c) En solución NS4, d-f) En solución NS4 a 40°C y g-i) En agua congénita.....	133
Figura 4.35 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en solución NS4 y agua congénita a temperatura ambiente y 40°C, a) MB y b) Con TT.....	134
Figura 4.36 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en el MB y con TT, a) En aire, b) En solución NS4, c) En solución NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	136
Figura 4.37 Morfología de las superficies de fractura después de los ensayos SSRT en el MB del acero API X60, a) En aire, b) En solución NS4, c) En solución NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	140
Figura 4.38 Morfología de las superficies de fractura después de los ensayos SSRT en el acero API X60 con TT, a) En aire, b) En solución NS4, c) En solución NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	140
Figura 4.39 Superficies de fractura en el MB del acero API X60, a) En NS4, b) En NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	141
Figura 4.40 Superficies de fractura en el acero API X60 con TT, a) En NS4, b) En NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	142
Figure 4.41 Imágenes de MEB mostrando la presencia de algunas inclusiones y sus EDSs en el acero API X60, a) MB, b) MB en NS4, c) Con TT en NS4, d) Con TT en NS4 a 40°C y e) Con TT en agua congénita.....	145
Figura 4.42 Imágenes por MEB de la sección transversal longitudinal de las probetas del MB después de los ensayos SSRT, a) En agua congénita.....	146
Figura 4.43 Imágenes por MEB de la sección transversal longitudinal de las probetas con TT del acero API X60 después de los ensayos SSRT, a) En NS4, b) En NS4 a 40°C, c) En agua	

congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	147
Figura 4.44 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en solución NS4 y agua congénita a temperatura ambiente y 40°C, a) MB, b) Con TT por 15 minutos y c) Con TT por 30 minutos.....	149
Figura 4.45 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en MB y con TT, a) En aire, b) En solución NS4, c) En solución NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	152
Figura 4.46 Morfología de las superficies de fractura después de los ensayos SSRT en el MB del acero API X70, a) En aire, b) En NS4, c) En NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	155
Figura 4.47 Morfología de las superficies de fractura después de los ensayos SSRT en el acero API X70 con TT por 15 minutos, a) En aire, b) En NS4, c) En NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	156
Figura 4.48 Morfología de las superficies de fractura después de los ensayos SSRT en el acero API X70 con TT por 30 minutos, a) En aire, b) En NS4, c) En NS4 a 40°C, d) En agua congénita y e) En agua congénita a 40°C.....	156
Figura 4.49 Superficies de fractura en el MB del acero API X70, a) En NS4, b) En NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	158
Figura 4.50 Superficies de fractura en el acero API X70 con TT por 15 minutos, a) En NS4, b) En NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	159
Figura 4.51 Superficies de fractura en el acero API X70 con TT por 30 minutos, a) En NS4, b) En NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	159
Figure 4.52 Imágenes de MEB mostrando la presencia de algunas inclusiones y sus EDSs en el acero API X70 ensayado en aire, a) MB, b) Con TT por 15 minutos y c) Con TT por 30 minutos.....	161
Figure 4.53 Disolución de material entre la matriz e inclusiones no metálicas, a) MB/NS4, b) Con TT por 15 minutos/NS4 y c) Con TT por 30 minutos/AC.....	162
Figura 4.54 Imágenes por MEB de la sección transversal longitudinal de las probetas del MB después de los ensayos SSRT, a) En solución NS4, b) En solución NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	164
Figura 4.55 Imágenes por MEB de la sección transversal longitudinal de las probetas con TT por 15 minutos después de los ensayos SSRT, a) En solución NS4 a 40°C, b) En agua congénita y c)	

En agua congénita a 40°C.....	165
Figura 4.56 Imágenes por MEB de la sección transversal longitudinal de las probetas con TT por 30 minutos después de los ensayos SSRT, a) En solución NS4, b) En solución NS4 a 40°C, c) En agua congénita y d) En agua congénita a 40°C.....	166

Lista de tablas

Tabla 2.1 Características de las diferentes técnicas de polarización electroquímica [85].....	29
Tabla 2.2 Constantes para convertir la corriente de corrosión en velocidad de penetración o corrosión (CR) y la velocidad de pérdida de masa. [101].....	31
Tabla 2.3 Especies de S que podrían estar presentes en el ambiente o el material. [54].....	42
Tabla 3.1 Composición química de los materiales base y metal de aporte. (% en peso).....	59
Tabla 3.2 Variables operativas del proceso de soldadura en los aceros API X60 y X70.....	68
Tabla 3.3 Composición química de la solución NS4 (g/L).....	77
Tabla 3.4 Composición química del agua congénita (%peso).....	78
Tabla 4.1 Resultados de las propiedades mecánicas obtenidas en los aceros MB y con TT del API X60 y X70.....	85
Tabla 4.2 Resultado de las propiedades mecánicas de las soldaduras del acero API X60.....	101
Tabla 4.3 Resultado de las propiedades mecánicas de las soldaduras del acero API X70.....	114
Tabla 4.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en el acero API X60.....	126
Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en el acero API X70.....	132
Tabla 4.6 Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos SSRT en el acero API X60.....	137
Tabla 4.7 Índices de SCC obtenidos de los ensayos SSRT en el acero API X60.....	138
Tabla 4.8 Velocidad de crecimiento de grieta en el acero API X60 expuesto a solución NS4 y agua congénita.....	148
Tabla 4.9 Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos SSRT en el acero API X70.....	153
Tabla 4.10 Índices de SCC obtenidos de los ensayos SSRT en el acero API X70.....	153
Tabla 4.11 Velocidad de crecimiento de grieta en el acero API X70 expuesto a solución NS4 y agua congénita.....	167

Lista de símbolos y abreviaciones.

A: Ampere

AC: Agua congénita

A_{cm} : Temperatura de límite de solubilidad de carbono en austenita para aceros hipereutectoides

A_{c1} : Temperatura crítica inferior

A_{c3} : Temperatura crítica superior

AEM: Agitación electromagnética

atm: Atmósfera

B: Bainita

B_i : Bainita inferior

B_s : Bainita superior

BSR: Bacteria sulfato reductora

C_{eq} : Carbono equivalente

C_{fa} : Eje mayor de la superficie de fractura

C_{fb} : Eje menor de la superficie de fractura

CM: Campo magnético

CMA: Campo magnético axial

CMBI: Campo magnético de baja intensidad

CME: Campo magnético externo

CMP: Campo magnético perpendicular

CN: Carbonitruros

CP: Curva de polarización

CS: Cordón de soldadura

CSI: Cordón de soldadura inferior

CSS: Cordón de soldadura superior

CV: Voltametría cíclica

dec: Década

D_f : Diámetro final

D_i : Diámetro inicial

DRC: Dureza Rockwell C

DV: Dureza Vickers

E: Potencial
E: Módulo elástico
 e: electrones
*E*_{appl}: Potencial aplicado
*E*_{corr}: Potencial de corrosión
 ECS: Electrodo de Calomel saturado
 EDS: Espectrometría por dispersión de energía
 EF: Esfuerzo de fluencia
E_f: Potencial final
E_f: Elongación a la falla
 EGW: Soldadura por electrogas
 EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica
 EL: Elongación
 EP: Elongación plástica
E_P: Deformación plástica a la falla
E_{PL}: Elongación al límite proporcional
E_{solución}: Elongación plástica en la solución
E_{aire}: Elongación plástica en aire
 ERW: Soldadura por resistencia eléctrica
E_i: Potencial inicial
 EUT: Esfuerzo último de tensión
 exp: Exponente
 F: Constante de Faraday.
 FA: Ferrita acicular
 FCAW: Soldadura por arco con núcleo de fundente
 FCAW (S): Soldadura por arco con alambre tubular relleno de fundente sin protección de gas
 Fe₃C: Cementita
 FEM: Fuerzas electromagnéticas
 FH: Fragilización por hidrógeno
 FSW: Soldadura por fricción y agitación
 FW: Ferrita Widmanstätten

g: Gramo
GMAW: Soldadura por arco de metal y gas
GPa: Giga Pascales
GTAW: Soldadura de tungsteno y protección de gas
h: Horas
 H_{abs} : Hidrógeno absorbido
 H_{ads} : Hidrógeno adsorbido
 H_2 : Gas hidrógeno
HIC: Agrietamiento inducido por hidrógeno
HSLA: Acero de alta resistencia baja aleación
Hz: Hertz
i: Corriente
 I_{corr} : Corriente de corrosión
IEA: Soldadura por arco eléctrico indirecto
IEM: Interacción electromagnética
IEP: Índice de elongación plástica
IRA: Índice de reducción de área
ITF: Índice de tiempo a falla
IW: Soldadura por inducción
J: Joule
kg: Kilogramo
kN: Kilo Newton
Ksi: Kilo libras por pulgada cuadrada
 $k\Omega$: Kilo ohm
LEIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica local
LF: Línea de fusión
 L_I : Longitud calibrada inicial
log: Logaritmo
M: Martensita
MB: Material base
MEB: Microscopia electrónica de barrido

MIG: Soldadura de arco de metal y gas inerte
 MO: Microscopia óptica
 MPa: Mega Pascales
 mpy: milímetros por año
 mT: mili-Tesla
 mV: mili-volt
 n: es el número de vueltas formadas por la bobina
 n: Número de electrones intercambiados en el proceso oxido-reducción.
 NE: Ruido electroquímico
 TiN: Nitruros de titanio
 P: Perlita
 PE: Peso equivalente
 PM: Pérdida de masa
 Q: Aporte térmico
 R: Constante de los gases ideales.
 r: distancia alrededor del electrodo
 RA: Reducción de área
 RA_{aire}: Reducción de área en aire
 RA_{solución}: Reducción de área en la solución
 R_p: Resistencia a la polarización
 SAW: Soldadura de arco sumergido
 SCC: Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo
 SCCIG: Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo intergranular
 SCCTG: Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo transgranular
 SMAW: Soldadura por arco con electrodo metálico revestido
 SSC: Agrietamiento por sulfuros y esfuerzos
 SSRT: Ensayo de tensión a baja velocidad de deformación
 T: Temperatura absoluta.
 TF: Tiempo a falla
 TF_{aire}: Tiempo a falla en aire
 TF_{solucion}: Tiempo a falla en solución

TT: Tratamiento térmico
 TTNC: Tratamiento térmico no convencional
 TV: Tratamiento por vibración
 V: Voltaje
 v: Velocidad de avance
 VAW: Soldadura asistida por vibración
 VC: Velocidad de corrosión
 ZAT: Zona afectada térmicamente
 ZATGF: Zona afectada térmicamente de grano fino
 ZATGG: Zona afectada térmicamente de grano grueso
 α : Ferrita
 α : Coeficientes de transferencia de carga
 α -proeutectoide: Ferrita proeutectoide
 β_a : Pendiente anódica de Tafel
 β_c : Pendiente catódica de Tafel
 γ : Austenita
 ϵ : Deformación
 η : Polarización aplicada
 η : Eficiencia del proceso de soldadura
 η_A : Sobre-potencial de activación
 μ : micras
 μA : micro ampere
 μm : micrómetro
 μ_0 : Constante de permeabilidad
 ρ : Densidad
 ρ_{corr} : Densidad a la corrosión
 σ : Esfuerzo
 σ_f : Esfuerzo a la falla
 σ_{PL} : Esfuerzo al límite proporcional

RESUMEN.

En este trabajo se estudiaron dos aceros microaleados de bajo C de los más usados en México en el transporte de hidrocarburos (API X-60 y X-70). Se aplicaron tratamientos térmicos no convencionales a dos aceros de la serie API 5L, X-60 y X-70. Al acero X-60 se le aplicó un tratamiento térmico a una temperatura de 1200 °C debido a su alto contenido de niobio (0.100%) con permanencia de 30 y 60 minutos seguido de un temple en agua. El acero X-70 fue tratado térmicamente a una temperatura de 1050 °C, la cual es la temperatura de inicio de disolución de los carbonitruros de Nb, con tiempos de permanencia de 15 y 30 minutos seguido de un temple en agua. El objetivo de los tratamientos térmicos es modificar la microestructura típica de ferrita y perlita de los aceros API a una microestructura de ferrita acicular, con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas sin deteriorar su ductilidad, incrementar su resistencia a la corrosión y disminuir la susceptibilidad al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (Stress Corrosion Cracking-SCC, por sus siglas en inglés). En respuesta al tratamiento térmico se incrementó en 80 MPa el esfuerzo de fluencia y más de 200 MPa el esfuerzo último de tensión para ambos aceros, sin embargo, el porcentaje en deformación disminuyó. En ambos aceros la tenacidad al impacto se vio disminuida y esta fue más pronunciada para el acero X-60. En términos de microdureza, el acero X-70 con tratamiento térmico por 15 minutos mostró el mayor incremento con un valor promedio de 334 DV. El análisis microestructural reveló una microestructura preferentemente de ferrita acicular en el acero X-70 con 15 minutos de permanencia, logrando así el objetivo del tratamiento térmico no convencional.

El acero X-60 sin tratamiento térmico con espesor de 12.7 mm y el acero X-70 sin tratamiento térmico con espesor de 11.2 mm tuvieron una preparación en doble V con un ángulo de 60° para ser soldados por el proceso de soldadura por fusión con arco metálico y protección de gas (Gas Metal Arc Welding-GMAW, por sus siglas en inglés) aplicando dos cordones de soldadura, usando un electrodo comercial ER70S-6. Las variables operativas de soldadura se ajustaron para generar un calor de aporte térmico de 1 kJ/mm para el X-60 y de 1.8 kJ/mm para el X-70 para lo cual se usó una mezcla de gas en ambos casos de 98% Ar y 2% O. Para el acero X-60 se empleó un campo magnético de baja intensidad de manera axial y perpendicular de 3 mT (mili-tesla) y de

6 mT para el X-70. Las uniones soldadas obtenidas se les realizaron un análisis macro y microestructural, así como también se les evaluaron algunas propiedades mecánicas. Con la aplicación de un campo magnético de manera axial en el acero X-60 se logró un refinamiento en la microestructura en la zona del cordón de soldadura permitiendo mejorar las propiedades mecánicas de tensión e impacto, lo cual no fue obtenido en el acero X-70. Los resultados de la caracterización microestructural se correlacionaron con las propiedades mecánicas. Para el acero X-60, los mejores resultados de tensión e impacto se obtuvieron con la aplicación de un campo magnético axial, donde las probetas ensayadas en tensión fallan en el material base. Para el acero X-70, los mejores resultados en tensión e impacto fueron para la soldadura sin la aplicación de un campo magnético externo, en este acero las probetas ensayadas en tensión fallan en la interface material base-zona afectada térmicamente.

La evaluación electroquímica mostró que los aceros con tratamiento térmico disminuyen la velocidad de corrosión en los medios ensayados. En el acero X-60 las velocidades de corrosión más bajas se presentaron en el acero con tratamiento térmico, con 0.0498 mm/año para la solución NS4 y de 0.1371 mm/año en agua congénita. Para el acero X-70, en solución NS4 y agua congénita la velocidad de corrosión más baja se presentó en el acero con tratamiento térmico por 15 minutos con velocidades de corrosión de 0.1134 mm/año y 0.0587 mm/año respectivamente. Sin embargo, los resultados obtenidos en la evaluación al SCC mostraron que ambos aceros con tratamiento térmico son susceptibles de agrietamiento. El acero X-60 presenta disolución de material en la solución NS4 y agrietamiento en agua congénita especialmente a temperatura ambiente, con una velocidad de agrietamiento máxima de 4.95×10^{-6} mm/s. En el acero X-70, en las tres condiciones microestructurales (material base, con tratamiento térmico por 15 minutos y con tratamiento térmico por 30 minutos) se tiene disolución de material y agrietamiento secundario, donde las mayores velocidades de agrietamiento se presentan en agua congénita, lo que corrobora que ambos aceros son susceptibles al agrietamiento.

PALABRAS CLAVE:

Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo; Curvas de polarización potenciodinámica; Tratamiento térmico no convencional; Aceros API; Interacción electromagnética de baja intensidad.

Abstract.

In this work, we studied two low-C microalloyed steels of the most used in Mexico in the transport of hydrocarbons (API X-60 and X-70). Non-conventional thermal treatments were applied to two steels of the API 5L, X-60 and X-70 series. The steel X-60 was subjected to a heat treatment at a temperature of 1200 ° C due to its high content of niobium (0.100%) with permanence of 30 and 60 minutes followed by water quenching. The X-70 steel was heat treated at a temperature of 1050 ° C, which is the dissolution start temperature of the Nb carbonitrides, with residence times of 15 and 30 minutes followed by water tempering. The aim of the thermal treatments is to modify the ferrite and perlite microstructure typical of API steels to a needle-ferrite microstructure, with the purpose of improving its mechanical properties without deteriorating its ductility, increasing its resistance to corrosion and reducing its susceptibility to corrosion cracking phenomenon under stress (Stress Corrosion Cracking-SCC, for its acronym in English). In response to the heat treatment, the creep stress was increased by 80 MPa and the stress stress for both steels increased by 200 MPa, however, the deformation percentage decreased. In both steels the tenacity to the impact was diminished and this one was more pronounced for the steel X-60. In terms of microhardness, X-70 steel with thermal treatment for 15 minutes showed the highest increase with an average value of 334 DV. The microstructural analysis revealed a microstructure preferably of acicular ferrite in the X-70 steel with 15 minutes of permanence, thus achieving the objective of the non-conventional thermal treatment.

X-60 steel without heat treatment with thickness of 12.7 mm and X-70 steel without heat treatment with thickness of 11.2 mm had a preparation in double V with an angle of 60 ° to be welded by the fusion welding process with metallic arc and gas protection (Gas Metal Arc Welding-GMAW) by applying two weld beads, using a commercial electrode ER70S-6. The welding operational variables were adjusted to generate a thermal input heat of 1 kJ / mm for the X-60 and 1.8 kJ / mm for the X-70 for which a gas mixture was used in both cases of 98% Ar and 2% O. For steel X-60, a low intensity magnetic field was used axially and perpendicularly of 3 mT (milli-tesla) and 6 mT for the X-70. The soldered joints obtained were subjected to a macro and microstructural analysis, as well as some mechanical properties were evaluated. With the application of a magnetic field axially in the X-60 steel, a refinement was achieved in the

microstructure in the area of the weld bead allowing to improve the mechanical properties of tension and impact, which was not obtained in the X-steel. 70 The results of the microstructural characterization were correlated with the mechanical properties. For X-60 steel, the best tensile and impact results were obtained with the application of an axial magnetic field, where the test pieces under tension fail in the base material. For X-70 steel, the best results in tension and impact were for the welding without the application of an external magnetic field, in this steel the test pieces in tension fail in the interface material base-thermally affected area.

The electrochemical evaluation showed that steels with thermal treatment decrease the corrosion rate in the tested media. In steel X-60 the lowest corrosion rates occurred in steel with heat treatment, with 0.0498 mm / year for the NS4 solution and 0.1371 mm / year in congenital water. For X-70 steel, in NS4 solution and congenital water the lowest corrosion rate was presented in the steel with thermal treatment for 15 minutes with corrosion rates of 0.1134 mm / year and 0.0587 mm / year respectively. However, the results obtained in the evaluation of SCC showed that both steels with thermal treatment are susceptible to cracking. The X-60 steel presents dissolution of material in the NS4 solution and cracking in congenital water especially at room temperature, with a maximum cracking rate of 4.95×10^{-6} mm / s. In steel X-70, in the three microstructural conditions (base material, with thermal treatment for 15 minutes and with thermal treatment for 30 minutes) there is material dissolution and secondary cracking, where the highest rates of cracking occur in congenital water, which corroborates that both steels are susceptible to cracking.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Introducción.

Los aceros para tubería de la serie API 5L son aceros que en su composición química contienen entre un 0.02-0.08% de Nb, este elemento se considera como microaleante de bajo a alto porcentaje, el cual conociendo su función adecuada dentro de la composición química del acero se puede utilizar para incrementar sus propiedades mecánicas de tensión y mantener su misma ductilidad, en función del medio de enfriamiento, temperatura de calentamiento y tiempo de permanencia todo ello en función de la temperatura de solubilidad de los carbonitruros de Nb. Por lo que, el Nb como elemento microaleante es ampliamente explotado por su habilidad para incrementar la resistencia mecánica y tenacidad en los aceros. Ejerce una poderosa influencia especialmente en su comportamiento durante y posterior al proceso de deformación en caliente de la austenita. Algunas de las características de este elemento tiene que ver con el retraso en la recrystalización de la austenita deformada cuando este elemento se encuentra en solución sólida o en forma de carbonitruros, pues obstaculiza el deslizamiento de los límites de grano, de tal forma que la elongación de los granos y la deformación acumulada mejoran la nucleación de la ferrita y aumentan el endurecimiento por precipitación. El tamaño de los precipitados es del orden de los nanómetros y localizados a lo largo de la matriz y los límites de grano de la austenita original [1-9].

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (High Strength Low Alloy-HSLA, por sus siglas en inglés), usados a la industria petroquímica se constituyen principalmente de una microestructura típica de ferrita (α) y perlita (P), la cual es susceptible a los diferentes mecanismos de agrietamiento causados por la permeabilidad de hidrógeno, como los son, el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (Stress Corrosion Cracking-SCC, por sus siglas en inglés), agrietamiento inducido por hidrógeno (Hydrogen Induce Cracking-HIC, por sus siglas en inglés) y agrietamiento por sulfuros y esfuerzos (Sulphide Stress Cracking-SSC, por sus siglas en inglés) [3, 10-12]. La aplicación de un tratamiento térmico no convencional a la temperatura de inicio de disolución de los carbonitruros de Nb permite modificar la microestructura α -P a una microestructura de ferrita acicular (FA), la cual ha dado como resultado un incremento en las

propiedades mecánicas de tensión del material sin afectar su ductilidad, así como, un bajo nivel de permeabilidad de hidrógeno [13, 14], con lo cual se podría disminuir estas formas de agrietamiento, debido a que el hidrógeno durante su generación o producción inicia en forma monoatómica y este elemento tiende a difundir a través del espesor de cualquier material, dependiendo del tipo de microestructura. La FA es la microestructura deseable en aceros para ductos [15-19] por sus buenas características al SCC y SSC comparada con microestructuras de α -P [20-23]. La FA es una microestructura excelente ya que presenta buena combinación de resistencia y tenacidad. Los límites de grano de la FA actúan como obstáculos para la propagación de grietas por clivaje a bajas temperaturas y pueden de manera efectiva desviar la dirección de propagación de grieta [16, 17]. La FA atrapa mucho más hidrógeno que una microestructura de bainita (B), y esta última más que una microestructura de P, por lo tanto, la susceptibilidad al HIC es fuertemente dependiente de la microestructura [19, 24]. Los aceros con microestructuras de B de grano fino o FA son más resistentes al SCC intergranular que los aceros con α -P.

Como consecuencia de la permeabilidad del hidrógeno en los aceros para ductos la industria del petróleo cada año son destinados millones de dólares a la reparación o reemplazo de tubos que presentan fallas provocadas por procesos de degradación de las propiedades mecánicas del acero asociados con el ambiente de trabajo. El crudo mexicano, aceite y gas comúnmente contiene agua, CO_2 y H_2S [11]. Esta industria enfrenta serios problemas en sus sistemas de ductos de transporte y en los ductos de descarga debido a la corrosión que presentan las uniones soldadas. A presiones de operación altas, se presentan las condiciones ideales para que se desarrollen fallas en la soldadura y estas ocurren principalmente en la zona afectada térmicamente (ZAT). Esto es debido a la variación en microestructura (crecimiento de grano columnar) y los esfuerzos residuales [25, 26]. La industria de la soldadura reconoce que los esfuerzos inducidos juegan un rol importante en ciertos fenómenos de corrosión localizada. Por ejemplo, cuando los sulfuros están presentes, ocurre un fenómeno de agrietamiento debido a sulfuros y esfuerzos el cual es conocido como SSC y ha sido establecido como un caso particular de fragilización por hidrógeno.

El uso de sistemas de protección catódica en los ductos promueve la formación de hidrógeno, y los hidrocarburos contienen sustancias que intensifican la absorción en los tendidos de tubería. El uso de aceros HSLA con resistencia cada vez mayor, aumenta la probabilidad de que ocurra fragilización por hidrógeno, pues está establecido que, cuanto mayor es la resistencia mecánica, su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno tiende a ser mayor [27].

Otro mecanismo de generación de grietas es la corrosión, en sus diversos modos. La corrosión asistida por hidrógeno, favorecida por la presencia de H_2S promueve los fenómenos de agrietamiento a los cuales los aceros API son susceptibles, lo que representa un verdadero problema en las líneas de conducción de hidrocarburos. El desarrollo de aceros resistentes a estos tipos de agrietamiento y corrosión constituye una necesidad así como también el estudio de su soldabilidad [28]. Es por ello que en este estudio se propone el uso de un campo magnético de baja intensidad durante el proceso de soldadura de estos aceros con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de las uniones soldadas.

1.2 Justificación.

El desarrollo de los aceros microaleados se efectuó hace aproximadamente 40 años y hoy en la actualidad se aplican en las tuberías para la conducción de hidrocarburos, en varilla corrugada, perfiles estructurales, tanques de almacenamiento, en la industria automotriz, naval etc., con excelentes resultados en su aplicación. Su composición química consiste de un bajo porcentaje de C entre 0.15 a 0.20%, un alto porcentaje de Mn entre 1.2 a 1.6% y un porcentaje del elemento microaleante de Nb entre 0.02 a 0.08%, lo que le proporciona a estos aceros excelentes propiedades mecánicas de tensión del orden de los 570 MPa como esfuerzo último y un esfuerzo de fluencia alrededor de los 490 MPa. Estas propiedades mecánicas pueden incrementarse sin degradar la ductilidad del acero mediante la aplicación de tratamientos térmicos no convencionales, aprovechando las características térmicas de los carburos/carbonitruros precipitados.

De acuerdo a la literatura [4, 6-8, 26, 28-71] se han realizado múltiples investigaciones en la unión de materiales de los diferentes grados API 5L, desde el acero X-52 hasta el acero X-100 con diferentes procesos de soldadura, así como con diferentes electrodos, dichas investigaciones han arrojado buenos resultados. Sin embargo, la mayor parte de los trabajos de investigación se limitan a las normas y procedimientos establecidos. En este proyecto se aplicaron tratamientos térmicos no convencionales, ya que la temperatura del tratamiento térmico fue de 1050 °C (temperatura de inicio de solubilidad de los carbonitruros de Nb) para el acero X-70 y de 1200 °C para el acero X-60 debido a su alto contenido de Nb, así como, la aplicación de un campo magnético de baja intensidad con lo cual se pretende modificar o alterar la microestructura del cordón de soldadura y de la ZAT, intentando de esta manera que estas microestructuras sean similares a la de los materiales base.

De acuerdo a resultados previos [13, 14, 57, 65, 72-75], la aplicación de un tratamiento térmico no convencional mejoró las propiedades mecánicas del material hasta en un 33% sin afectar el porcentaje de reducción de área del 30%, todo esto teniendo en cuenta el punto de solubilidad de los carburos o carbonitruros de Nb, ya que según la literatura ambos tienen la misma temperatura de inicio de solubilidad que es aproximadamente de 1050 °C [76]. Esta temperatura de

solubilidad de los carburos o carbonitruros de Nb es de gran importancia, tanto en las últimas pasadas de laminado controlado, como en los tratamientos térmicos de los aceros microaleados, si es que se requiere incrementar las propiedades mecánicas de tensión, conservando la tenacidad del material igual a la del material producto del laminado controlado. La finalidad de los tratamientos térmicos no convencionales es obtener una microestructura de FA fina con lo que la resistencia mecánica puede incrementar en un 33% respecto a la del material de laminado controlado.

1.3 Objetivos generales.

Los objetivos del presente proyecto de investigación son los siguientes:

1. Aplicar tratamientos térmicos no convencionales a los aceros grado API 5L con la finalidad de modificar la microestructura de ferrita y perlita, a una microestructura de ferrita acicular que permita incrementar las propiedades mecánicas y mejorar el comportamiento a la corrosión y al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo del acero.
2. La aplicación de un campo magnético de baja intensidad (menor a 10 mT) en el proceso de soldadura, con lo cual se desea modificar la estructura característica de los procesos de soldadura (crecimiento columnar de grano) a una estructura similar a la del material base.

1.4 Objetivos particulares.

1. Aplicar tratamientos térmicos no convencionales a diferentes tiempos de exposición para determinar las mejores condiciones y obtener mejora en las propiedades mecánicas mediante la obtención de una microestructura de ferrita acicular.
2. Caracterización mecánica y microestructural de los aceros después de la aplicación de los tratamientos térmicos.
3. Evaluar la resistencia a la corrosión de los aceros después de la aplicación de los tratamientos térmicos.
4. Evaluar la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo interno y externo de los aceros después de la aplicación de los tratamientos térmicos.
5. Determinar la orientación y densidad del flujo magnético aplicado durante la soldadura para obtener refinamiento de la microestructura tanto en el cordón de soldadura como en la zona afectada térmicamente.
6. Caracterización mecánica y microestructural de las uniones soldadas realizadas con la aplicación de un campo magnético.

1.5 Hipótesis.

De acuerdo a resultados preliminares, con la aplicación de un tratamiento térmico no convencional y el uso adecuado de la temperatura de solubilidad de los carburos de Nb, se incrementaron las propiedades mecánicas del acero hasta un 33%, mediante la obtención de una microestructura de ferrita acicular, y también se tendrá baja permeabilidad del hidrógeno a través de la red cristalina del material, con lo cual se mejora el comportamiento electroquímico (resistencia a la corrosión) y al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Con la aplicación de la interacción electromagnética en aceros microaleados y aceros austeníticos durante el proceso de soldadura ha proporcionado resultados interesantes desde el punto de vista de evolución microestructural. Determinando la orientación y densidad del flujo magnético aplicado durante la soldadura se podría obtener el refinamiento de la microestructura tanto en el cordón de soldadura como en la zona afectada térmicamente de los aceros, obteniendo propiedades mecánicas en el cordón de soldadura y zona afectada térmicamente similares a la del material base.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.

2.1 Aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA).

Los aceros HSLA se desarrollaron en la década de los 70s con la implementación del proceso de laminado controlado seguido de un enfriamiento acelerado, lo cual permitió producir aceros con niveles de resistencia mecánica mayor y también reemplazó el tratamiento térmico (TT) de temple y revenido [1, 2]. Estos aceros tienen una microestructura típica de grano fino compuesta por dos fases principalmente, α y P. Hoy en día con el enfriamiento acelerado es posible obtener microestructuras aciculares o de B de grano fino [3]. Los aceros grado API 5L pertenecen a la categoría de los aceros HSLA [77]. Son un tipo de aleación de acero que provee mejores propiedades mecánicas de resistencia, ductilidad y tenacidad a bajas temperaturas la cual es superior a la de los aceros de alta resistencia a la fluencia [41] y tienen mejor grado de soldabilidad comparados con los aceros templados y revenidos [78], además de mayor resistencia a la corrosión que los aceros al carbono [64]. Por lo que la resistencia a la corrosión del acero depende de su microestructura [79]. Estos aceros podrían continuar siendo el principal material estructural en el futuro [48]. En la actualidad estos aceros se pueden encontrar en las tuberías para la conducción de hidrocarburos, varillas corrugadas antisísmicas, recipientes a presión, perfiles estructurales utilizados en la construcción de edificios y puentes, en las industrias naval y automotriz por mencionar algunos campos [80].

Los aceros API 5L son empleados por la industria petroquímica como ductos porque son un medio seguro y económico para el transporte de gas y crudo por grandes distancias y operan en ambientes tan severos como zonas pantanosas, corrosivas, sísmicas o la región Ártica en ambientes de hasta $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones superiores a los 15 MPa [28, 35, 37, 62]. Durante la conducción de hidrocarburos, los ductos alcanzan un promedio de temperaturas entre $30 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y solo las tuberías que salen de los pozos alcanzan temperaturas entre $90 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Actualmente, la tendencia es incrementar la resistencia de los ductos, así como también, las presiones de operación pero sin incrementar el espesor de pared [47, 80]. Generalmente, este tipo de aceros están en contacto con medios agresivos como el H_2S , CO_2 , que en combinación con el agua ocasiona corrosión interna y fenómenos de agrietamiento como lo son, el SCC, HIC y SSC, y

generalmente sufren fragilización por hidrógeno donde los átomos de hidrógeno monoatómico son generados sobre la superficie interna de los ductos como una corrosión producto del H_2S [3, 10-12]. Por todos estos factores, los ductos que operan en ambientes amargos han sido limitados a esfuerzos de fluencia no mayores a 690 MPa o una dureza de 248 Vickers (DV) [1, 81], de acuerdo a la NACE MR0175 [82].

Aceros como el API 5L X-80, X-100 y X-120 están en pleno desarrollo para la extracción del petróleo a grandes profundidades en el mar, sin embargo, los aceros API 5L X-52, X-60, X-65 y X-70, se siguen fabricando debido a que son los aceros por excelencia en la conducción del petróleo en tierra, así como sus derivados como lo son el gas y la gasolina. En la actualidad en México la red de transporte de hidrocarburos por ductos de Pemex consta de alrededor de 60000 kilómetros. Entre los campos de producción más importantes de PEMEX está Cantarell y KuMalob Zaap. Pemex emplea para la conducción de hidrocarburos y sus derivados, principalmente el acero API 5L X-52 y en menor cantidad aceros API 5L X-60, X-65 y X-70.

Son aceros con bajo contenido de C, alto contenido de Mn, donde los elementos microaleantes básicos son el Nb en combinación con el V y Ti. Una pequeña adición de estos elementos microaleantes en aceros de bajo contenido de C es muy efectiva en controlar el crecimiento de los granos de austenita (γ) e inhibir su recrystalización [4]. La adición de Nb tiene como finalidad mejorar las propiedades mecánicas, mediante el retraso en la recrystalización de la γ deformada cuando este elemento se encuentra en solución sólida o en forma de carbonitruros, obstaculizando el deslizamiento de los límites de grano, de tal forma que la elongación de los granos y la deformación acumulada mejoran la nucleación de la fase α y aumentan el endurecimiento por precipitación. La presencia del Nb, Mn y Mo también puede producir una mayor fracción volumétrica de FA durante la transformación de fase [5-9].

2.1.1 Fases en los aceros HSLA.

Los aceros API 5L X-60 y X-70 están constituidos principalmente por la fase α (mayor al 90%) y P. Sin embargo, durante un TT o un ciclo térmico de soldadura estas fases son modificadas y aparecen nuevas fases en el acero, como la B, FA, martensita (M), ferrita Widmanstätten (FW),

ferrita proeutectoide (α -proeutectoide) principalmente, las cuales dependen de la temperatura y composición química del acero. Las transformaciones de fase ocurren de acuerdo a las temperaturas críticas (Ac_1 y Ac_3) de cada acero y son fases controladas por difusión en la mayoría de los casos, con excepción de la M, la cual se produce por un proceso sin difusión. Entonces, las temperaturas Ac_1 y Ac_3 son sensitivas a la composición química y a las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

En los aceros al C-Mn, como lo son el API 5L X-60 y X-70, la fase γ no se observa pero es la fase madre de las fases α , P, B y M. La fase γ es una fase de alta temperatura, generalmente por encima de los 912 °C es la fase estable, y tiene una solubilidad máxima de 2.11%C a 1148 °C.

Por el contrario, la fase α tiene una solubilidad máxima de 0.02%C, y por debajo de los 912 °C es la fase estable. Esta se forma por encima de los 727 °C y es llamada α -proeutectoide (se da antes de la transformación eutectoide). También es llamada ferrita poligonal o equiaxial. Esta existe como una fase en los constituyentes de P o B. La fase α se forma preferencialmente en los límites de grano de la γ durante el enfriamiento.

La P es una mezcla de α -cementita (Fe_3C). El contenido de C en la P es de 0.77%. Generalmente tiene una morfología de placas alternativas. Su transformación dependerá sobre la difusión del C en la γ durante la reacción eutectoide. Se forma a través de un proceso difusional. Conforme el contenido de C incrementa, la cantidad de P también incrementa, pero tiende a degradar la tenacidad.

La B es una mezcla de α -cementita con una morfología totalmente diferente a la P. Esta se forma a velocidades de enfriamientos intermedias. Su transformación involucra difusión de C en la γ . Esta fase difiere de la P en que esta no forma una morfología laminar. La bainita superior (B_s) es el término atribuido a la B formada entre 400 – 550 °C, mientras la bainita inferior (B_i) se forma entre los 250 – 400 °C. Otra forma en que la B es llamada es B granular, la cual consiste de FA e islas discretas de γ retenida y/o martensita (M/ γ). La B presenta durezas hasta de 40 DRC (392 DV) y 60 DRC (698 DV) para la B_s y B_i , respectivamente.

La M es α supersaturada con C. Esta fase se forma durante un rápido enfriamiento (temple). No depende sobre la difusión de C en la Y y por lo tanto es un proceso adifusional. Donde los átomos de C intersticial en solución sólida en la Y madre antes de la transformación son atrapados en la red de M. La M presenta diferentes morfologías, lenticular, de listón y acicular. La M templada tiene muy poca ductilidad. La transformación de $Y \rightarrow M$ nunca es completa, y se conservan pequeñas cantidades de Y retenida aun a bajas temperaturas. Su alta dureza es el resultado de la severa distorsión reticular debido a su formación, ya que la cantidad de C presente suele ser mayor que la que se puede mantener en solución sólida.

La FW aparece en los límites de grano de la Y en forma de placas interpuestas en la P [83-86].

La FA es una microestructura que tiene una estructura en forma de aguja similar a la FW pero esta es formada en el interior de los granos de la Y. La microestructura se forma en el mismo rango de temperatura como la B, pero esta nuclea en las partículas no metálicas. Se desarrolla por un modo de transformación de corte y difusión durante el enfriamiento continuo y tiene una alta densidad de dislocaciones, lo que le permite atrapar hidrógeno, donde los límites de grano y las interfases α -carburo también actúan como trampas de hidrógeno [24, 72, 87, 88]. Es la microestructura deseable en aceros para ductos [15-19] por sus buenas características al SCC y SSC comparada con microestructuras de α -P [20-23]. Zhao [89] señala que la FA tiene resistencia superior al H_2S que una microestructura de α -P, lo cual ha permitido aplicar ductos con FA en áreas de baja temperatura [90].

La FA es una excelente microestructura ya que presenta buena combinación de resistencia y tenacidad. Los límites de grano de la FA actúan como obstáculos para la propagación de grietas por clivaje a bajas temperaturas y pueden de manera efectiva desviar la dirección de propagación de grieta [16, 17]. La FA atrapa mucho más hidrógeno que una microestructura de B, y esta última más que una microestructura de P, en este contexto, el HIC es fuertemente afectado por la microestructura [19, 24]. Aceros con microestructuras de B de grano fino o FA son más resistentes al SCC intergranular que los aceros con microestructuras de α -P en un rango de aceros del X52 al X80. Y una microestructura de α -P es más susceptible que una microestructura de un acero templado y revenido.

2.1.2 Función de los elementos de aleación en los aceros HSLA.

Los elementos de aleación que entran en la γ y α ya sea por sustitución o de manera intersticial, dependerán de su tamaño atómico. Existen elementos que estabilizan el campo de la γ y α , los elementos estabilizadores de la γ son: el C, Mn y Ni, para la α son: el Cr, Si, Mo, Nb y Al. Los elementos de aleación tienen diferentes funciones en la composición química de un acero [83, 84], entre las cuales están:

- Para incrementar la resistencia, dureza y templabilidad por solución sólida: C, Mn, Si, Ni, Cr, Mo, V, Nb, Al, Ti.
- Formadores de carburos y nitruros: Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Al, Ti, Zr.
- Formadores de sulfuros y óxidos: Fe, Mn, S, Al, O, Ca, Zr.
- Usados como desoxidantes en el acero: Si, Al, Ti, Ca, Zr
- Elementos considerados como impureza: P, S, O, H.
- Mejoran el comportamiento a la corrosión: Si, Cr, Mo, Cu.
- Refinadores del tamaño de grano: V, Nb, Al, Ti, N.

2.2 Tratamientos térmicos.

2.2.1 Tratamientos térmicos convencionales.

En los TT, la velocidad de enfriamiento y la composición química del acero juegan un rol importante en determinar el tipo de microestructura final. Un mismo acero puede tener diferentes microestructuras (cambios alotrópicos), y estas pueden ser modificadas a través de un TT, por un ciclo térmico de soldadura, durante la solidificación o por la deformación en frío o en caliente. Una de las maneras más fáciles de cambiar una microestructura es a través de un TT, donde la velocidad de enfriamiento tiene un efecto profundo sobre la microestructura y propiedades mecánicas finales.

2.2.1.1 Tratamiento térmico de recocido.

Es un TT que consiste en calentar el acero por encima de las temperatura de transformación ($Ac_3 + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), entre $840 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de un enfriamiento lento (generalmente en el horno, permitiendo la difusión del C) donde el material se acerca al equilibrio microestructural pero no se obtiene una microestructura uniforme como en el TT de normalizado. En este TT se obtienen microestructuras de α -P en aceros hipoeutectoides, P para un acero eutectoide y P-cementita en aceros hipereutectoides. Los aceros tienden a presentar baja dureza y resistencia, y una máxima ductilidad. En la Figura 2.1a, se muestra el rango de temperaturas usadas para el TT de recocido. Existen varios tipos de recocido como lo son: el recocido completo, incompleto, intercrítico, de homogenización, isotérmico, de recristalización, de relevado de esfuerzos y de eliminación de hidrógeno.

2.2.1.2 Tratamiento térmico de normalizado.

En el TT de normalizado se calienta el acero entre $50 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ o hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de Ac_3 para aceros hipoeutectoides y por encima de Ac_m para aceros hipereutectoides, el enfriamiento es al aire. Este TT produce una microestructura uniforme, mediante la recristalización, eliminando la estructura de grano grueso. El objetivo es refinar el tamaño de grano, incrementando la resistencia y dureza con una ligera disminución en la ductilidad respecto a los aceros recocidos. Con este TT el C se redistribuye en la γ . Se produce una estructura de P más fina y más abundante que en el recocido. Es un TT intermedio y solo en algunas ocasiones es un TT final. El rango de temperaturas empleadas en este TT se muestra en la Figura 2.1b.

2.2.1.3 Tratamiento térmico de temple y revenido.

El temple consiste en calentar el acero entre $30 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de Ac_3 para aceros hipoeutectoides o a Ac_1 en aceros hipereutectoides, seguido de un enfriamiento a una velocidad más alta que la crítica, este enfriamiento produce M alcanzando durezas entre $60 - 65\text{ DRC}$ ($698 - 834\text{ DV}$). Produciendo altos esfuerzos localizados y deformación plástica en la matriz. Es una transformación sin difusión y no hay cambio en la composición química. Luego del temple, el

acero es sometido a un TT de revenido. El acero templado es calentado a una temperatura no superior a A_{c1} . Este si es una operación final de TT. Elimina de manera total o parcial las tensiones internas producto del temple, incrementando la ductilidad y tenacidad del acero. Es un TT subcrítico, que se da en un rango de temperaturas entre 260 – 650 °C seguido de un enfriamiento al aire a temperatura ambiente. Sin embargo, existe la posibilidad que se presente fragilización por revenido [83-86].

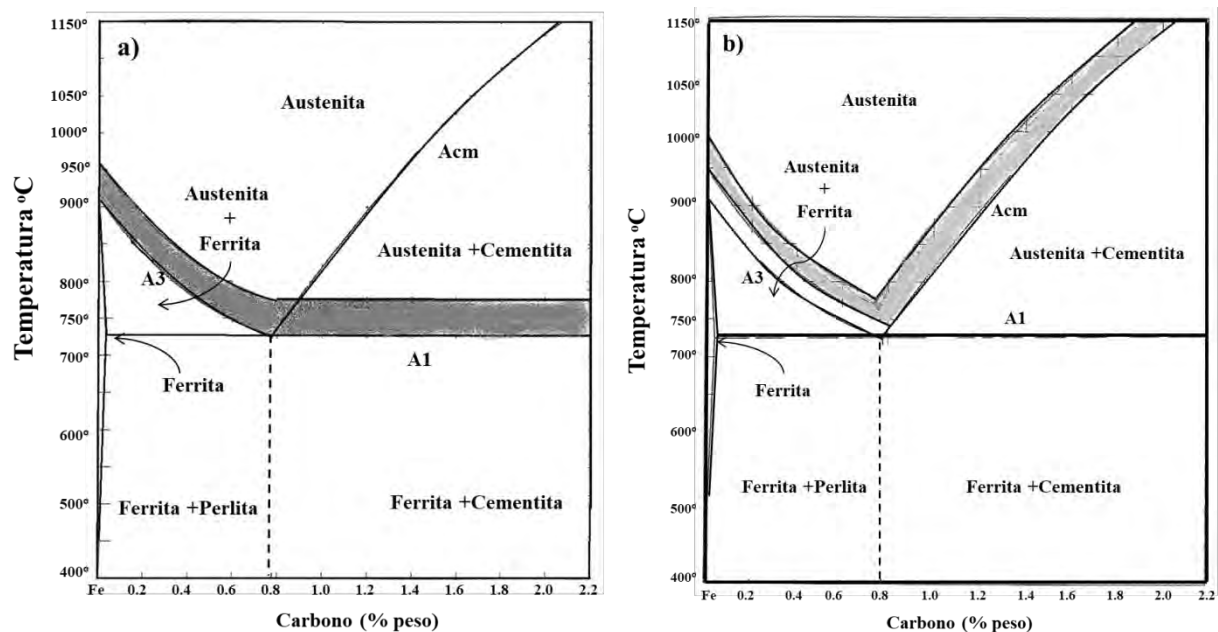


Figura 2.1 Rango de temperaturas empleadas en los tratamientos térmicos convencionales, a) TT de recocido y b) TT de normalizado [84].

2.2.2 Tratamiento térmico no convencional.

El tratamiento térmico no convencional (TTNC), propuesto en este proyecto de investigación, es un TT que no cumplen con los procedimientos o normas establecidas mencionadas anteriormente, es decir, un aumento de la temperatura de alrededor de 50 °C por encima de la temperatura crítica A_{c3} para los aceros hipoeutectoides. El TTNC es aplicado a la temperatura de inicio de la disolución de los carbonitruros de Nb que es de 1050 °C [76]. El objetivo del TTNC es obtener una microestructura preferentemente de FA con un crecimiento parcial del

tamaño de grano. La finalidad del TTNC es incrementar las propiedades mecánicas de los aceros, la resistencia a la corrosión y la susceptibilidad al SCC del acero. García y Natividad [13, 14] aplicaron el TTNC en aceros API 5L X-60 y X-65 obteniendo incremento en las propiedades mecánicas sin deteriorar la ductilidad del material, y presentando baja permeabilidad de hidrógeno. Con el incremento en las propiedades mecánicas es posible reducir el espesor de pared del ducto e incrementar la presión de operación de trabajo. En la Figura 2.2 se muestra parte del diagrama Fe-C, y la temperatura de TT propuesta para los aceros API 5L X-60 y X-70. La Figura 2.3 muestra los diagramas de transformación de enfriamiento continuo (Continuous Cooling Transformation-CCT, por sus siglas en inglés) con temperaturas de austenización y composiciones químicas cercanas a los aceros API 5L X-60 y X-70, los cuales ayudan a predecir las fases desarrolladas después de aplicar el TT [91].

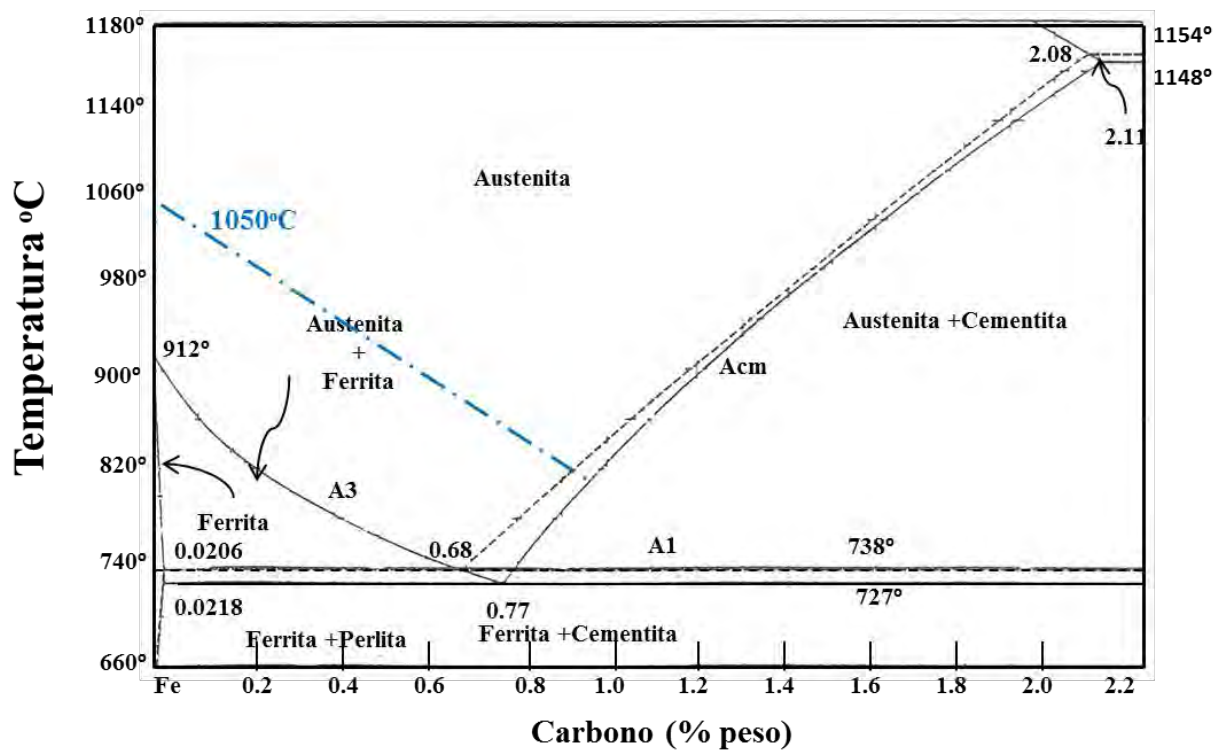


Figura 2.2 Parte del diagrama Fe_3C mostrando la temperatura propuesta para el TTNC en los aceros API 5L X-60 y X-70 [84].

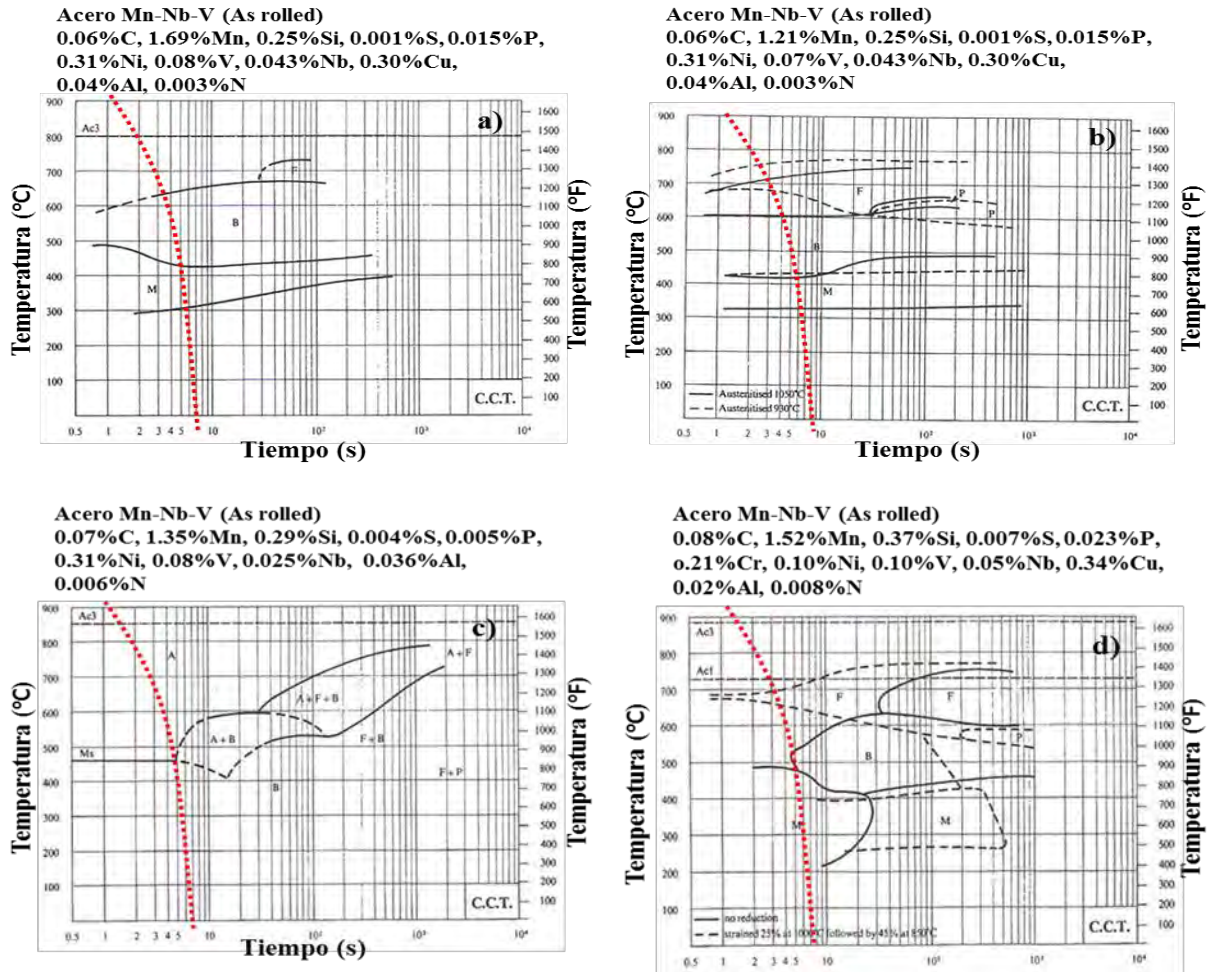


Figura 2.3 Diagramas CCT de aceros con temperaturas de austenización y composición química similares a los aceros API 5L X-60 y X-70, a - b) austenización a 1050 °C y c - d) austenización a 1100 °C [91].

2.3 La corrosión en ductos.

Los ductos que transportan hidrocarburos presentan diferentes tipos de fallas (SCC, HIC, SSC) pero todos en su mayoría ocasionados por fenómenos de corrosión. Los ductos puestos en servicio en industrias petroleras son expuestos en ambientes agresivos, los cuales afectan en gran parte sus propiedades mecánicas y por lo general fallan en determinado tiempo de servicio. El crudo y gas en México comúnmente contienen CO₂ y H₂S, que en combinación con el agua son la principal causa de corrosión en la producción de gas y crudo [11]. El contenido de agua (llamada agua congénita) que acompaña la producción de crudo es un factor signifiicante de corrosión interna porque

esta contiene varios agentes corrosivos como el CO_2 , H_2S , ácidos orgánicos y sales. La corrosión prevaleciente encontrada en la producción de gas y crudo es causada por el CO_2 , produciendo corrosión general y localizada [92].

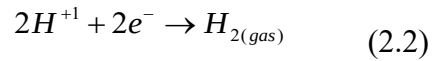
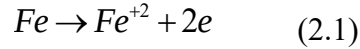
Se han encontrado diferentes tipos de ataque localizado, por ejemplo, el SCC y las picaduras, tienen varias características en común. Los estudios muestran que el SCC y las picaduras son asociadas en rangos de potencial superpuestos y/o adyacentes [93] mientras el SCC en aceros HSLA ocurre en las picaduras por corrosión debido a la intensificación de esfuerzos en ambientes de carbonato/bicarbonato con iones cloruro [94].

El fenómeno de corrosión es un proceso esencialmente electroquímico donde parte del metal se está transformando del estado metálico al iónico. Para ello se requiere de un flujo de electricidad entre ciertas áreas de la superficie del metal y este se da a través de un electrolito, el cual puede ser cualquier solución que contenga iones.

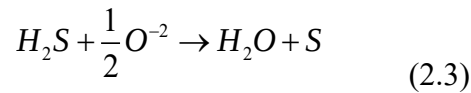
En el ánodo, los átomos de Fe se separan de la superficie sólida y entran a la solución como iones positivos, mientras los electrones se quedan en el metal. En el cátodo, los electrones chocan y neutralizan algunos iones de hidrógeno cargados positivamente, los cuales han llegado a la superficie a través del electrolito. Al perder su carga los iones positivos llegan a ser átomos neutrales nuevamente y se combinan para formar gas hidrógeno diatómico. La cantidad de metal que se disuelve entonces será proporcional al número de electrones que fluyan. Para que la corrosión prosiga, es necesario eliminar los productos de corrosión. El oxígeno disuelto en el electrolito puede reaccionar con el hidrógeno acumulado para formar agua, permitiendo que la corrosión avance. Entonces la disolución anódica solo es la mitad del fenómeno en general porque la corriente de oxidación está siendo exactamente contrabalanceada por el componente catódico, siendo un proceso esencialmente de desintegración de la red cristalina del metal. Sin embargo, algunos materiales presentan pasividad durante un proceso de corrosión, esta pasividad es un mecanismo de reducción electroquímico el cual ocurre en la interface metal-electrolito. El producto formado es una capa sólida de un óxido de metal teniendo una reacción estequiométrica basado sobre el metal corroído. Un material que exhibe pasividad es termodinámicamente inestable dentro de un rango de potencial independientemente de la corriente de corrosión (I_{corr}).

No todos los materiales muestran un comportamiento activo-pasivo en un ambiente en particular. La corrosividad del electrolito puede ser caracterizada en función de la temperatura, concentración de una especie iónica, de la velocidad de barrido, y aun de la presión [95, 96].

En los campos de hidrocarburos, las siguientes reacciones de oxidación y reducción son comunes:

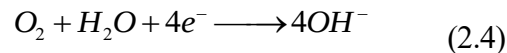


En hidrocarburos amargos, las reacciones que se presentan dependen del pH. En un pH ácido, la especie predominante es el H_2S , en un pH más básico el S^{+} es el constituyente principal y HS^{-} es el constituyente principal en pH intermedios. La corrosión se agrava seriamente por combinación del H_2S con el oxígeno, ya que se produce agua y azufre elemental.

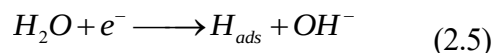


La magnitud de corrosión del acero por S elemental es la más alta. Independientemente del mecanismo, la precipitación del S elemental puede crear serios problemas, incluyendo incrustaciones y corrosión severa [57].

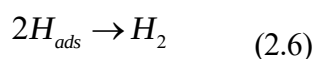
En el caso de soluciones de pH neutro (como lo es la solución NS4), la reacción catódica en metales es la reacción de reducción del oxígeno [97].



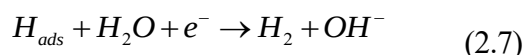
En soluciones con pH neutro en la ausencia de oxígeno, los átomos de hidrógeno son generados sobre la superficie del acero por la reducción electroquímica de las moléculas de agua [98].



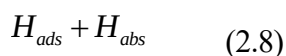
Estas moléculas adsorbidas de átomos de hidrógeno pueden subsecuentemente combinar a H_2 , por la reacción química



O la reacción electroquímica:



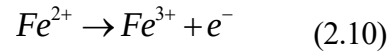
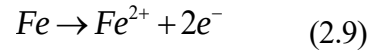
O esta puede ser absorbida por el acero:



Donde la concentración de átomos absorbidos bajo polarización catódica depende del mecanismo de recombinación de átomos de hidrógeno. Cuando la reacción química (2.6) domina la recombinación de átomos de hidrógeno aplicando polarización catódica mejora la generación de átomos de hidrógeno y por lo tanto la cantidad de átomos de hidrógeno penetrando en el acero. La concentración de átomos absorbidos podría continuamente incrementar con el potencial de polarización catódica. En el caso de la reacción electroquímica (2.7) domina la recombinación de átomos de hidrógeno, la polarización catódica promueve la generación de átomos de hidrógeno por la reacción (2.5), y simultáneamente mejora la recombinación de átomos de hidrógeno a través de la reacción (2.7). Por lo que, el rol de la protección catódica mejora la combinación a hidrógeno molecular.

Cheng [99] indica que las reacciones electroquímicas de una probeta de acero sin esfuerzos aplicados en solución desoxigenada con pH neutro son: para la reacción catódica la ecuación (2.5) y la reacción anódica es la disolución del Fe en cationes ferrosos acorde a la reacción (2.9), estos cationes ferrosos no son estables y rápidamente se oxidan a cationes férricos (2.10). Esta solución es acelerada por la presencia de oxígeno debido al incremento en consumo de los electrones producidos por la reacción

anódica en el cátodo [100].



En la extracción de hidrocarburos, el hidrógeno se produce durante una reacción de corrosión electroquímica entre el acero y el ambiente que contiene H₂S [101]. Lu [102] reporta que el hidrógeno tiene efecto limitado sobre la disolución activa del acero en agua subterránea de pH neutro, señala que estos resultados implican que la relación entre el efecto del hidrógeno y la disolución anódica no ha sido completamente identificada. Liu [103] reporta que el SCC en pH alto y neutro está fuertemente relacionado al potencial catódico. Donde el SCC está bajo el efecto combinado de disolución anódica y fragilización por hidrógeno cuando el potencial catódico esta entre -730 y -920 mV en solución neutra. Dado que la evolución de hidrógeno es la reacción catódica primaria que ocurre en soluciones anaeróbicas como la solución NS4, la densidad de corriente catódica tiene una fuerte relación con la concentración de hidrógeno. Cuando el contenido de hidrógeno en el interior del acero es insuficiente, el hidrógeno indirectamente afectará la susceptibilidad al SCC. Pero cuando el contenido de hidrógeno alcanza un valor umbral, un efecto de HIC o fragilización por hidrógeno ocurrirá. Dado que la evolución del hidrógeno es mejorada con la densidad de corriente catódica, el efecto de la fragilización por hidrógeno dominará el crecimiento de SCC y la disolución anódica podría acelerar el proceso de agrietamiento.

Parkins [104] confirma que el hidrógeno podría descargar en el cátodo en el SCC de pH neutro. Concluye que algún efecto sinérgico entre el hidrógeno y la disolución anódica existe durante el crecimiento del SCC de pH neutro. Gu [105] sugiere una generación de acidificación local durante la disolución anódica, y por lo tanto el SCC de pH neutro es dominado por el mecanismo de disolución por hidrógeno. La carga de hidrógeno es capaz de mejorar la disolución anódica del acero, y el efecto del hidrógeno es atribuido a las alteraciones del potencial químico e intercambio de densidad de corriente del acero [106, 107]. A potenciales relativamente bajos, el SCC es basado primariamente sobre el mecanismo de disolución anódica. Con una disminución

en el potencial aplicado, el hidrógeno se involucra en el proceso de agrietamiento, resultando en un modo de agrietamiento transgranular. Con un cambio negativo en el potencial aplicado, el SCC del acero sigue completamente el mecanismo basado en hidrógeno [27].

Parkins [108] realizó un estudio sistemático de corrosión en ductos en soluciones concentradas de carbonato-bicarbonato. Encontró que la presencia de óxido de hierro (Fe_3O_4) sobre la superficie del acero puede promover potenciales dentro del rango donde el SCC puede ocurrir. Cheng [27] en su estudio de corrosión en ductos en soluciones diluidas de carbonato-bicarbonato, demostró que el acero siempre está en un estado de disolución activo.

Fan [109] evaluó el comportamiento a la corrosión de un acero X-60 con agua de un campo petrolífero con la bacteria sulfato reductora. Observó que la densidad de I_{corr} disminuye debido a la protección de los productos de corrosión e incrementa posiblemente debido al desprendimiento de los mismos. En el inicio de la corrosión, la disolución anódica del acero X-60 fue dominada por CO_2 . Después de la formación de los productos de corrosión, parte del producto de corrosión de carbonato de hierro (FeCO_3) fue convertido a precipitados de sulfuro de hierro no compactos. Donde la disolución anódica incluye tres etapas, inicialmente el acero desnudo exhibe una alta velocidad de corrosión debido a la falta de productos de corrosión y a la alta acidez de la solución al inicio. Después la película de carbonato de hierro formada en la superficie del acero, disminuye la velocidad de corrosión (VC) rápidamente con el tiempo. Eventualmente la película protectora se deterioró y disolvió debido a la transformación de carbonato a sulfuro. Por lo tanto el sulfuro de hierro actúa como un cátodo acelerando la disolución anódica del acero.

Benmoussa [110] en un acero X-60 encontró que la densidad de I_{corr} incrementa y el potencial de corrosión (E_{corr}) del acero se mueve hacia valores negativos con el incremento de la temperatura. Señala que la reducción del hidrógeno en la superficie del acero es siempre acorde al mecanismo de activación. Zenati [111] señala que el metal base (MB) es sensitivo a la corrosión por un incremento de temperatura, por lo que la resistencia a la polarización (R_p) disminuye y la VC incrementa, así como, también la densidad de I_{corr} . El-Sayed [112] en un acero X-65, mediante pruebas de inmersión en solución 3.5%NaCl por 1 h y 24 h, encontró que con 24 h el potencial disminuye con el tiempo, con este tiempo de inmersión disminuye la densidad de I_{corr} , la VC e incrementa la R_p . Zhang [113]

estudio el comportamiento a la corrosión y corrosión localizada en un acero X-65 con agua de un campo petrolífero saturada con CO_2 a temperaturas de 30, 60 y 90 °C. Observó un comportamiento de disolución anódica controlada por activación sobre el MB. Li [114] en un acero X-70 con solución compuesta por Na_2CO_3 , NaHCO_3 y NaCl con un pH de 9.6, encontraron que el electrodo es pasivado en el rango de potencial de -600 a -1000 mV. Indica que la pasividad puede ser obtenida en aceros al C en soluciones concentradas carbonato-bicarbonato y esto se asocia con la formación de películas de carbonato de hierro y/o óxido de hierro. Señala que un acero con esfuerzos previos experimenta una mayor disolución que uno sin esfuerzos. Li [106] estudio un acero X-70 en solución NS4 con un pH de 6.5, reporta que el acero siempre estuvo en un estado de disolución activo y no mostró pasivación en el rango de potencial medido. Cheng [27] en un acero X-70 señala que no hay una reacción de formación de película ocurriendo sobre la superficie del acero en la solución de pH neutro. El acero está en un estado de disolución activo con un incremento en la polarización positiva, donde el ambiente de pH neutro es capaz de generar un efecto de superficie catalítica sobre la reacción de evolución de hidrógeno. Fu [115] en un acero X-70 bajo diferentes espesores de solución NS4 con un pH de 6.8 y una solución concentrada con pH de 9.6 en contacto con el electrodo (60, 90 y 140 μm), señala que en solución NS4 y solo bajo una capa de 60 μm el acero podría ser pasivado, y en la solución concentrada de carbonato-bicarbonato, la pasividad podría ser desarrollada en todos los espesores de capas de solución. Los resultados demuestran que la pasividad puede ser desarrollada sobre el acero en una solución de pH neutro. La capa se atribuye al hecho de que la concentración de Fe_2^+ en fase acuosa puede alcanzar la saturación. Contreras [116] en un acero X-52 en solución NS4 con un pH de 8.5 y aplicando potenciales de polarización de -100, -200 y -400 mV referidos al potencial de circuito abierto (PCA) para protección catódica. Encontró que la más alta VC se obtuvo con el sobre-potencial catódico mayor. Las propiedades mecánicas del acero disminuyen con el sobre-potencial más alto, -400 mV, esto puede ser atribuido al proceso de corrosión-disolución y fragilización por hidrógeno.

De acuerdo con Du [117] aceros con TT tienden a presentar una mayor VC que el MB. Fases como la B y M incrementan la actividad del acero incrementando la VC. Sin embargo, estas fases pueden ser altamente susceptibles a fragilización por hidrógeno. Wang [118] mediante un TT de carburación, reporta que estructuras ricas en C como islas M/Y y límites de grano de FA, carburos en los límites de grano y los carburos degenerados de la P permanecen intactos durante una

prueba de inmersión en un ambiente corrosivo y la disolución anódica preferencial ocurre sobre la superficie de granos de α . Stegmann [119] encontró una mejor resistencia a la corrosión para muestras templadas y revenidas comparada a las de α -P. Por su parte, Ueda [120] reporta que un acero con una microestructura de M templada presenta una menor VC que un acero con microestructura de α -P pero tiende a sufrir corrosión por picadura.

2.3.1 Variables metalúrgicas en la corrosión en ductos.

El comportamiento a la corrosión acuosa de una aleación está determinado por sus variables metalúrgicas como, impurezas, elementos de aleación, límites de grano, segundas fases e inclusiones no metálicas, las cuales pueden tener una profunda influencia sobre la resistencia a la corrosión, afectando la susceptibilidad a la VC, mecanismos y formas de corrosión, por su composición química, por el ambiente y esfuerzos a los cuales son expuestos. Una forma de corrosión en la cual los defectos microestructurales parecen jugar un rol importante es en el SCC [121]. El tamaño de grano también influencia la corrosión y el proceso de SCC. Materiales de grano fino (como los aceros API 5L X-60 y X-70) tienen más límites de grano y una mayor proporción grano-límite de grano. Entonces los aceros de grano fino presentan más sitios de susceptibilidad para la iniciación de corrosión. En el caso del SCC, el tiempo a falla incrementa conforme el tamaño de grano disminuye debido a un incremento en la resistencia al deslizamiento. Las inclusiones no metálicas pueden actuar como sitios de iniciación preferencial para la corrosión localizada. En particular, los sulfuros de manganeso son sitios de iniciación para picaduras por corrosión [122].

Un TT por ejemplo provoca cambios en el número de defectos, tamaño y forma de los granos, distribución de los elementos aleantes, impurezas, etc. Los TT son benéficos mecánicamente, porque mejoran la resistencia y dureza por la formación de precipitados, pero al mismo tiempo son detrimentales para la resistencia a la corrosión por el crecimiento de diferentes fases dentro del material favoreciendo la posibilidad de corrosión galvánica.

2.4 Técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión en los aceros.

2.4.1 Curvas de polarización.

Hay dos tipos de pruebas potenciostáticas: i) guarda la corriente como una función del tiempo en un potencial aplicado constante y ii) guarda la corriente de estado estable como una función del potencial aplicado. Las pruebas del tipo ii son utilizadas para construir las curvas de polarización (CP), la cual es usualmente un trazo del potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente (E vs $\log i$).

Una CP completa consiste de dos regiones, catódica y anódica. La región catódica proporciona información de la cinética de las reacciones de reducción. Dependiendo de la composición química de la solución, es una región controlada por transporte de masa y puede ser alcanzada en potenciales más negativos, en la cual la velocidad de reacción depende solo sobre la composición química de la solución. Por otro lado, la región anódica depende fuertemente sobre el sistema metal-electrolito. Normalmente, es una región controlada por transferencia de carga que ocurre en potenciales cercanos al potencial de corrosión (E_{corr}). Los materiales que pasivan muestran una transición activo-pasivo seguido de una región de pasivación y una región de evolución de oxígeno en los potenciales aplicados más altos. Para los materiales que son susceptibles a corrosión localizada, un incremento en la corriente ocurre en la región pasiva cuando el potencial de picado es excedido.

De manera general, una CP completa solo proporciona información cualitativa, tal como cambios en la característica de polarización en la región pasiva o cambios en el potencial de picado debido a la presencia de inhibidores. Sin embargo, también es posible determinar de las CP información cuantitativa que está relacionada a la cinética de las reacciones de corrosión y a la VC.

Las CP pueden ser obtenidas por la técnica de polarización potenciodinámica [123, 124]. En esta técnica las CP se generan por un barrido, es decir, el potencial aplicado (E_{appl}) es incrementado a una velocidad de barrido constante, entre un potencial inicial (E_i), el cual frecuentemente es el E_{corr} y un potencial final (E_f). Se debe de tener especial cuidado en seleccionar un valor apropiado

de la velocidad de barrido [125]. En general, una menor distorsión en una CP ocurre a velocidades de barrido bajas. En la norma ASTM G5 [126] se recomienda una velocidad de barrido de 600 mV/h. Entonces se requiere de una velocidad de barrido lenta (mV/s) para mantener un E_{corr} estable.

Este tipo de pruebas electroquímicas son métodos que ayudan a estimar el proceso de SCC en diferentes aceros. Las CP son de gran ayuda en establecer un rango de potencial para la susceptibilidad al SCC [18, 127]. Es una técnica de medición electroquímica directa para investigar el desempeño a la corrosión. Donde la densidad de I_{corr} y el E_{corr} son extrapolados de los perfiles de barrido de polarización a través de los regímenes del ánodo y cátodo. En cuanto a los rangos seleccionados de polarización y velocidad de barrido de potencial, el desempeño característico del material ensayado es revelar una condición específica ambiental como una huella electroquímica [128]. Existen otras técnicas para la investigación del SCC en aceros API entre las más populares están, la espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS, por sus siglas en inglés) [2, 4, 6, 10, 11, 27, 37, 62, 80, 82, 84, 105, 106, 117, 129-132], CP [10, 80, 103, 106, 114, 129, 130, 133-135], voltametría cíclica (Cyclic Voltametry-CV, por sus siglas en inglés) [27, 136], ruido electroquímico (Electrochemical Noise-EN, por sus siglas en inglés) [80, 137], y espectroscopia de impedancia electroquímica local (Local Electrochemical Impedance Spectroscopy-LEIS, por sus siglas en inglés) [114]. Bosch [138] señala que la EIS es una técnica disponible para establecer la iniciación de grieta durante los ensayos de tensión a baja velocidad de deformación (Slow Strain Rate Test-SSRT, por sus siglas en inglés). Park [18] menciona que la EIS convencional tiene la desventaja de no detectar cambios dinámicos en la grieta, él sugiere emplear espectroscopia de impedancia dinámica. Además de la composición química del acero y su microestructura, los factores ambientales que influyen la corrosión son: la temperatura, presión parcial del CO_2 , el oxígeno disuelto, pH y la concentración de bicarbonatos [139].

2.4.1.1 Método de extrapolación Tafel.

Una CP también conocida como diagrama Stern, involucra la pendiente anódica de Tafel (β_a), la pendiente catódica de Tafel (β_c), el E_{corr} y la I_{corr} . En las CP catódica y anódica se exhiben

pequeñas partes lineales conocidas como líneas de Tafel, las cuales sirven para determinar β_c y β_a . Extrapolando estas líneas hasta que intersecten definen los puntos de E_{corr} e I_{corr} , como se muestra en la Figura 2.4. Las CP son realizadas acorde al estándar ASTM G5 [126]. En las CP potenciodinámicas es indispensable determinar primero el E_{corr} , típicamente por una hora, o hasta que este se estabilice. El experimento se inicia en el E_{corr} y la polarización catódica se lleva a cabo primero mediante la aplicación de un sobre-potencial aproximadamente de 500 mV. Luego la polarización anódica es llevada a cabo aplicando un sobre-potencial hasta un potencial en el final de la polarización anódica sea de +1600 mV contra el electrodo de calomel saturado (ECS). La principal ventaja de este método es que provee un método sencillo para determinar las constantes de Tafel. Sin embargo, es considerado como un método destructivo. Durante la polarización anódica la superficie del metal puede ser permanentemente dañada. Por lo cual no es utilizada como una prueba de campo [126, 140].

La relación entre el E_{appl} y la medición de densidad de I_{corr} en la región Tafeliana es dada por:

$$E_{appl} = E_{corr} + \beta_a \log(i / i_{corr}) \quad (2.11)$$

$$E_{appl} = E_{corr} - \beta_c \log(i / i_{corr}) \quad (2.12)$$

Dónde:

β_a y β_c son los coeficientes de Tafel anódico y catódico

E_{appl} : potencial aplicado.

E_{corr} : potencial de corrosión

i : corriente

I_{corr} : corriente de corrosión

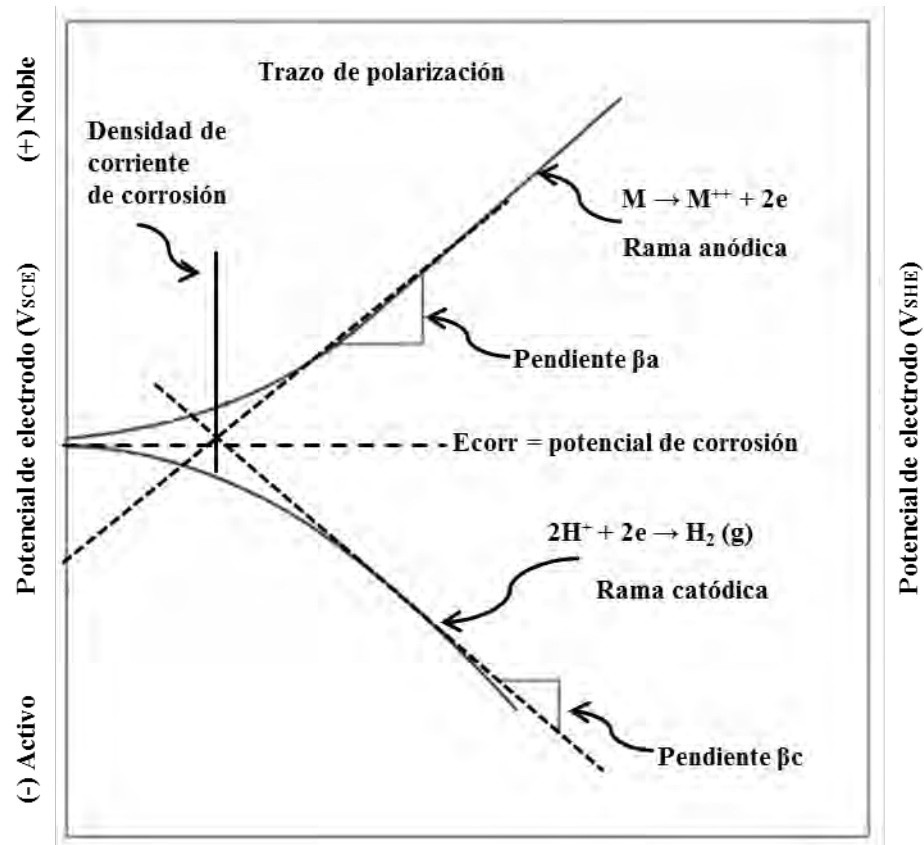


Figura 2.4 Diagrama hipotético de polarización catódica y anódica de Tafel [141].

Para la CP catódica y la CP anódica, la β_a y β_c son positivas. Los trazos del E_{appl} contra el $\log i$ son llamados trazos de Tafel. Donde la densidad de I_{corr} , puede ser determinada de acuerdo a la ecuaciones anteriores por extrapolación de las líneas de Tafel, donde el $E_{\text{appl}} = E_{\text{corr}}$ y la $i = I_{\text{corr}}$. De la I_{corr} , se puede calcular la VC usando la ley de Faraday [142].

Si la concentración de los reactivos y de los productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer toma la forma de:

$$j = j_o \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - j_o \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (2.13)$$

Y β_a y β_c son:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (2.14)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.15)$$

Dónde:

T: temperatura absoluta.

R: constante de los gases ideales.

F: constante de Faraday.

n: número de electrones intercambiados en el proceso óxido-reducción.

α y $(1-\alpha)$: son los coeficientes de transferencia de carga relacionados con la caída de potencial (normalmente el valor de ambos es próximo a 0.5)

η : polarización aplicada (sobre-potencial, que es la diferencia $(E - E_{\text{corr}})$)

Esta ecuación solo aplica cuando la velocidad es controlada por un proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, conocido como control activacional, y el sobre-potencial correspondiente como sobre-potencial de activación, η_A .

La ecuación de Butler-Volmer, en la práctica, muchos sistemas de corrosión están controlados cinéticamente por la polarización de la activación y obedecen esta ecuación. Desafortunadamente, en los sistemas de corrosión reales no presentan en sus CP, una región lineal lo suficientemente extensa que permita una extrapolación confiable [143, 144].

2.4.1.2 Resistencia a la polarización.

La ecuación de Stern-Geary [145] establece una relación entre la densidad de I_{corr} , es decir, la VC, con la R_p , ecuación 2.16. Donde la constante B, ecuación 2.17, sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente con las pendientes de Tafel. Por

lo que, es indispensable que exista el comportamiento Tafeliano en el sistema para que la ecuación sea aplicable.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (2.16)$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.17)$$

Se ha concluido que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, y se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor, 120 mV/década. Por lo que la ecuación de Stern-Geary se debe aplicar solamente cuando exista control activacional, o por transferencia de carga.

En sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica que se ve limitada por la concentración de reactivos catódicos, es decir, por transporte de masa a través del electrolito (difusión), por lo que no se recomienda emplear la R_p . El método de la R_p proporciona una VC instantánea, pero es necesario que el E_{corr} sea estable y es importante seleccionar una velocidad de barrido adecuada [140]. Durante una prueba de R_p , solo se aplica una perturbación muy pequeña de potencial (menor que ± 30 mV, típicamente ± 10 mV). Esta técnica no interfiere con la reacción de corrosión. Los métodos electroquímicos más comunes para determinar la VC son la R_p y extrapolación Tafel. En la Tabla 2.1 se describen algunos métodos de polarización electroquímica.

Tabla 2.1 Características de las diferentes técnicas de polarización electroquímica [140].

Método de polarización	Medición típica	Información obtenida	Tipos de corrosión	Estándares.
Resistencia a la	Aplicación de ± 30 mV	Corriente de	Corrosión	ASTM G3, G5, G59 y

polarización	alrededor del E_{corr}	corrosión	general	G102
Extrapolación Tafel	Aplicación de un sobre-potencial de +500 mV en ambas direcciones respecto al E_{corr}	Corriente de corrosión y pendientes de Tafel (β_a y β_c)	Corrosión general	ASTM G5 y G102
Polarización potenciodinámica cíclica	Aplicación de un sobre-potencial del E_{corr} hacia a la dirección de un potencial en el cual la corriente es de 5mA, donde el potencial es invertido y barrido hasta que un ciclo de histéresis es completado o hasta que el E_{corr} es alcanzado	Potencial de picado crítico, corriente pasiva, región transpasiva	Corrosión por picado	ASTM G5, G61 y G102
Polarización galvanostática cíclica	Aplicación de pasos de corriente (incrementos de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre 0 – 120 μA) ambos en las direcciones anódicas y catódicas	Potencial de protección y potencial de punto de ruptura	Corrosión por picado	ASTM G100
Polarización potencioestática	Aplicación de un paso de potencial (típicamente 700 mV vs ECS)	Cambio de corriente con una variable, ejemplo la temperatura	Corrosión por picado	ASTM G150
Velocidad de corrosión galvánica	Inmersión de dos materiales disímiles en un electrolito y eléctricamente conectado a un amperímetro	Corriente galvánica	Corrosión galvánica	ASTM G71 y G82

2.4.1.3 Conversión de la corriente de corrosión a velocidad de corrosión.

Basado en la ley de Faraday [142] la velocidad de corrosión puede ser calculada como:

$$CR = k_1 \left(\frac{\rho_{corr}}{\rho} \right) EW \quad (2.18)$$

Dónde:

VC: es la velocidad de corrosión en mm/año

k_1 : es una constante con valor de 3.27×10^{-3} en mm-g/ μ A-cm (Otros valores para k_1 se muestran en la Tabla 2.2)

ρ : es la densidad en g/cm³

PE: es el peso equivalente, y es adimensional

Tabla 2.2 Constantes para convertir la corriente de corrosión en velocidad de penetración o corrosión y la velocidad de pérdida de masa [140].

A				
Velocidad de corrosión (VC)	Corriente de corrosión (I_{corr})	Densidad (ρ)	k_t	Unidades de k_1^a
mpy	μ A/cm ²	g/cm ³	0.1288	mpy g/ μ Acm
mm/yr ^b	A/m ^{2b}	kg/m ^{3b}	327.2	mm kg/Amy
mm/yr ^b	μ A/cm ²	g/cm ³	3.27×10^{-3}	mpy g/ μ Acm ^y

^a PE se asumió para ser adimensional. ^b Unidades en el SI

El peso equivalente (PE) es la masa en gramos que pueden ser oxidados por el paso de un Faraday (96489C (amp-s)) de carga eléctrica. Una de las grandes ventajas de usar experimentos de polarización electroquímica es que proveen resultados rápidos, fáciles y relativamente sencillos en un corto periodo de tiempo.

2.5 Fenómenos de agrietamiento en aceros HSLA.

2.5.1 Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

El proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) consta de varias etapas. En primer lugar, el hidrógeno procedente de la reacción de la corrosión entre el medio ácido y la superficie del acero, se disocia y es absorbido en forma atómica. A continuación el hidrógeno difunde a través de la microestructura del acero e interfiere con las imperfecciones microestructurales presentes, donde va siendo atrapado (inclusiones no metálicas, carburos, carbonitruros, dislocaciones, vacancias, etc.). Finalmente, en virtud de la recombinación de los átomos de hidrógeno en hidrógeno molecular, la presión interna local en las trampas sobrepasa un valor umbral, se nuclea una grieta que crece con la llegada de más hidrógeno atómico. Muchos estudios previos han demostrado que las trampas más peligrosas, donde se inicia el proceso de agrietamiento debido al hidrógeno, son las interfaces de inclusión no metálica-matriz (especialmente peligrosas cuando aquellas tienen forma alargada, sulfuros de manganeso normalmente) y la presencia de zonas frágiles segregadas [37].

El contenido de Mn en el acero mejora la resistencia al HIC, este fenómeno puede ser prevenido cuando el contenido de Mn es menor al 0.4% en masa aun para los aceros que contienen un orden mayor de sulfuros que los aceros ordinarios para el servicio amargo. La disminución del tamaño de las inclusiones de sulfuros de manganeso también es muy efectiva. La disminución del contenido de Mn altera la composición del sulfuro y suprime la deformabilidad de los sulfuros de manganeso durante el laminado en caliente. Para prevenir la propagación de grieta, disminuir el contenido de Mn obviamente disminuye la concentración pico de Mn en la segregación y da como resultado un mejoramiento en la resistencia al HIC [146, 147].

Durante el proceso de soldadura, el hidrógeno se introduce debido a que el arco eléctrico es capaz de disociar el hidrógeno gaseoso (H_2) o los compuestos basados en hidrógeno que puedan estar presentes en la atmósfera o en los fundentes de los consumibles de soldadura, la disociación de estos compuestos en hidrógeno atómico facilita que el metal fundido absorba cierta cantidad. La rápida velocidad de difusión de los átomos de hidrógeno en la matriz de α a temperatura ambiente

se explica por la diferencia en el tamaño atómico de estos elementos. Una manera clásica de evitar el HIC es a través del precalentamiento de la junta. La temperatura de precalentamiento actúa sobre la velocidad de difusión de hidrógeno y reduce las tensiones residuales disminuyendo los gradientes térmicos asociados con la soldadura [148].

Codega [149] analizó el comportamiento del agrietamiento en frío de dos aceros X-70, con diferentes temperaturas de precalentamiento 25, 50, 75 y 100 °C. Utilizando los procesos de soldadura por arco con electrodo metálico revestido (Shielded Metal Arc Welding-SMAW, por sus siglas en inglés) y soldadura por arco con alambre tubular relleno de fundente sin protección de gas (Flux-Core Arc Welding-FCAW(S), por sus siglas en inglés). De acuerdo a los resultados obtenidos, determinaron que para el proceso SMAW se requiere una temperatura de precalentamiento de 75 y 100 °C, mientras que para el proceso FCAW no se observó agrietamiento a temperatura ambiente.

Otra manera es mediante una pasada en caliente realizada inmediatamente luego de la pasada raíz es muy efectiva para prevenir el agrietamiento, dado que puede reducir la concentración de hidrógeno aproximadamente en un 30 a 40% comparado con los casos de pasada de raíz únicamente [148].

2.5.1.1 Efecto de la superficie sobre la entrada de hidrógeno en los metales.

La entrada de hidrógeno al acero promueve fragilización por hidrógeno o HIC. Altas concentraciones de hidrógeno podrían ser producidas electroquímicamente, este hidrógeno puede acumularse y combinar con defectos internos como micro-grietas o cavidades, altas presiones de H_2 , pueden alojarse en estas cavidades, cuando estas crecen y coalescen, forman micro hoyuelos produciendo pérdida de ductilidad [150]. En medios acuosos, la reacción de absorción de hidrógeno en un electrodo procede en paralelo a una reacción de evolución de gas H_2 en la superficie, en sobre-potenciales catódicos y, en el E_{corr} sobre metales no nobles, simultáneamente con la disolución anódica o reacción de oxidación en un proceso mixto controlado por la VC.

La velocidad de entrada de hidrógeno depende de varias variables como, la naturaleza del acero, el historial termomecánico, condición de la superficie, composición del electrolito, densidad de corriente catódica o potencial de electrodo, temperatura, etc. La cinética de la reacción catódica de hidrógeno sobre la superficie del acero desnudo son el sobre-potencial catódico y las variables de superficie, las cuales son la densidad de sitios para la absorción de hidrógeno y la energía de enlace de los átomos absorbidos, ambos dependen sobre la microestructura y la composición química del acero.

2.5.1.2 Reacciones en la superficie por hidrógeno en electrolitos acuosos.

La absorción de hidrógeno en fase gas ocurre por absorción disociativa de H_2 sobre sitios libres en una superficie metálica desnuda, la absorción de hidrógeno en solución acuosa puede ocurrir químicamente por disociación de H_2 disuelto o moléculas de agua, este ocurre sobre una superficie hidratada y por lo tanto implica el desplazamiento de moléculas de agua absorbidas o específicamente de iones absorbidos y la reorganización local de la doble capa [151], la competición con la absorción de especies de oxígeno formadas de la disociación del agua también puede ocurrir [152, 153] y la capa de hidrógeno absorbida está también en interacción con las moléculas de agua que la rodean [154, 155].

La reacción de evolución del hidrógeno en general involucra los siguientes dos caminos que pueden proceder solos o en paralelo: i) camino Volmer-Tafel (electro-adsorción seguida por combinación química) o ii) camino Volmer-Heyrovsky (electro-adsorción seguida por electro-combinación). Estos pasos son seguidos por transporte de moléculas H_2 disueltas del electrodo vía difusión o evolución de gas.

La reacción anódica y catódica del hidrógeno proceden simultáneamente cercana al E_{corr} , lo cual implica que la reacción de evolución del hidrógeno puede ocurrir sobre una superficie cubierta por una capa de óxido y que los efectos detrimentales de la disolución anódica y la entrada de hidrógeno pueden ser combinadas en el proceso de fragilización.

En soluciones acuosas, la reacción de absorción de hidrógeno ocurre principalmente por reducción electroquímica de moléculas de agua. El efecto de capas pasivas formadas anódicamente en solución impide la absorción de hidrógeno [156, 157].

2.5.2 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (SCC).

Este fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) es uno de los más importantes por daño por hidrógeno proveniente del gas amargo. La fragilización por hidrógeno establece que el SCC está dentro de alguna combinación medio-material y puede llevar a una forma de crecimiento subcrítico de grieta inducida por hidrógeno. Los principales factores que contribuyen al SCC son un ambiente corrosivo, la temperatura, un estado de esfuerzos (esfuerzos mecánicos, esfuerzos residuales o influenciados por la presión de operación o por el movimiento de la tierra) y una microestructura susceptible [136]. Un excesivo movimiento del suelo es causante de la ruptura del revestimiento y la incidencia de agrietamiento en ductos enterrados [158]. Los esfuerzos residuales y de tensión aceleran la corrosión promoviendo la formación de micro-huecos en el acero [159, 160]. La temperatura es un factor importante en la determinación de la susceptibilidad de una aleación al SCC y distingue el mecanismo de falla entre el agrietamiento por sulfuros y esfuerzos (SSC) y el SCC. Para el caso del SCC la susceptibilidad se incrementa cuando se eleva la temperatura mientras para el SSC, la máxima susceptibilidad de una aleación ocurre cerca de la temperatura ambiente.

El SCC es un riesgo potencial para la operación segura de ductos que están bajo tierra, por lo que, los ductos enterrados son protegidos de la corrosión externa por un revestimiento y protección catódica [111]. Dos principales formas de SCC son reconocidas, una ocurre en ambientes de pH alto (mayor a 9.5) presentando una forma de agrietamiento intergranular, la cual tiende a iniciar en las picaduras [161, 162]. Típicamente ocurre en soluciones concentradas de bicarbonato-carbonato donde el mecanismo dominante aceptado es la disolución anódica en los límites de grano los cuales son más susceptibles que los mismos granos y la ruptura de la capa pasiva sobre la punta de la grieta [163, 164]. La otra forma ocurre en ambientes de pH neutro (entre 6.5 y 8.5) con morfología de grieta transgranular con muy pocas ramificaciones y con apreciable corrosión lateral en la grieta a esta forma de agrietamiento también se le conoce como no-clásica [130, 165,

166]. Se asocia con lo anaeróbico, característico de los electrolitos diluidos [167, 168]. En esta forma de agrietamiento hay disolución anódica e involucramiento de hidrógeno [106]. El hidrógeno difunde alrededor de la punta de la grieta y facilita la velocidad de disolución del acero lo que resulta en un incremento en la susceptibilidad al SCC [169, 170]. De acuerdo con Parkins [158] esta forma de agrietamiento involucra fragilización por hidrógeno el cual depende sobre el consumo y permeación de hidrógeno desde el ambiente. Gabeta [171] reporta que el agrietamiento transgranular involucra la evolución y permeación de hidrógeno en la punta de la grieta. Sin embargo, el mecanismo de agrietamiento podría ser mucho más influenciado por las condiciones de carga mecánica, mientras la influencia de la química de la solución podría ser secundaria. Gu [105] indica que el SCC en pH neutro es dominado por el mecanismo de disolución facilitado por el hidrógeno. Por lo que, el hidrógeno juega un rol crítico sobre el SCC en pH neutro [106, 134].

Es conocido que la evaluación de la susceptibilidad al SCC en aceros API generalmente evaluado usando suelos [172, 173], o soluciones que simulan un suelo específico como la solución NS4 [116, 131, 160, 172, 174, 175]. Otros investigadores emplean ambos, extractos acuosos y solución NS4 [107, 136, 167, 176], en soluciones saturadas con H_2S y/o CO_2 [177-179], en soluciones concentradas carbonato-bicarbonato [180, 181], con el uso de inhibidores de corrosión [111], incrementando la temperatura de prueba [80, 111, 129, 132, 135], con diferentes velocidades de deformación [103, 105, 129, 134, 136, 182], en aceros con un TT previo [14, 74, 75, 80, 117, 118, 183, 184], con protección catódica [103, 133, 134, 180, 182, 184-187] o mediante pruebas estáticas y cíclicas [175]. A pesar de las diferentes condiciones de prueba usadas por los diferentes investigadores, los resultados encontrados son similares reportando que los aceros sufren disolución anódica, fragilización por hidrógeno, pérdida de ductilidad y un tipo de fractura transgranular con apariencia frágil en varios casos. Sin embargo, este incremento en la susceptibilidad no es necesariamente acompañado por pérdida en la resistencia a la tensión [188]. Javidi y Fang [134, 179] reportan que en altos potenciales catódicos la falla es debido a fragilización por hidrógeno y no por SCC. De acuerdo con Torres-Islas [189] la solución NS4 puede liberar suficiente hidrógeno para producir fragilización por hidrógeno. Fang [166] señala que el hidrógeno puede reducir la ductilidad del acero y producir múltiples grietas. El hidrógeno

puede reducir el esfuerzo de fluencia, entonces promover el inicio de la deformación plástica o puede disminuir la deformación total.

Pan [172] observó en un acero X-60 que cuando la velocidad de deformación es de $7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ no ocurre SCC, sin embargo, al emplear una velocidad de deformación menor o igual a $3.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ se presenta una fractura plana con una inclinación de 45° presentando grietas secundarias con cuasi-clivaje. Quej-Aké [131] indica que el acero X-60 fue altamente resistente al SCC, aun observando un tipo de fractura combinada dúctil-frágil con apariencia transgranular, y algunas picaduras y grietas internas cercanas a la zona de fractura. Velázquez [174, 175] empleando una alta velocidad de deformación de $25.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente y 50°C , indico que el acero X-60 fue susceptible a SCC en un pH de 3 observando fractura frágil con apariencia transgranular, sin embargo, en un pH de 10 estos efectos cambian, siendo el acero más susceptible a SCC a 50°C . Zhang [175] mediante pruebas estáticas y cíclicas reporta que el crecimiento de grieta varía de 10 a $1800 \mu\text{m}$, encontrando una característica común en ambas pruebas, fractura cuasi clivaje mixta con coalescencia de micro-hoyuelos.

Bueno [160] señala que la fragilización por hidrógeno tiene una importante contribución a la iniciación y propagación de grieta. En un acero X-70 observó una significativa reducción en ductilidad. Cheng [136] en su estudio observa que el esfuerzo de fluencia y el esfuerzo último de tensión son mayores en las soluciones que en aire, con reducción en la elongación y ductilidad. Contreras [177] reporta que la susceptibilidad al SCC fue manifestada por una disminución en las propiedades mecánicas. Shahriari [180] señala que el acero fue más susceptible a SCC en potenciales de -650 mV vs ECS. Donde el mayor número de grietas intergranulares fueron observadas sobre los bordes de la superficie de fractura.

Islas [181] estudio la susceptibilidad al SCC en un acero X-70 a 50°C , empleo tres TT a 840°C por 40 minutos de permanencia. Indica que el acero fue resistente al SCC en solución concentrada, pero fue altamente susceptible a SCC en una concentración más diluida, donde el mecanismo de SCC en ambas muestras en solución fue dominado por la ruptura de película y disolución anódica. Wang [118] mediante un TT de carburización, indica que estructuras ricas en C tales como las islas M/Y, límites de grano de FA, los carburos en los límites de grano y los

carburos degenerados de la P permanecen intactos durante una prueba de inmersión. Donde la disolución anódica preferencial ocurre sobre la superficie de los granos de α . Bueno [176] evaluó la susceptibilidad en aceros API 5L X-46, X-60 y X-80, demostró la incidencia simultánea de SCC y fragilización por hidrógeno. Contreras [173] en un X-52 empleó un suelo calcáreo (suelo del estado de Campeche) con diferentes contenidos de humedad. Indicando que el acero X-52 fue susceptible a SCC externo en un suelo saturado, donde el mecanismo de SCC pudo ser influenciado por la formación y ruptura de película de carbonatos. Señala que el porcentaje de deformación disminuye conforme el contenido de humedad incrementa.

De acuerdo con Du [117] los aceros con TT tienden a presentar una mayor VC que el MB. Fases como la B y M incrementan la actividad del acero incrementando la VC. Estas fases ricas en C (B y M) pueden ser altamente susceptibles a fragilización por hidrógeno. Ananta [74] mediante un TT de normalizado y de templado y revenido en un API 5L X-65 reporta que la fragilización por hidrógeno es menor en el MB seguida de la muestra templada y revenida y la más susceptible fue la muestra normalizada, siendo esta última la que presenta propiedades mecánicas inferiores.

2.5.2.1 Modelos de SCC.

Modelo de disolución-deslizamiento: aquí el crecimiento de grieta ocurre por disolución anódica localizada. Donde los lados de la grieta son protegidos por una película de óxido, la cual es fracturada como resultado de la deformación plástica en la punta de la grieta. Entonces el crecimiento de grieta procede por un proceso cíclico de ruptura de película, disolución, y reparación de película. Este modelo aplica principalmente en el SCC intergranular en aceros ferríticos en ambientes de carbonato-bicarbonato [190, 191] y en aceros inoxidable sensibilizados [191-193].

Modelo de fragilización por hidrógeno: la absorción de hidrógeno es claramente responsable del SCC en aceros de alta resistencia en ambientes acuosos. En la presencia de H_2S , la fracción de hidrógeno descargado que es absorbido por el metal se da por la reacción de recombinación de hidrógeno + hidrógeno = H_2 , y por absorción de azufre [194]. La descarga y absorción de hidrógeno son favorecidas cuando hay acidificación en el ambiente local por cationes hidrólisis

[191] especialmente si esta acidificación daña o destruye la película pasiva en la grieta. Una vez absorbido en el metal, el hidrógeno puede promover clivaje, separación intergranular o fractura plástica localizada. En algunas ocasiones, las superficies de grieta muestran evidencia de avance de grieta discontinuo especialmente en el SCC transgranular [195, 196].

El SCC normalmente nuclea por alguna forma de corrosión localizada, entonces las grietas inician en áreas de picado, por corrosión intergranular o corrosión en hendidura donde se crea una concentración de esfuerzos y la acidez requerida para el agrietamiento. El SCC en aceros de baja aleación, la corrosión intergranular ocurre en las zonas segregadas ricas en C, N o P [191].

Las principales variables metalúrgicas en el SCC son: composición química, segregación en los límites de grano, transformaciones de fase y zonas pobres en soluto, estructuras dúplex y el trabajado en frío. En el caso del SCC inducido por hidrógeno en aceros de alta resistencia, el criterio ambiental no es suficiente, el SCC podría no ocurrir sin una microestructura susceptible.

2.5.2.2 El fenómeno de SCC y la electroquímica.

Hay ciertas condiciones electroquímicas que pueden permitir el SCC en electrolitos: i) un estado de pasividad imperfecta cerca de una transición activo-pasivo, ii) un estado activo permitiendo SCC inducido por hidrógeno, usualmente en aceros de alta resistencia [191, 197] o en aceros de resistencia media en medios de H_2S [194, 198]. Lo que permite clasificar al SCC por tipos, entre los más importantes están:

SCC tipo A: Este tipo ocurre por el mecanismo de disolución-deslizamiento intergranular y se relaciona a la segregación en los límites de grano o a la precipitación. Bajo esfuerzos estáticos el proceso de corrosión podrá avanzar en la punta de la grieta en una región que ha alcanzado la distribución de equilibrio de deformación plástica y produce un transiente de deformación que podrá fracturar a una nuevamente formación de óxido [194].

SCC tipo B: En el tipo B, el agrietamiento es inducido por iones cloruro. Raramente ocurre por el mecanismo de disolución-deslizamiento. Todos los sistemas del tipo B generan hidrógeno en el

interior de las grietas, el agrietamiento es obviamente debido a fragilización por hidrógeno. La formación y entrada de hidrógeno son favorecidas por un estado activo en la grieta.

SCC tipo C: Aquí los átomos de hidrógeno son producidos por la reducción del agua durante la corrosión en soluciones neutras, y algo de este hidrógeno entra al acero. Una vez en el acero el hidrógeno puede moverse con una difusividad efectiva de 10^{-8} a 10^{-4} cm²/s, dependiendo sobre la microestructura y la temperatura [150]. La misma tensión hidrostática incrementa la solubilidad del hidrógeno en la red [191]. El hidrógeno que es segregado a las interfaces, incluyendo límites de grano, podría debilitar éstas en combinación con otros segregantes tales como el P. Entonces el hidrógeno causa fractura local por clivaje [191], separación intergranular [199] o micro-plasticidad mejorada [191]. La recombinación de hidrógeno en sitios internos como inclusiones no metálicas podrían causar ampollamiento o HIC. Esto es minimizado en aceros para ductos por cuidadoso control microestructural.

La química de la solución dentro de las grietas es un aspecto importante en el SCC en aceros estructurales y de alta resistencia. La protección catódica dentro de los límites, puede reducir el consumo de hidrógeno en las grietas por un incremento del pH local [200, 201] pero este es raramente usado en aceros de alta resistencia que son sensitivos al hidrógeno.

2.5.2.3 Pruebas SSRT para la evaluación a la susceptibilidad al SCC.

Las pruebas de tensión a baja velocidad de deformación (SSRT) son ensayos para la evaluación del SCC, estas se realizan en un tiempo relativamente corto, donde la máxima duración es simplemente el tiempo a falla en aire. La desventaja de las pruebas SSRT es que la condición mecánica no es relativamente definida cuando hay múltiples grietas, y la velocidad de agrietamiento no puede ser medida continuamente. El genuino SCC es distribuido como grietas secundarias a lo largo de la longitud calibrada de la probeta [197]. La coalescencia de dos o más grietas se requiere para producir una grieta dominante que cause la falla final [191, 202].

2.5.3 Agrietamiento por sulfuros y esfuerzos (SSC).

2.5.3.1 El azufre en el proceso de corrosión.

Cuando el azufre está presente y con la presencia de esfuerzos, esfuerzos residuales y una microestructura susceptible, el proceso de falla puede ocurrir por la combinación de inclusiones no metálicas y esfuerzos (SSC). Es conocido que el azufre se encuentra en los aceros en solución saturada o en inclusiones no metálicas, así como, en varios ambientes en la forma de HS^- , H_2S , SO_2 , etc. Las especies que contienen azufre son perjudiciales para la resistencia de corrosión localizada. Los efectos de los iones cloruro han sido más investigados que los efectos del azufre. La disolución anódica por azufre adsorbido acelera el proceso de corrosión [203, 204]. El azufre es altamente estable y permanece adsorbido durante la disolución del metal. La naturaleza catalítica del efecto acelerador de azufre adsorbido sobre la disolución anódica ha sido atribuido al debilitamiento del enlace metal-metal, lo cual permite una disminución en la barrera de energía de activación para el paso de un átomo de metal de la superficie a la solución. La disolución anódica del Fe en un medio ácido es también acelerada por H_2S [205].

Una capa de azufre puede promover la disolución anódica en cantidades macroscópicas del material. Es una evidencia directa entre las interacciones a nivel atómico de los átomos de azufre adsorbidos con la superficie de metales y sus manifestaciones macroscópicas en la corrosión. La adsorción de azufre en la superficie afecta la pasivación. El efecto retardador del azufre sobre el crecimiento de una capa pasiva es causado por el bloqueo de sitios de adsorción de iones hidroxil, los cuales son precursores en la formación de capas pasivas. En una acción conjunta de iones azufre y cloro, existe una gran diferencia entre los mecanismos de acción del cloro y azufre y es que el azufre no parece interactuar directamente con la superficie del óxido tan fuerte como el cloro. El rompimiento de la capa es por cloro, entonces el azufre entra a la superficie dañando el material. Las inclusiones de azufre son perjudiciales para la resistencia a la corrosión de los aceros [206, 207]. Elementos que contrarrestan el daño por azufre en los procesos de corrosión son el Mo y Cr.

Dos categorías de especies de azufre pueden ser consideradas acorde al origen de las especies: i) especies de azufre (moléculas o iones) en el ambiente, SO_2 (gaseoso), H_2S (gaseoso o acuoso), HS^- , HS_2O_3^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, HSO_4^- , SO_4^{2-} y ii) azufre en el material, azufre en solución sólida, azufre segregado en la superficie o límites de grano, y azufre en inclusiones. En la Tabla 2.3 se presenta las especies de azufre presentes ya sea en el ambiente o en el material.

Tabla 2.3 Especies de azufre que podrían estar presentes en el ambiente o el material [95].

Especie de azufre	Proceso de transporte a la superficie	Reacción superficial produciendo azufre adsorbido	Ejemplos de áreas de importancia practica
Ambiental			
H_2S	Difusión en líquido	Reacción oxidativa	Crudo y gas
HS^-	Difusión en líquido	Reacción oxidativa	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Difusión en líquido	Reacción reductiva	Pulpa y papel
SO_2	Difusión en la atmósfera y en líquido	Reacción reductiva	Atmosférica
HSO_4^-	Difusión en líquido	Reacción reductiva	
SO_4^{2-}	Difusión en líquido	Reacción reductiva	Agua a alta temperatura
Material			
Azufre en solución solida	Difusión en estado sólido o segregación anódica		Todas las áreas
Azufre segregado en los límites de grano	Difusión en estado sólido o segregación		

	anódica
Inclusiones de azufre	Disolución y reabsorción

2.5.3.2 El SSC en los aceros HSLA.

Debido a que soldar puede inducir alta dureza y altos esfuerzos residuales, las uniones son frecuentemente susceptibles al SSC. Aunque se han reportado pocos casos que concluyen que el mecanismo de las fallas en tuberías es el SSC. El SSC predominantemente afecta aceros con un esfuerzo de fluencia que excede los 550 MPa. Aceros como el X-70 y menores no muestran SSC en el MB, pero las soldaduras pueden fallar por agrietamiento por sus altas durezas [130]. De acuerdo con Natividad [8] la susceptibilidad al SSC incrementa con un incremento en la temperatura en el rango de 25 – 50 °C. Aunque la disolución anódica parece jugar un rol importante en el agrietamiento, el mecanismo más común para la susceptibilidad al agrietamiento en aceros X-60 y X-65 en solución H₂S parece ser fragilización por hidrógeno. Determinando que los requerimientos para el SSC basado sobre el mecanismo fragilización por hidrógeno incluye una microestructura susceptible, un umbral de hidrógeno para inducir agrietamiento y un esfuerzo aplicado o residual.

Aunque la susceptibilidad al SSC se incrementa con el aumento de la dureza, algunas microestructuras son más susceptibles al agrietamiento que otras, teniendo ambas la misma dureza. El grado de segregación, tipo, forma, tamaño y distribución de las inclusiones no metálicas son otras variables microestructurales que influencia la resistencia al SSC [39]. Los tipos de fluidos que son transportados generalmente contienen cloro, CO₂ y H₂S, y estos pueden contribuir con el proceso de corrosión interna, potencialmente la corrosión bajo tensión por la presencia de sulfuros, reduciendo así la vida útil de la tubería.

Ballesteros [208] estudio la resistencia a la corrosión por SSC en soldaduras circunferenciales en aceros X-80. Donde el SSC se manifestó por la reducción de ductilidad por medio de ensayos SSRT y un aumento en los valores de permeación de hidrógeno. Determinaron una mayor

susceptibilidad en soluciones más ácidas ($\text{pH} = 3.4$), mientras en ambientes menos ácidos ($\text{pH} = 4.4$), se observó poca pérdida de ductilidad y la permeación de hidrógeno se mantuvo en valores cercanos a cero, lo cual indica poca o nula penetración de hidrógeno a través del material.

Natividad [55] evaluó la resistencia al SSC en soldaduras de un acero X-65 producidas por tres diferentes procesos, soldadura por arco eléctrico indirecto (Indirect Electric Arc-IEA, por sus siglas en inglés), por arco sumergido (Submerged Arc Welding-SAW, por sus siglas en inglés) y por soldadura de arco de metal y gas inerte (Metal Inert Gas-MIG, por sus siglas en inglés). Las soldaduras producidas por IEA presentan la mejor resistencia al SSC a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento se atribuye a la modificación microestructural del cordón de soldadura de FA, a una microestructura de grano fino, lo cual no fue observado a las temperaturas de 37 y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Donde el mecanismo común de SSC fue una mezcla de fractura cuasi-clivaje y disolución anódica. Encontró una dependencia directa de la resistencia al SSC con un incremento de resistencia por la concentración de cantidades de granos de B. El material soldado por IEA fue el menos susceptible a fragilización por hidrógeno, con la mayor resistencia al SSC y fue relacionado por el cambio de microestructura.

2.5.4 Corrosión por dióxido de carbono.

El petróleo y gas de México comúnmente contienen agua, CO_2 y H_2S , sin embargo, la forma más predominante de corrosión encontrada en la producción de gas y petróleo es la causada por CO_2 , produciendo corrosión general y localizada [92]. El CO_2 disuelto en agua forma el ácido carbónico, el cual es un ácido débil, sin embargo, en soluciones con valores de pH bajos, acelera la corrosión. La corrosión a causa de CO_2 puede resultar en un adelgazamiento uniforme del material o en ataque localizado en forma de picadura. Los factores primarios que afectan la corrosión por CO_2 son: la presión parcial, temperatura, el contenido de cloro y la velocidad del fluido.

En general, un incremento en la temperatura y/o en la presión del CO_2 incrementará la velocidad de corrosión (VC) en los aceros al C. Este incremento en la VC se mantiene lineal solo hasta 1 atm (0.1 MPa) de la presión parcial del CO_2 . A presiones parciales más altas la linealidad de la

VC es mantenida solo bajo ciertas condiciones de flujo aunque llega a nivelarse bajo condiciones estáticas. La VC es limitada a causa de la formación de una capa semi-protectora de carbonato de hierro (FeCO_3). Se ha demostrado la dependencia de la corrosión por CO_2 con respecto a la temperatura para aceros al C y aceros al Cr [57].

2.6 Metalurgia de la soldadura en aceros HSLA.

2.6.1 Problemática en las soldaduras de aceros HSLA para la industria petroquímica.

Cualquier proceso de soldadura es crítico, particularmente en los aceros HSLA que son empleados como ductos. Porque hay diferentes fenómenos que se presentan en las uniones soldadas como, agrietamiento en frío, la aparición de esfuerzos residuales, concentración de esfuerzos, defectos y distorsión, una distribución de calor no uniforme, deformación plástica y transformaciones de fase sobre el material son generados, todos ellos coexistiendo en la soldadura [25, 26]. Durante el ciclo térmico de soldadura, los precipitados podrían engrosarse o disolverse en la matriz, lo cual permitiría un excesivo crecimiento de grano de la γ en la ZAT, este crecimiento es más pronunciado a temperaturas por encima de 1200°C [43, 78]. Natha [62] señala que los aceros API pueden ser soldados por todos los procesos de fusión. Yayla [69] contradice a Natha [62] señala que no todos los procesos de soldadura son convenientes para unir aceros HSLA. Debido a que durante el ciclo térmico de soldadura la alta resistencia y tenacidad son degradadas debido a los cambios microestructurales produciendo baja tenacidad especialmente en la zona afectada térmicamente de grano grueso (ZATGG), esto es debido a que el tamaño de grano de la γ crece y fases como la B y M se forman fácilmente, deteriorando la tenacidad especialmente a bajas temperaturas, por lo que la formación de FA debe de ser promovida [16, 36, 52, 77, 183]. Otra alternativa para evitar el deterioro de la tenacidad en la ZAT es la formación de óxidos, los cuales tienen estabilidad a altas temperaturas [183]. Respecto al MB este cambia su microestructura de grano fino a una microestructura de fundición de grano grueso [65, 209]. Con el propósito de mejorar la tenacidad en las uniones soldadas, los investigadores han recurrido a emplear diferentes elementos de aleación tanto en el cordón de soldadura (CS) [64, 210-212] como en la ZAT [213-215]. Por lo tanto, en las soldaduras tradicionales de arco se requiere depositar cordones de soldadura con mayor resistencia a la fluencia que el MB.

Generalmente, la soldadura de ductos se realiza por SAW [8, 45, 47, 56, 64, 69, 209, 210, 216-220] y por soldadura de resistencia eléctrica (Electric Resistance Welding-ERW, por sus siglas en inglés), los cuales son procesos de alto calor de aporte, produciendo una ZAT ancha y una alta probabilidad de que fallen por HIC y SSC debido a una microestructura heterogénea [55]. En los procesos por SAW los calores de aporte pueden variar desde 10 hasta 90 kJ/mm [219]. Sin embargo, en estos procesos de soldadura es necesario aplicar un TT post-soldadura porque la microestructura adyacente a la línea de fusión transforma a fases duras como la B y M [36]. Un alto calor de aporte causa cordones de soldadura con una morfología de grano columnar, con poca FA y una gran cantidad de α -proeutectoide lo cual deteriora la tenacidad del cordón. Ramirez [63] recomienda evitar la formación de α -proeutectoide y refinar la FA tanto como sea posible. Es conocido que la FA en los cordones de soldadura es la microestructura deseable porque incrementa la resistencia y la tenacidad.

El proceso de soldadura por fricción y agitación (Friction Stir Welding-FSW, por sus siglas en inglés) es una técnica que ha sido empleada para unir aceros API [29, 30, 35, 40, 44, 56, 62, 65, 70], esta técnica tiene el potencial de unir aceros con diferente contenido de C e historias de procesamiento y es candidata para unir ductos porque ofrece alta productividad. Sin embargo, Ávila [29] señala que en la zona de agitación los aceros API exhiben características similares a la ZATGG por soldadura de arco impartiendo baja tenacidad. Yan [68] reporta que aceros como el X-65 y X-70 pueden ser unidos por el proceso de soldadura por inducción (Induction Welding-IW, por sus siglas en inglés) la cual genera un área central angosta con una microestructura gruesa, sin embargo, se requiere un TT posterior para mejorar la tenacidad de la unión. Procesos como el SMAW [6, 53, 54, 62, 63, 66, 69, 212, 221] y soldadura de arco metálico y protección de gas (Gas Metal Arc Welding-GMAW, por sus siglas en inglés) [26, 47, 53, 54, 62, 63, 69, 222] fueron desarrollados para reducir el calor de aporte e incrementar la velocidad de soldadura. Sterjovski [71] señala que el proceso de soldadura GMAW tiene el potencial para reemplazar el proceso de SAW convencional. Cho y Xu [35, 67] señalan que los aceros HSLA deben de ser soldados con bajos calores de aporte y alta velocidad de soldadura. Otras técnicas para la unión y estudio de los aceros API son el proceso FCAW [63, 223], soldadura de tungsteno y protección de gas (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW, por sus siglas en inglés) [45, 53, 221]. La técnica de simulación Gleeble [12, 26, 52, 77, 209, 214, 215, 224] permite simular procesos de soldadura en

áreas de interés como la ZAT, la cual es una zona muy angosta y en la cual diferentes fases y propiedades mecánicas están presentes.

2.6.2 Soldabilidad de los aceros HSLA.

La soldabilidad de los aceros HSLA es un aspecto clave, por lo que el estudio de la evolución microestructural y de las propiedades de la unión soldada es de gran interés. Desde el punto de vista de soldabilidad, una ventaja de los aceros HSLA sobre otros tipos de aceros de vieja generación es que el precalentamiento puede ser o no evitado, o solo un precalentamiento a baja temperatura es necesario con el propósito de eliminar la humedad superficial de material a soldar. Las uniones soldadas de las tuberías de acero grado API, generalmente están formadas por medio de dos cordones de soldadura, el primer cordón de soldadura es aplicado en el interior y el segundo cordón de soldadura en el exterior [1]. Dos grandes regiones constituyen una unión soldada como se ilustra en la Figura 2.5, i) el cordón de soldadura y ii) la ZAT. El cordón de soldadura está formado por una región de solidificación rápida lograda por la velocidad de soldadura de crecimiento columnar en dirección del gradiente de temperatura, la cual crece a partir de los granos parcialmente fundido (línea C). La rapidez de solidificación dendrítica en estos granos, no permite la micro-segregación constitucional en esta zona y el líquido sobresaturado es empujado por el frente de solidificación hacia la zona central del cordón (zona A) en donde ocurre la solidificación más lentamente y en forma equiaxial inducida por los nucleantes y partículas no metálicas, permaneciendo ahí atrapadas. Durante la solidificación se generan precipitados o segregaciones a causa del enriquecimiento de soluto o elementos de aleación sobresaturando el líquido (límite de solubilidad). Respecto a la ZAT puede ser dividida en tres regiones, la ZATGG (zona D), la ZAT de grano fino (ZATGF) (zona E) y la zona de granos parcialmente refinados (zona F) [225].

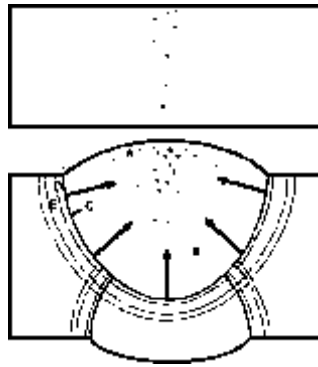


Figura 2.5 Esquema del cordón de soldadura. Sección transversal abajo: A) zona de solidificación equiaxial, B) zona columnar, C) interface de granos parcialmente fundidos, D), E) y F) zona afectada térmicamente [225].

2.6.2.1 Cordón de soldadura.

El cordón de soldadura es la zona que ha sido fundida durante el proceso y está constituida por el material de aporte y el MB, aquí el metal fundido solidifica en cuestión de segundos. Los primeros granos aparecen en la línea de fusión, en donde la temperatura es relativamente baja, y crecen con una rapidez diferente, debido a que al aumentar el tamaño y al hacer presión los cristales unos contra otros, cada uno actúa de acuerdo con el estado de su crecimiento. Sin embargo, el crecimiento de los granos pueden empujar hacia la superficie las inclusiones no metálicas.

La solidificación uniforme de la pileta líquida se modifica por un mecanismo de re-fusión, es decir, cuando se aplican cordones de soldadura subsecuentes. Esto puede resultar en zonas de metal fundido en las que se retarda el crecimiento de los granos. Estas regiones tienen por lo tanto, probabilidades de contener inclusiones de escoria. En soldaduras realizadas por dos cordones de soldadura, los granos columnares del primer cordón de soldadura sufren un tipo de TT de relevado de esfuerzos cuando es aplicado un segundo cordón de soldadura, esto es benéfico para la tenacidad. Sin embargo, los granos columnares del segundo cordón de soldadura son los que presentan los valores de tenacidad más bajos [226, 227]. La microestructura producto del proceso de soldadura es gruesa en la zona de fusión y consiste principalmente de FA y α -proeutectoide en los

límites de grano. La formación de FA es deseable porque mejora la tenacidad de la soldadura [7, 227].

Existen varias maneras de mejorar la tenacidad en los cordones de soldadura mediante la adición de elementos aleantes. Ren [64] mejoró la tenacidad usando electrodos de bajo C y elementos aleantes tales como Mn, Mo, Ti-B, Cu, Ni y tierras raras, logrando suprimir la formación de α -proeutectoide y B, y promoviendo la formación de FA. Bhole [210] con adición de Mo (0.881%) encontró una tenacidad óptima a -45 °C debido a la formación de un alto porcentaje de FA (77%) y esta tenacidad fue degradada por la adición de Ni y Mo juntos. Beidokhti [211] señala que al incrementar el contenido de Mn, la microestructura del cordón tiende a refinarse y homogenizarse y si el contenido de Ti incrementa, la fracción de FA incrementa. Jaber [212] variando los contenidos de Ni y Mn promovió la formación de FA y suprimiendo la formación de α -proeutectoide. Behole [210] señala que la tenacidad puede ser incrementada notablemente por el incremento en el contenido de Ni. Entonces los elementos de aleación afectan la templabilidad del cordón de soldadura y juegan un rol importante en definir la microestructura final [63]. Además, la templabilidad del cordón de soldadura debe ser suficientemente baja para evitar la transformación de γ residual con M de alto carbono [228]. De acuerdo con Bajic [6] la microestructura del cordón de soldadura en aceros de grano fino consiste de tres modificaciones básicas de la α : FA, FW y α -proeutectoide.

2.6.2.2 Zona afectada térmicamente.

Se ha encontrado, principalmente que en las soldaduras de aceros HSLA, que los métodos predictivos no siempre garantizan una soldadura libre de fisuras para el material de soldadura. En soldaduras de pasadas múltiples el calor generado por un segundo cordón de soldadura disminuye la dureza de la ZAT que generó el primer cordón de soldadura y acelera la migración de hidrógeno. Esto reduce la posibilidad de agrietamiento en frío en este tipo de aceros. Los efectos que se producen en la ZAT como consecuencia del ciclo térmico son: cambios microestructurales (disolución, precipitación de fases, crecimiento de grano), variación de las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, tenacidad, dureza), disminución de la resistencia a la corrosión y generación de esfuerzos residuales por mencionar algunos aspectos.

Durante el ciclo térmico de soldadura una ZAT frágil se produce, y es tradicionalmente el área más crítica para la fragilización por hidrógeno [229]. Durante el ciclo térmico, los granos de la γ crecen debido a la disolución de los precipitados en temperaturas por encima de los 1200 °C y fases como la B y M se forman en la ZAT, si este crecimiento se evita y la transformación a FA se promueve se puede mejorar la tenacidad. Una manera de mejorar la tenacidad de la ZAT es por medio de la metalurgia de óxidos, estos son estables a altas temperaturas y actúan como sitios para la formación de FA suprimiendo la formación de B y M [73, 224]. La formación de estas fases en la ZAT es un serio problema en la operación de los ductos en áreas frías o en las profundidades en el mar. Otra manera de mejorar la tenacidad en esta zona es por medio de un TT intercrítico [230], o reduciendo el contenido de C en el acero y que sea menor que 0.04% [231]. Como una conclusión, en un proceso de soldadura, la ZAT adyacente a la línea de fusión es la más importante y su evaluación es complicada por el gradiente microestructural [221].

En las soldaduras tradicionales de arco, la tenacidad del acero se ve particularmente mermada, especialmente entre la línea de fusión y la ZATGG [232]. La ZATGG es conocida para ser la más frágil. En la ZAT hay un gradiente microestructural desde la línea de fusión hasta el MB no afectado. Sin embargo, este gradiente no solo es microestructural también lo es en términos de las propiedades mecánicas [45, 52, 220]. En el caso de las soldaduras de dos pases, la ZATGG producida por el primer pase es recalentada y dependerá del pico de temperatura del segundo pase. Así, la ZATGG se subdivide en cuatro zonas: i) ZATGG subcríticamente recalentada (menor a A_{c1}), ii) ZATGG recalentada intercríticamente (entre A_{c1} y A_{c3}), iii) ZATGG recalentada supercríticamente, también conocida como la ZATGF (mayor a A_{c3} y por debajo de 1200 °C) y iv) la ZATGG inalterada, recalentada por encima de los 1200 °C [45, 233]. Entonces la microestructura de la ZAT depende de factores tales como el MB, calor de aporte y la velocidad de enfriamiento. El ancho de la ZAT dependerá de los parámetros de soldadura como el voltaje, corriente y la velocidad de avance [6, 31].

Algunos de los métodos para mejorar la tenacidad y controlar el tamaño de grano de la γ en la ZAT es la adición de Ti [213, 214]. También, es de mucha ayuda reducir las impurezas e inclusiones no metálicas durante el proceso de aceración, y disminuir el carbono equivalente (C_{eq}) del MB [51]. Guo [215] reporta que la tenacidad de la ZAT fue mejorada por la adición de

Zr especialmente en altos calores de aporte. Bajic [6] mediante el proceso SMAW y con dos metales de aporte de diferente composición química (1.4%Ni-0.35%Mo y 1.4%Ni sin Mo), obtuvo con el primero una microestructura óptima de FA, en comparación con el segundo electrodo. Observó que una microestructura más fina en la ZAT se puede obtener con bajos calores de aporte. Donde los granos finos de FA se separan por límites de grano con alto contenido de C. Esta microestructura provee máxima resistencia al desarrollo de grietas. Un incremento en la velocidad de enfriamiento permite primeramente la formación de FA en la microestructura. Elementos de aleación como el Al, Ti y Mg junto con el O son agregados para formar óxidos complejos y promover la formación de FA en la ZAT. La fracción de FA incrementa con el incremento en el número de óxidos. Sin embargo, el ciclo térmico de soldadura y los altos calores de aporte afectan la formación de la misma [73].

Para evitar un marcado deterioro de la tenacidad en la ZAT de los aceros API, se recomienda el uso de bajos calores de aporte, porque este afecta significativamente las propiedades mecánicas de esta zona. Una microestructura de grano fino se puede obtener en la ZAT con un bajo calor de aporte y la única manera de controlar la microestructura de la ZAT es alterando el ciclo térmico de soldadura. Así, el calor de aporte puede ser usado para controlar la microestructura y propiedades mecánicas de la ZAT [31, 32].

2.6.2.3 Importancia del metal de aporte en la soldadura de aceros HSLA.

Las líneas de conducción de hidrocarburos se soldan mayormente con electrodos manuales revestidos celulósicos con progresión descendente, utilizándose en la raíz un electrodo que deposite un metal de menor resistencia mecánica que el utilizado en las pasadas siguientes; esto permite buena ductilidad en la unión [49].

El reciente avance que se ha tenido en la tecnología para la fabricación de aceros de mayor resistencia, a su vez, ha reclamado nuevos desarrollos en los procesos y materiales para soldadura con propiedades mecánicas esencialmente equivalentes a las del MB [234]. En la década pasada, la literatura se enfocó en estudiar los metales de aporte para aceros HSLA. La mayor parte de las investigaciones sobre el metal de soldadura fue obtener tenacidad y ductilidad máximas para un

nivel de resistencia dado, por medio del control de la microestructura del metal de soldadura. Hay al parecer un acuerdo general de que la microestructura, principalmente consista de FA, ya que esta proporciona propiedades mecánicas óptimas al cordón de soldadura, desde el punto de vista de resistencia y tenacidad, en virtud de su alta densidad de dislocaciones [31].

En los cordones de soldadura, la fracción de volumen de inclusiones no metálicas es considerablemente más alto que en los productos de acero fundido a causa del poco tiempo disponible para el crecimiento y la separación de las partículas.

El criterio de selección para el procedimiento de soldadura es la compatibilidad en las propiedades mecánicas y metalúrgicas del metal de aporte con el MB, esto implica la utilización de metales de aporte de alta resistencia. La elección debe de considerar que el metal de soldadura disuelve un porcentaje del MB y que los elementos microaleantes presentes como el Nb, V y Ti influyen en sus propiedades mecánicas [235].

Como los aceros HSLA son sensitivos a la formación de grietas, es necesario que el metal de aporte contenga elementos que incrementen la resistencia a la formación de grietas. Los elementos más comúnmente usados son Mn, Cr, Ni y Mo. Sin embargo, la presencia de Nb y Mo son benéficas, ya que incrementan la dureza y la porción de FA en la soldadura pero pueden tener efectos adversos por la precipitación de carbonitruros de Nb y Mo_2C . Tanto el Nb como el Mo son agregados para suprimir la formación de α -proeutectoide y Bs y favorecer la formación de FA [9, 39].

Por lo tanto, el material de aporte debe mejorar las propiedades de la soldadura y contener elementos que incrementen la resistencia a la formación de grietas, entre los más comunes están el Mn, Cr, Ni y Mo [33, 211, 236]. La tenacidad es mayor a temperaturas más bajas con electrodos conteniendo Ni y Mo [6]. Taillard [237] reporta que el contenido de Si debería ser menor al 0.1% para mejorar la tenacidad de la ZAT. Los TiN también pueden retrasar el crecimiento de grano de la γ y puede ser usado para mejorar la tenacidad al impacto de la ZAT después de la soldadura [238].

2.7 Efecto de la interacción electromagnética en los procesos de soldadura.

En la soldadura de aceros HSLA se han hecho grandes desarrollos en especial en los procesos de soldadura por fusión y solidificación por lo cual se han realizado muchos intentos de refinamiento de la microestructura en el cordón de soldadura y ZAT, utilizando elementos microaleantes en los materiales de aporte. Estos intentos en el refinamiento de la microestructura se han realizado por medio de vibraciones o agitación mecánica, magnética y de ultrasonido, sin embargo, los procesos se siguen utilizando de la manera tradicional.

La agitación electromagnética (AEM) es ampliamente usada en los procesos de colada continua [239] porque ayuda a controlar y modificar el fenómeno de solidificación en lingotes o palanquillas. En un proceso de soldadura, la AEM [240] ayuda a una distribución más homogénea de las impurezas, causantes de la fisuración en caliente en los cordones de soldadura. La solidificación en soldaduras por arco está influenciada por un gradiente de temperatura, por la velocidad en la interfase liquido-sólido y por las condiciones de flujo de fluido en el borde de arrastre de la piqueta y por la presencia de núcleos de solidificación.

La interacción electromagnética (IEM) se produce entre un campo magnético externo (CME) y el campo magnético (CM) generado por la corriente del proceso de soldadura, entonces la IEM ocurre cuando dos campos magnéticos perpendiculares interactúan simultáneamente en un material sólido. Entonces la IEM causa una perturbación sobre el modo de vibración de los átomos en la red cristalina debido a las fuerzas de Lorentz (fuerza electromagnética) ejercidas sobre las partículas portadoras de carga [58, 241]. Un CM es gobernado por la fuerza de Lorentz $F = B \times J$ donde J representa la densidad de corriente y B la inducción magnética.

Popov [58] señala que de acuerdo con la ecuación de Lorentz, $F = B \times J$, estas fuerzas son máximas cuando el vector de inducción del CM es perpendicular al vector de la corriente eléctrica. Entonces los vectores de corriente en la máquina de soldadura en la zona de fusión son paralelos al eje del electrodo de soldadura (perpendicular al plano del componente soldado). Hanova y Kang [242, 243] señala que un CM provoca soplo de arco debido a que el arco es desviado por fuerzas electromagnéticas (FEM) en el plano normal a las líneas de campo, estas

FEM actúan sobre los electrones y iones dentro del arco. Si el CM es simétrico, las FEM son igual a cero. Si el CM no es simétrico, el arco se desvía en la dirección de mayor fuerza. Esta simetría se pierde por un cambio en la dirección de la corriente, o si el electrodo se desvía de su posición vertical. Entonces un CM transversal defleca el arco en la dirección de soldadura, mientras que un CM longitudinal desvía el arco perpendicular al cordón.

En la literatura hay tres mecanismos reconocidos para el refinamiento de grano en un cordón de soldadura debido a la agitación: i) Nucleación heterogénea debido a un mayor sobre-enfriamiento constitucional, ii) Fragmentación dendrítica y iii) Desprendimiento de grano. En primera instancia los efectos de la IEM favorecen el flujo de fluido y la distribución de soluto en la pileta líquida y reducen el gradiente térmico [34, 59, 241, 244-247]. Al aplicar un CME causa un desplazamiento del campo de las fuerzas de Lorentz en la pileta, agitando el fluido y alterando los gradientes de temperatura en el líquido. Entonces cada grano crecerá solo una pequeña distancia, permitiendo una microestructura de grano fino.

El uso de la AEM en los procesos de soldadura por fusión para el refinamiento de grano y mejora de las propiedades mecánicas ha sido aplicado en aleaciones de Ti [42, 245], Al [59, 244, 247-250], base Ni [246], en aceros inoxidable [38, 50, 241, 251-253], en aceros API [254], en Inconel [246] y en Mg [240].

Nomura [255] empleó un CM tipo corona, el cual fue producido por cuatro polos magnéticos, esto para cambiar la sección transversal del plasma del arco de una forma circular a una forma elíptica obteniendo cordones con buena apariencia. Gatzen [250] mediante AEM, encontró que la frecuencia y la densidad de CM tienen un efecto sobre la distribución y concentración de los elementos. Kozlov [254] mediante el uso de imanes permanentes previno el soplo de arco magnético durante la reparación de ductos de transmisión de gas y observó que en el rango de inducción magnética de -2 a 2 mT, la intensidad del soplo del arco magnético es muy bajo y no tiene influencia sobre el proceso de soldadura y este llega a ser más evidente en los rangos de -2 a -4 mT o de 2 a 4 mT. Kang [243] empleó un CM (2.5 - 7.5 mT) al arco de soldadura paralelo a la dirección de soldadura y observó que el arco fue desviado de manera oblicua con respecto a la dirección de soldadura, obteniendo mayor penetración. Al incrementar la densidad de flujo

magnético causo un incremento en el ancho de la oscilación, y la penetración también incremento. Al aplicar un CM de 7.5 mT observó socavaduras en la soldadura, por lo que se limitó a emplear un CM de 5 mT.

Jose [46] señala que los procesos de soldadura asistidos por vibración (Vibration Assisted Welding-VAW, por sus siglas en inglés) son una alternativa para los TT post-soldadura o tratamientos por vibración post-soldadura de soldaduras por arco, cuyas técnicas son empleadas para reducir los esfuerzos residuales y las distorsiones. Por ejemplo, en una fundición, los defectos de contracción y porosidad pueden ser controlados y la microestructura puede ser mejorada con el uso de vibraciones [256]. La VAW permite mejorar la microestructura y obtener mejores propiedades mecánicas [257]. Hay diferentes maneras de aplicar vibración en las soldaduras:

- vibración de la pieza de trabajo durante la soldadura; influencia el proceso de solidificación del cordón de soldadura rompiendo las dendritas sin permitir un mayor crecimiento y por lo tanto refina el grano.
- oscilación de la pileta líquida; favorece el refinamiento de grano y ayuda a homogenizar la composición en el cordón de soldadura. Técnicas de oscilación de la pileta líquida (oscilación de la pileta debida a pulsos de corriente, oscilación a través de guía de ondas, oscilación usando pulsos de gas protector, agitación usando agitadores mecánicos, y oscilación a través de vibración del material de aporte).
- oscilación de las gotas fundidas; mejora el modo de transferencia de metal.
- oscilación del arco eléctrico; produce oscilación en la temperatura en la zona fundida, obteniéndose una microestructura refinada en la zona de fusión.
- vibración del electrodo; mejora la velocidad de transferencia de metal.

Brodnicka [251] estudio la influencia de un CMA de 20mT sobre la forma y estructura de solidificación en un acero inoxidable austenítico AISI 310 por GTAW. Encontró que el aplicar un CMA tiene una gran influencia sobre la forma del cordón de soldadura, y la asimetría del cordón de soldadura incremento con el incremento en la resistencia del campo, donde el ancho de la soldadura y profundidad de penetración disminuyeron con el incremento de la resistencia del

campo. Observó refinamiento de grano en el cordón de soldadura, y este refinamiento incrementó con el incremento de la resistencia del campo y disminuyó con el incremento en la frecuencia. Sin embargo, con una frecuencia mayor a 5 Hz el cordón fue simétrico y de forma regular con buena apariencia. Esto fue obtenido por la rotación del arco y un flujo turbulento en la pileta líquida, y fue descrito en términos del ensanchamiento del arco, fragmentación dendrítica, mezcla del metal líquido en la vecindad de la frontera de solidificación y homogenización de la temperatura en la pileta líquida.

Lim [246] mediante el proceso GTAW en un Inconel 690, empleó frecuencias de agitación en un rango de 1.5 - 50 Hz. Indicó que obtuvo un óptimo refinamiento de tamaño de grano a una frecuencia de 7 Hz. Señala que el desprendimiento de granos fue el mecanismo primario para el refinamiento de grano, y que este refinamiento se obtuvo debido a la orientación de los granos por el cambio en la dirección del flujo del fluido el cual presentó una rotación local respecto al eje mayor de solidificación. Donde la agitación fue de manera circular. Al emplear una frecuencia de 2 Hz no obtuvo refinamiento de grano y con una frecuencia de 8 Hz los granos columnares reaparecen.

García [60, 61] con la aplicación de un CME de 4 mT de manera axial en un acero X-65 por el proceso de soldadura por electrogas (Electrogas Welding-EGW, por sus siglas en inglés), refiere que la polaridad magnética en los bordes de la unión actúan como un acelerador de partículas cargadas, que forman el gas plasma en el arco eléctrico y por consiguiente, las pequeñas gotas de material fundido, lo cual da origen a un sistema de centrifugado en la columna del arco eléctrico. También observaron que el cordón de soldadura con polaridad directa es uniforme, mientras que con polaridad inversa se tiene porosidad en el centro del cordón de soldadura. Señala que la aplicación de un CMA interactúa con el CM generado por la corriente de la soldadura el cual es perpendicular al arco eléctrico, y tiene dos funciones fundamentales, refinar la microestructura y evitar la desviación del arco eléctrico debido a la polaridad magnética que ejerce atracción sobre la columna del arco provocando soplo de arco, lo que ocasiona defectos como la falta de fusión lateral. Obtuvo refinamiento de grano en la microestructura del cordón de soldadura y este fue atribuido a la acción simultánea de los CM transversal y axial, debido a que estos perturban la pileta líquida por la AEM e interrumpieron el proceso de solidificación.

La intensidad del CME fue determinada de acuerdo a la ecuación de Ampere, ecuación 2.19, para un electrodo. Mientras el CMA el cual también es generado por el flujo de corriente de soldadura a lo largo de la bobina formada alrededor de las piezas de trabajo y su intensidad fue calculada por la ecuación de Ampere, ecuación 2.20, pero para una bobina conductora respectivamente como:

$$B = \frac{\mu_0 i}{2\pi r} \quad (2.19)$$

$$B = \mu_0 i n \quad (2.20)$$

Dónde:

μ_0 : es la constante de permeabilidad ($4\pi \times 10^{-7}$ Weber amper⁻¹m⁻¹)

i: es la intensidad de corriente

r: distancia alrededor del electrodo

n: es el número de vueltas formadas por la bobina

García [50, 253] reporta que con la aplicación de un CMA entre 0 y 15 mT en un acero inoxidable dúplex 2205, obtuvo en el cordón de soldadura un mejor balance de fases, modificando el modo de solidificación de los granos columnares por granos menos elongados por efecto del refinamiento del grano y obtuvo un menor tamaño en la ZAT. Esto lo atribuye a que una mayor cantidad de metal parcialmente fundido es arrancado de la ZAT y es mezclado dentro del cordón de soldadura por la AEM. Entonces el refinamiento en la ZAT se da por el arrastre de material parcialmente fundido hacia el cordón de soldadura al incrementar la AEM. Señala que con intensidades mayores a 12 mT, la sobre-monta fue insuficiente debido a la alta penetración. Esta alta intensidad del CM también provoco una mayor inestabilidad del arco. Curiel [38] empujando el mismo rango de CME (0 – 15 mT) en un acero inoxidable 304, señala que al aplicar el CME se redujo el grado de sensitización en la ZAT, reduciendo la corrosión intergranular y transgranular en esta zona y se mejoró la resistencia a la corrosión por picado en solución 3.5% NaCl. Concluye que el CME permitió una redistribución de Cr durante el ciclo térmico, reduciendo así el agotamiento de Cr. El CME también modifico el comportamiento

electroquímico en la ZAT, donde los valores de E_{corr} se movieron hacia valores más negativos y la I_{corr} durante la polarización anódica en la región pasiva fue menor que la muestra sin CME.

La AEM tiene varios efectos como, cambio en la forma del cordón de soldadura, mejor apariencia, modificación de la microestructura de solidificación, reducción en la porosidad y redistribución de los elementos de soluto en la pileta, este último reduciendo la segregación durante la solidificación.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Materiales.

Los aceros utilizados en este proyecto fueron aceros grado API 5L especificación, X-60 y X-70 de 12.7mm y 11.2mm de espesor, respectivamente. Esta clase de aceros son producidos por procesamiento termomecánico a alta temperatura para adecuar la microestructura y propiedades mecánicas deseadas.

La Tabla 3.1 muestra la composición química de ambos aceros, la cual fue determinada en la planta Acería-Laminación de DeAcero en la ciudad de Celaya, Guanajuato, mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica. También se indica la composición química proporcionada por el fabricante del acero API X-60.

Como metal de aporte en el proceso de soldadura se utilizó un alambre solido ER70S-6 de 1.6 mm de diámetro cuya composición química también se muestra en la Tabla 3.1. Este electrodo es de acuerdo a la especificación AWS A 5.18 [258].

Tabla 3.1 Composición química de los aceros (materiales base) y electrodo (% en peso).

	C	Mn	Si	P	S	AL	Nb	Cu	Cr	Ni	V	Ti	Fe
X60 evaluado	0.026	1.552	0.140	0.012	0.004	0.043	0.100	0.300	0.260	0.173	0.004	0.015	Bal
X-60 Certificado	0.020	1.570	0.140	0.012	0.002	0.044	0.090	0.310	0.290	0.170	0.002	0.014	Bal
X70	0.066	1.588	0.290	0.018	0.002	0.003	0.026	0.010	0.265	0.011	0.003	0.011	Bal
ER70S-6 (AWS A 5.18) [258]	0.080	1.620	0.620	0.025	0.035			0.500	0.150	0.150	0.030		

Nitrógeno en el acero X60 (0.092), acero X70 (no especificado).

De acuerdo con el contenido de Nb en el acero X-60, este no correspondería a un acero

microaleado, para que sea considerado como acero microaleado, el contenido de Nb debe de estar en un rango entre 0.02% y 0.08%. Con respecto al metal de aporte, este fue seleccionado debido a que su resistencia mínima es de 483 MPa (70 Ksi) lo cual es equivalente al esfuerzo de fluencia del MB del acero API X70. La soldadura de aceros API necesita consumibles capaces de conferir al cordón de soldadura propiedades mecánicas similares al del MB.

Las temperaturas críticas del acero X-60 y X-70 acorde a las ecuaciones de Andrew (ecuaciones 3.1 y 3.2) [259], son de 714 °C y 877 °C para la Ac_1 y Ac_3 respectivamente para el X-60 y para el X-70 es de 719 °C para la Ac_1 y de 862 °C para la Ac_3 . El C_{eq} se calculó mediante la ecuación 3.3 [260] donde para el acero X-60 es de 0.35 y 0.38 para el X-70. Estos valores están por debajo del especificado por el código API [261] que es de 0.43. Un mayor contenido de C_{eq} del MB podría degradar la tenacidad de la soldadura debido a la alta templabilidad y también mejora la soldabilidad. Aceros con alto contenido de C_{eq} exhiben un ablandamiento máximo en la ZAT. Para obtener una alta tenacidad, el %C en el acero debe ser menor a 0.07% [28, 47, 53].

$$Ac_1 = 923 - 10.7Mn - 16.9Ni + 29.1Si + 16.9Cr + 290As + 6.38W \quad (3.1)$$

$$Ac_3 = 910 - 203\sqrt{C} - 15.2Ni + 44.7Si + 104V + 31.5Mo + 13.1W \quad (3.2)$$

$$C_{eq} = \frac{(C + Mn)}{6} + \frac{(Ni + Cu)}{15} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} \quad (3.3)$$

3.2 Tratamientos térmicos aplicados.

Para aplicar los TT en ambos aceros se cortaron pequeñas muestras de 2x2 cm mediante el uso de una sierra cinta, posteriormente se les dio un acabado final en una fresadora mecánica. Una vez terminado este procedimiento, se aplicó un TT en ambos aceros denominado “tratamiento térmico no convencional (TTNC)” a la temperatura de 1050 °C, como se muestra en la Figura 3.1, la cual es la temperatura de inicio de la disolución de los carburos y/o carbonitruros de Nb [76]. Sin embargo, debido al alto contenido de Nb en el acero API X-60, este se sometió a otro

TT, donde la temperatura fue de 1200 °C para asegurar un inicio de disolución de los carbonitruros de Nb de acuerdo al diagrama de las curvas de solubilidad del Nb en la austenita [262] como se muestra en la Figura 3.2. Para el acero API X-60 los tiempos de permanencia empleados durante ambas temperaturas de TT fueron de 30 y 60 minutos seguidos de un temple en agua. En el caso del acero API X-70 solo se aplicó una temperatura de TT la cual fue a 1050 °C con tiempos de permanencia de 15 y 30 minutos seguido de un temple en agua.

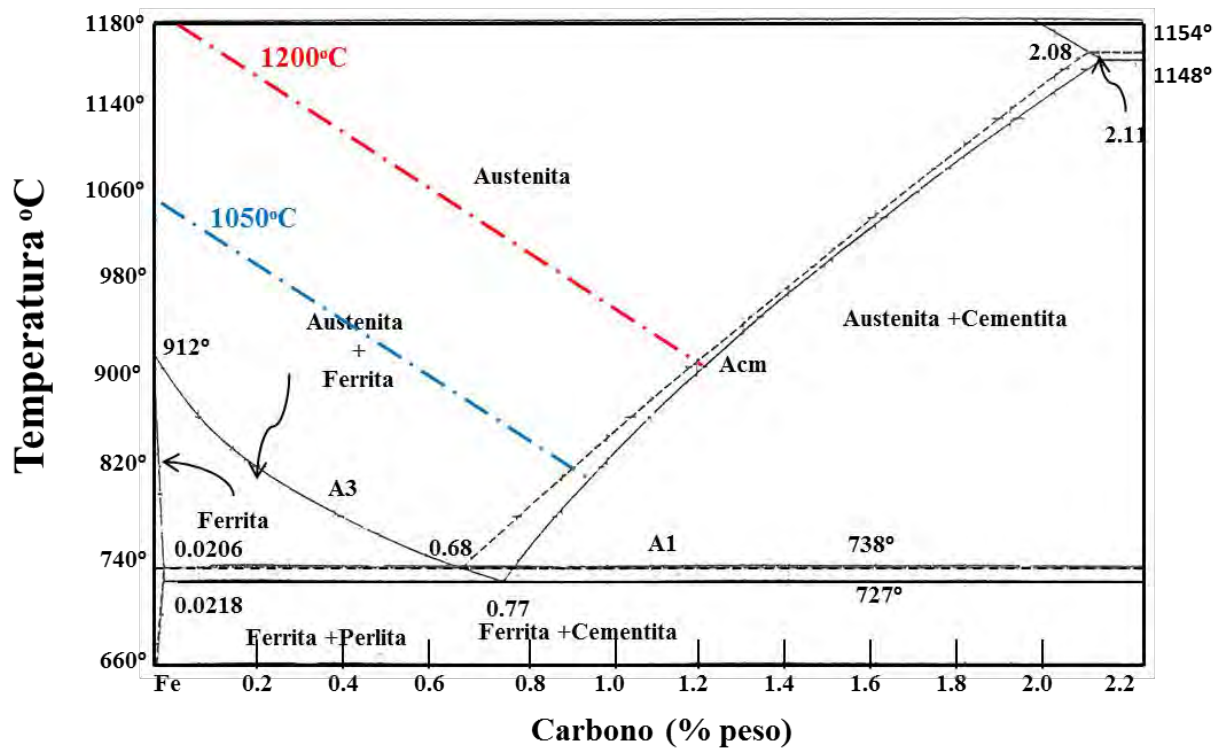


Figura 3.1 Diagrama Fe-C mostrando las temperaturas de los TT aplicados a los aceros API X-60 (línea roja) y X-70 (línea azul) [84].

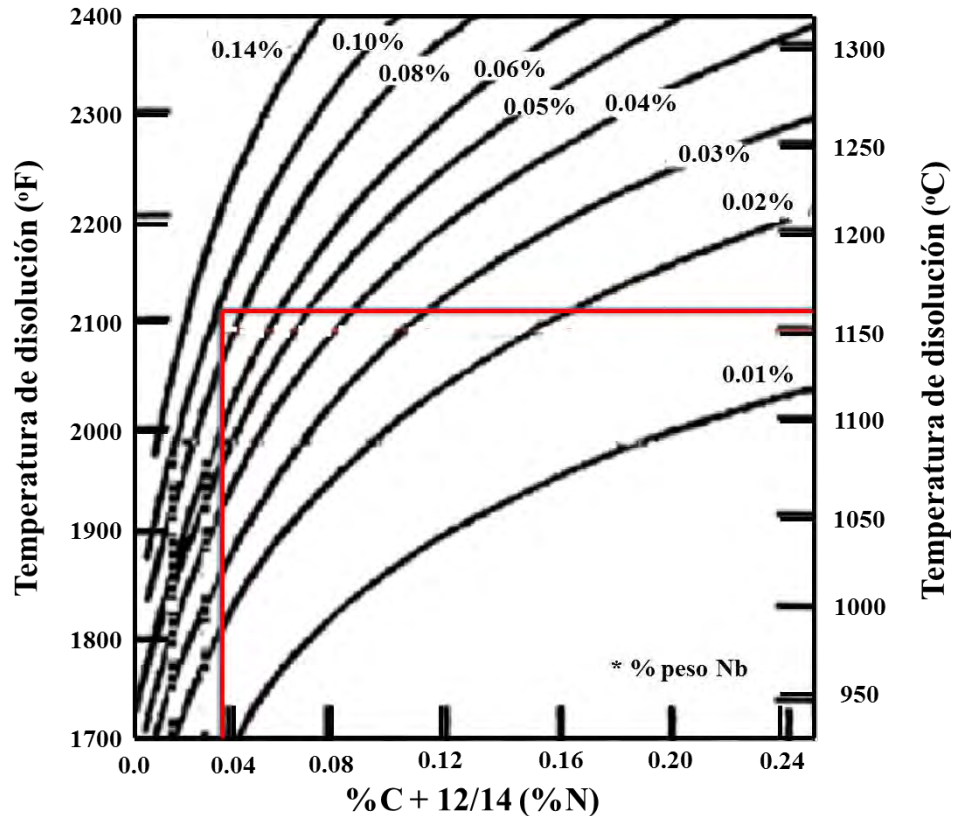


Figura 3.2 Diagrama de las curvas de solubilidad del Nb en la austenita y ajuste de temperatura del tratamiento térmico para el acero X-60 (0.096% de Nb) [262].

3.2.1 Caracterización microestructural de los materiales base y con tratamiento térmico.

La caracterización microestructural de los aceros (MB) sin TT y con TT se realizó mediante microscopía óptica (MO). Mediante este análisis se evaluaron los cambios microestructurales que proporcionaron los diferentes TT en los aceros y con ello poder correlacionarlas con los resultados del comportamiento mecánico, electroquímico y del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC).

Cabe señalar que las muestras obtenidas de los MB fueron tomadas en el sentido de laminación del ducto. La metodología de la caracterización microestructural se presenta a continuación. Se empleó la técnica de preparación metalográfica estándar en los MB y con TT, para ello se usó lijas de carburo de silicio (SiC) de diferentes granulometrías, desde la granulometría 80 hasta la

granulometría de 1000. Posteriormente, se empleó un paño de algodón y se usaron pastas de diamante de 6 y 3 μm hasta llegar a un acabado espejo, finalmente se dio una limpieza con etanol en una tina ultrasónica. Posterior a este proceso se realizó un ataque químico con la solución denominada Nital al 2% (98 mL de etanol y 2 mL de ácido nítrico (HNO_3)) con tiempos de inmersión entre 15 y 20 s, tiempo suficiente para revelar la microestructura de los aceros.

Una vez concluido el ataque químico en los MB y con TT en sus diferentes condiciones, las muestras fueron observadas en un microscopio óptico marca Nikon Epiphot 300 y se adquirieron imágenes digitales en diferentes zonas de las muestras para su posterior análisis.

3.2.2 Análisis microestructural de los aceros (materiales base) por microscopia óptica.

De las imágenes digitales obtenidas en los MB y con la ayuda del software Sigma Scan Pro5 se realizaron las mediciones de tamaño de grano promedio. Y con la ayuda del software AutoCAD, se determinó la relación de área que ocupa la fase ferrita y perlita en ambos aceros permitiendo cuantificar cada fase. A partir de este análisis se determinó que el acero API X-60 contiene 98% de α y 2% de P con un tamaño de grano promedio de 6 μm , mientras que el acero API X-70 contiene 95% de α y 5% de P con un tamaño de grano promedio de 9 μm .

3.2.3 Caracterización mecánica de los materiales base y con tratamiento térmico.

La caracterización mecánica se realizó en los MB y con TT en sus diferentes condiciones. Estos ensayos nos permiten correlacionar los resultados obtenidos del análisis mecánico con las diferentes microestructuras presentes en los aceros. Estos análisis se basaron principalmente en pruebas de tensión, microdureza Vickers y de tenacidad a la fractura mediante la prueba de impacto Charpy. A continuación se describe de manera detallada cada análisis.

3.2.3.1 Evaluación de microdureza Vickers.

Las mediciones de microdureza Vickers se realizaron en las muestras caracterizadas microestructuralmente de ambos aceros (MB) y con TT. Este análisis se realizó aplicando una

carga de 100 gramos durante un tiempo aproximado de 15 s como lo indica la norma ASTM E384-99 [263]. En todas las condiciones de los aceros se realizaron un total de 6 mediciones en la dirección de laminado solo sobre la cara superficial de las placas con una separación entre cada medición de 250 μm .

3.2.3.2 Ensayo de tensión.

Las pruebas de tensión se realizaron en probetas rectangulares las cuales fueron maquinadas de acuerdo a la norma ASTM E8/E8M [264]. La configuración y dimensiones de las probetas se ilustran en la Figura 3.3. Las probetas fueron fabricadas en el sentido de la laminación. Las pruebas de tensión se realizaron en una máquina de ensayos universal Zwick/Roell Z100 con una capacidad de 100 kN. La velocidad de avance del cabezal fue de 6 mm/min. El análisis de la superficie de fractura fue realizado en el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL-JSM 6400.

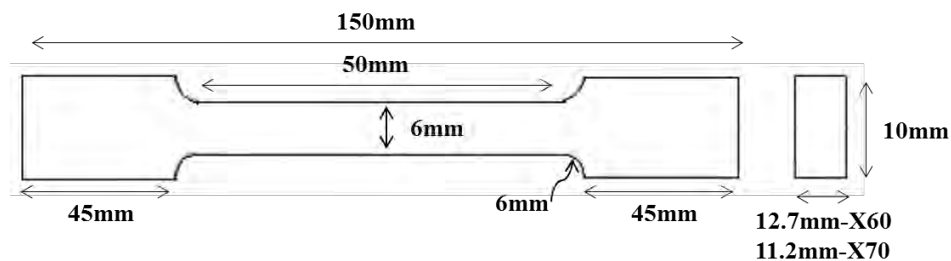


Figura 3.3 Dimensiones de las probetas de tensión de acuerdo a la norma ASTM E8/E8M [264]

3.2.3.3 Ensayo de tenacidad al impacto.

El análisis de la tenacidad a la fractura se realizó mediante el ensayo de impacto Charpy en probetas rectangulares de acuerdo a la norma ASTM E23 [265]. Las pruebas se realizaron en ambos aceros (MB) y con los diferentes TT. Las dimensiones de las probetas se ilustran en la Figura 3.4. Las muestras se tomaron en el sentido de la laminación. Los ensayos se realizaron a una temperatura de -10 °C de acuerdo a la norma NFR-1 [266]. De acuerdo a la norma API [261] el mínimo requerido de tenacidad a la fractura es de 70 J. Durante el ensayo la temperatura fue

monitoreada mediante un termopar tipo K, una vez alcanzada la temperatura se realizó la prueba en una maquina con péndulo Charpy con una capacidad de 358 J. El análisis de la superficie de fractura fue realizado en el MEB.

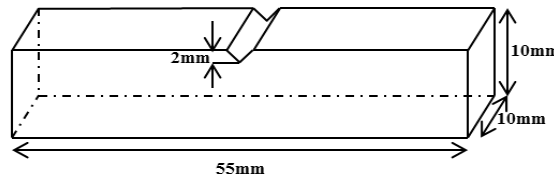


Figura 3.4 Dimensiones de las probetas de impacto Charpy de acuerdo a la norma ASTM E23 [265].

3.3 Proceso de soldadura.

La unión de las placas de los aceros API X-60 y X-70 se realizó mediante el proceso de soldadura GMAW. Las placas fueron preparadas en una fresadora mecánica con una dimensión de 150x70xespesor en mm de ambos aceros con una preparación en doble V como se muestra en la Figura 3.5. Se utilizó corriente directa y electrodo positivo. El proceso empleado fue semiautomático al cual se le acoplo la antorcha a un motor sobre un riel, el motor posee velocidad variable con desplazamiento constante. La máquina posee una capacidad de 650 A, una eficiencia del 75%, voltaje a circuito abierto de 50 V y un rango de trabajo de 0 a 40 V.

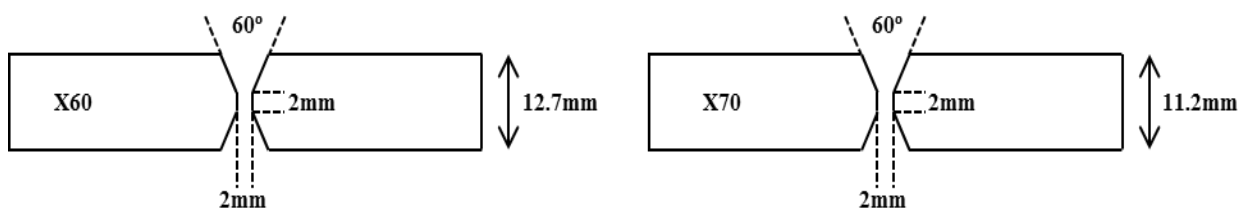


Figura 3.5 Preparación de las placas de los acero X-60 y X-70 para su soldadura.

A las placas se les adapto una extensión del mismo MB para el inicio y final del arco de soldadura con la finalidad de obtener un cordón continuo en toda la longitud de las placas de los

aceros. La placa de respaldo durante el proceso fue de un acero al C, como se muestra en la Figura 3.6. La limpieza de las placas antes del proceso de soldadura se realizó con un cepillo de cerdas de acero inoxidable para evitar cualquier tipo de contaminación que pudiera afectar el análisis.

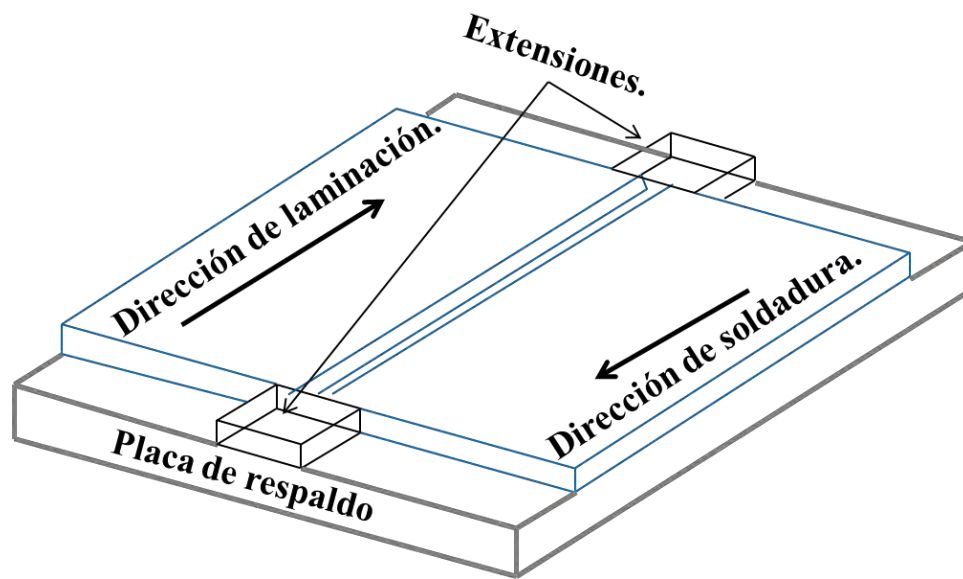


Figura 3.6 Configuración de las placas de soldadura.

El gas de protección empleado en el proceso está compuesto de 98% de Ar y 2% de O₂. Este 2% de O₂ proporciona mejor estabilidad al arco eléctrico para la transferencia metálica, mayor fluidez al material líquido de soldadura y con ello una mejor penetración gracias a una mejor ionización del gas para generar el plasma en el arco eléctrico [267].

La aplicación de un campo magnético de baja intensidad (CMBI) fue inducido de manera axial (CMA) y perpendicular (CMP) al arco mediante el uso de una fuente de poder de amperaje variable, con la colocación de una bobina alrededor de la junta, como se observa en la Figura 3.7. La intensidad del flujo magnético fue medida con un dispositivo de efecto Hall, que consiste de una lámina delgada de un material semiconductor por el cual fluyen las líneas de flujo a través de sus costados y mediante un dispositivo electrónico que traduce esta señal. Las intensidades del CM fueron de 3 mT para las juntas del acero X-60 y de 6 mT para las juntas del acero X-70.

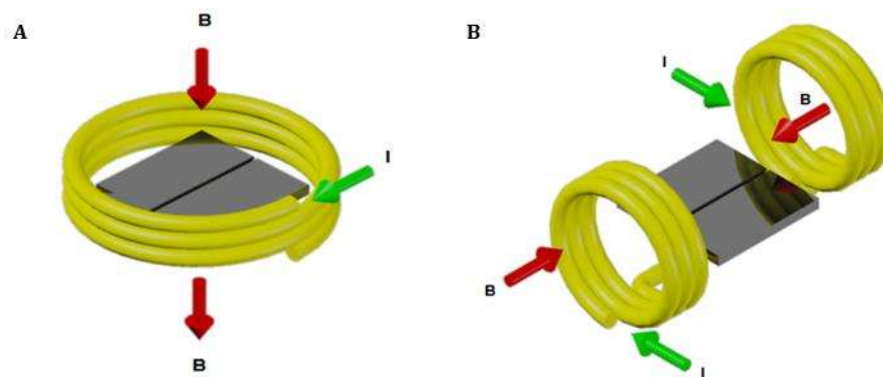


Figura 3.7 Configuración de los CM aplicados durante el proceso de soldadura en los aceros X-60 y X-70; a) campo magnético axial y b) campo magnético perpendicular.

Para el acero X-60 se realizaron tres diferentes tipos de soldadura: i) soldadura sin aplicación del CM, ii) soldadura con aplicación de un CMA y iii) soldadura con aplicación de un CMP. Es importante señalar que la placa del acero X-60 traía el cordón de soldadura de conformación del ducto por el proceso SAW, lo cual dio pauta para hacer la comparación, a esta soldadura se le denominó de “fabrica”. En el caso del acero X-70 se realizaron cuatro tipos de soldaduras: i) soldadura sin aplicación de un CM, ii) soldadura sin aplicación de un CM y las placas fueron previamente tratadas térmicamente a 1050 °C por 30 minutos seguida de un temple en agua, iii) soldadura con aplicación de un CMA y iv) soldadura con aplicación de un CMP.

Las variables operativas del proceso de soldadura se muestran en la Tabla 3.2. Las variables fueron ajustadas para unir las placas mediante dos cordones de soldadura, exterior e interior respectivamente, con calores de aporte de alrededor de 1 kJ/mm para el X-60 y de 1.8 kJ/mm para el X-70 de acuerdo a la ecuación 3.4 [268, 269].

$$Q = \eta \frac{EI}{V} \quad (3.4)$$

Dónde:

Q: Aporte térmico en J/mm

E: Voltaje en V

i: Corriente en A

V: Velocidad de avance en mm/s

η : Eficiencia del proceso GMAW de 75%

Tabla 3.2 Variables operativas del proceso de soldadura en los aceros API X-60 y X-70.

Condición de la soldadura.	Intensidad CM (mT)	Voltaje (V)	Corriente (A)	Calor de aporte (kJ/mm)	Distancia libre del electrodo (mm)	Velocidad de soldadura (mm/s)
API X60						
Sin CM	0	34	400	2.684	12	5.8
		25.5	325	1.072		
CMA	3	24.7	330	1.054	12	5.8
		27.5	333	1.184		
CMP	3	26.3	334	1.136	12	5.8
		24.7	328	1.048		
API X70						
Sin CM	0	24.8	320	1.86	12	3.2
		24.8	315	1.83		
Sin CM y placas con TT	0	24.7	300	1.74	12	3.2
		24.7	300	1.74		
CMA	6	24.8	310	1.80	12	3.2
		24.8	310	1.80		
CMP	6	24.7	310	1.79	12	3.2

Temperatura de interpase entre cada cordón: 50 °C

Después de depositar cada cordón de soldadura, el CM se mantuvo durante un periodo de un minuto, tiempo estimado a que dan fin las transformaciones de fase a alta temperatura, principalmente en la ZATGG.

3.3.1 Caracterización macro y microestructural de las soldaduras.

3.3.1.1 Análisis superficial de las uniones soldadas.

Después de finalizado el proceso de soldadura, el primer análisis realizado fue la valoración superficial mediante una inspección visual, para buscar defectos como falta o exceso de penetración y/o grietas. Con la finalidad de obtener soldaduras con una apariencia aceptable.

3.3.1.2 Evaluación de las secciones transversales de las soldaduras.

Una vez finalizada la inspección visual y concluyendo que se obtuvo una “buena” soldadura, se evaluaron las diferentes zonas de las uniones microestructuralmente. Para ello se realizaron cortes transversales de 12 mm de ancho de las uniones con una sierra cinta, obteniéndose un total de 12 cortes como se ilustra en la Figura 3.8. De los cuales se destinaron tres cortes para pruebas de tensión (#8-10), tres para pruebas de impacto Charpy (#3-5), una para el análisis de microdureza (#6), y otra para análisis por MO (#7). La probeta número 7 se tomó para el análisis microestructural de las diferentes zonas del proceso de soldadura, CS, la ZATGG y ZATGF.

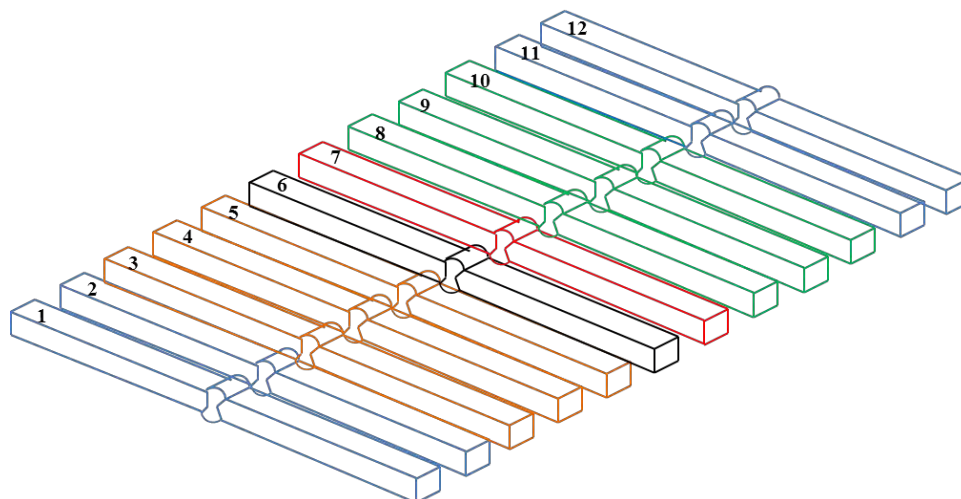


Figura 3.8 Cortes transversales de las placas para las diferentes caracterizaciones de las uniones soldadas. (Probetas #3-5 para prueba de impacto, probetas #8-10 para ensayo de tensión, probeta #6 para análisis de microdureza Vickers y probeta #7 para análisis microestructural por MO).

3.3.1.3 Caracterización microestructural de las soldaduras.

La metodología de la caracterización microestructural fue igual a la descrita en el apartado 3.2.1 para los MB y con TT. La caracterización microestructural de las soldaduras se realizó mediante MO, mediante este análisis se evaluaron los efectos de las diferentes condiciones de soldadura para poder así correlacionarlas con los resultados del comportamiento mecánico. La metodología empleada en la caracterización se describe a continuación.

Se cortaron muestras de las placas de soldadura en la dirección transversal y la probeta numero 7 siempre fue empleada en todos los casos para este análisis. La preparación metalográfica estándar fue igual a la descrita anteriormente para los MB y con TT. Una vez concluido el procedimiento, las soldaduras fueron observadas en el MO, adquiriendo imágenes digitales de las diferentes zonas para su posterior análisis.

3.3.2 Caracterización mecánica de las soldaduras.

La caracterización mecánica realizada a las soldaduras fue similar a la desarrollada para los MB y con TT, con excepción en el análisis de microdureza Vickers. De igual manera, los resultados obtenidos se tomaron en cuenta para correlacionar con las diferentes microestructuras obtenidas durante los ciclos térmicos de soldadura. Los ensayos realizados en las soldaduras fueron de pruebas de tensión, perfiles de microdureza y tenacidad a la fractura mediante la prueba de impacto Charpy.

3.3.2.1 Análisis de microdureza Vickers en las soldaduras.

Para el análisis de microdureza Vickers se realizó aplicando una carga de 100 gramos durante un tiempo aproximado de 15 s. En las soldaduras, los perfiles de microdureza se realizaron en la sección transversal de las uniones como se ilustra en la Figura 3.9. Se realizaron dos perfiles de microdureza con un promedio de 80 mediciones por perfil. Las mediciones se realizaron en el cordón de soldadura superior (CSS) y en el cordón de soldadura inferior (CSI), de igual manera la distancia entre cada medición fue de 250 μm y con ello se pudieron generar los perfiles de microdureza representativos de las uniones soldadas.



Figura 3.9 Localización donde se realizaron las mediciones de microdureza en las soldaduras de los aceros X-60 y X-70.

3.3.2.2 Ensayo de tensión en las soldaduras.

Las pruebas de tensión se realizaron de la misma manera a la empleada para los MB y con TT, en probetas rectangulares bajo la misma norma ASTM E8/E8M [264]. En este caso, en las probetas de las soldaduras, el cordón de soldadura y ZAT se posicionaron en el centro de la probeta en la

sección reducida. Para ello, antes de maquinar la zona reducida, las probetas se prepararon metalográficamente sobre las caras donde se depositaron los cordones de soldadura, se usó papel de SiC hasta la granulometría de 1000, en este caso no se empleó pasta de diamante. Las probetas fueron sometidas a un ataque químico con Nital al 2% por un mayor tiempo de inmersión hasta lograr identificar las zonas características del proceso de soldadura, cordón de soldadura y ZAT. Las probetas correspondientes de las soldaduras fueron las muestras 8-10 de acuerdo a la Figura 3.8. Las pruebas de tensión de las soldaduras se realizaron también con velocidad de avance del cabezal de 6 mm/min. De igual manera el análisis de las superficies de fractura se realizó por medio de MEB.

3.3.2.3 Ensayo de tenacidad al impacto en las soldaduras.

El análisis de la tenacidad a la fractura en las soldaduras se realizó de manera similar al descrito para los MB y con TT. Cabe señalar que las muescas de impacto se realizaron siempre en el cordón de soldadura superior en todas las probetas de soldadura. Para ello se desbastaron las probetas con papel de SiC hasta la granulometría del 1000 y se atacaron químicamente con Nital al 2% hasta observar la zona del cordón de soldadura. Las probetas seleccionadas para este ensayo fueron la número 3-5. El análisis de las superficies de fractura fue realizado por MEB.

3.4 Evaluación del fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC).

El análisis al fenómeno de SCC solo se realizó en ambos aceros de llegada (MB) y con TT. Para el acero API X-60 se evaluó el MB y con TT solo a 1200 °C por 30 minutos seguido de un temple en agua, y para el API X-70 el MB y con TT a 1050 °C por 15 y 30 minutos seguido de un temple en agua. Las soldaduras no fueron evaluadas a este fenómeno. Los ensayos se realizaron para determinar si ambos aceros en sus distintas condiciones son susceptibles a este fenómeno de agrietamiento y valorar si los cambios microestructurales producidos por los TT son benéficos o perjudiciales en su desempeño a un ambiente real de operación.

Para realizar este análisis se fabricaron probetas de tensión cilíndricas con una longitud y diámetro calibrado de 25.4 mm y 3.81 mm respectivamente de acuerdo con la norma NACE TM

0198 y ASTM G-129 [270, 271], como se ilustra en la Figura 3.10. Las probetas fueron maquinadas en la dirección de laminación del ducto. Después de maquinadas las probetas, la sección de longitud calibrada fue desbastada con papel de SiC hasta una granulometría de 1000 con la finalidad de eliminar las marcas que pudiera dejar el buril en el torno mecánico, y así evitar sitios preferenciales donde se pudiera iniciar la corrosión.

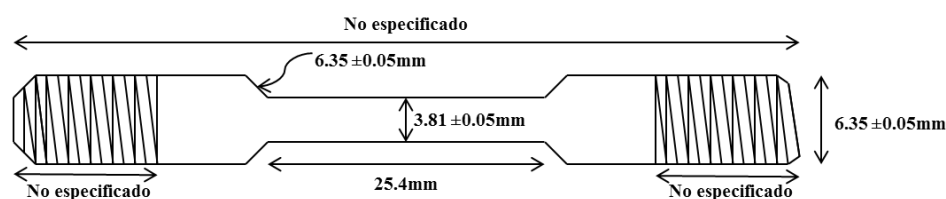


Figura 3.10 Dimensiones de la probeta de acuerdo a la norma NACE TM 0198 [270].

La evaluación al fenómeno de SCC se realizó mediante ensayos SSRT, los cuales son ampliamente usados y aceptados para evaluar la susceptibilidad al fenómeno de SCC en varios materiales. Esta técnica involucra la deformación lenta de la probeta, la cual puede estar en contacto con una solución y/o suelo específico como cuando está en servicio el ducto. Para evaluar la susceptibilidad al SCC se realizaron pruebas en aire (como un ambiente inerte) y las cuales se tomaron como referencia, en solución NS4 para evaluar el SCC externo y en agua congénita para evaluar el SCC interno. Se empleó una autoclave (celda) de vidrio para contener las soluciones de prueba. Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente y 40 °C, donde las soluciones de prueba fueron calentadas mediante una resistencia eléctrica en contacto con la autoclave. Los ensayos se realizaron en una maquina MCERT (Mobile Constant Extension Rate Test) con una capacidad de carga de 44 kN y una extensión total de 50 mm. El arreglo de los ensayos se ilustra en la Figura 3.11.

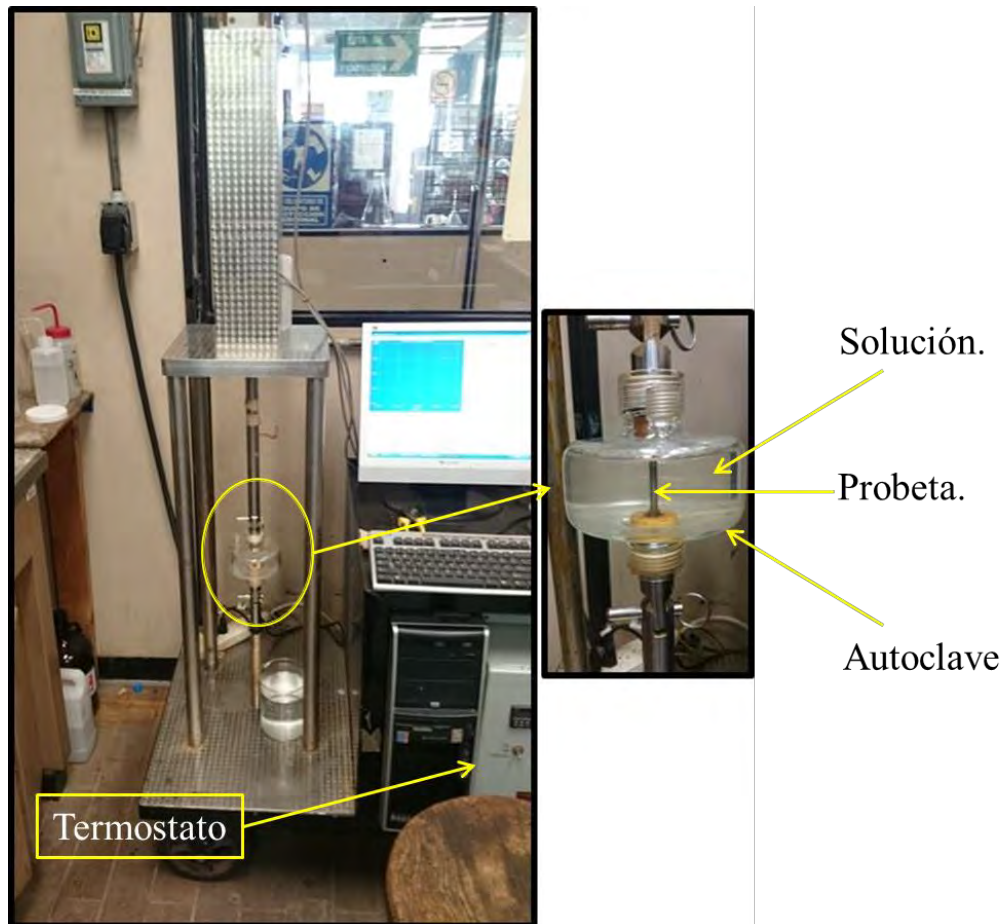


Figura 3.11 Arreglo de los ensayos SSRT en las probetas de los MB y con TT.

Para evaluar la susceptibilidad al SCC se usó la reducción de área de las fracturas, para este fin se emplearon las ecuaciones 3.5 y 3.6. La susceptibilidad al SCC se expresó en términos de los índices más representativos que son: el índice de reducción de área (IRA), ecuación 3.7, índice al tiempo de falla (ITF), ecuación 3.8, y el índice de elongación plástica (IEP), ecuación 3.9, calculados acorde a los estándares NACE TM 0198 y ASTM G-129 [270, 271]. Los criterios de estas normas establecen que si los índices están en el rango entre 0.8-1.0 se tiene alta resistencia al SCC mientras que valores más bajos a 0.5 en adición a la presencia de grietas secundarias en la longitud calibrada indican alta susceptibilidad al SCC.

$$\%RA = \left(\frac{D_i^2 - D_f^2}{D_i^2} \right) \times 100 \quad \text{Fracturas circulares} \quad (3.5)$$

$$\%RA = \left(\frac{D_i^2 - (C_{fa} - C_{fb})}{D_i^2} \right) \times 100 \quad \text{Fracturas no circulares} \quad (3.6)$$

Dónde:

RA: reducción de área

D_i: diámetro inicial

D_f: diámetro final

C_{fa}: eje mayor de la superficie de fractura

C_{fb}: eje menor de la superficie de fractura

$$\%IRA = \frac{RA_{solucion}}{RA_{aire}} \times 100 \quad (3.7)$$

Dónde:

RA_{solución}: reducción de área en la solución

RA_{aire}: reducción de área en aire

$$ITF = \left(\frac{TF_{solucion}}{TF_{aire}} \right) \quad (3.8)$$

Donde:

TF_{solucion}: tiempo a falla en solución en horas

TF_{aire}: tiempo a falla en aire en horas

$$Ep(\%) = \left\{ \left(\frac{E_f}{L_f} \right) - \left[\frac{\sigma_f}{\sigma_{PL}} \right] \times \left(\frac{E_{PL}}{L_f} \right) \right\} \times 100$$

Dónde:

E_p: deformación plástica a la falla (%)

E_f : elongación a la falla en mm

E_{PL} : elongación al límite proporcional en mm

σ_f : esfuerzo a la falla

σ_{PL} : esfuerzo al límite proporcional

L_I : longitud calibrada inicial

$$\% \text{ IEP} = \frac{Ep_{\text{solucion}}}{Ep_{\text{aire}}} \times 100 \quad (3.9)$$

Dónde:

$Ep_{\text{solución}}$: elongación plástica en la solución

Ep_{aire} : elongación plástica en aire

Al finalizar las pruebas SSRT, una de las secciones de la probeta fue cortada a una distancia promedio de la superficie de fractura de 10 mm para su análisis por MEB. Para eliminar los productos de corrosión generados durante la prueba, la superficie de fractura se limpió con ácido inhibido con un tiempo de inmersión entre 10 y 15 s seguido de limpieza ultrasónica con etanol, posteriormente se limpió con agua destilada y se secó con aire caliente de acuerdo al estándar ASTM G1 [272]. Una vez finalizado este procedimiento, las superficies de fractura fueron observadas por MEB. En el MEB se tomaron varios diámetros promedio para determinar el %RA y se tomaron imágenes de la superficie de fractura para determinar el tipo de fractura y sus características.

Después de obtener los índices de susceptibilidad (IRA, ITF e IEP) a través de los valores obtenidos de las ecuaciones 3.7 - 3.9 y de las propiedades mecánicas obtenidas de las pruebas SSRT, las muestras con índices por debajo de 0.8 fueron embebidas en resina epóxica para su preparación metalográfica. Estas fueron desbastadas hasta la mitad del diámetro de la probeta (1.9 mm), para ello se empleó papel de SiC hasta la granulometría del 1000, seguido de un pulido con un paño de algodón con pastas de diamante de 6 y 3 μm , se limpiaron en etanol en una tina ultrasónica y se secaron con aire caliente. Una vez finalizado este procedimiento, las muestras se metalizaron y se observaron por MEB para identificar la presencia de grietas secundarias o

evidencia de picado o disolución de material por corrosión en la longitud calibrada. La presencia de grietas secundarias o picaduras por corrosión indica que el acero es susceptible a SCC.

3.5 Soluciones de prueba.

Las soluciones de prueba empleadas para el análisis del fenómeno de SCC y el análisis electroquímico mediante curvas de polarización (CP) fueron la solución NS4, la cual es empleada para simular el electrolito atrapado entre el revestimiento y la superficie del ducto. Casi todos los experimentos de SCC con pH neutro se realizan en varias soluciones acuosas simulando la composición del suelo, particularmente la solución NS4, dicha solución promueve SCC transgranular. La solución NS4 fue preparada con reactivos grado analítico y agua destilada, la composición química se muestra en la Tabla 3.3. La otra solución de prueba fue el agua congénita, la cual se obtuvo de un crudo extra pesado (petróleo) cuyas características son: gravedad específica API de 9.1, 0.1% volumen de agua, 1.42% en peso de azufre, 7.51-sal/1000 barriles de petróleo crudo, pH de 7.2, conductividad de 135 mS y 325 mg de KOHgr-1 (TAN). El análisis químico del agua congénita se realizó por medio de la técnica de emisión de plasma. La composición química del agua congénita se muestra en la Tabla 3.4.

Mediante un pH-metro se determinaron los pH's de las soluciones a temperatura ambiente y a 40 °C, donde la solución NS4 presento un pH de 7.82 a temperatura ambiente y de 7.98 a 40 °C, por otra parte, el agua congénita presento un pH de 7.14 a temperatura ambiente y de 6.85 a 40 °C.

Tabla 3.3 Composición química de la solución NS4 (g/L).

NaHCO₃	CaCl₂	MgSO₄	KCl
0.483	0.181	0.131	0.122

Tabla 3.4 Composicion quimica del agua congenita (%peso).

Elemento	%peso
Na	2.978
K	0.2443
Ca	0.2970
Mg	0.1589
Mn	0.000413
Sr	0.1712
Ba	0.00371
Fe	0.0000278
Cl	1.1622
SO ₄	0.1950
NO ₃	0.1211
NO ₂	0.000001
F	0.0189

3.6 Evaluación electroquímica.

La evaluación electroquímica se realizó mediante la técnica de CP. Este análisis se realizó solo en los MB y con TT, cabe señalar que para el acero API X-60 solo se evaluó en la condición de MB y con TT a 1200 °C con tiempo de permanencia de 30 minutos y para el acero X-70 en la condición de MB y con TT a 1050 °C por 15 y 30 minutos y temple en agua, igual que para la evaluación al fenómeno de SCC. Las pruebas electroquímicas permiten relacionar el efecto de los TT sobre las transformaciones microestructurales con la resistencia a la corrosión en ambos aceros.

Durante los ensayos las muestras de los MB y con TT sirvieron como electrodos de trabajo (donde la velocidad de corrosión es medida), los cuales fueron conectadas mediante un alambre de cobre sobre la cara posterior para poder realizar la conexión eléctrica con el potencióstato. Las

muestras fueron encapsuladas en una resina epóxica con la finalidad de evitar un par galvánico. Para obtener las CP se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos donde las muestras de ambos aceros en sus diferentes condiciones fueron empleadas como electrodos de trabajo, se empleó una barra de grafito como electrodo auxiliar o contra electrodo (usualmente hecho de materiales inertes) y un electrodo de referencia de calomel saturado (recomendado por la ASTM G5 [126]) como se muestra en la Figura 3.12. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente y a 40 °C en solución NS4 y en agua congénita solo a temperatura ambiente. Para las pruebas realizadas a 40 °C se empleó una plancha calefactora como se muestra en la Figura 3.12. El equipo empleado para las pruebas electroquímicas fue un potenciostato SOLARTRON 1280B controlado por un software comercial llamado Corrosion Ware todo ello acoplado a una computadora personal.

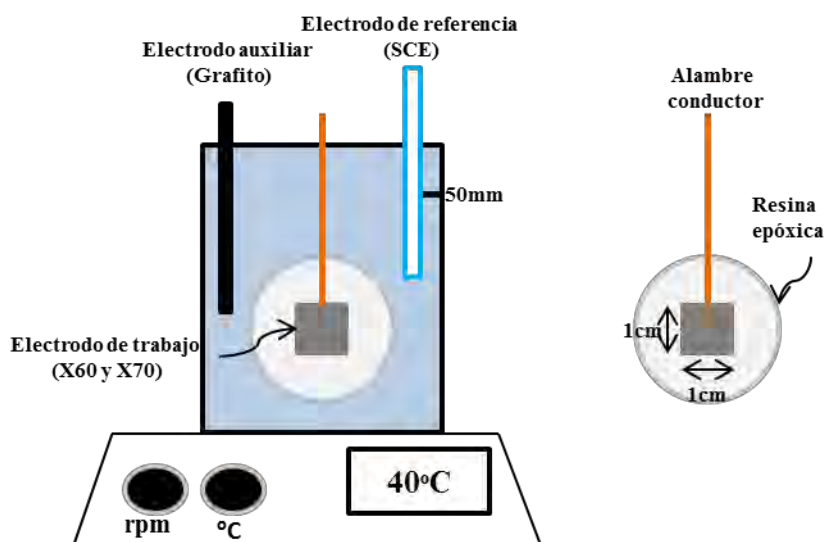


Figura 3.12 Arreglo experimental para las curvas de polarización en los aceros X-60 y X-70 sin TT y con TT.

Para la evaluación electroquímica, se prepararon muestras con un área de exposición de 1 cm² y fueron encapsuladas en resina epóxica para su preparación metalográfica con papel de SiC hasta una granulometría de 1000, se limpiaron con etanol y se secaron con aire caliente. Inmediatamente después se conectaron las terminales al potenciostato, se sumergió la muestra en

la solución corrosiva y se inició la prueba electroquímica.

En todas las pruebas electroquímicas realizadas se empleó una velocidad de barrido de 1 mV/s. Primero se determinó el E_{corr} , el cual después de 900 s se estabilizó. Para la solución NS4 se utilizó un rango de potencial de -500 mV a +1000 mV. En el agua congénita el rango de potencial utilizado fue de -500 mV a +600 mV, en ambos casos con respecto al E_{corr} .

De la misma manera que en el análisis de SCC, para eliminar los productos de corrosión generados durante la prueba, la superficie de corrosión se limpió con ácido inhibido con un tiempo de inmersión entre 10 y 15 s seguido de limpieza ultrasónica con etanol, posteriormente se limpió con agua destilada y se secó con aire caliente de acuerdo al estándar ASTM G1 [272]. Una vez finalizado este procedimiento, las superficies de corrosión fueron observadas en el MEB.

Las variables electroquímicas obtenidas fueron la β_a , β_c , I_{corr} , E_{corr} , la R_p , y la VC. Donde las primeras cuatro variables fueron obtenidas de manera similar a la Figura 2.3 (técnica de extrapolación Tafel) con ayuda del Software OriginLab 8.0. La R_p fue obtenida con la ecuación 2.16 de Stern-Geary y la VC mediante la ecuación 2.18 del estándar ASTM G102.

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 Análisis microestructural de los aceros API X-60 y X-70.

4.1.1 Materiales base.

Las microestructuras de los aceros (MB) sin TT se muestran en la Figura 4.1. La micrografía de la Figura 4.1a) corresponde al acero API X-60 con una microestructura constituida por 98% de ferrita (α) y 2% de perlita (P), con un tamaño de grano promedio de 6 μm . La Figura 4.1b) muestra la microestructura del acero API X-70 la cual está constituida por 95% de α y 5% de P, con un tamaño de grano promedio de 9 μm . Se observa que los MB tienen una microestructura de grano fino con un alto porcentaje de la fase α (mayor al 90%) lo que es característico de esta clase de aceros. Este tipo de microestructura les proporciona una buena combinación de propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión. Es conocido que los límites de grano de la austenita (γ) son sitios preferenciales para la nucleación de α y P. Entonces si el tamaño de grano de la γ es grueso, pocos sitios para la nucleación estarán disponibles. A tamaños de grano de γ más finos, se obtendrán tamaños de grano más finos en los productos de transformación. El tamaño de grano de la γ puede ser controlado por los metales de transición como el Nb, V y Ti que son fuertes formadores de carburos y nitruros. En los aceros HSLA se obtienen granos de α muy fino por la combinación de efectos de recrystalización, precipitación y deformación mecánica.

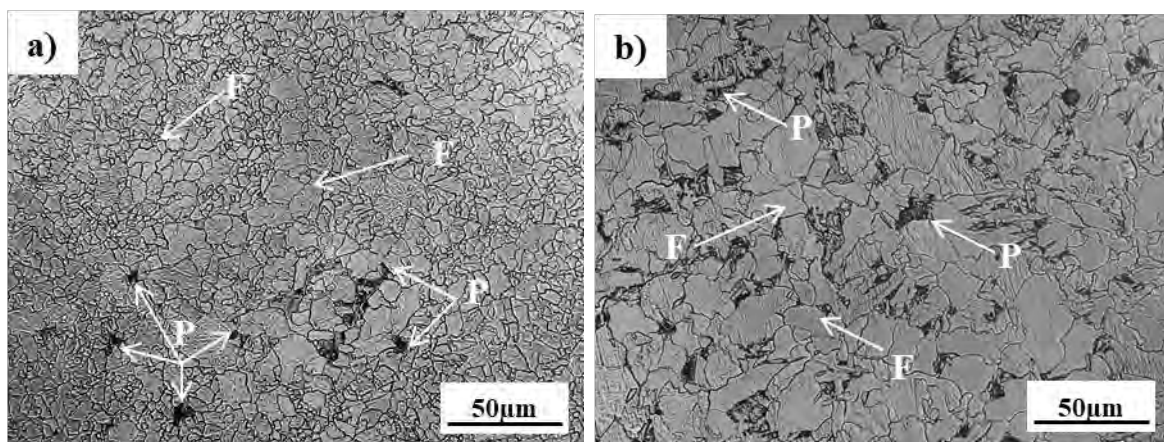


Figura 4.1 Microestructuras de los aceros (MB); a) API X-60 y b) API X-70.

4.1.2 Acero API X-60 y X-70 con tratamiento térmico.

La Figura 4.2 muestra las microestructuras obtenidas después de los TT aplicados al acero API X-60 (Figuras 4.2a-d) y X-70 (Figuras 4.2e y f) a temperaturas de 1050 °C y 1200 °C con tiempos de permanencia de 15, 30 y 60 minutos seguido de un temple en agua.

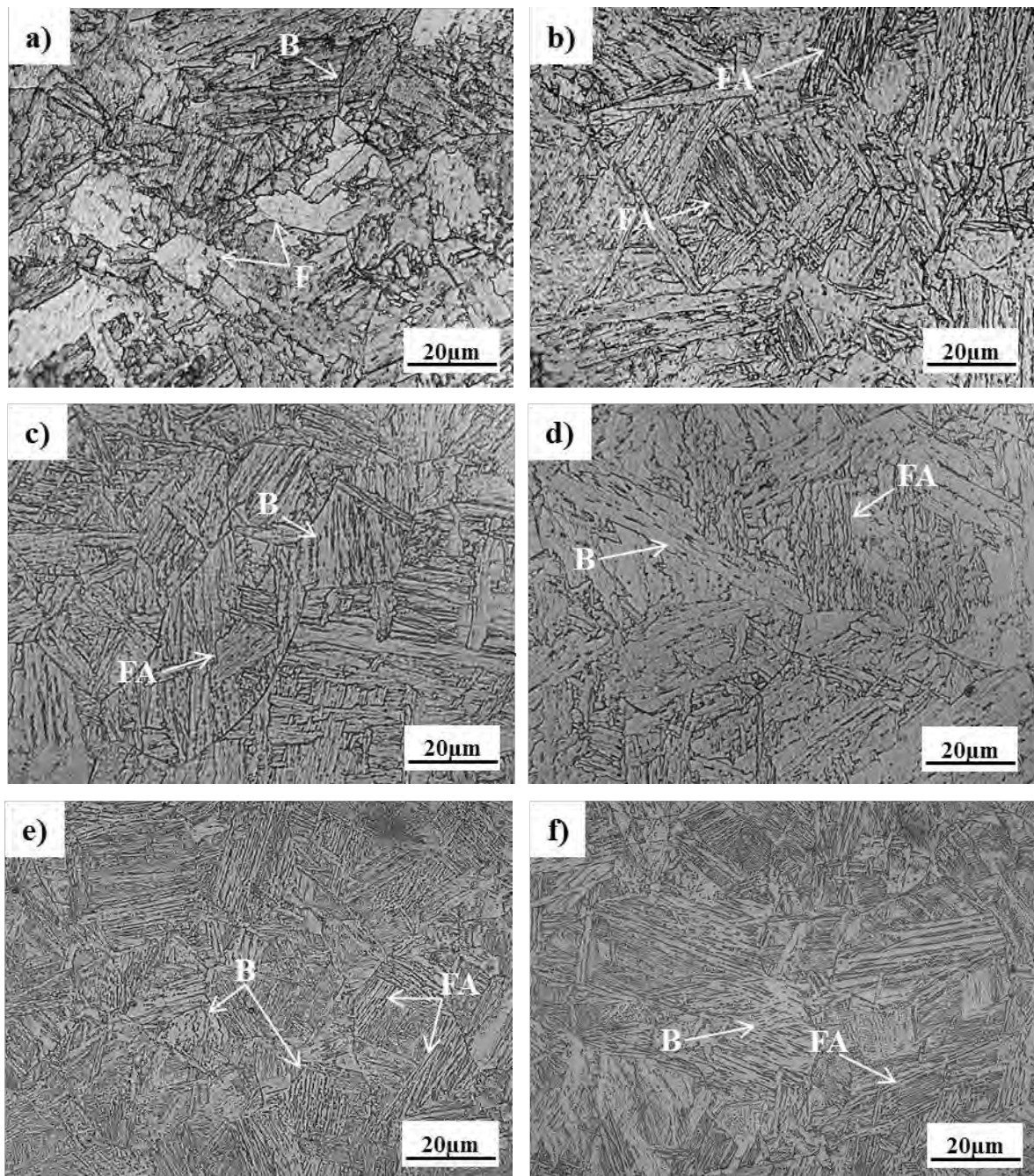


Figura 4.2 Microestructuras del acero X-60 y X-70 obtenidas con los TT con temple en agua; a) 1050 °C /30 min, b) 1050 °C /60 min, c) 1200 °C /30 min, d) 1200 °C /60 min, e) 1050 °C /15 min y f) 1050 °C /30 min.

Las Figuras 4.2 a) - d) muestran las microestructuras obtenidas del acero API X-60 después de haber sido TT a 1050 °C y 1200 °C por 30 y 60 minutos seguido de un temple en agua. Las Figuras 4.2 a) – b) muestran las microestructuras resultantes del TT a 1050 °C, con 30 minutos de permanencia se aprecia un crecimiento de grano con una microestructura constituida principalmente de α y poca bainita (B). En la micrografía para el TT con permanencia de 60 minutos, se tiene un mayor crecimiento de grano pero la microestructura ya está constituida por fases aciculares y se observa poca cantidad de la fase α . El objetivo del TT es obtener una microestructura preferentemente de ferrita acicular (FA), lo cual no se consiguió a esta temperatura debido al alto porcentaje de Nb en el material. De acuerdo al diagrama de las curvas de solubilidad del Nb en la austenita (γ) [262] mostrado en la Figura 3.2, la temperatura necesaria para el inicio de disolución de los carbonitruros de Nb es de 1150 °C, pero se optó por emplear una temperatura de 1200 °C para asegurar el inicio de la disolución. Las Figuras 4.2 c) –d) muestran las microestructuras resultantes del ajuste de temperatura del TT, con permanencia de 30 minutos se observa claramente el crecimiento de grano austenítico con una microestructura constituida principalmente de FA y B. Con permanencia de 60 minutos, hay un tamaño de grano basto y se observan únicamente pequeñas áreas con estructuras aciculares. Las Figuras 4.2 e) – f) muestran las microestructuras que se obtuvieron después del TT a 1050 °C por 15 y 30 minutos en el acero API X-70. Para ambos tiempos de permanencia se obtuvieron microestructuras constituidas principalmente por FA y B y es más evidente con un tiempo de permanencia de 15 minutos donde el tamaño de grano también es menor. Así, para un TT de 1050 °C con 15 minutos de permanencia se logró el objetivo del tratamiento térmico no convencional (TTNC). La importancia de la microestructura FA en aceros para ductos ya ha sido descrita [15-19] y su importancia sobre el atrapamiento de hidrógeno [19, 24, 72, 87, 88] y en los fenómenos de agrietamiento como el HIC, SCC y SSC [20-23]. La estructura FA tiene la característica de atrapar hidrógeno por su alta densidad de dislocaciones, donde los límites de grano y las interfases α -carburo también actúan como trampas de hidrógeno [24]. Park [15] postuló que la

susceptibilidad al HIC y SSC de un acero con mayor fracción de B se incrementa significativamente. Asahi [21] encontró que los aceros con estructuras de B de grano fino o FA, fueron más resistentes al SCC intergranular que los aceros con microestructura de α -P en un rango de aceros del X52-X80. Por otro lado, Liu [188] indica que una microestructura de B es altamente susceptible a SCC de pH neutro, mientras una microestructura de α presenta baja susceptibilidad al agrietamiento transgranular. Kushida [23] demostró una baja susceptibilidad al SCC en pH neutro para una microestructura de α -P en comparación a una microestructura uniforme como la de un acero templado y revenido. Zhao [89] encontró que una microestructura constituida por FA tiene resistencia superior al H₂S que una de α -P.

4.2 Evaluación mecánica de los materiales base y con tratamiento térmico.

4.2.1 Ensayos de tensión en los aceros API X-60 y X-70.

La Figura 4.3 muestra las curvas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) obtenidas en los MB sin TT y con TT de los aceros API X-60 y X-70. En la Tabla 4.1 se listan las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de tensión.

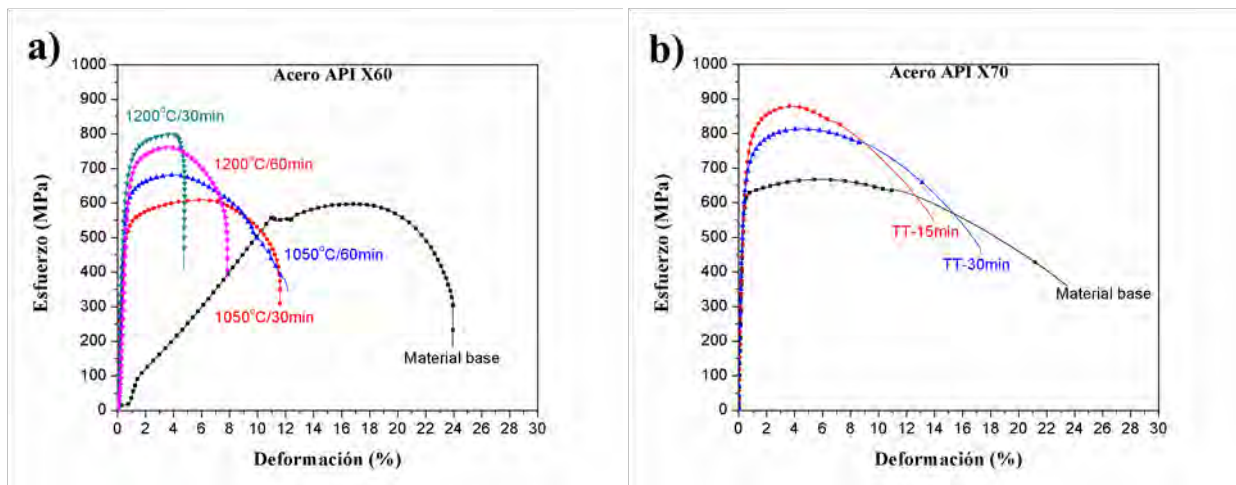


Figura 4.3 Curvas σ - ϵ de los aceros sin TT y con TT; a) API X-60 y b) API X-70.

Tabla 4.1 Resultados de las propiedades mecánicas obtenidas en los aceros API X-60 y X-70 sin TT y con TT.

Condición.	EF (MPa)	EUT (MPa)	Deformación (%)	RA (%)	Relación EF/EUT
Acero API X-60					
MB sin TT	556.62	596.88	23.95	49.53	0.93
TT/1050°C/30min	507.46	608.75	11.60	54.76	0.83
TT/1050°C/60min	595.21	681.18	12.14	47.25	0.87
TT/1200°C/30min	636.53	798.95	4.73	39.01	0.80
TT/1200°C/60min	681.37	761.58	7.82	48.55	0.89
Acero API X-70					
MB sin TT	614.20	666.95	23.49	47.70	0.92
TT/1050°C/15min	698.08	878.17	13.93	48.02	0.79
TT/1050°C/30min	644.48	812.94	17.32	45.28	0.79

Para el acero API X-60 se observa que al aplicar el TT a 1050 °C no se obtuvieron los resultados esperados, es decir, una ganancia significativa en el esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión, por el contrario se observa que el esfuerzo de fluencia del acero con un tiempo de permanencia de 30 minutos fue menor en casi 50 MPa con respecto al MB sin TT y solo una ganancia de casi 12 MPa en el esfuerzo último de tensión, esta pérdida en el esfuerzo de fluencia fue debido al crecimiento de grano de la α en la microestructura provocado por el TT como se mostró en la Figura 4.2a). Con un tiempo de permanencia de 60 minutos se obtuvo un incremento en el esfuerzo de fluencia de 39 MPa y de 84 MPa en el esfuerzo último de tensión, este incremento fue resultado de la presencia de fases aciculares en la microestructura, principalmente

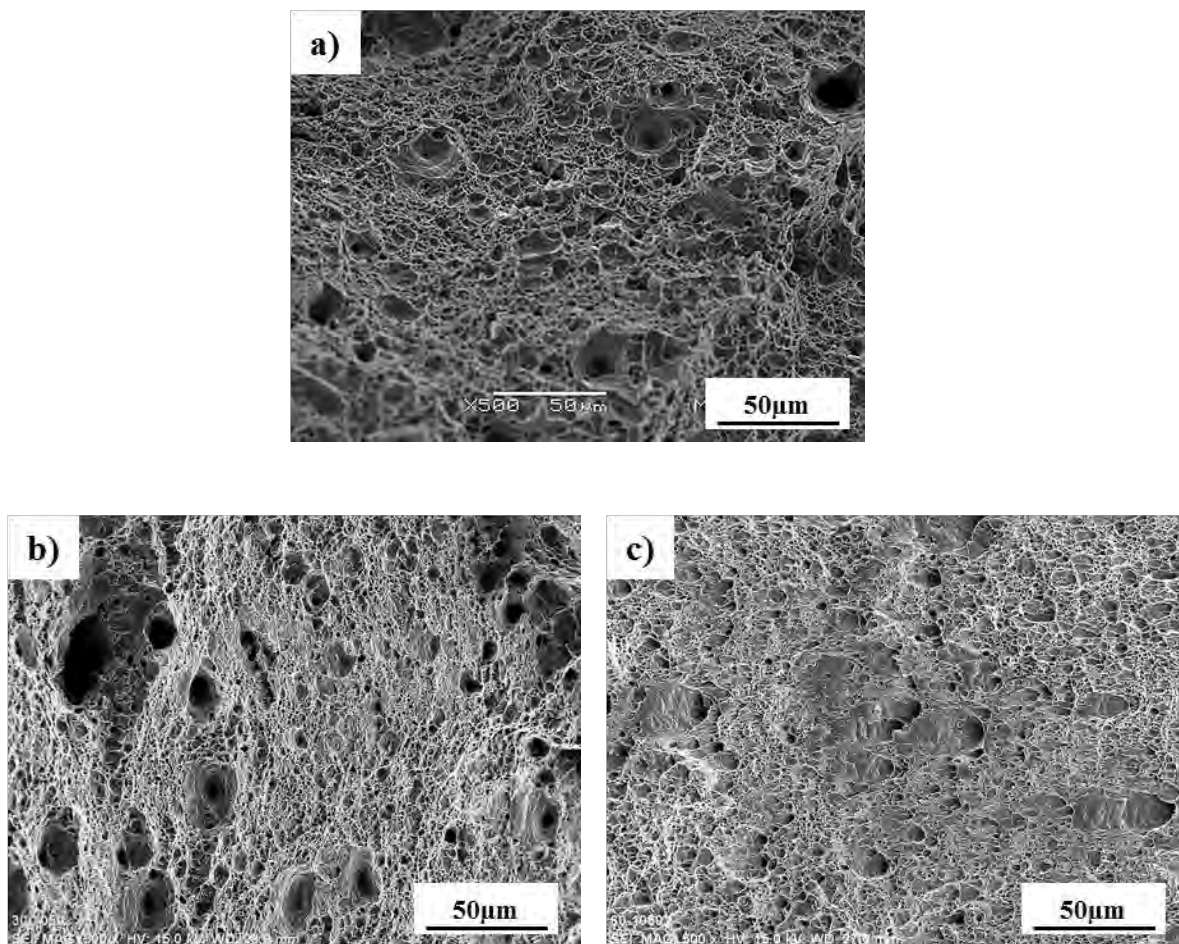
por la formación de la FA como se observa en la Figura 4.2b). Al comparar los resultados del TT a 1200 °C con permanencia de 30 minutos respecto al MB sin TT, el esfuerzo de fluencia incremento en 80 MPa y el esfuerzo ultimo de tensión en más de 200 MPa. Con permanencia de 60 minutos a 1200 °C el incremento fue de 125 MPa en el esfuerzo de fluencia y de 164 MPa en el esfuerzo último de tensión, este incremento fue debido a la mayor presencia de FA y B en la microestructura principalmente con un tiempo de permanencia de 30 minutos y por el menor tamaño de grano observado en las Figuras 4.2c) y d). Cabe señalar que en la Figura 4.3a) se muestran porcentajes de deformación bajos en las probetas con TT a 1200 °C, esto fue debido a que las probetas comenzaron a fracturar fuera de la posición del extensómetro en la máquina de ensayos, por lo cual, este porcentaje de deformación no sería real.

Para el acero API X-70 con contenido de Nb de 0.026, no fue necesario modificar la temperatura del TT debido a que se obtuvieron las microestructuras deseadas, una microestructura preferentemente de FA, como se observa en las Figuras 4.2e) y f). De las pruebas de tensión se observa que con un tiempo de permanencia de 15 minutos se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas, con excepción en el porcentaje de deformación el cual fue menor en un 9.5% con respecto al MB sin TT. El esfuerzo de fluencia incremento en 84 MPa y el esfuerzo último de tensión en 211 MPa. Con respecto al material con permanencia de 30 minutos el esfuerzo de fluencia incremento solo en 30 MPa y en el esfuerzo último de tensión en 146 MPa y el porcentaje de deformación disminuyó solo en un 6%. El incremento en las propiedades de esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión se debe a la presencia de fases principalmente de FA y B, y se obtuvo un mayor incremento con permanencia de 15 minutos debido a que el tamaño de grano es menor, sin embargo, en ambos casos se sacrificó la ductilidad del acero. Esto es debido a que el TT es para iniciar la solubilidad de los carbonitruros de niobio y obtener un crecimiento de grano austenítico mixto. Resultados similares fueron reportados por García y Natividad [13, 14]. Cabe señalar que ambos aceros sin TT son diferentes tanto en composición química (Tabla 3.1) y propiedades mecánicas de esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión mientras su porcentaje a la deformación y reducción de área son similares (Tabla 4.1).

Un parámetro importante a considerar en el empleo de los aceros para ductos es su relación esfuerzo de fluencia/ esfuerzo último de tensión (EF/EUT). Este parámetro es una indicación de

la capacidad del ducto para el endurecimiento por deformación y debería ser menor a 0.93 para el acero X-60 y mayores, como los aceros X-65 y X-70 [7]. De acuerdo a los resultados la relación más alta, EF/EUT, se encuentra en los MB sin TT, las probetas con TT tienen valores inferiores al 0.93.

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran las superficies de fractura de los ensayos de tensión en los aceros API X-60 y X-70 sin TT y con TT. En todos los casos para el acero X-60 se observa una fractura de tipo dúctil (Figura 4.4.a), b), d)) con pequeñas áreas facetadas (Figura 4.4c) y e)) especialmente en las muestras con permanencia de 60 minutos a 1050 °C y 1200 °C. Esto no se observó en las muestras con TT a 1050 °C en el acero X-70 (Figura 4.5b) y c)) que son las que mayores propiedades mecánicas presentaron.



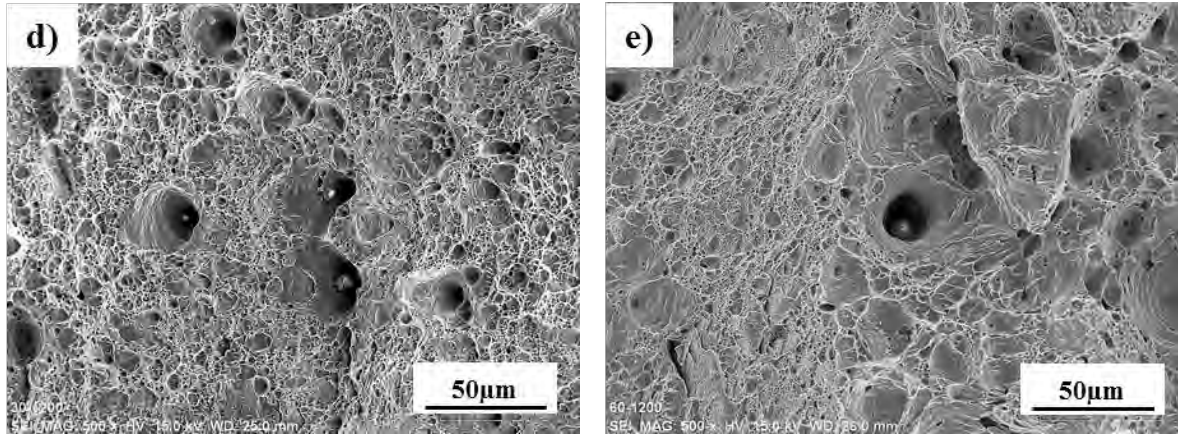


Figura 4.4 Imágenes obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tensión en el acero API X-60 sin TT y con TT y temple en agua; a) MB sin TT, b) MB a 1050 °C/30 min, c) MB a 1050 °C/60 min, d) MB a 1200 °C/30 min y e) MB a 1200 °C/60 min.

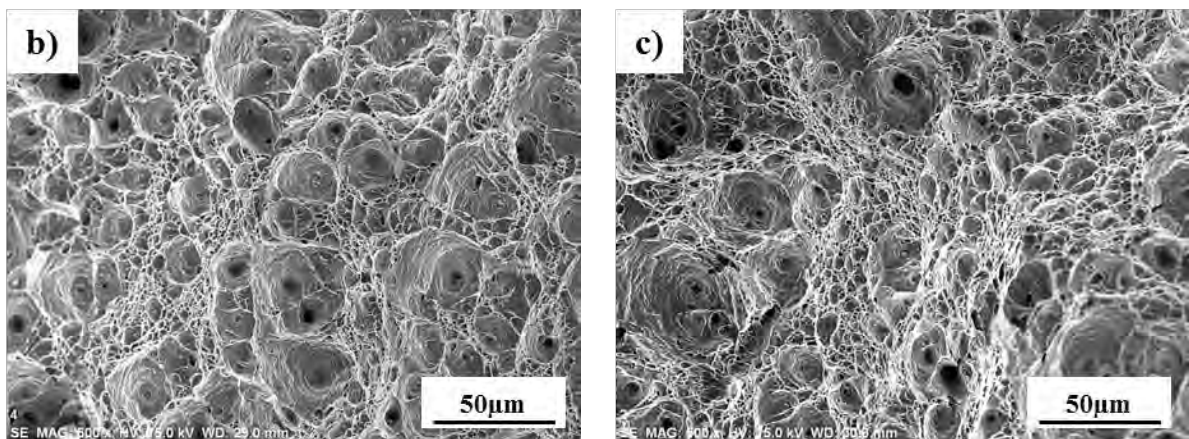
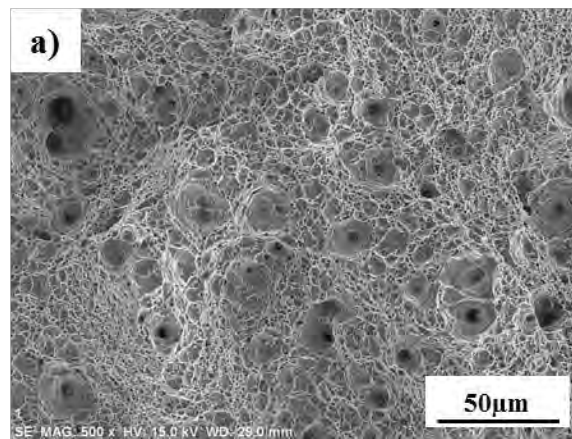


Figura 4.5 Imágenes obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tensión

en el acero API X-70 sin TT y con TT a 1050 °C y temple en agua; a) MB sin TT, b) MB con TT/15 min y c) MB con TT/30 min

4.2.2 Ensayos de tenacidad al impacto en los aceros API X-60 y X-70.

La Figura 4.6 muestra los valores de tenacidad al impacto en los aceros API X-60 y X-70 sin TT y con TT. El MB del acero API X-60 sin TT presenta una alta energía promedio al impacto con 267 J debido a su tamaño de grano fino. La muestra de acero X-60 con TT a 1050 °C y 30 minutos de permanencia presento la máxima tenacidad promedio con 357 J aun cuando en esta condición el acero presentó las menores propiedades mecánicas en las pruebas de tensión, esta alta tenacidad fue producto del crecimiento de grano de α resultado del TT, lo cual mejoró esta propiedad mecánica. Con 60 minutos de permanencia a esta misma temperatura, se presenta el valor más bajo de tenacidad con un valor de 28 J debido a su microestructura principalmente constituida de FA. Con el TT a 1200 °C con 30 minutos de permanencia la tenacidad promedio es mucho menor que con 60 minutos de permanencia, 48 J y 107.5 J respectivamente, esta diferencia en energía al impacto es debido a que se tiene una mayor presencia de FA y B con permanencia de 30 minutos las cuales son fases duras, con permanencia de 60 minutos también se tiene la presencia de FA y B pero en menor proporción y el tamaño de grano es mayor, lo cual no afecto de manera remarcada la tenacidad del acero, como se muestra en las Figuras 4.2c) y d). La tenacidad en el MB sin TT del acero X-70 es mucho menor comparada con el X-60 aun cuando la diferencia en el tamaño de grano promedio es de 3 μm . También, cabe señalar que se tiene mayor presencia de perlita lo cual incrementa las propiedades de esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión pero disminuye la tenacidad del acero. El MB sin TT presenta una tenacidad promedio de 163 J, 104 J menor que el X-60. Las probetas con TT por 15 y 30 minutos presentan valores de tenacidad promedio de 121 J y 108 J respectivamente, 42 J y 55 J menor con respecto al MB sin TT, esta pérdida en tenacidad no es tan pronunciada como en el acero X60 aun cuando sus microestructuras están constituidas por fases duras como lo son la FA y B como se mostró en la Figura 4.2e) y f).

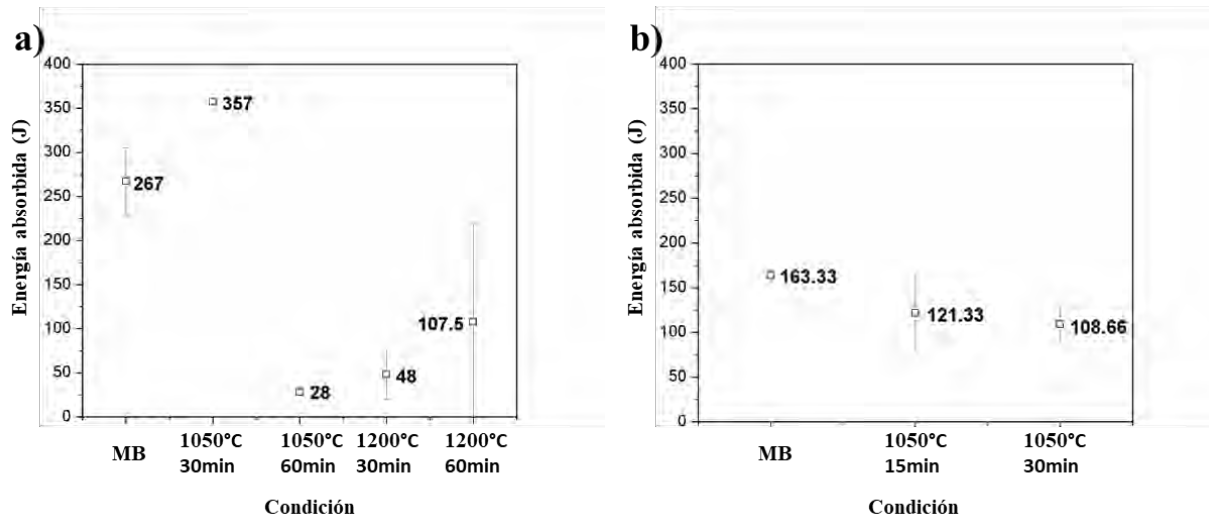
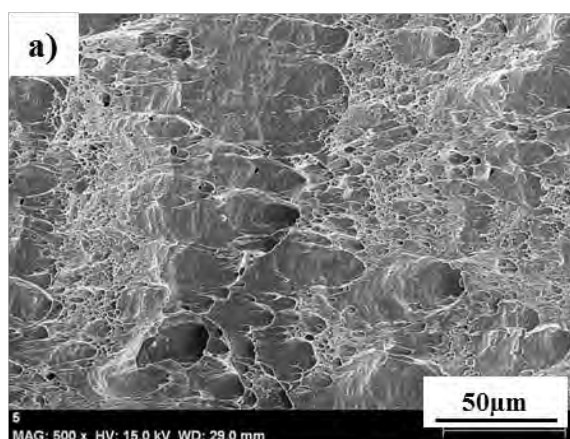


Figura 4.6 Resultados de la tenacidad al impacto de los MB sin TT y con TT realizados a -10 °C; a) API X-60 y b) API X-70.

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran las superficies de fractura de las pruebas de tenacidad al impacto en los aceros API X-60 y X-70 sin TT y con TT. El MB del acero X-60 sin TT con tenacidad de 267 J presenta una fractura mixta dúctil-frágil, como se observa en la Figura 4.7a). Las muestras con TT a ambas temperaturas y tiempo de permanencia de 30 y 60 minutos (Figura 4.7b) – e)), las fracturas son de tipo frágil, con una superficie de fractura claramente facetada.



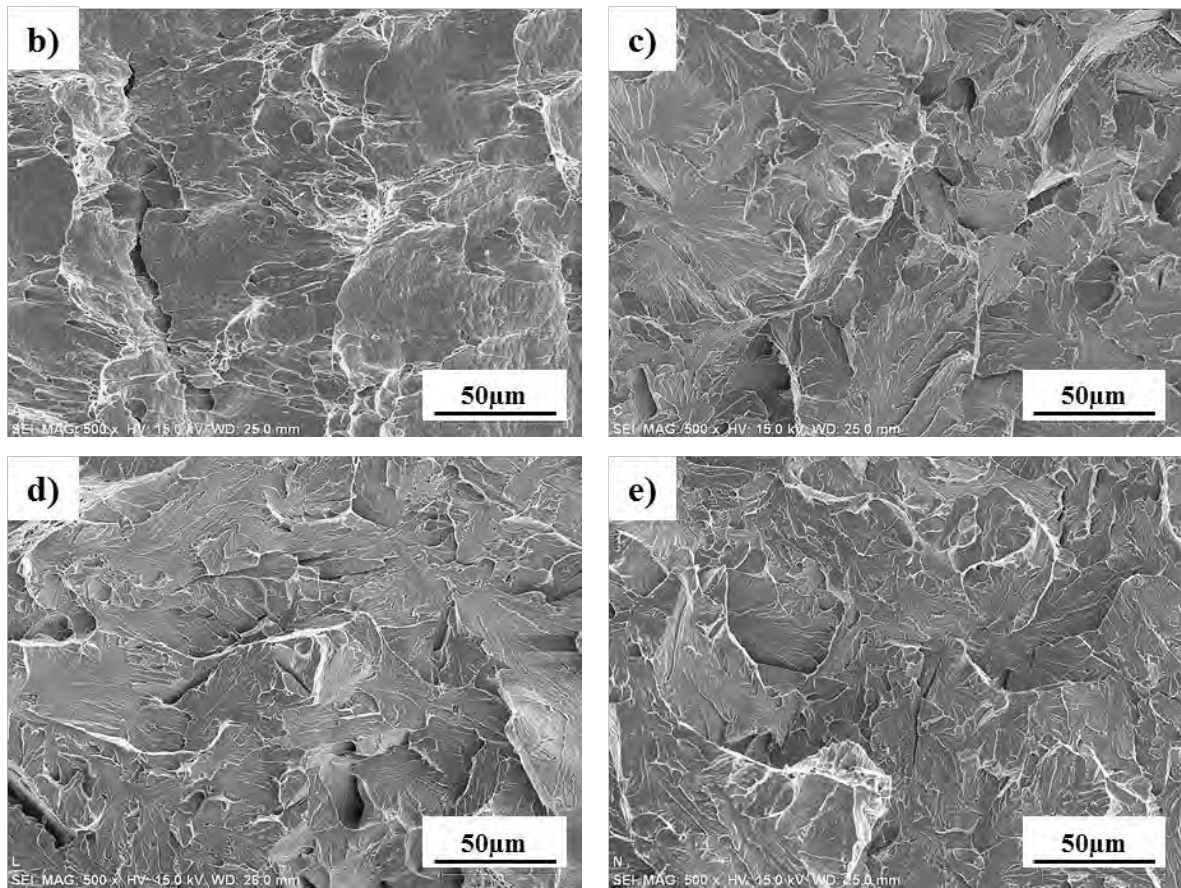


Figura 4.7 Imágenes obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tenacidad al impacto en el acero API X-60 sin TT y con TT y temple en agua; a) MB sin TT, b) MB a 1050 °C/30 min, c) MB a 1050 °C/60 min, d) MB a 1200 °C/30 min y e) MB a 1200 °C/60 min.

En el MB sin TT del acero X-70 la fractura es frágil con pequeñas áreas del tipo dúctil (Figura 4.8a). Las muestras con TT en ambos tiempos de permanencia la fractura fueron de tipo frágil. En algunas de las superficies de fractura se observan pequeñas grietas secundarias como se observa en las Figuras 4.7b) y d), y en las Figuras 4.8b) y c).

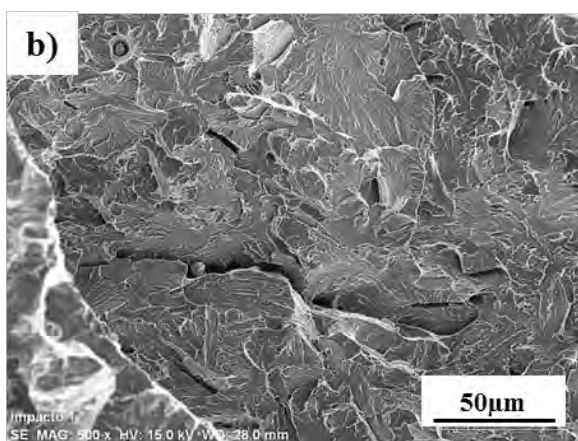
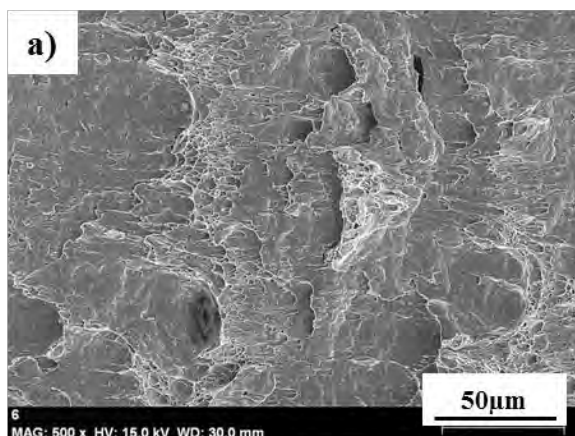


Figura 4.8 Imágenes obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las pruebas de tenacidad al impacto en el acero API X-70 sin TT y con TT a 1050 °C y temple en agua; a) MB sin TT, b) MB con TT a 1050 °C/15 min y c) MB con TT a 1050 °C/30 min.

4.2.3 Análisis de microdureza Vickers en los aceros API X-60 y X-70.

La Figura 4.9 muestra los valores de microdureza Vickers de los aceros API X-60 y X-70 sin TT y con TT. En el acero X-60 con TT a 1200 °C por 30 minutos se obtuvo el mayor incremento en microdureza promedio con 290 DV, 56 DV mayor que el MB sin TT, esto fue resultado del producto de un crecimiento de grano no muy pronunciado y del tipo de microestructuras de B y FA obtenida por el TT como se mostró en la Figura 4.2c), estas fases poseen mayor grado de dureza que las fases de α y P. Con el mismo tiempo de permanencia pero a la temperatura de 1050 °C el incremento fue solo de 9 unidades en promedio, esto como resultado del crecimiento

de grano de la α y la poca formación de fases como la B (Figura 4.2a). Para los tiempos de permanencia de 60 minutos el incremento en microdureza fue de 24 y 26 unidades para el TT a 1050 °C y 1200 °C respectivamente. Este incremento fue mínimo debido a que el tamaño de grano es basto y la presencia de fases aciculares es mínimo (Figuras 4.2b) y d)). Respecto al acero X-70 se obtuvo un incremento importante en microdureza con el TT con una microdureza de 334 DV y 312 DV con tiempos de permanencia de 15 y 30 minutos, respectivamente, 126 DV y 104 DV mayor que el MB sin TT. Ambas microestructuras obtenidas después de aplicar el TT están constituidas principalmente de FA y B, sin embargo, con un tiempo de permanencia de 15 minutos el tamaño de grano es menor lo que propicia un mayor incremento en la microdureza respecto al TT por 30 minutos. Comparando ambos MB sin TT, el acero X-60 presenta una microdureza mayor por 26 unidades respecto al acero X-70, esto debido a que el acero API X-60 presenta un tamaño de grano promedio menor. Chung [36] reporta para un API X-65 con temple en agua valores superiores a los 360 DV.

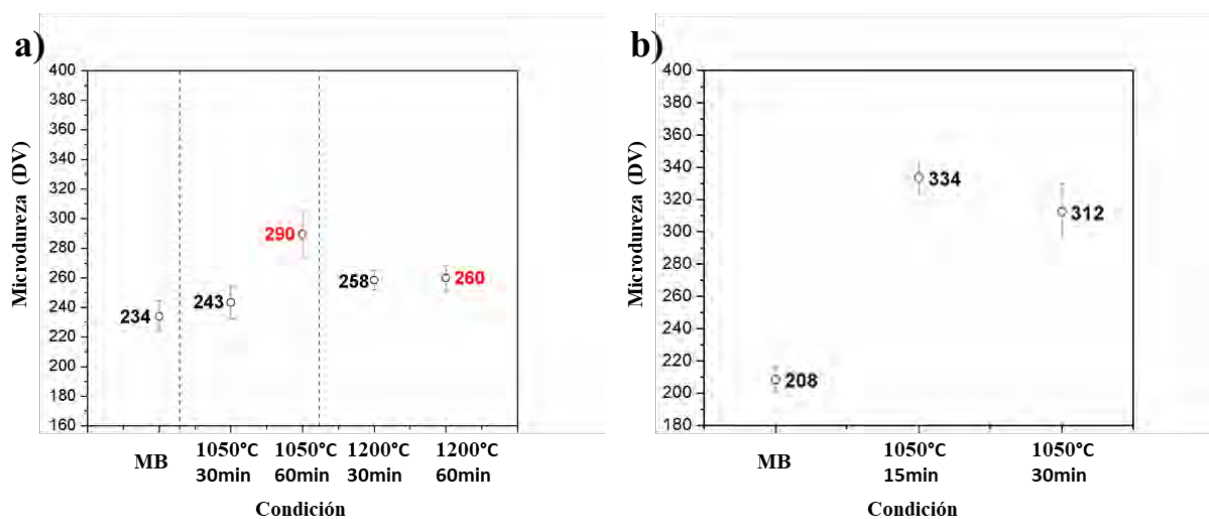


Figura 4.9 Análisis de microdureza Vickers en los MB sin TT y con TT; a) API X-60 y b) API X-70.

Cabe recordar que el propósito de los TT aplicados fue modificar la microestructura típica de α -P de los aceros grado API 5L a una microestructura de FA. Este cambio se obtuvo para el acero X-60 a una temperatura de 1200 °C por 30 minutos seguido de un temple en agua, la temperatura fue modificada debido al alto contenido de Nb en el acero. Para el acero X-70 el cambio de

microestructura se logró a la temperatura de inicio de disolución de los carbonitruros de Nb que es de 1050 °C para ambos tiempos de permanencia, por lo que, con el TT es posible desarrollar una microestructura de FA siempre y cuando el porcentaje del Nb este en el rango de 0.02 - 0.08%. De acuerdo a los resultados obtenidos de la evaluación mecánica es posible incrementar las propiedades mecánicas de esfuerzo de fluencia, esfuerzo último de tensión y microdureza, sin embargo, se sacrifican propiedades mecánicas como la tenacidad y ductilidad para ambos aceros API.

4.3 Analisis microestructural y evaluación mecánica de las soldaduras del acero API X-60.

4.3.1 Caracterización microestructural.

La Figura 4.10 muestra las macrografías de los perfiles de soldadura producidos por el proceso SAW y GMAW en el acero API X-60. De manera visual, se observa que los cordones de soldadura producidos en fabrica por el proceso SAW son más anchos y se observa claramente una morfología de grano columnar, mientras la ZAT no es muy ancha comparada con las de la soldadura GMAW. Respecto a la soldadura sin campo magnético (CM), se observa que el cordón de soldadura superior produjo una ZAT amplia, esto fue debido a que en este cordón de soldadura se generó el mayor calor de aporte (2.6 kJ/mm). Las soldaduras con campo magnético axial (CMA) y campo magnético perpendicular (CMP) muestran cordones de soldadura no simétricos, posiblemente debido a un desvío en el arco por la interacción electromagnética. Todas las soldaduras muestran buena apariencia y una sobremonta no muy pronunciada.

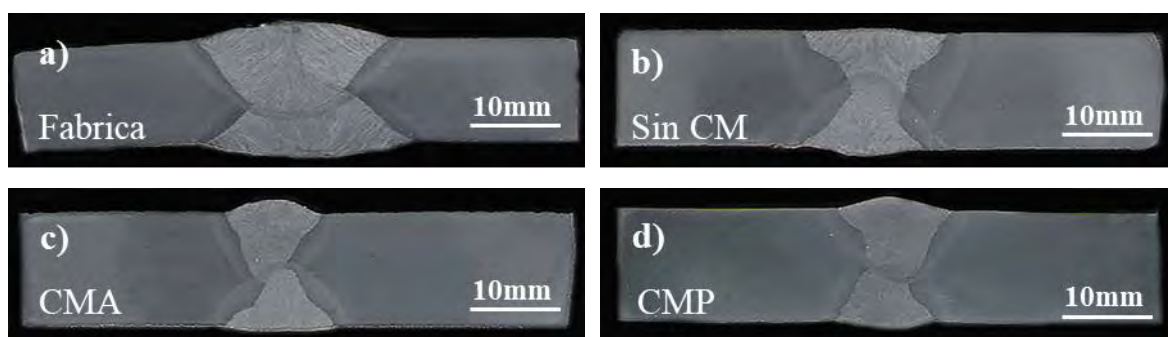
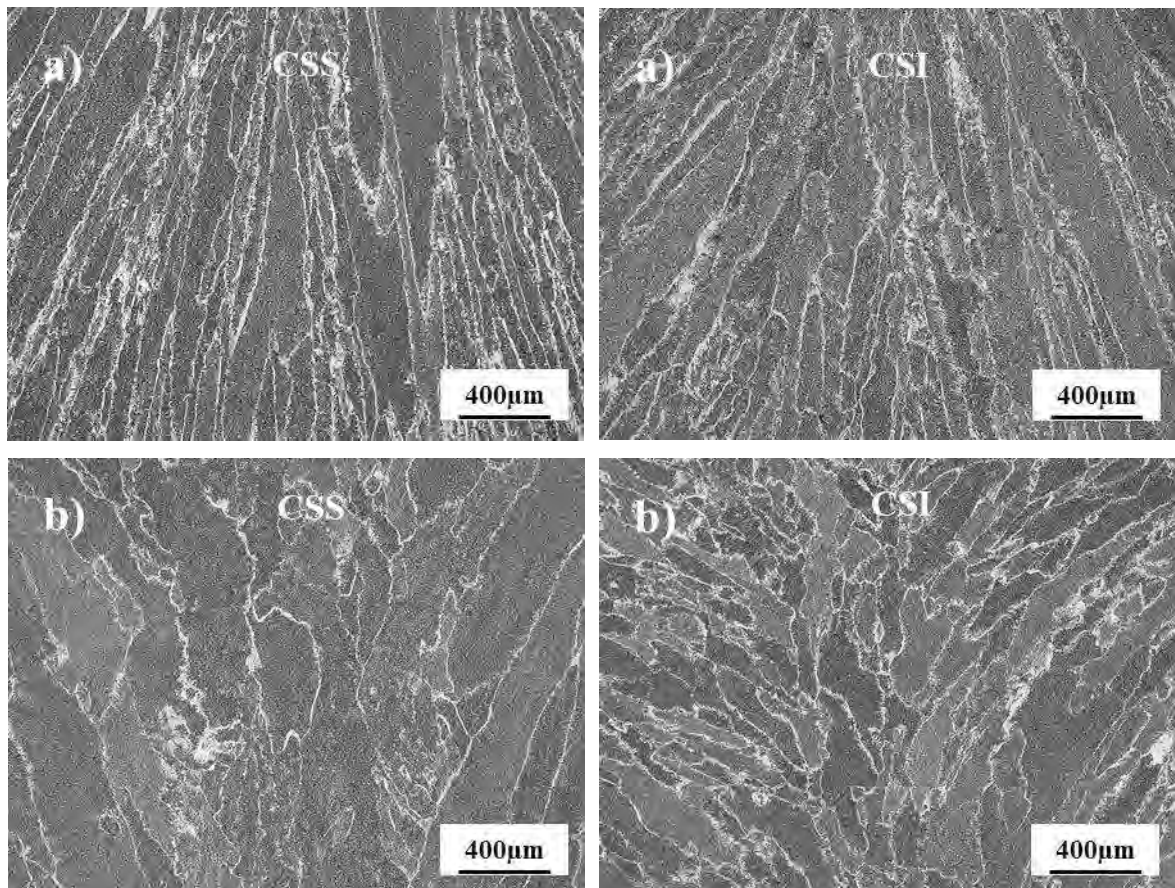


Figura 4.10 Macrografías de los perfiles de soldadura del acero API X-60; a) de fabrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

La Figura 4.11 muestra las microestructuras de los cordones de soldadura y la Figura 4.12 muestra las ZAT producidas por el proceso de soldadura SAW y GMAW en el acero API X-60. Cabe recordar que la placa de acero del API X-60 presentaba el cordón de soldadura producido durante la conformación del ducto por el proceso SAW, lo que dió pauta para compararla con las realizadas por el proceso GMAW. Los calores de aporte del proceso de soldadura por GMAW mostradas en la Tabla 3.2 son menores en comparación a los reportados por otros investigadores [7, 16, 52, 220, 226, 227].



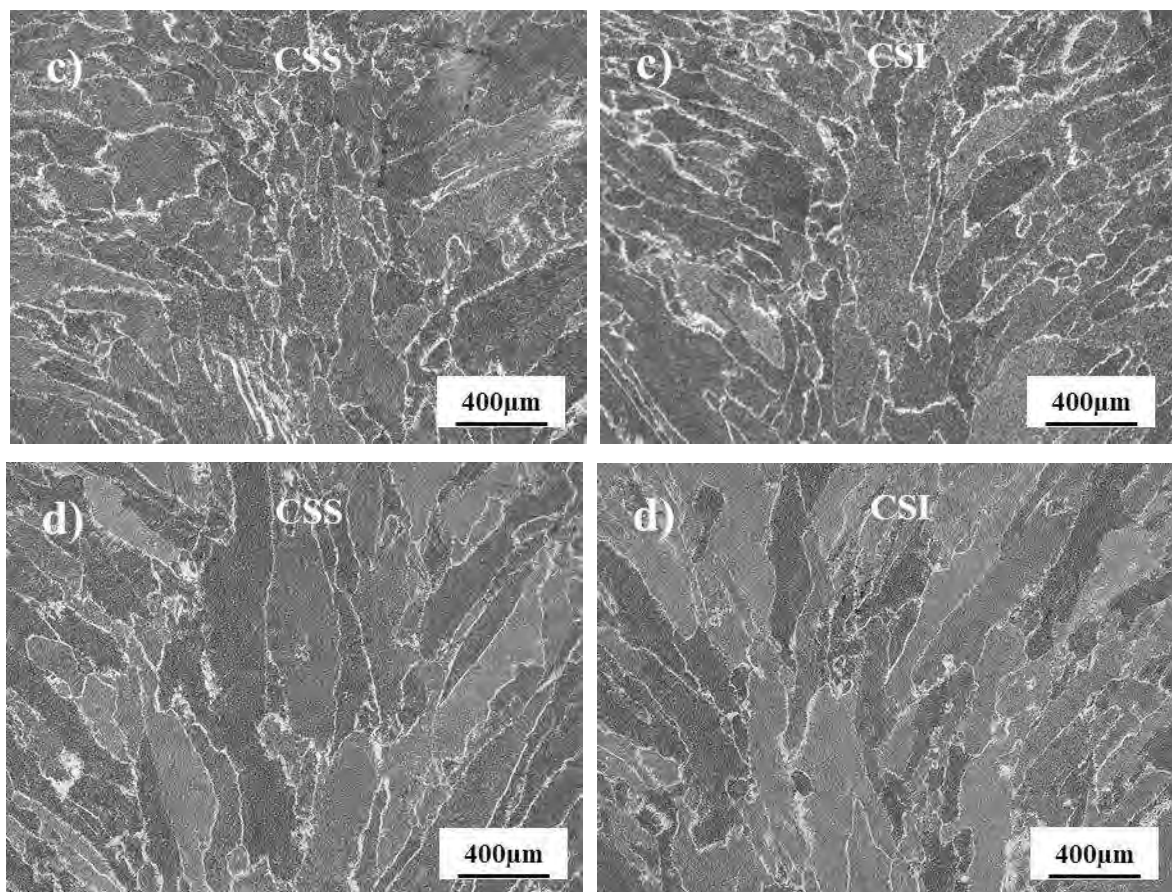


Figura 4.11 Microestructuras de los cordones de soldadura superiores (CSS) (izquierda) e inferiores (CSI) (derecha) en el acero API X-60, a) de fabrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

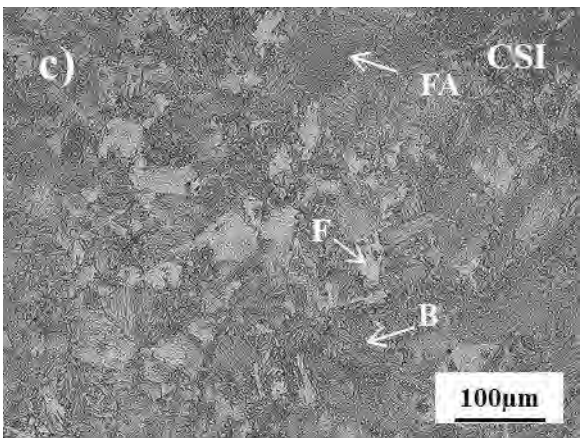
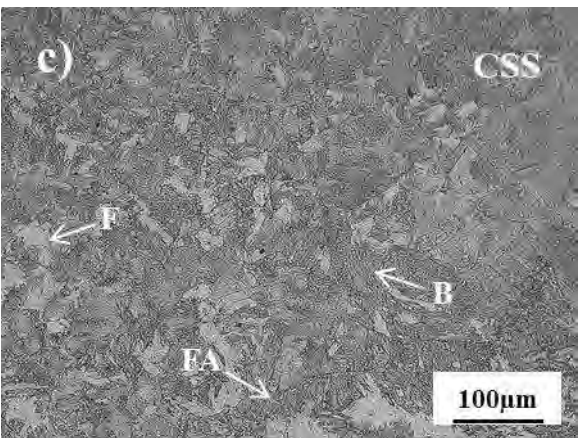
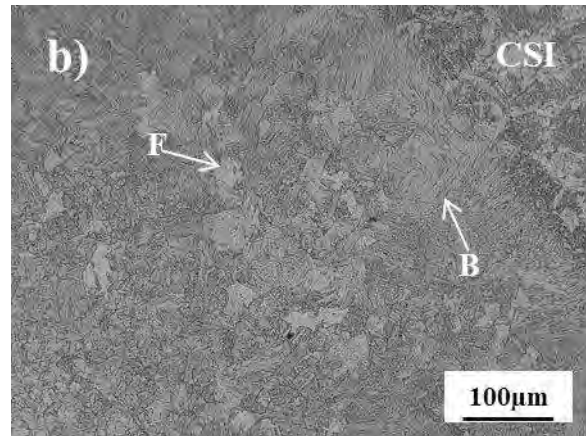
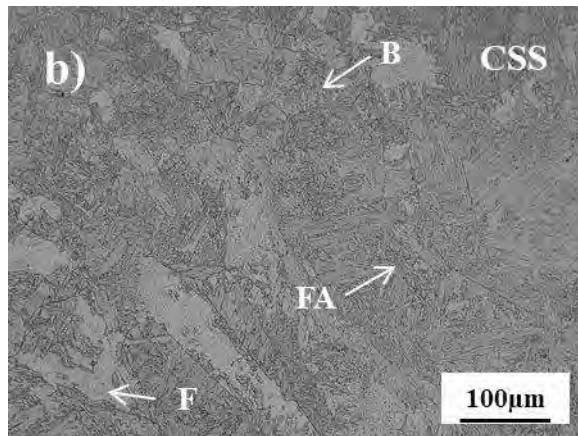
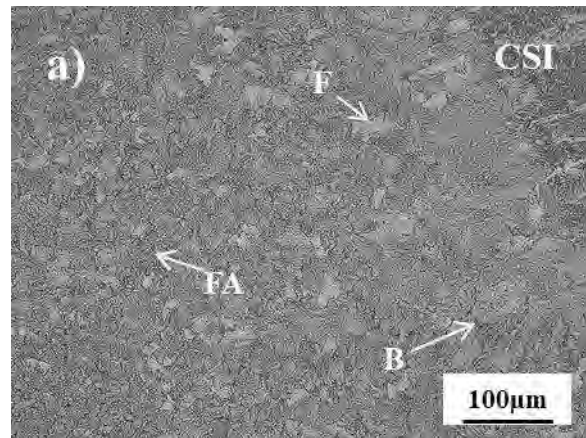
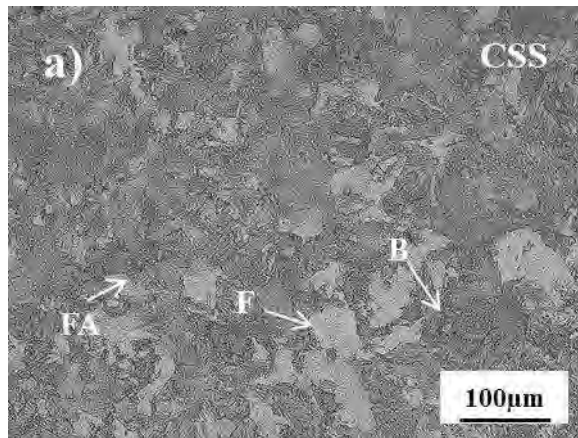
En los cordones de soldadura se observa una microestructura de solidificación de granos columnares (Figura 4.11a) y d)), y no se observan vestigios de haber presentado el fenómeno de sobre-enfriamiento constitucional. Las microestructuras producto del proceso de soldadura son de grano grueso en la zona de fusión y consisten principalmente de FA y límites de grano de α -proeutectoide. Se observa que los cordones de soldadura producidos por el proceso SAW, Figura 4.11a), presentan los granos columnares de mayor longitud y menor amplitud, lo cual los hace susceptibles a la propagación de grietas debido a la poca presencia de FA cuya fase se ha reportado que incrementa la tenacidad del cordón. De la soldadura sin CM, Figura 4.11b), el cordón de soldadura superior muestra granos columnares gruesos debido al mayor calor de aporte generado durante el depósito del cordón, a pesar de ello se tiene una mayor presencia de FA. Con el ajuste de las variables del proceso de soldadura, el cordón de soldadura inferior presenta un

crecimiento de grano columnar totalmente diferente al desarrollado por el primer cordón de soldadura, donde los granos columnares son de menor longitud y amplitud y algunos de ellos no presentan la forma columnar, Figura 4.11b). Al comparar el modo de crecimiento de grano columnar en las soldaduras con la aplicación de un CM, se observa claramente que al aplicar el campo magnético de manera axial este influye notablemente en la morfología de crecimiento de grano. Con el CMA el crecimiento de grano no parece ser estrictamente columnar, se observa el desarrollo de granos en forma mas equiaxial y es mas evidente en el cordón de soldadura superior, Figura 4.11c), esta forma de crecimiento de grano en la zona de fusión fue producto de la agitación electromagnética en la pileta líquida durante el proceso de soldadura, resultados similares con un CMA fueron reportados en varios estudios [50, 60, 61, 251, 253]. Para la soldadura con CMP Figura 4.11d) el crecimiento de grano es columnar, estos tienden a ser mas anchos pero de menor longitud que los producidos por SAW. Sin embargo, se observan pequeños granos con forma equiaxial. Es evidente que la aplicación de un CM de manera axial modificó el crecimiento de grano columnar lo cual podrá ser benefico en las propiedades mecánicas de la unión.

Es conocido que durante un ciclo térmico de soldadura, el tamaño de grano de la fase γ crece y se forman microestructuras como la B y FA con poca presencia de α . En la ZAT, la microestructura del MB cambia debido al calentamiento local hasta una temperatura mayor a la de austenización [7, 226]. Con respecto a la ZAT, por el proceso SAW, Figura 4.12a), se observa que en esta region hay gran presencia de α con poca cantidad de B y FA, lo cual se puede atribuir a que se aplicó un proceso de soldadura de alto aporte térmico, y evita la transformacion de fases de baja temperatura. Para la soldadura por el proceso GMAW sin CM (Figura 4.12b), en las ZAT adyacente a la línea de fusión se tiene fases principalmente de α y B y poca FA, se observa un crecimiento de grano pronunciado especialmente en la ZAT del cordón de soldadura superior con fases principalmente aciculares, cuyo crecimiento fue debido al mayor calor de aporte generado durante el deposito del cordón. En las ZAT de la soldadura con CMA se observa que las fases desarrolladas adyacentes a la línea de fusión son la FA y B y se observa una mayor cantidad de α en comparacion a la soldadura sin CM. Al aplicar un CMP se observa una mayor presencia de la fase α y fases como la B y FA se distinguen en poca cantidad. Comparando las ZAT de las soldaduras con la aplicación de un CM, se deduce que la aplicación de un CMA produjo una

agitación electromagnética la cual disminuyó el gradiente de temperatura en la pileta líquida lo que influyó en la forma de crecimiento de los granos no columnares en los cordones de soldadura, mientras en la ZAT, en la zona adyacente a la línea de fusión no se tuvo un crecimiento de grano pronunciado y las principales fases desarrolladas fueron fases de baja temperatura como la FA y B principalmente. Para la ZAT de la soldadura con CMP la fase principal desarrollada adyacente a la línea de fusión es la α , la cual es una fase de mayor temperatura que la FA y B, por lo que el crecimiento de grano adyacente a la línea de fusión abarca mas distancia en comparacion a la del CMA, parece que la orientacion de este campo magnético no propició una agitación electromagnética en la pileta líquida que disminuyera el gradiente de temperatura, lo cual tambien dio lugar a la solidificación de granos columnares bastos en los cordones de soldadura. En todas las ZAT hay crecimiento de grano adyacente a la línea de fusión lo cual es normal en los procesos de fusión por arco eléctrico. Se observa que el tamaño de grano en la ZAT va variando gradualmente con la distancia desde la línea de fusión hasta el MB no afectado. Entonces dependiendo sobre esta distancia, se tiene un rango de microestructuras diferentes y con propiedades mecánicas diferentes.

Hashemi [7] reporta para un X-65 microestructuras similares en la ZAT utilizando el proceso SAW con intensidades de corriente de 700-800 A y voltajes en el rango de 31-33 V. Por otra parte, Moeinifar [52] reporta microestructuras de α -B y B granular mediante la técnica de arco sumergido en tándem (TSAW-Tandem Submerged Arc Welding, por sus siglas en inglés) con calores de aporte entre 6 y 8 kJ/mm e intensidades de corriente entre 550-1050 A y voltajes entre 30-40 V, con una preparación de unión de doble V. Bordbar [273] empleando el proceso de SAW por espiral reporta microestructuras de FA y α -B en la ZAT. Filho [228] también reporta FA en la ZAT por medio de la técnica de soldadura por arco de soldadura manual (MMA-Manual Metal Arc, por sus siglas en ingles).



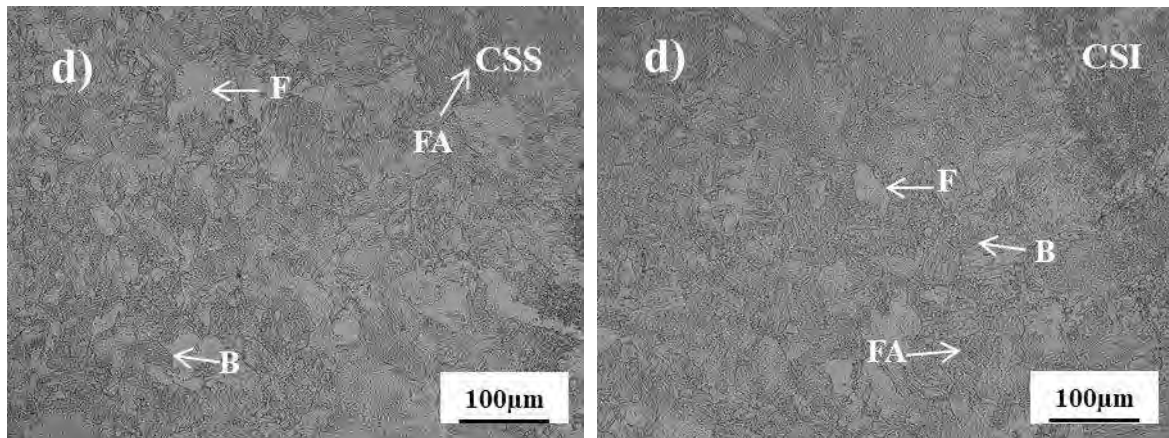


Figura 4.12 Microestructuras en la ZAT, parte superior (izquierda) y parte inferior (derecha) en el acero API X-60; a) de fabrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

4.3.2 Análisis mecánico de las soldaduras del acero API X-60.

4.3.2.1 Ensayos de tensión uniaxial.

La Figura 4.13 muestra las curvas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) obtenidas de las soldaduras del acero API X-60. Los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de tensión en las soldaduras en el acero API X-60 se resumen en la Tabla 4.2.

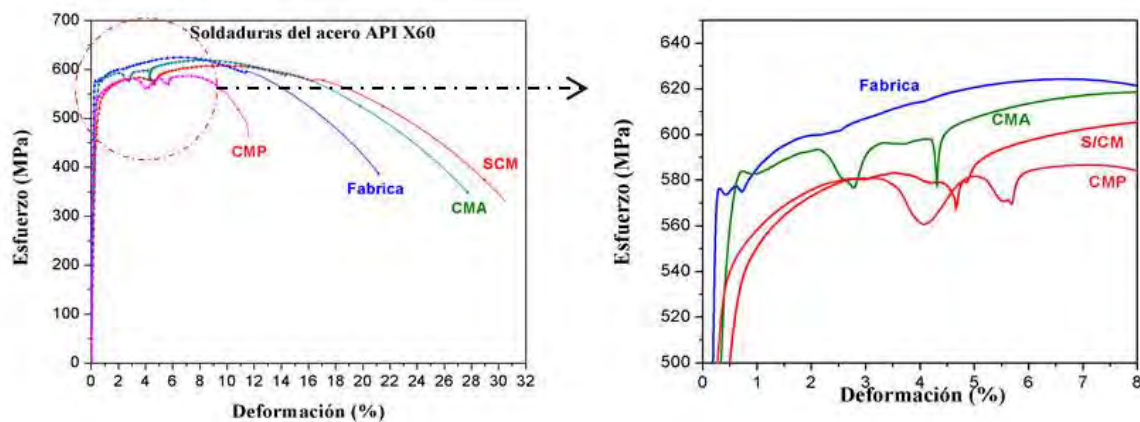


Figura 4.13 Curvas σ - ϵ de las soldaduras del acero API X-60.

Tabla 4.2 Resultado de las propiedades mecánicas de las soldaduras del acero API X-60.

Condición.	EF (MPa)	EUT (MPa)	Deformación (%)	RA (%)	Relación EF/EUT
Fabrica/SAW	574.39	624.42	21.15	40.28	0.92
S/CM/GMAW	508.90	607.26	30.49	51.14	0.84
CMA/GMAW	568.71	618.79	27.83	54.70	0.92
CMP/GMAW	533.82	586.76	11.59	9.58	0.91

De acuerdo con los resultados de las pruebas de tensión obtenidos en las soldaduras por el proceso GMAW, la soldadura con CMA presenta las mejores propiedades mecánicas en general (esfuerzo de fluencia, esfuerzo último de tensión y reducción de área), con la única excepción de que el porcentaje de deformación es mayor para la soldadura sin CM. Estos resultados fueron producto del refinamiento de grano en la región del cordón de soldadura y el poco crecimiento de grano en la ZAT adyacente a la línea de fusión. Al comparar la soldadura sin CM con la proveniente de conformación del ducto, se tiene que el esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión son mayores para la soldadura de fábrica en 66MPa en el esfuerzo de fluencia y 17 MPa en el esfuerzo último de tensión, sin embargo, el porcentaje de reducción de área y porcentaje de deformación son mayores en 11% y 9% respectivamente para la soldadura sin CM. Comparando la soldadura con CMA con la soldadura proveniente de fábrica por SAW, esta última presenta porcentaje de reducción de área y porcentaje de deformación menores en 14.4% y 6.7% respectivamente, mientras las propiedades de esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión son similares (solo 6 MPa mayores para la soldadura de “fábrica”). Al comparar la soldadura sin CM con las soldaduras con CM (CMA y CMP), se observa que aplicar un CM de manera axial mejora las propiedades mecánicas de la unión soldada, casi 60 MPa mayor en el esfuerzo de fluencia y 11 MPa en el esfuerzo último de tensión y solo un 2.6% menor en la deformación. Por otro lado, la soldadura con CMP presenta valores de porcentaje de reducción de área y porcentaje de deformación bajos, 19% menor en la deformación y en 41% en reducción de área, lo cual fue debido a la falta de penetración entre ambos cordones de soldadura y provocará falla prematura, como se muestra en la Figura 4.14. De acuerdo a los resultados obtenidos, los ductos podrían ser soldados por el proceso GMAW el cual es un proceso de bajo calor de aporte comparado con el proceso SAW. Los resultados obtenidos de las pruebas de tensión son mayores comparados a

otros estudios de investigación en aceros API con el proceso GMAW [47, 62, 210].

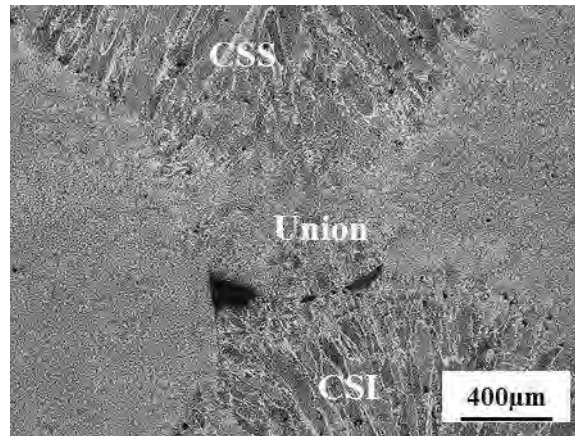


Figura 4.14 Falta de penetración entre los cordones de soldadura en el acero API X-60 con CMP.

La Figura 4.15 muestra las macrografías de las fracturas de las probetas de tensión. Se observa que la fractura en las probetas ocurre en el MB para la soldadura sin CM y con CMA, y en la interfase entre el MB y la ZAT de grano fino para la soldadura proveniente de fábrica y en el cordón de soldadura para la soldadura con CMP por la falta de penetración entre los cordones de soldadura.

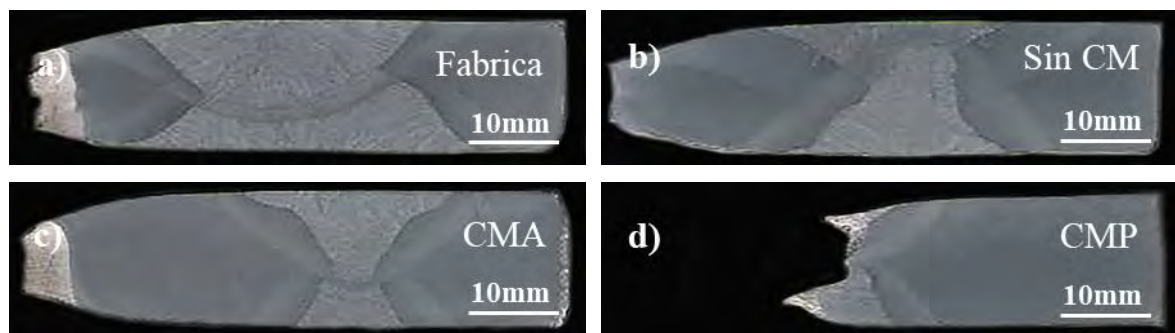


Figura 4.15 Macrografías de las fracturas de las pruebas de tensión en las soldaduras del acero API X-60; a) de fábrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

La Figura 4.16 muestra las superficies de fractura obtenidas por MEB de las probetas de tensión en las soldaduras del acero API X-60. Las probetas muestran una fractura de tipo dúctil, con excepción de la muestra con CMP la cual presenta una morfología frágil, esta muestra fallo catastróficamente en el cordón de soldadura debido a una mala penetración o por una mala

limpieza en las juntas.

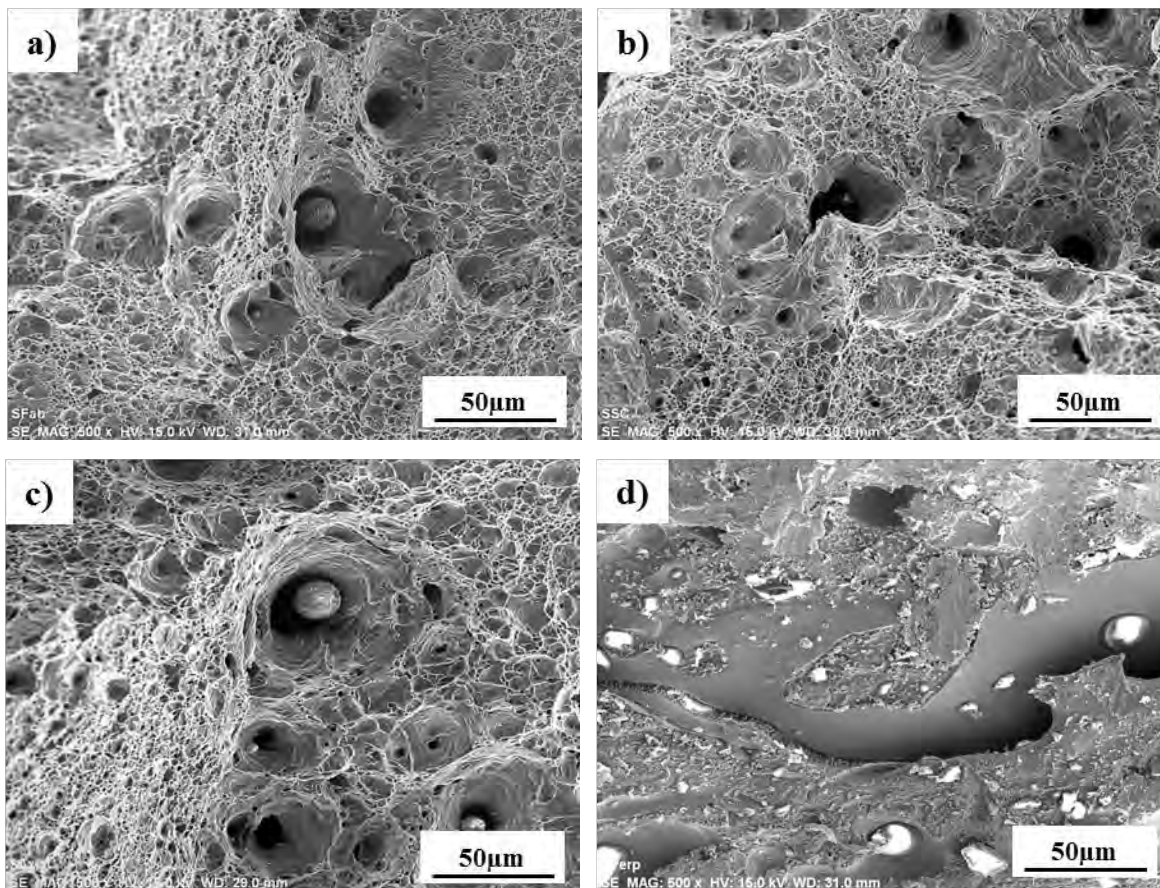


Figura 4.16 Imágenes obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las probetas de tensión de las soldaduras del acero API X-60; a) de fábrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

4.3.2.2 Ensayos de tenacidad al impacto.

La Figura 4.17 muestra los valores promedio de la tenacidad al impacto Charpy realizadas a -10 °C en las soldaduras del acero API X-60. Cabe recordar que las muescas en las probetas se realizaron en el cordón de soldadura superior para todas las muestras. El MB sin TT presentó un valor promedio de 267J. Respecto a las soldaduras, la soldadura por el proceso SAW muestra el valor de energía al impacto promedio más bajo con 39.66 J, los valores obtenidos de las soldaduras por GMAW son de 79.33, 107.66 y 76.66 J promedio para la soldadura sin CM, con CMA y con CMP, respectivamente. Aun con la falta de penetración en la soldadura con CMP y

del bajo porcentaje de deformación y de reducción de área, esta soldadura mostró mejor tenacidad al impacto que la soldadura por SAW. Las muestras de la soldadura de fábrica presentaron baja tenacidad al impacto debido a que su microestructura en los cordones de soldadura presenta granos columnares de gran longitud y poca amplitud, y en su interior se observa poca FA cuya fase mejora la tenacidad del cordón de soldadura. Se tiene que los valores obtenidos para la soldadura sin CM y con CMP presentan valores promedios de tenacidad similares esto es debido a que las microestructuras en los cordones de soldadura son parecidas, se tiene la formación de granos columnares bastos con gran cantidad de FA en el interior de ellos lo que ayudo a no deteriorar la tenacidad de las uniones. La mayor cantidad de energía absorbida se presentó para las soldaduras con CMA producto del refinamiento de grano de la microestructura en los cordones de soldadura y a la no formación de granos columnares producto de la agitación electromagnética en la pileta líquida. De acuerdo al estándar API, la soldadura proveniente de fábrica por SAW no cumple con el requerimiento mínimo que es de 70 J, lo que confirma que los ductos podrían ser soldados por el proceso GMAW y en especial con la aplicación de un CMA. Estos valores de energía al impacto son mucho mayores a aquellos reportados en otros estudios sobre aceros API [16, 47, 54, 62, 67, 69]. Sin embargo, estos resultados también son menores a los obtenidos en otros trabajos, alcanzando valores hasta de 250 J a la misma temperatura de prueba [231]. Zhu [77] reporta una energía absorbida de 90 J en la ZAT de grano grueso a -20 °C, a la misma temperatura de prueba Chaowen [274] reporta energías entre 150 – 175 J dependiendo de la temperatura pico del segundo ciclo térmico de soldadura por la técnica SMAW, donde para el MB reporta una energía de 252 J y en la ZAT de grano grueso de 150 J, esta disminución en energía se debió a la modificación microestructural de FA- α -poligonal a una de bainita granular-bainita de listón. Hashemi [7] reporta una energía de 160J en el cordón de soldadura y de 190J en la ZAT. Por lo que, la energía absorbida considerablemente disminuye con la disminución de la temperatura de prueba y también disminuye cuando el calor de aporte es alto [16, 275]. Así el calor de aporte es un parámetro crítico para la tenacidad de las uniones soldadas de los aceros HSLA [52].

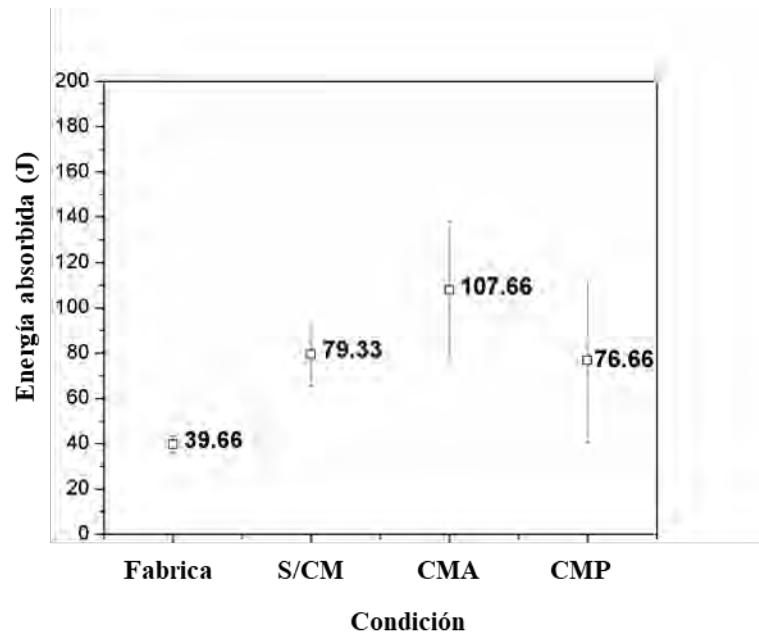
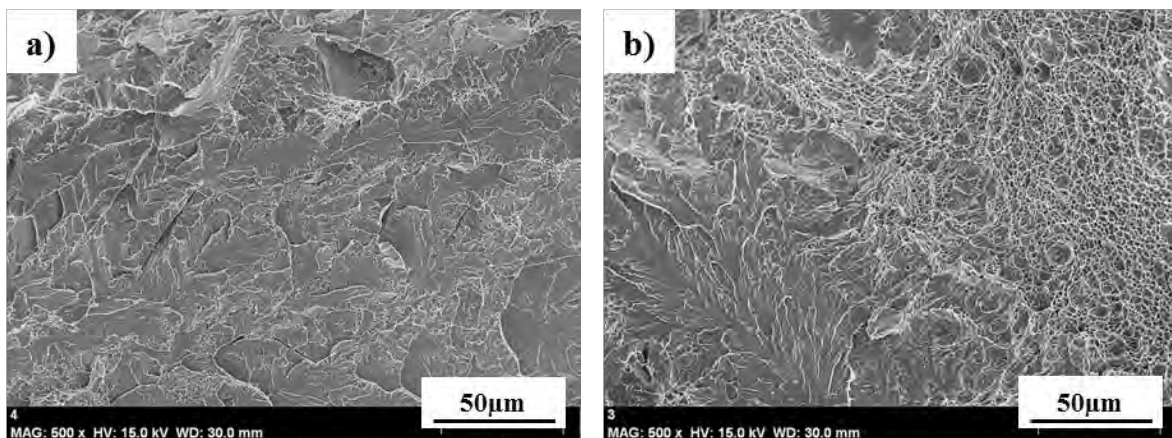


Figura 4.17 Resultados de la tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X-60 en sus diferentes condiciones.

La Figura 4.18 muestra las superficies de fractura obtenidas por MEB de los ensayos de tenacidad al impacto en las diferentes soldaduras del acero API X-60. Se observa que en la probeta de la soldadura proveniente de fábrica y con CMP se tiene una fractura de tipo frágil debido a su aspecto facetado. En las probetas de las soldaduras sin CM y con CMA, la superficie de fractura es una mezcla de zonas dúctiles y frágiles prevaleciendo la fractura frágil en la soldadura con CMA.



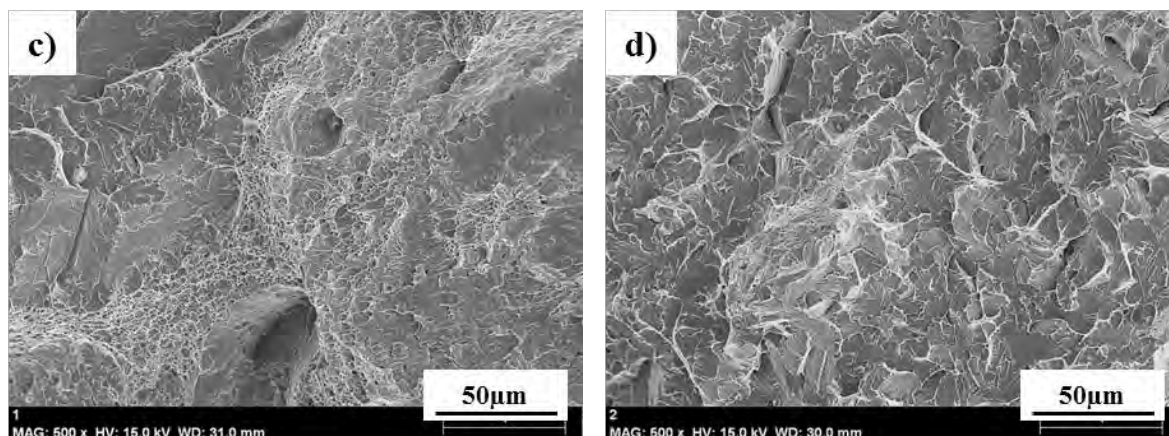


Figura 4.18 Micrografías obtenidas por MEB de los ensayos de tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X-60; a) de fábrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

4.3.2.3 Analisis de microdureza Vickers.

La Figura 4.19 muestra los perfiles de microdureza Vickers realizados sobre las soldaduras del acero API X-60 como se mostró en la Figura 3.9. Se observa que los valores de microdureza disminuyen en las ZAT debido a la transformación de fases que sufre el material por el ciclo térmico de soldadura, así como por el crecimiento de grano austenítico. En los cordones de soldadura la microdureza varía debido a que las fases presentes son la FA y la α -proeutectoide y esta última presenta menor microdureza. Debido a que se tienen diferentes fases, como consecuencia los valores de microdureza variarán. Se observa que en la soldadura proveniente de fábrica los mayores valores de microdureza se presentan en la zona de fusión para el cordón de soldadura inferior con valores superiores a los 290 DV, mientras para el cordón de soldadura superior los valores máximos son alrededor de los 260 DV. En la ZAT se observa una caída abrupta en la microdureza alcanzando valores hasta los 220 DV debido a la mayor presencia de la fase α en la ZAT adyacente a la línea de fusión. En la zona del MB los valores de microdureza oscilan entre los 190 – 220 DV. Para la soldadura sin CM también se observa que los mayores valores de microdureza se presentan en el cordón de soldadura inferior presentando valores hasta de 270 DV, sin embargo, se observa una disminución de microdureza importante en la zona de fusión en la cercanía con la ZAT probablemente debido a la mayor presencia de α -proeutectoide en esta zona, mientras los valores del cordón de soldadura superior están en valores alrededor de 250

DV. En la ZAT del cordón de soldadura superior del lado izquierdo se observa una caída abrupta hasta los 220 DV, lo cual fue producto del excesivo crecimiento de grano en la ZAT adyacente a la línea de fusión y a la presencia de la fase α en esta zona como se observa en la Figura 4.12b). En la soldadura con CMA de igual manera los mayores valores de microdureza se presentan en el cordón de soldadura inferior con valores aproximados de 260 DV. Respecto a las ZAT no se observa una caída en los valores de microdureza, se registraron valores similares a los del cordón de soldadura esto es como consecuencia de que en la ZAT adyacente a la línea de fusión se formaron estructuras aciculares principalmente como la FA y B y el crecimiento de grano no fue muy pronunciado. La disminución en microdureza se observa entre la interfase ZAT-MB donde ya hay mayor presencia de la fase α , Figura 4.12c). Para la soldadura con CMP se presentan valores de microdureza ligeramente mayores para el cordón de soldadura superior en la zona de fusión y los valores de microdureza en la ZAT no presentan una caída significativa. Sin embargo, para el cordón de soldadura inferior, en la ZAT del lado derecho se observa una caída drástica en microdureza que se extiende hasta el MB alcanzando valores por debajo de 190 DV. Este comportamiento fue producto del crecimiento de grano excesivo en la ZAT adyacente a la línea de fusión y la poca presencia de fases aciculares y una gran cantidad de la fase α como se observa en la Figura 4.12d). Los valores obtenidos en el presente estudio son menores a los reportados en [47, 53, 54, 62, 69].

Hashemi y Chung [7, 36] reportan valores de microdureza de 220 DV en el cordón de soldadura. Por su parte Byoungchul [17] reporta valores de microdureza entre 190 y 230 DV en la ZAT de grano grueso. Beidokhti [20] reporta valores hasta de 307 DV en el cordón de soldadura mientras en la ZAT los valores oscilan entre 192 – 198 DV para una soldadura por SAW en un acero X-70, las mediciones se realizaron con una carga de 10 kg. De acuerdo con las microestructuras de las ZAT (Figura 4.12), que corresponden a la ZAT de grano grueso, y de acuerdo con los perfiles de microdureza en esta zona los valores de microdureza tienden a disminuir por el crecimiento de grano austenítico debido al calor de aporte del proceso de soldadura. De acuerdo a la norma API un límite de 250 DV se ha considerado tradicionalmente en los aceros para ductos, pero este se extiende hasta 270 DV o aun hasta 290 DV para grados de resistencia mucho mayor para el servicio de gas amargo [20, 36].

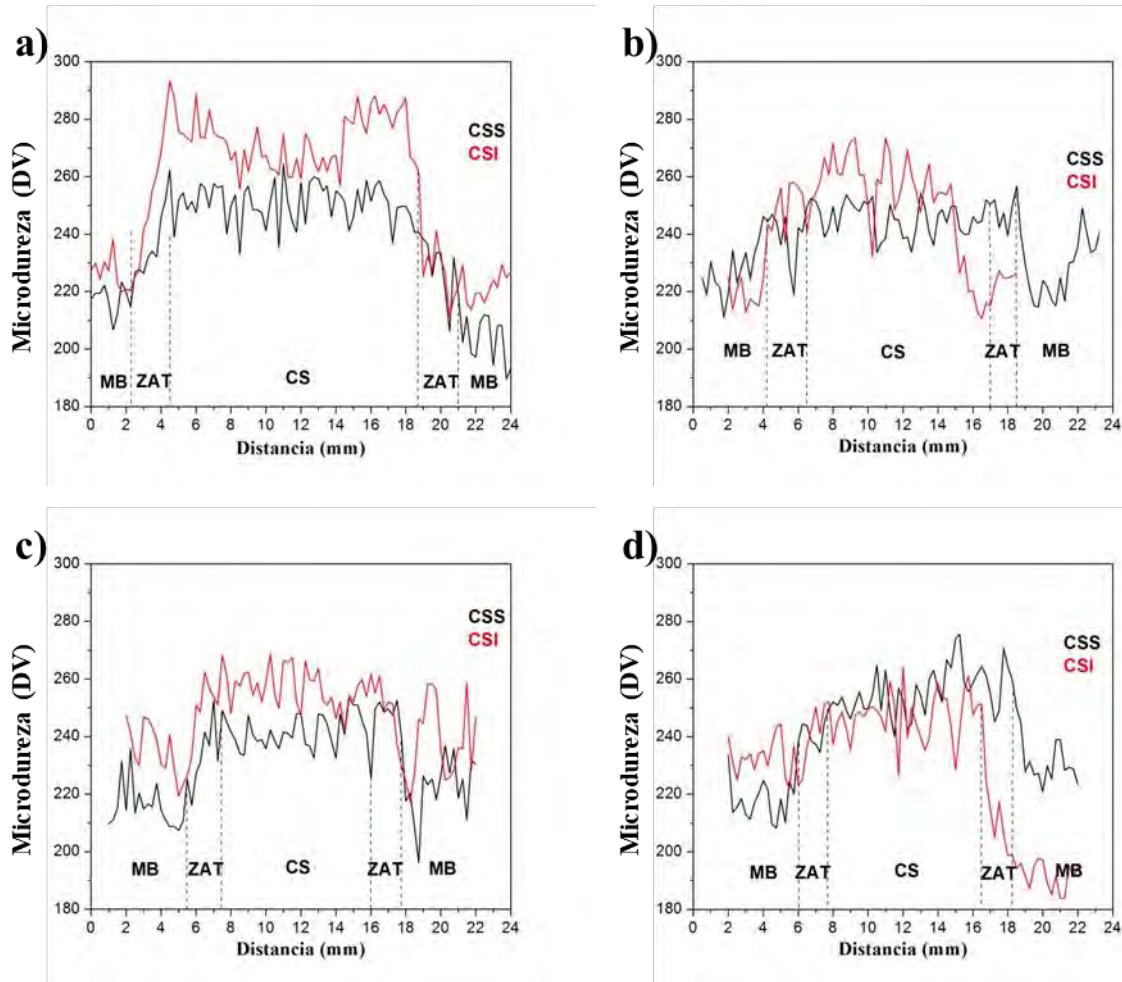


Figura 4.19 Perfiles de microdureza Vickers en las soldaduras del acero API X-60; a) de fábrica por SAW, b) sin CM por GMAW, c) con CMA por GMAW y d) con CMP por GMAW.

4.4 Evaluación microestructural y mecánico de las soldaduras del acero API X-70.

4.4.1 Caracterización microestructural.

La Figura 4.20 muestra las macrografías de los perfiles de soldadura producidos solo por el proceso GMAW en el acero API X-70. De las macrografías se observa que todas las soldaduras muestran buena apariencia y una sobremonta aceptable con excepción del cordón de soldadura superior para la muestra sin CM, Figura 4.20a). También se observa a diferencia de las macrografías de las soldaduras del acero X-60, las ZAT en el X-70 son de mayor amplitud producto de los mayores calores de aporte generados. De la soldadura con CMA se observa que

no hubo la suficiente penetración y que los cordones de soldadura no están en contacto entre ellos.

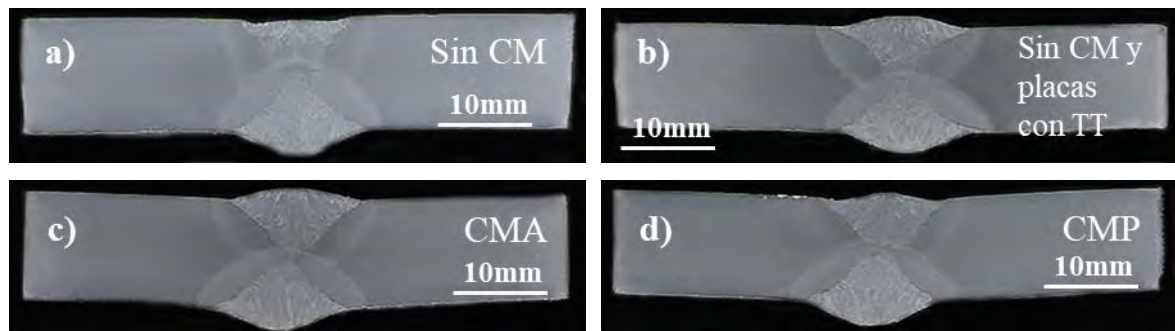
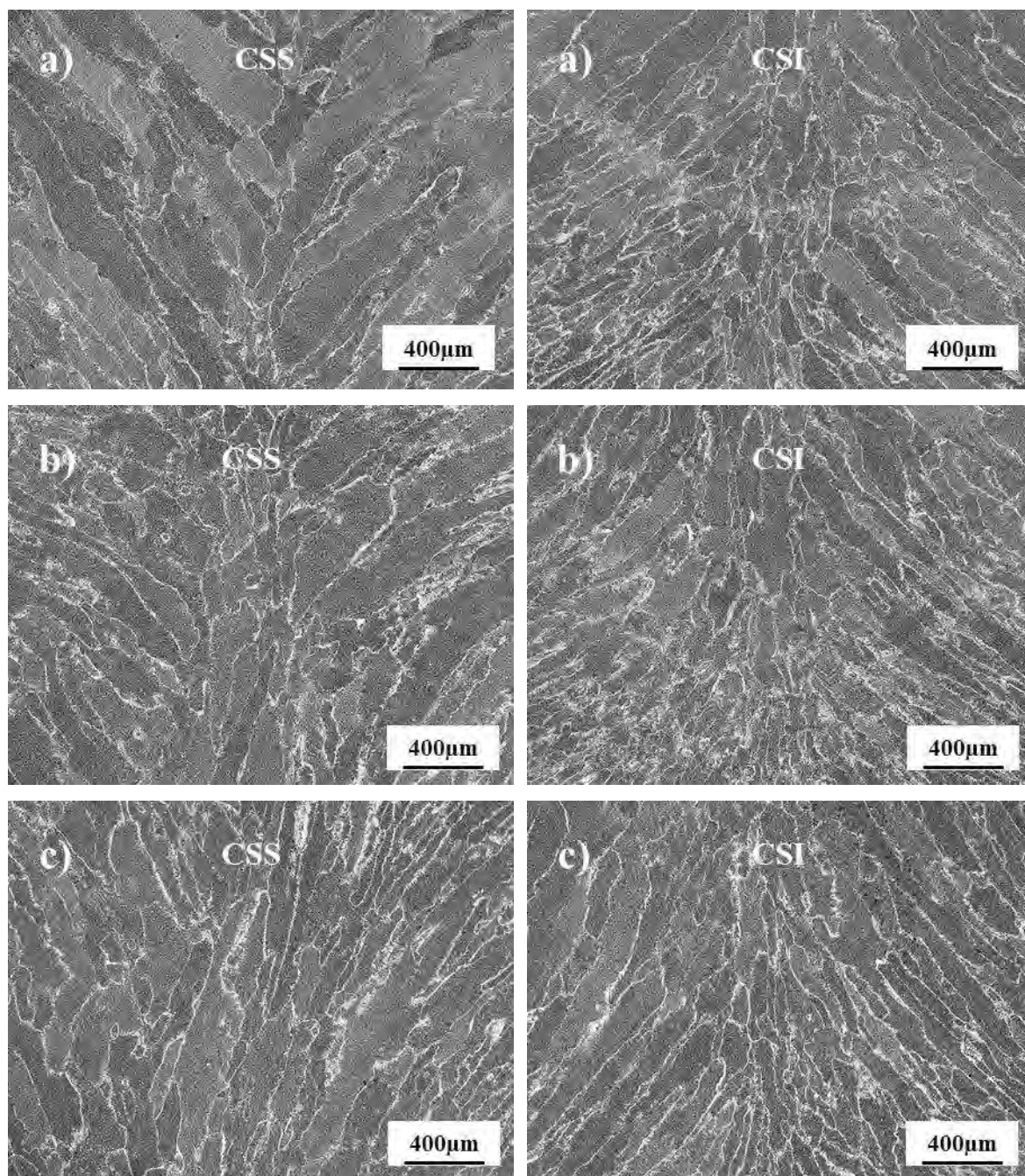


Figura 4.20 Macrografías de los perfiles de soldadura del acero API X-70; a) sin CM, b) sin CM y placas con TT, c) con CMA y d) con CMP.

Las Figuras 4.21 y 4.22 muestran las microestructuras de los cordones de soldadura y ZAT desarrolladas por el proceso GMAW en el acero API X-70. Todas las soldaduras presentan un crecimiento de grano columnar en la dirección del flujo de calor. Las microestructuras en la zona de fusión son de grano grueso especialmente en los cordones de soldadura superior para las soldaduras sin la aplicación de un CM (Figuras 4.21a) y b)), en estas mismas imágenes se observa que la morfología de los granos para el cordón de soldadura inferior presenta crecimiento de grano de poca longitud (refinamiento de grano) y tienen una forma más equiaxial, sin embargo, conforme incrementa la distancia de solidificación los granos tienden a crecer de forma columnar con granos alargados. La aplicación de un CM tanto de manera axial como perpendicular parece no haber tenido un efecto refinador en la región de los cordones de soldadura, como fue observado para la soldadura con CMA en el acero X-60 (Figura 4.11c)). En este caso los cordones de soldadura producidos con CM muestran microestructuras con un crecimiento de grano mixto, se observa claramente un crecimiento de grano columnar pero también se observa el crecimiento de granos en una manera más equiaxial. Comparando las microestructuras desarrolladas con CMA y CMP (Figuras 4.21c) y d)), de manera cualitativa se observa que los granos en la zona de fusión correspondientes a la soldadura con CMA son de mayor longitud y menor amplitud especialmente para el cordón inferior. En este caso la interacción electromagnética parece no haber desarrollado el fenómeno de agitación electromagnética y solo disminuyó el gradiente de temperatura. Para la soldadura con CMP los

granos columnares son más bastos que con CMA por ende hay mayor presencia de FA (Figura 4.21d)) lo que podría incrementar la tenacidad de la unión. En todas las microestructuras desarrolladas en los cordones de soldadura las principales fases son la FA y la α -proeutectoide.



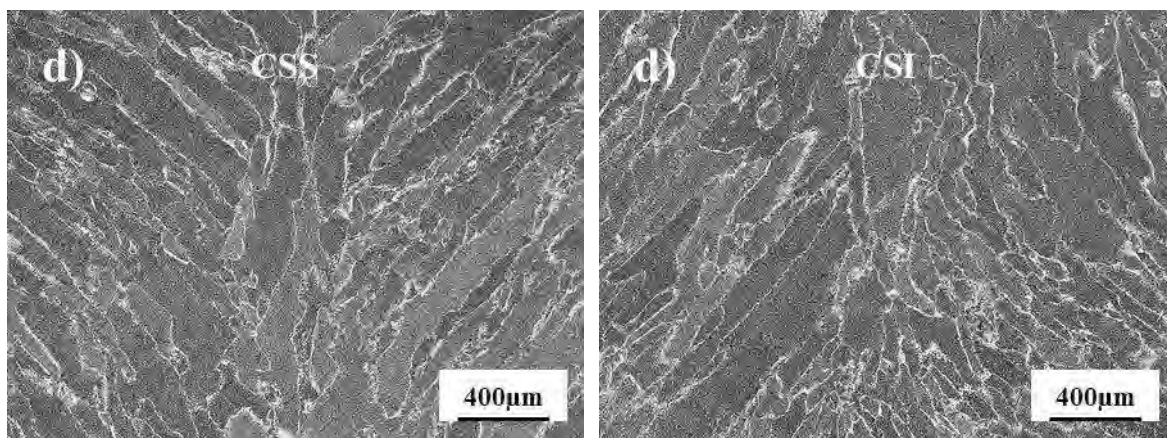
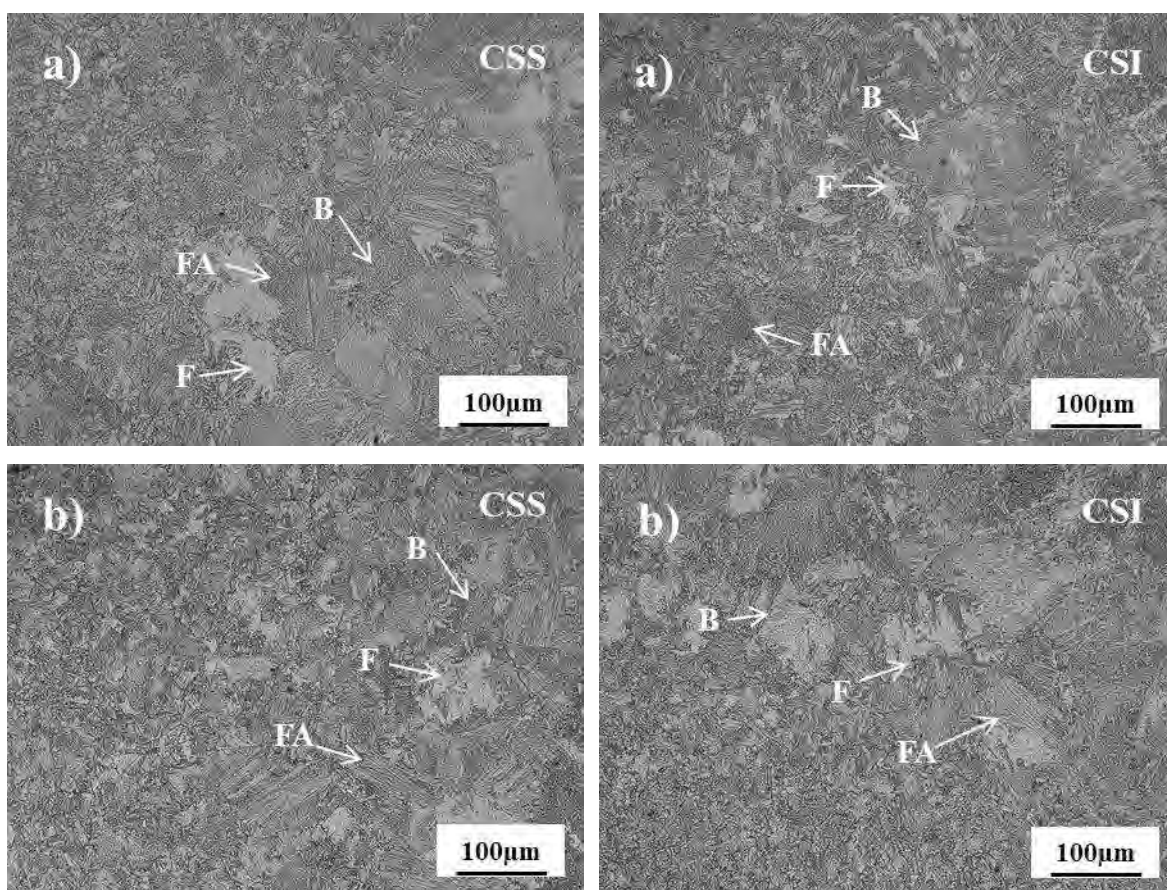


Figura 4.21 Microestructuras de los cordones de soldadura superiores (CSS) (izquierda) e inferiores (CSI) (derecha) en el acero API X-70; a) sin CM, b) sin CM y placas con TT, c) con CMA y d) con CMP.



4.2f), en este caso se inició de una microestructura constituida por fases de FA y B. En ambas ZAT superior e inferior se observa crecimiento de grano en la zona adyacente a la línea de fusión las cuales están constituidas de las mismas fases y muy poca presencia de α . De las ZAT de las soldaduras con CM, es evidente un mayor crecimiento de grano para la soldadura con CMA y en estas se observa una mayor presencia de la fase α y donde las fases aciculares se formaron adyacentes a la línea de fusión. En las ZAT correspondientes a la soldadura con CMP se observa poca presencia de la fase α y un crecimiento de grano no muy pronunciado especialmente para el cordón de soldadura superior. Esto pudo ser provocado por el segundo ciclo térmico de soldadura. Microestructuras similares fueron reportadas en otros estudios [7, 52, 228, 273].

4.4.2 Análisis mecánico de las soldaduras del acero API X-70.

4.4.2.1 Ensayos de tensión uniaxial.

La Figura 4.23 muestra las curvas de tensión esfuerzo vs deformación (σ - ϵ) de las soldaduras del acero API X-70. Los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de tensión en las soldaduras en el acero API X-70 se resumen en la Tabla 4.3.

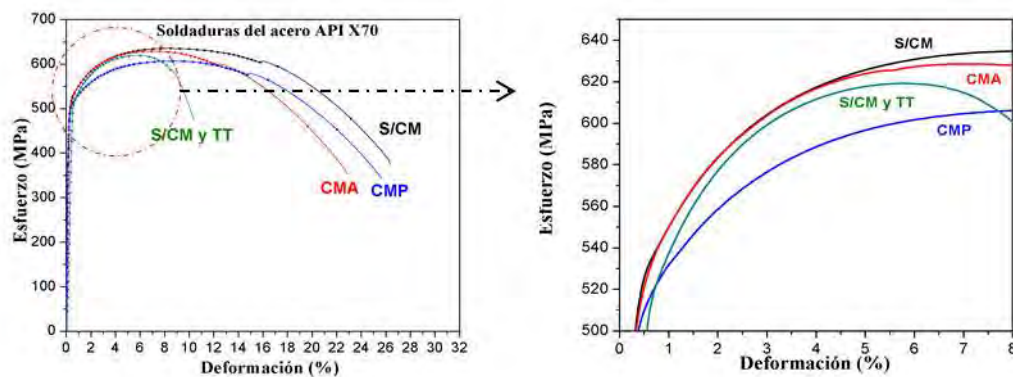


Figura 4.23 Curvas de σ - ϵ de las soldaduras del acero API X-70.

Tabla 4.3 Resultado de las propiedades mecánicas obtenidas en las soldaduras del acero API X-70.

Condición.	EF (MPa)	EUT (MPa)	Deformación (%)	RA (%)	Relación EF/EUT
Sin CM	519.19	634.87	26.34	44.56	0.82
Sin CM y placas con TT	519.18	619.27	10.39	23.64	0.84
CMA	514.85	628.72	22.92	48.02	0.82
CMP	503.50	606.55	25.64	47.74	0.83

De las propiedades mecánicas en las soldaduras del acero API X-70 se tiene que el esfuerzo de fluencia oscila entre 503 MPa y 519 MPa y el esfuerzo último de tensión entre 606 MPa y 635 MPa. La soldadura sin CM es la que presenta las mayores propiedades mecánicas de esfuerzo de fluencia, esfuerzo último de tensión y porcentaje de deformación con excepción en el porcentaje de reducción de área el cual es menor a las soldaduras con la aplicación de un CM. Al comparar la soldadura sin CM con la soldadura sin CM y placas con TT, es evidente que el TT aplicado a las placas de soldadura fue detrimental para el porcentaje de deformación y porcentaje de reducción de área, los cuales disminuyeron en casi un 16% y en más del 20% respectivamente. Esto fue debido a que el metal de aporte empleado proporciona un esfuerzo de fluencia similar al del MB, sin embargo, estas placas tuvieron un TT previo lo cual incremento sus propiedades mecánicas y por ende se necesitaba emplear un metal de aporte que proporcionará una mayor resistencia mecánica, como resultado las soldaduras fallaron en la zona del cordón de soldadura como se muestra en la Figura 4.24b). Al comparar la forma de aplicación del CM se observa que al aplicar el CM de manera axial, el esfuerzo de fluencia, esfuerzo último de tensión y porcentaje de reducción de área son mayores en 11 MPa, 22 MPa y 0.28%, respectivamente, con excepción del porcentaje de deformación el cual fue inferior en un 2.7% respecto a la soldadura con CMP. Es importante señalar que las microestructuras desarrolladas en los cordones de soldadura y ZAT son similares por ello su comportamiento esperado en las pruebas de tensión. De la Figura 4.24c) y d) también se observa que ambas fallaron en un área similar, entre la parte más alejada de la ZAT y el MB. Si se compara la soldadura sin CM (soldadura tradicional) con las soldaduras con CM, se tiene que la soldadura sin CM presentó las mejores propiedades mecánicas en general y

solo el porcentaje de reducción de área fue menor en un 3.4% con respecto a la soldadura con CMA. En comparación con las soldaduras del acero X-60, aquí la aplicación de un CM externo no contribuyo al mejoramiento de las propiedades mecánicas de las uniones. Los resultados obtenidos de las pruebas de tensión son mayores comparados a otros estudios de investigación en aceros API con el proceso GMAW [47, 62, 210].

La Figura 4.24 muestra las macrografías de las fracturas de las pruebas de tensión de las soldaduras del acero API X-70, en ellas se observa la deformación producida por la prueba con excepción de la soldadura sin CM y placas con TT y la cual fallo claramente entre el cordón de soldadura y la línea de fusión, en este caso se tuvo que haber empleado un metal de aporte que proporcionara una mayor resistencia mecánica en el cordón de soldadura, debido a que las placas fueron tratadas térmicamente previo al proceso de soldadura y sus propiedades mecánicas fueron incrementadas, por ello se obtuvo un bajo porcentaje de deformación. En el resto de las condiciones de soldadura la falla ocurre entre la ZAT de grano fino y el MB.

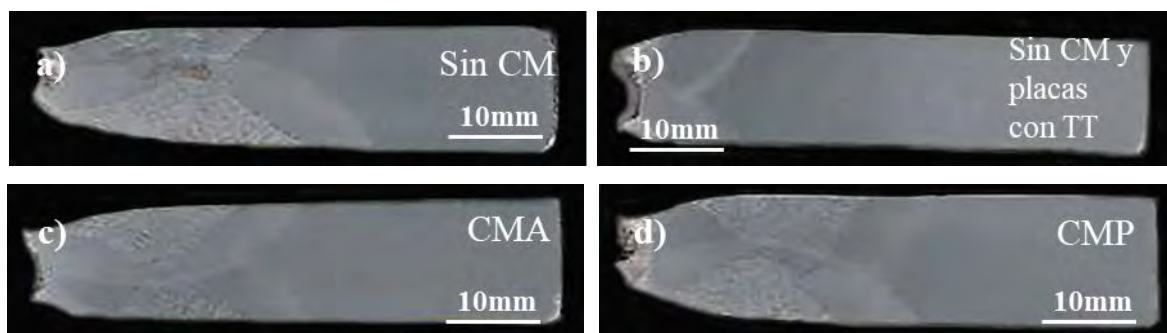


Figura 4.24 Macrografías de las fracturas de las pruebas de tensión en las soldaduras del acero API X-70; a) sin CM, b) sin CM y placas con TT, c) con CMA y d) con CMP.

La Figura 4.25 muestra las superficies de fractura obtenidas por MEB de las probetas de tensión en las soldaduras del acero API X-70. En todas las superficies de fractura se observa un tipo de fractura dúctil, aunque en la fractura de la soldadura sin CM y placas con TT se observa áreas facetadas, lo cual es un indicativo de su bajo porcentaje de deformación en la prueba de tensión.

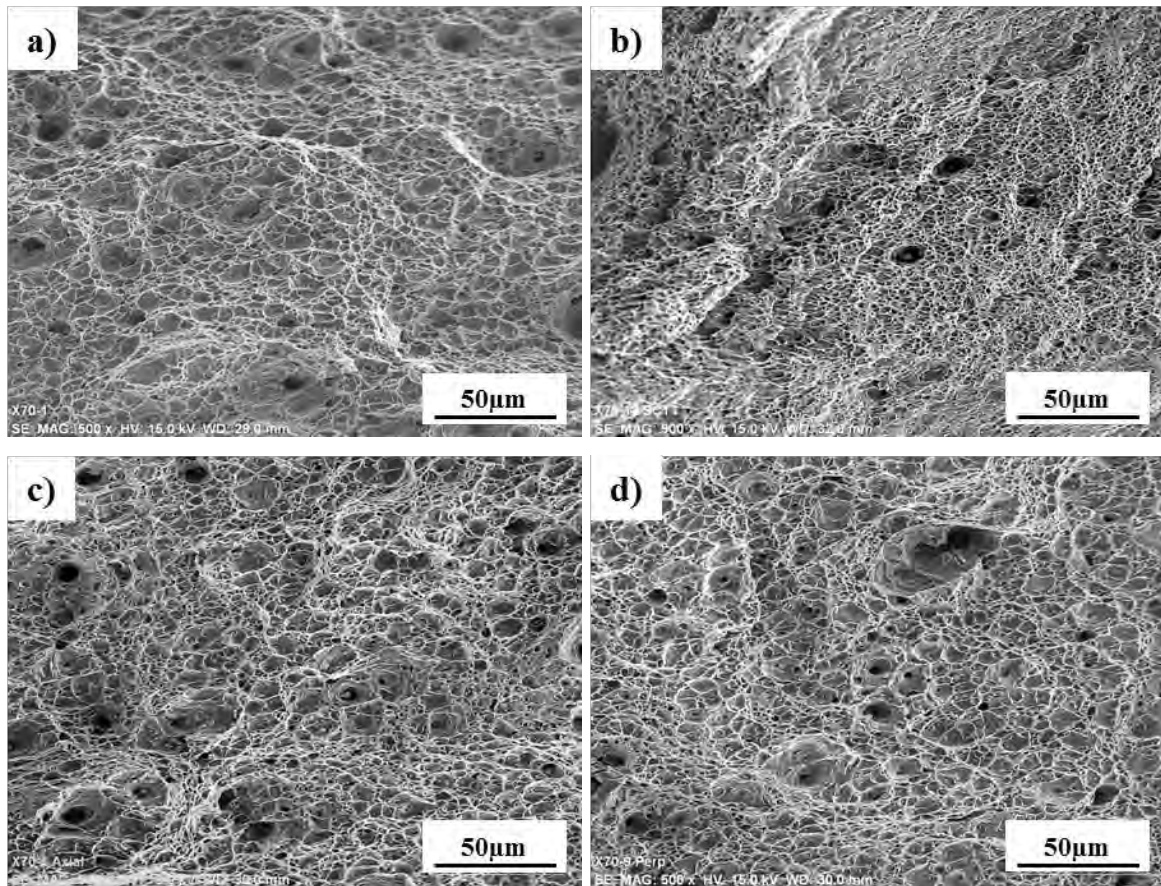


Figura 4.25 Imágenes obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las probetas de tensión de las soldaduras del acero API X-70; a) sin CM, b) sin CM y placas con TT, c) con CMA y d) con CMP.

4.4.2.2 Ensayos de tenacidad al impacto.

La Figura 4.26 muestra los valores de tenacidad al impacto Charpy en las soldaduras del acero API X-70. De igual manera que en las muestras del acero X-60, las muescas fueron realizadas en el cordón de soldadura superior para todas las probetas. El MB sin TT del acero X-70 presentó una energía al impacto de 163 J. Con respecto a las soldaduras, los mejores resultados obtenidos corresponden a la soldadura con CMP seguida de la soldadura sin CM con 96.66 J y 87.33 J, respectivamente. De la Figura 4.21a) y d) se observa que los granos columnares en la zona de fusión de la soldadura con CMP son de menor longitud y amplitud por lo que hay mayor presencia de FA y por ello la diferencia en la energía absorbida al impacto entre estas dos soldaduras. A pesar de que la soldadura con CMA presentó mejores propiedades mecánicas en

comparación con la soldadura con CMP y sin CM y placas con TT, su comportamiento a la tenacidad al impacto fue la más baja con 78.66 J, lo cual es producto de la formación de granos columnares de mayor longitud y menor amplitud en comparación con el resto de las soldaduras (Figura 4.21c)), por lo que es más fácil la propagación de grieta. Todas las soldaduras cumplen con el valor mínimo requerido por el código API de 70 J. Estos valores de energía al impacto son mucho mayores a aquellos reportados en otros estudios sobre aceros API [16, 47, 54, 62, 67, 69]. Sin embargo, estos resultados también son menores a los obtenidos en otros trabajos [7, 77, 231, 274].

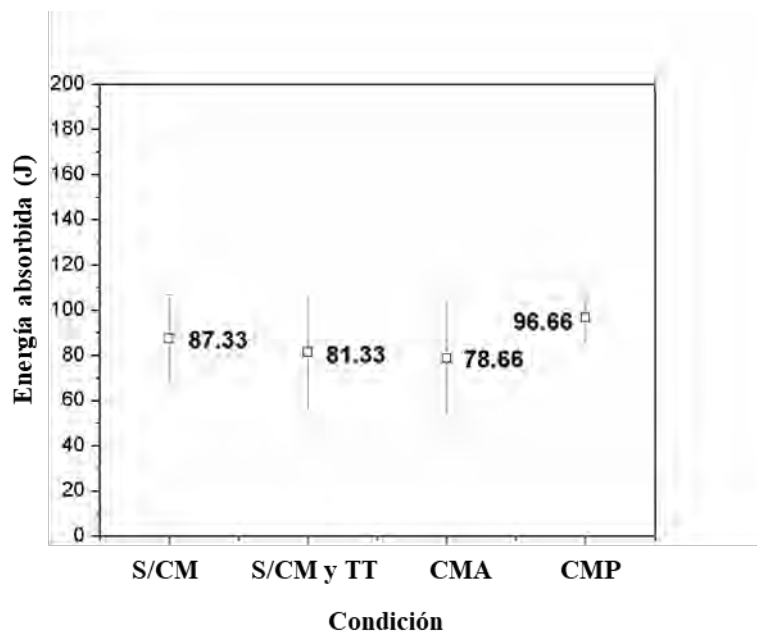


Figura 4.26 Resultados de la tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X-70 en sus diferentes condiciones.

La Figura 4.27 muestra las superficies de fractura obtenidas por MEB de los ensayos de tenacidad al impacto en las soldaduras del acero API X-70. En la probeta sin CM (Figura 4.27a)) se observa una fractura de tipo dúctil y solo se aprecian pequeñas áreas facetadas. Para la probeta sin CM y placas con TT (Figura 4.27b)) se observa una superficie de fractura mixta, dúctil-frágil. Las probetas con CM (Figuras 4.27c) y d)) muestran una superficie frágil, donde el área de fractura es completamente facetada, a pesar de ello, la soldadura con CMP presentó la mayor tenacidad.

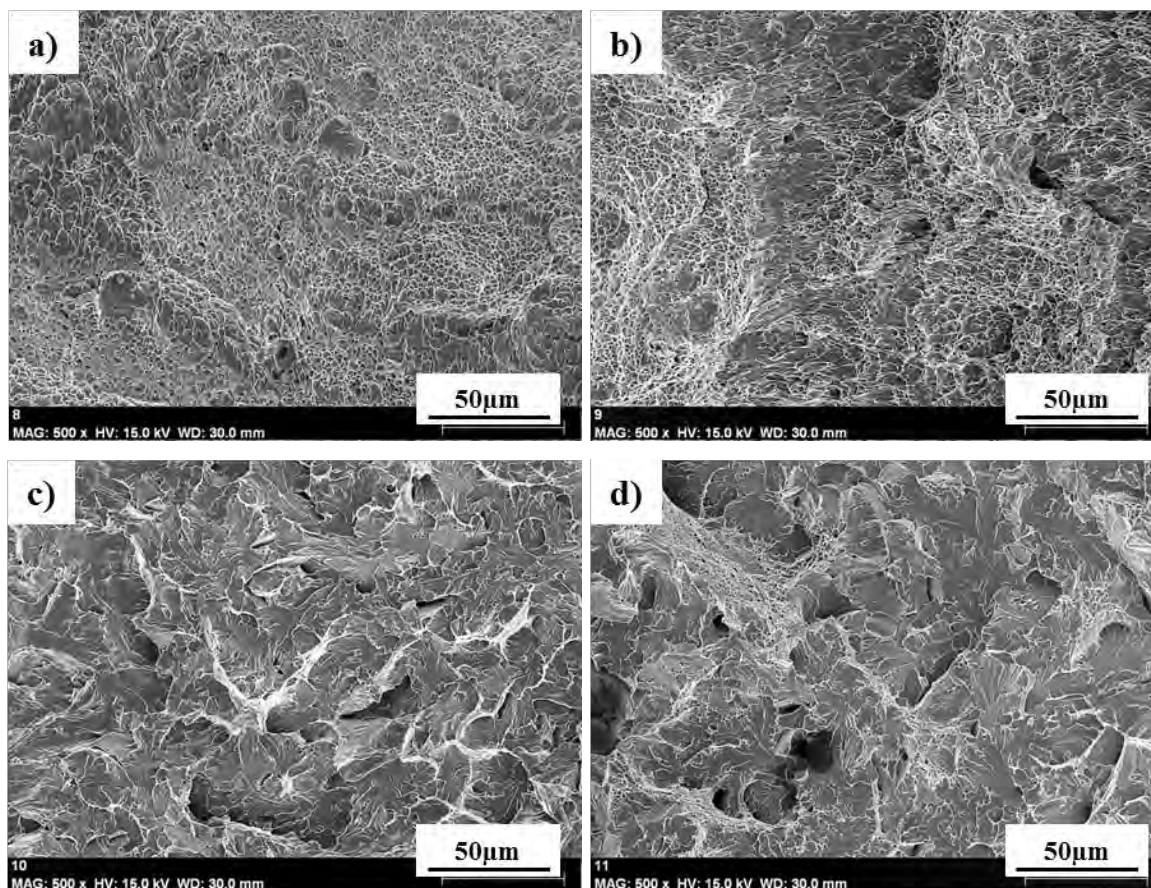


Figura 4.27 Micrografías obtenidas por MEB de las superficies de fractura de los ensayos de tenacidad al impacto de las soldaduras del acero API X-70; a) sin CM, b) sin CM y placas con TT, c) con CMA y d) con CMP.

4.4.2.3 Analisis de microdureza Vickers.

La Figura 4.28 muestra los perfiles de microdureza Vickers realizados sobre las soldaduras del acero API X-70 como se mostró en la Figura 3.9. El MB presentó un valor de microdureza promedio de 208 DV. De los perfiles de microdureza en la soldadura sin CM se observa que los valores de microdureza mayores se presentan en la región de los cordones de soldadura y en el MB no afectado, en los cordones de soldadura principalmente existen dos fases, la FA de grano fino y α -proeutectoide la cual es una fase “suave” y por ello ese comportamiento irregular en los valores de microdureza. En la ZAT se observa como los valores de microdureza disminuyen e incrementan esto es debido a las transformaciones de fase, en esta zona coexisten fases como FA, B y α y al engrosamiento de grano adyacente a la línea de fusión. De la Figura 4.22a) se observa

que para el cordón de soldadura superior se tienen granos más gruesos esto podría ser consecuencia del segundo ciclo térmico de soldadura. Finalmente en la zona del MB se observan elevados valores de microdureza como en la zona del cordón de soldadura, esto fue debido al crecimiento de grano producto del calor generado por el proceso de soldadura. En la soldadura sin CM y placas con TT se observa que los valores de microdureza en la zona del MB son mayores a los encontrados en la zona de los cordones de soldadura, esto fue debido a que antes del proceso de soldadura las placas fueron tratadas térmicamente a 1050 °C por 30 minutos y seguidas de un temple en agua lo cual modificó la microestructura original de α -P a una de FA y B (Figura 4.2f)), por ello se tienen valores de hasta 300 DV. Se observa que en la región de los cordones de soldadura se presentan valores de microdureza hasta 250 DV. En la ZAT se observan los valores más bajos de microdureza, hasta de 220 DV por la presencia de la fase α pero también se observa valores elevados hasta de 280 DV y es por las microestructuras aciculares de FA y B encontradas en la ZAT adyacente a la línea de fusión como se observó en la Figura 4.22b). A pesar de los altos valores de microdureza la soldadura falló en la región entre el cordón de soldadura y línea de fusión durante el ensayo de tensión (Figura 4.24b)). Respecto a las soldaduras con aplicación de un CM, la soldadura con CMA presenta un comportamiento de microdureza muy irregular, se observan valores de microdureza mayores en la zona de fusión, pero también presenta altos valores de microdureza en la ZAT y MB similares o mayores a los medidos en los cordones de soldadura. La irregularidad de los valores de microdureza en la zona de los cordones de soldadura es producto de la presencia de dos fases FA y α -proeutectoide, cabe señalar que en esta soldadura los granos columnares fueron de menor amplitud y que durante el barrido de microdureza estos valores pueden cambiar de una impronta a otra. La disminución y aumento en los valores de microdureza en la ZAT es producto de las diferentes microestructuras, se observa que adyacente a la línea de fusión se desarrollaron fases de mayor dureza como lo son la FA y B alcanzando valores hasta los 280 DV pero también existe la fase α con un tamaño de grano grueso lo que explicaría los valores de dureza del orden de los 220 DV. Conforme la distancia incrementa desde la línea de fusión se observan tamaños de grano fino y con morfología acicular lo que podría explicar los valores tan altos en la zona del MB (Figura 4.22c)). El comportamiento en los perfiles de microdureza de la soldadura con CMP es menos irregular que la soldadura con CMA. Se observa que en la región de la zona de fusión y MB no afectado se presentan los mayores valores de microdureza y estos tienden a disminuir en la ZAT debido al

engrosamiento de grano adyacente a la línea de fusión. Sin embargo, este crecimiento de grano no fue muy pronunciado y las fases aciculares encontradas no permitieron una disminución pronunciada en esta zona (Figura 4.22d)). En la zona del MB se observa de nuevo un incremento en los valores de microdureza los cuales son similares a los encontrados en la zona de los cordones de soldadura, hasta 270 DV. Los valores aquí obtenidos son menores a los reportados en otros trabajos [7, 17, 36, 47, 53, 54, 62, 69]. De acuerdo con las microestructuras de las ZAT (Figura 4.22)), que corresponden a la ZATGG, y de acuerdo con los perfiles de microdureza en esta zona los valores de microdureza tienden a disminuir por el crecimiento de grano austenítico debido al calor de aporte del proceso de soldadura.

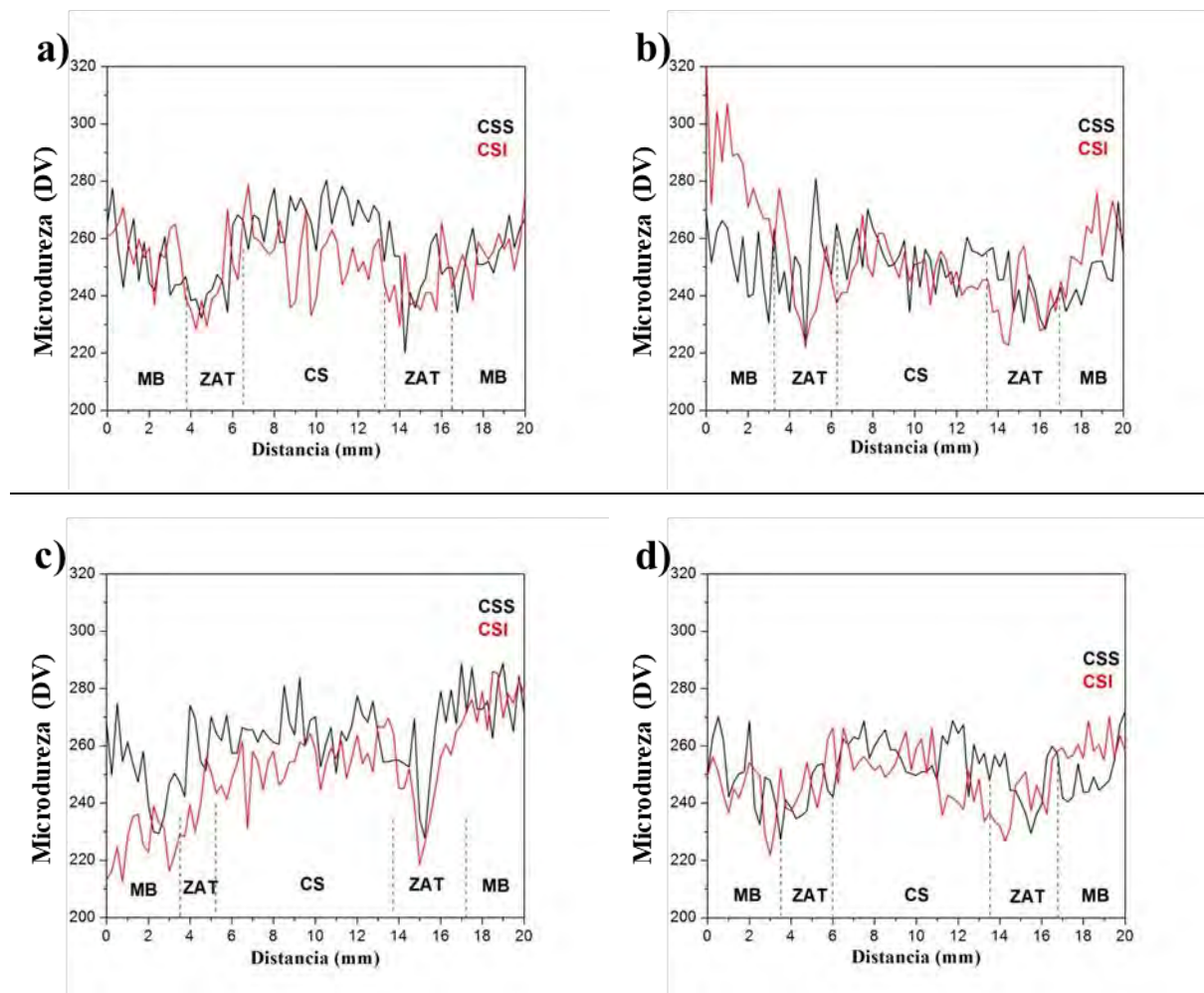


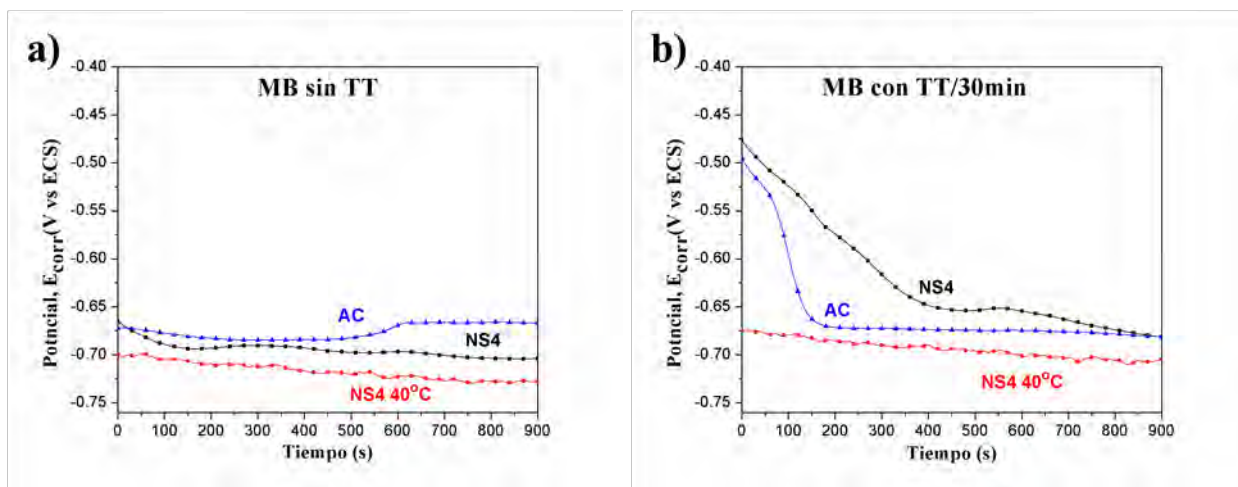
Figura 4.28 Perfiles de microdureza Vickers en las soldaduras del acero API X-70; a) sin CM, b) sin CM y placas con TT, c) con CMA y d) con CMP.

4.5 Analisis electroquímico de los aceros API X-60 y X-70.

4.5.1 Curvas de polarización del acero API X-60.

Antes de iniciar las curvas de polarización (CP), las muestras de los MB sin TT y con TT de los aceros X-60 y X-70 se corroían libremente, realizándose las mediciones de potencial hasta lograr la estabilidad en el potencial de corrosión (E_{corr}). Los parámetros electroquímicos que se obtuvieron de las CP fueron: el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), la pendiente anódica de Tafel (β_a), la pendiente catódica de Tafel (β_c), la resistencia a la polarización (R_p) y la velocidad de corrosión (VC). Los valores de R_p fueron calculados usando la ecuación de Stern-Geary [145], ecuación 2.16, y la VC, ecuación 2.18, fue calculada acorde a la norma ASTM G102 [142].

Las Figuras 4.29 y 4.30 muestran el potencial a circuito abierto (PCA) y las CP obtenidas en el acero API X-60 tal como se recibió sin TT y con TT. La Tabla 4.4 resume los parámetros electroquímicos obtenidos.



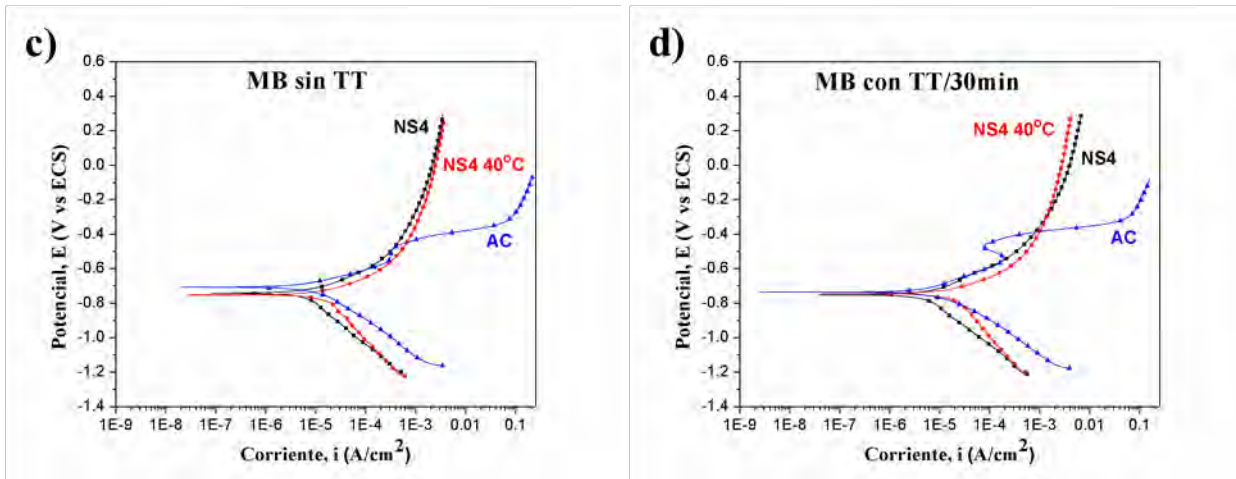


Figura 4.29 Comportamiento electroquímico del acero API X-60 tal como se recibió sin TT y con TT en solución NS4 y en agua congénita, a) - b) PCA y c) - d) CP.

De las CP se tiene que el material con TT ensayado en solución NS4 a temperatura ambiente presenta una VC más baja en comparación con el MB sin TT, en un 43%. Lo cual también se distingue en la R_p la cual es mayor ($101.275 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), lo cual se atribuye al cambio microestructural producto del TT. Cuando la temperatura de ensayo se incrementa a 40°C , el MB sin TT presenta una VC menor que el material con TT en un 8% y los valores de R_p son similares. Comparando la VC del MB sin TT en solución NS4 en ambas temperaturas de prueba, se observa que la VC incrementa hasta un 63% al incrementar la temperatura a 40°C . Un comportamiento similar se observa para el material con TT, donde la VC incremento más del 80% al aumentar la temperatura de prueba. Es claro que al aumentar la temperatura de prueba en la solución NS4, la VC se aumenta significativamente independientemente del tipo de microestructura, por lo que, al aumentar la temperatura de prueba la microestructura parece no tener un rol importante. Se observa que en la solución NS4 la pasivación no es alcanzada en el acero, este siempre esta en un estado de disolución activo (rama anódica), no hay reacción de formación de película o productos de corrosión que hayan sido observados sobre la superficie del acero, y esto podría ser por la formación y redisolución de productos de corrosión que puede ocurrir al mismo tiempo. Este comportamiento también fue observado por otros investigadores en solución NS4 o en electrolitos extraídos de suelos [27, 80, 106, 117, 134, 136, 182, 189]. Cheng, Li y Fu [27, 114, 115] reportan el mismo comportamiento observado para la solución NS4 usando la solución NS4 con pHs más bajos. Cheng y Li [27, 114] señalan que el acero estuvo

siempre en un estado de disolución activo y no mostró pasivación en el rango de potencial medido en la solución de pH neutro. Fu [115] señala que solo bajo una capa de 60 μm el acero podría ser pasivado.

Cuando el MB sin TT y con TT se evaluó en agua congénita, el material con TT presentó una menor VC en un 26%, lo cual se atribuye a una microestructura de FA-B, lo cual es congruente con lo reportado por Lucio-Garcia [80]. Con esta solución se presenta un comportamiento diferente en un rango de potencial de -550 a -450 mV, este comportamiento es más claro en la Figura 4.30f), se observa que el MB sin TT presenta una mayor disolución del material y el acero con TT tiende a formar una capa de óxido protectora, la cual al final es disuelta a mayores potenciales mostrando un estado de disolución activo. Esta pasivación comienza cuando la densidad de corriente de corrosión disminuye con el incremento en el potencial debido a la formación de óxidos o productos de corrosión. Esta región pasiva se disuelve bajo la influencia de ataque de iones cloruro y el picado por corrosión ocurre como se observa por el rápido incremento en los valores de corriente con el incremento del potencial en la rama anódica. Este comportamiento fue descrito por El-Sayed y Fang [98, 109], indicando que la densidad de I_{corr} disminuye debido a la protección de los productos de corrosión e incrementa debido a su desprendimiento. Respecto al PCA se observa que el MB sin TT en ambas soluciones y temperaturas tiende a ser más estable desde el inicio de la prueba como se observa en la Figura 4.30a) – c).

Comparando las VC del MB sin TT y con TT y basado sobre los resultados se puede concluir que el TT aplicado al acero mejoró la resistencia a la corrosión en los medios de prueba. En relación a las probetas del MB sin TT y con TT, es posible observar que la reacción de oxidación en la rama anódica corresponde a un proceso de activación. La rama catódica revela un proceso donde la transferencia de carga es influenciada por un proceso de difusión. Estos resultados están en acuerdo por lo señalado por Benmoussa, Quej-Aké y Henríquez [110, 131, 132] que indican que el proceso de corrosión es inicialmente controlado por transporte de masa (rama catódica) pero llega a estar bajo control de activación (rama anódica). Por lo tanto, la reacción de reducción del hidrógeno sobre la superficie del acero esta siempre acorde con el mecanismo de activación para la región anódica [133]. La evolución del hidrógeno es la reacción catódica primaria ocurriendo en soluciones anaeróbicas tal como la solución NS4.

Se observa que el MB sin y con TT es sensible a la corrosión por el incremento de temperatura, por lo que la R_p disminuye y la densidad de I_{corr} incrementa, estos resultados están en acuerdo con lo reportado por Benmoussa y Zenati [110, 111]. De acuerdo a las CP se observó un comportamiento de disolución anódica controlada por activación sobre los electrodos lo cual ya fue reportado por Zhang [113].

De acuerdo con Li [114] la pasividad puede ser obtenida en aceros al carbono en soluciones concentradas carbonato/bicarbonato (alto pH = 9.6) y esto se asocia con la formación de películas de carbonato de hierro y/o óxido de hierro. Por otro lado, Lucio-García [80] encontró que la VC más alta se da en la fase M, seguida por una microestructura de α -B y la VC más baja fue encontrada en una microestructura de FA-B. Du [117] indica que en un acero con TT, las capas de corrosión formadas sobre la superficie del acero no fueron protectoras, porque la corrosión fue afectada por la microestructura del acero, fases tal como la B y M tienen mayor actividad a la corrosión. Fang [179] indica que una microestructura no homogénea podría permitir corrosión no localizada.

De acuerdo a los resultados, la corrosión del Fe está en función del pH. Si el pH es neutro o ácido en el rango de $5 \leftrightarrow 8.5$, la corrosión del acero incrementa y la R_p disminuye, y el E_{corr} tiende hacia valores más activos. Para un pH alcalino ± 8.5 la corrosión del acero tiende a disminuir y la R_p incrementa. Otro parámetro importante es la temperatura, esta puede modificar la interacción entre la probeta y el medio electrolítico, incrementando la VC. En un pH neutro, la reacción de reducción del oxígeno y la velocidad de difusión son reacciones favorables con la temperatura y causa una reducción en la solubilidad. Otros factores ambientales que influyen la corrosión son: la presión parcial del CO_2 , el oxígeno disuelto y la concentración de bicarbonato [139].

La Figura 4.30 compara el comportamiento de los PCA y CP entre el MB sin TT y el material con TT, esta comparación se da por tipo de solución y temperatura de prueba. Se observa que el ensayo a 40 °C (Figura 4.30b) y e)), las CP del MB y con TT son similares (la VC del MB fue menor solo en 8% respecto a la muestra con TT) y los valores de PCA son los más estables desde el inicio de la prueba. En NS4 a temperatura ambiente, aunque el comportamiento es similar, el material con TT tiene una VC 43% menor que el MB sin TT, lo cual se atribuye al cambio

microestructural producto del TT. Para el ensayo en agua congénita (Figura 4.30f)), el material con TT se pasiva en un rango de potencial de -550 a -450 mV, mientras el MB sin TT no alcanza la pasivación.

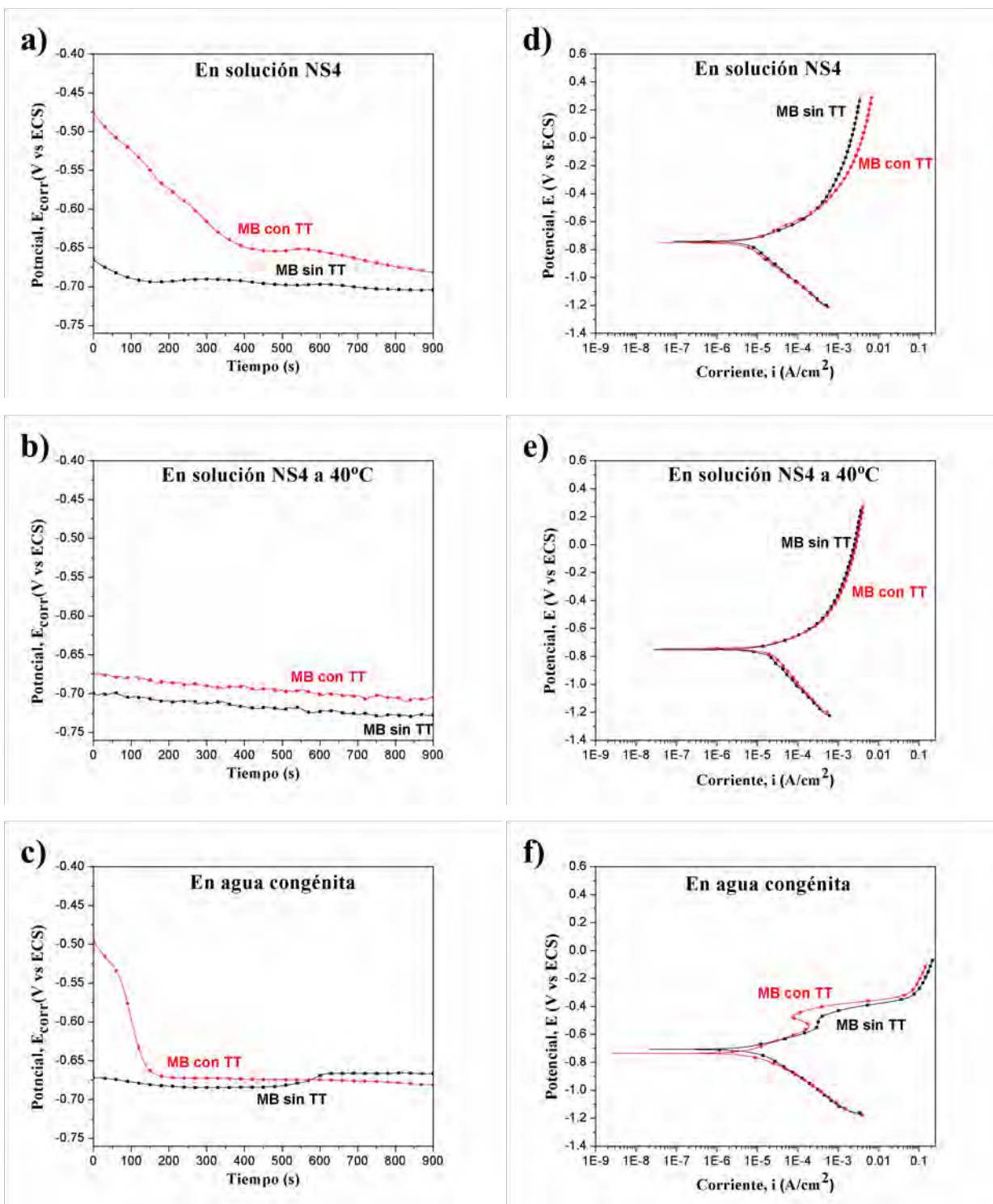


Figura 4.30 Comportamiento del acero API X60 de llegada y con TT por solución y temperatura de prueba, a-c) Potencial de circuito abierto (PCA) y d-f) Curvas de polarización.

Tabla 4.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las CP en el acero API X-60.

Condición	E_{corr} (V vs ECS)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	I_{corr} (A/cm ²)	R_p (k Ω .cm ²)	VC (mm/año)
X60/MB/NS4	-0.7766	0.2312	0.1544	7.55e ⁻⁰⁶	57.573	0.0877
X60/MB/NS4-40°C	-0.7910	-0.3128	0.1908	2.02e ⁻⁰⁵	21.560	0.2348
X60/TT/NS4	-0.7566	0.2039	0.1230	4.29e ⁻⁰⁶	101.275	0.0498
X60/TT/NS4-40°C	-0.7768	0.3276	0.1793	2.20e ⁻⁰⁵	19.784	0.2557
X60/MB/AC	-0.8281	0.2032	0.1423	1.60e ⁻⁰⁵	27.113	0.1860
X60/TT/AC	-0.7020	0.2057	0.1166	1.18e ⁻⁰⁵	36.706	0.1371

4.5.1.1 Análisis de las superficies corroídas en el acero X-60 después de realizar las pruebas electroquímicas por medio de MEB.

La Figura 4.31 muestra las micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión después de concluir las pruebas electroquímicas en el acero API X-60. Se observa que las muestras con TT tienen una mejor resistencia a la corrosión, mostrando menor daño superficial. En el MB sin TT en solución NS4 a temperatura ambiente (Figura 4.31a)), muestra que el proceso de corrosión se presenta en los límites de grano. Al observar las Figuras 4.31b) y d), ensayadas en solución NS4 a temperatura ambiente y 40 °C muestran gran resistencia a la corrosión y donde el proceso de corrosión inicia entre la interfase de matriz/inclusión no metálica. De las muestras ensayadas en agua congénita, se observa que en ambas condiciones hay una pérdida similar de material, sin embargo, el material con TT presentó una menor VC. El tipo de corrosión observada en el acero es corrosión localizada.

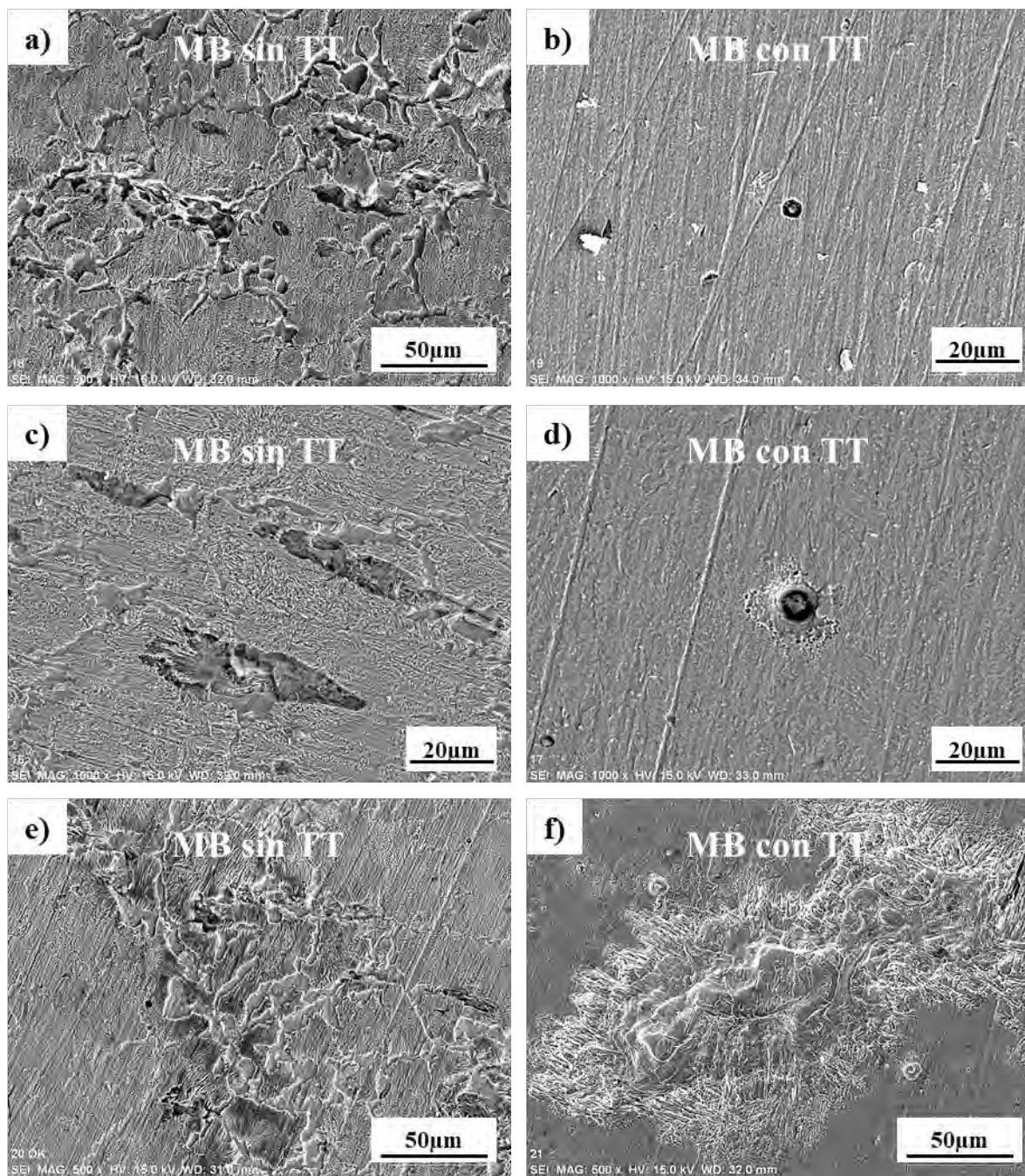


Figura 4.31 Micrografías obtenidas por MEB de las superficies corroídas del acero API X-60 sin TT y con TT; a) - b) en NS4, c) - d) en NS4 a 40 °C y e) - f) en agua congénita.

4.5.2 Curvas de polarizacion del acero API X-70.

Las Figuras 4.32 y 4.33 muestran los PCA y CP obtenidos en el acero API X-70 tal como se

recibió sin TT y con TT. La Tabla 4.5 resume los parámetros electroquímicos obtenidos.

De las CP, las muestras de MB sin TT, con TT-15min y con TT-30min (Figura 4.32d – f)), en ambas soluciones a temperatura ambiente y 40 °C, las muestras que presentaron la menor VC fueron en agua congenita (0.1134, 0.0587 y 0.1049 mm/año respectivamente), y con TT-15min en solución NS4 (0.1134 mm/año), donde la muestra con TT-15min en agua congenita es la que presenta la menor VC (0.0587 mm/año) y la mayor R_p (85.981 $k\Omega.cm^2$).

Comparando las distintas condiciones microestructurales del material en solución NS4 a temperatura ambiente (Figura 4.33d)), la muestra con TT-15min es la que presenta la menor VC (0.1134 mm/año), 35% menor con respecto al MB sin TT y 5% respecto al material con TT-30min. En solución NS4 a 40 °C (Figura 4.33e)), también la muestra con TT-15min es la que presenta la menor VC (0.2681 mm/año), 2% menor con respecto al MB sin TT y 27% menor respecto a la muestra con TT-30min, en este caso el MB sin TT mostró mayor resistencia a la corrosión que la muestra con TT-30min, al igual que en el acero X-60, cuando la temperatura de prueba se incrementa, la condición microestructural parece no jugar un rol importante. Finalmente, en solución de agua congénita a temperatura ambiente (Figura 4.33f)), la muestra con TT-15min es la que presenta la menor VC (0.057 mm/año), 48% menor que el MB sin TT y 44% menor con respecto al material con TT-30min. En resumen la muestra con TT-15min presentó la mejor resistencia a la corrosión en los medios ensayados, siendo la mas baja en agua congénita (0.0587 mm/año), lo cual podría ser atribuido a que esta microestructura tiene mayor presencia de FA. Al igual que en el acero X-60 no se observa pasivación en el acero, este siempre esta en un estado de disolución activo, lo cual ya ha sido reportado en otros trabajos en solución NS4 o en electrolitos extraídos de suelos [10, 27, 80, 106, 114, 115, 117, 134, 136, 182].

En las CP en agua congénita (Figura 4.33f)) el acero en sus diferentes condiciones microestructurales tiende a presentar un comportamiento corrosivo similar, en las tres curvas se observa la formación de una capa protectora en un rango de potencial de -550 mV a -450 mV seguido por un estado de disolución continuo. Esta pasivación comienza cuando la densidad de corriente de corrosión disminuye con el incremento en el potencial debido a la formación de óxidos o productos de corrosión. Esta región pasiva se disuelve bajo la influencia de ataque de iones cloruro y el picado por corrosión ocurre como se observa por el rápido incremento en los

valores de corriente con el incremento del potencial en la rama anódica, este comportamiento fue reportado previamente en [98, 109]. De las curvas del PCA se observa una gran estabilidad en solución NS4 a 40 °C y en agua congénita (Figuras 4.33b) y c)), desde el inicio de la prueba.

Basado sobre estos resultados, puede ser concluido que el TT aplicado al acero mejoró la resistencia a la corrosión en los medios de prueba. En relación a las probetas del MB sin TT y con TT, es posible observar que la reacción de oxidación en la rama anódica corresponde a un proceso de activación. La rama catódica revela un proceso donde la transferencia de carga es influenciada por un proceso de difusión como fue señalado por Benmoussa, Quej-Aké y Henríquez [110, 131, 132].

Se observa que el MB sin TT y con TT en ambos tiempos de permanencia es sensible a la corrosión por el incremento de temperatura, por lo que la R_p disminuye y la densidad de I_{corr} incrementa, estos resultados coinciden con lo reportado por Benmoussa y Zenati [110, 111].

La disolución anódica de los aceros X-60 y X-70 incluye tres etapas, inicialmente el acero desnudo exhibe una alta VC en ambas condiciones (MB sin TT y con TT), debido a la falta de productos de corrosión, después la formación de una película sobre la superficie del acero donde la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo. Eventualmente la película protectora se deteriora como se observó en las muestras con TT ensayadas en agua congénita y se disuelve para pasar a un estado de disolución continuo. Sin embargo, estas muestras con TT siguen presentando una menor densidad de corriente de corrosión.

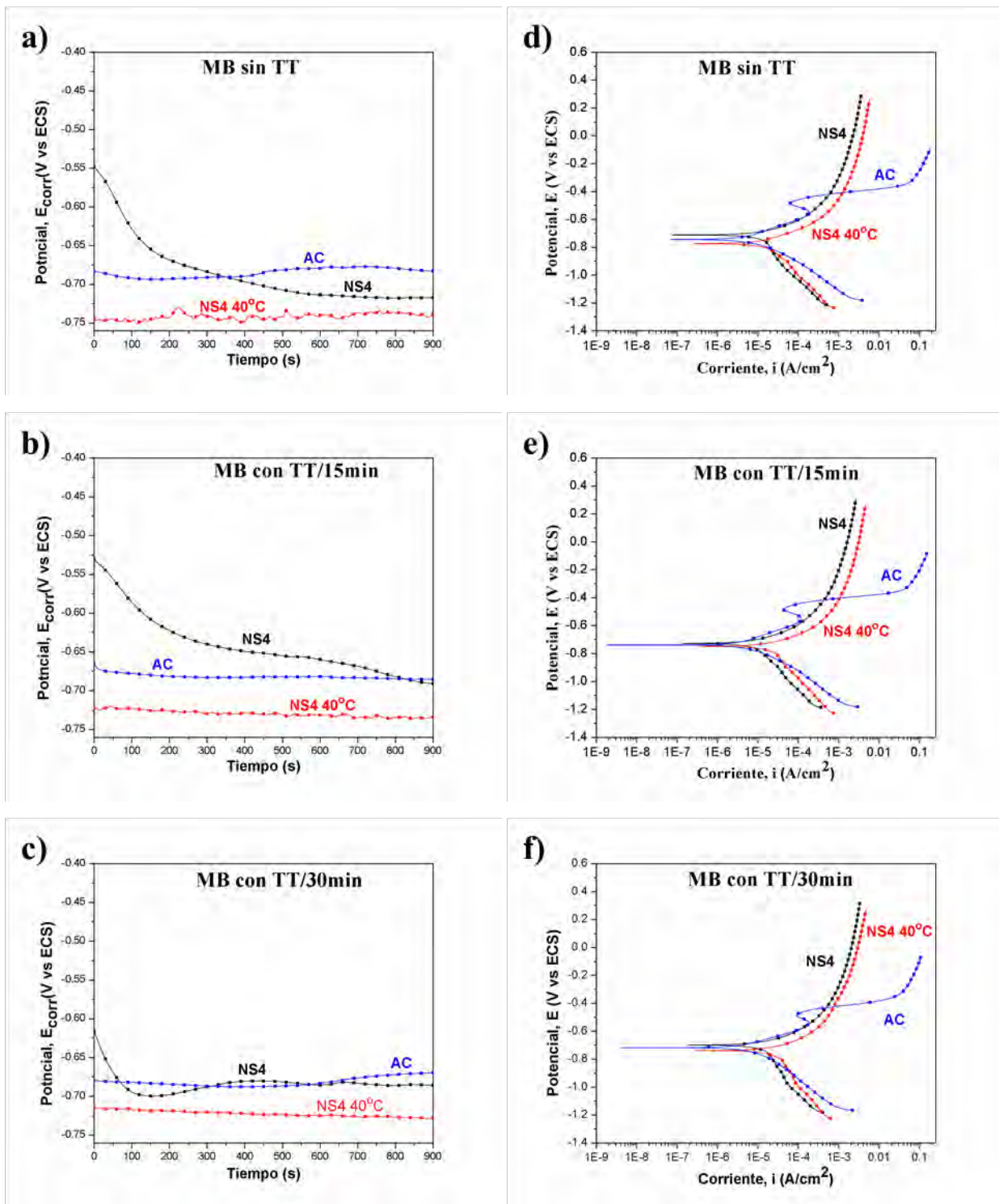


Figura 4.32 Comportamiento electroquímico del acero API X-70 tal como se recibió sin TT y con TT en solución NS4 y en agua congénita; a) - c) PCA y d) - f) CP.

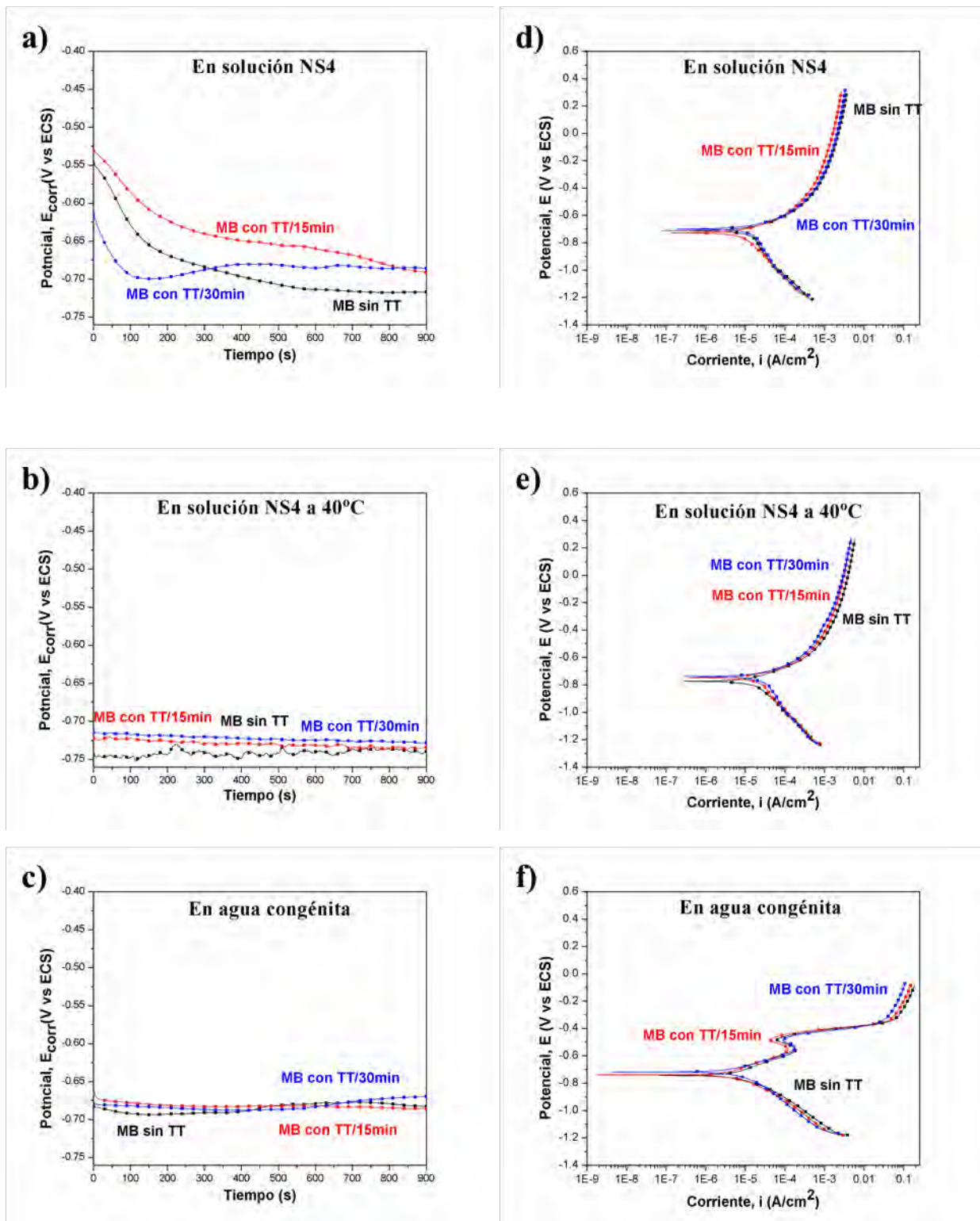


Figura 4.33 Comportamiento del acero API X-70 de llegada y con TT por solución y temperatura de prueba; a) - c) Potencial de circuito abierto (PCA) y d) - f) Curvas de polarización.

Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos obtenidos de las CP en el acero API X-70.

Condición	E_{corr} (V vs ECS)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	I_{corr} (A/cm ²)	R_p (k Ω .cm ²)	VC (mm/año)
X70/MB/NS4	-0.7582	0.4244	0.1825	1.51e ⁻⁰⁵	28.714	0.1753
X70/MB/NS4-40°C	-0.8117	0.2892	0.1907	2.36e ⁻⁰⁵	18.445	0.2739
X70/TT15min/NS4	-0.7681	0.2528	0.1779	9.77e ⁻⁰⁶	44.488	0.1134
X70/TT15min/NS4-40°C	-0.8025	0.2820	0.1926	2.31e ⁻⁰⁵	18.836	0.2681
X70/TT30min/NS4	-0.7926	0.3192	0.1758	1.03e ⁻⁰⁵	42.356	0.1196
X70/TT30min/NS4-40°C	-0.7784	0.3789	0.2131	3.16e ⁻⁰⁵	13.745	0.3668
X70MB/AC	-0.7047	0.2004	0.1022	9.77e ⁻⁰⁶	44.488	0.1134
X70/TT15min/AC	-0.7249	0.1500	0.1119	5.06e ⁻⁰⁶	85.981	0.0587
X70/TT30min/AC	-0.7123	0.2106	0.1197	9.04e ⁻⁰⁶	48.085	0.1049

4.5.2.1 Análisis de las superficies corroídas en el acero X-70 después de realizar las pruebas electroquímicas por medio de MEB.

La Figura 4.34 muestra las micrografías obtenidas por MEB de las superficies de corrosión del acero X-70 sin TT y con TT después de haber sido expuestas a solución NS4 y en agua congénita. En las superficies expuestas en solución NS4 no se aprecia un daño superficial severo, se observa que el proceso de corrosión inicia en la interfase matriz/inclusión no metálica, y donde el MB presenta ligeramente un mayor daño, cabe señalar que en esta solución a temperatura ambiente el MB sin TT presentó la mayor VC. De las muestras ensayadas en solución NS4 a 40 °C, la muestra con TT-30 muestra el mayor daño superficial y es esta la condición que mayor VC presentó (0.3668 mm/año). Respecto al MB sin TT y con TT-30min se observa que la corrosión inicia en la interfase matriz/inclusión no metálica y también sobre los límites de grano. En solución de agua congénita es evidente el daño superficial generalizado al material, sin embargo, en esta solución se obtuvieron las menores VC. Se puede ver que algunas picaduras por corrosión podrían ser iniciadas en las inclusiones no metálicas, donde las inclusiones fueron desprendidas de la matriz durante el proceso de corrosión. Cabe señalar que la más baja VC se presentó en la

muestra con TT-15min. Al igual que en el acero X-60, se observó un tipo de corrosión localizada.

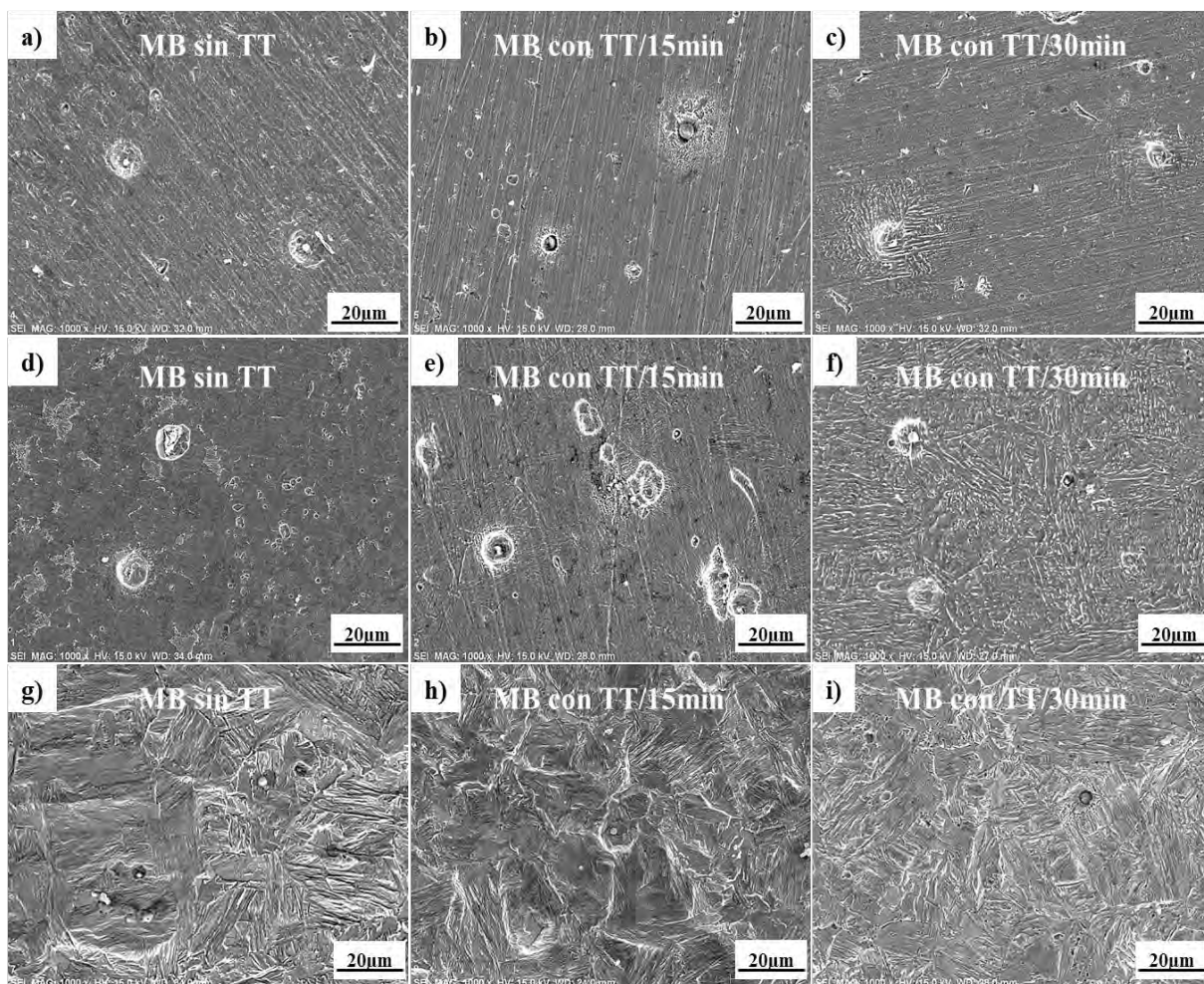


Figura 4.34 Micrografías obtenidas por MEB de las superficies corroídas del acero API X-70; a) - c) en solución NS4, d) - f) en solución NS4 a 40 °C y g) - i) en agua congénita.

4.6 Evaluación del fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC).

4.6.1 Acero API X-60.

4.6.1.1 Ensayos SSRT en el acero API X-60.

La Figura 4.35 muestra las curvas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) obtenidas de las pruebas de tensión a baja velocidad de deformación (Slow Strain Rate Test-SSRT, por sus siglas en inglés) en aire,

en solución NS4 y en agua congénita a temperatura ambiente y 40 °C.

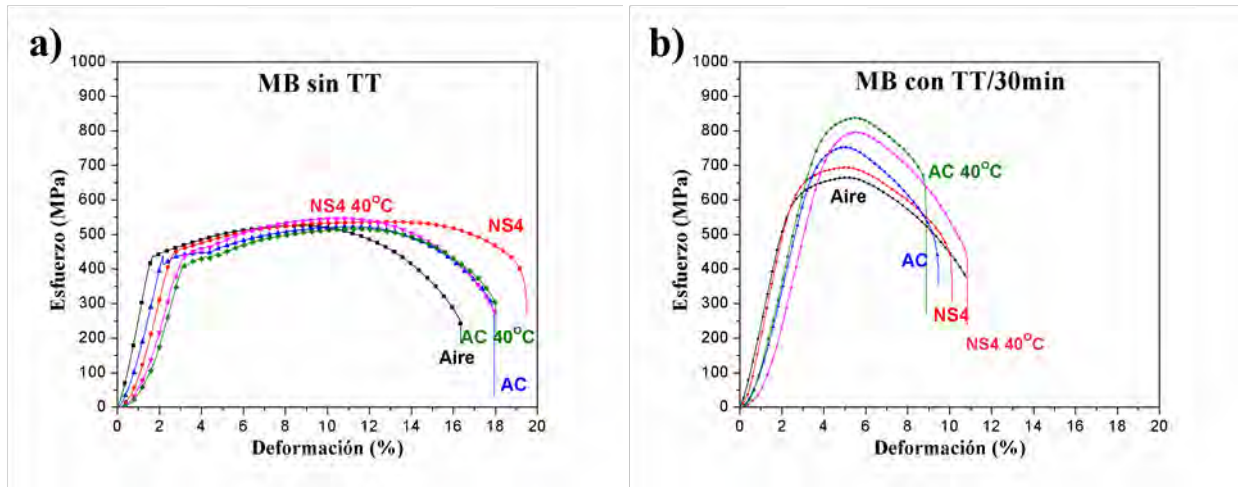


Figura 4.35 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en el acero X-60 expuesto a la solución NS4 y agua congénita a temperatura ambiente y 40 °C; a) MB sin TT y b) MB con TT/30min.

De la Figura 4.35a) se tiene que el esfuerzo de fluencia oscila entre los 409 MPa y 453 MPa, y el esfuerzo último de tensión entre 516 MPa y 547 MPa. Sin embargo, la probeta ensayada en aire es la que muestra el menor porcentaje de deformación (16.3%) en comparación con las muestras que fueron ensayadas en solución corrosiva (mayor al 18%), esto es debido a la formación de capas de productos de corrosión que evitan que el electrolito ataque la superficie del acero. Javidi [134] señala que este comportamiento es debido al efecto mutuo de esfuerzo y disolución lo cual permite el desplazamiento de las dislocaciones, entonces la elongación podría ser mayor con referencia a la muestra en aire. En la Figura 4.35b) se muestran las curvas obtenidas de las muestras con TT, las cuales presentan propiedades mecánicas mayores (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión) respecto a las del MB. La muestra ensayada en aire es la que presenta las propiedades mecánicas inferiores (esfuerzo de fluencia = 596 MPa y esfuerzo último de tensión = 664 MPa). Se observa un incremento en las propiedades mecánicas en todas las probetas ensayadas en ambas soluciones de prueba y especialmente cuando la temperatura de prueba es incrementada a 40 °C, este incremento en las propiedades mecánicas pueden ser atribuido a la fragilización por la interacción de los átomos de hidrógeno penetrando el acero en las dislocaciones, bloqueando su movimiento [136, 276]. Si este movimiento es muy bajo, el hidrógeno no juega un rol importante en el proceso de corrosión y la susceptibilidad al SCC

podría no ser tan alta [179]. Las máximas propiedades mecánicas se observan para la muestra ensayada en agua congénita a 40 °C presentando un esfuerzo de fluencia de 767 MPa y un esfuerzo último de tensión de 838 MPa (mayor a 170 MPa en el esfuerzo de fluencia y mayor a 100 MPa en esfuerzo último de tensión con respecto a la muestra ensayada en aire). Sin embargo, es la que presenta el menor porcentaje de deformación (8%). La máxima diferencia en el porcentaje de deformación se presenta entre la probeta ensayada en solución NS4 y en agua congénita ambas a 40 °C (mayor al 2.6%). Es claro que con la aplicación del TT se ganó en resistencia sacrificando la ductilidad del material.

La Tabla 4.6 muestra las propiedades mecánicas obtenidas después de los ensayos SSRT. El incremento en las propiedades mecánicas y la pérdida en la deformación se atribuyen a la interacción del hidrógeno con las dislocaciones produciendo fragilización por hidrógeno. La entrada de hidrógeno en el material distorsiona la microestructura y lo hace más duro y frágil, lo cual incrementa la resistencia y disminuye la deformación. Quej-Aké y Cheng [131, 136] observaron que el esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión fueron mayores en soluciones que en aire, con reducción en la elongación y tenacidad similar a los resultados observados en el acero con TT.

La Figura 4.36a) – e) muestra las curvas σ - ϵ después de los ensayos SSRT. En estas curvas se compara el comportamiento del MB sin TT con el material con TT, por solución y temperatura de prueba. En todos los casos es evidente que la muestra con TT presenta las propiedades mecánicas mayores (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión), así como, los menores porcentajes en deformación. En la prueba en aire, la diferencia en esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión es de 157 MPa y 138 MPa, respectivamente, con pérdida en deformación de 5.5% (Figura 4.36a)). De la Figura 4.36b), la diferencia en esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión es de 180 MPa y 158 MPa, respectivamente, con pérdida en deformación de 9.4%. En solución NS4 a 40 °C, la diferencia en esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión es de 313 MPa y 250 MPa, respectivamente, con pérdida en deformación de 7.2%. En agua congénita a temperatura ambiente, la diferencia es de 291 MPa y 231 MPa, respectivamente, con pérdida en deformación de 9.1%. Finalmente en agua congénita a 40 °C la diferencia es de 357 MPa y 321 MPa, respectivamente, con pérdida en deformación de 9.8%. Donde la máxima diferencia en

propiedades mecánicas se presenta en la prueba en agua congénita a 40 °C.

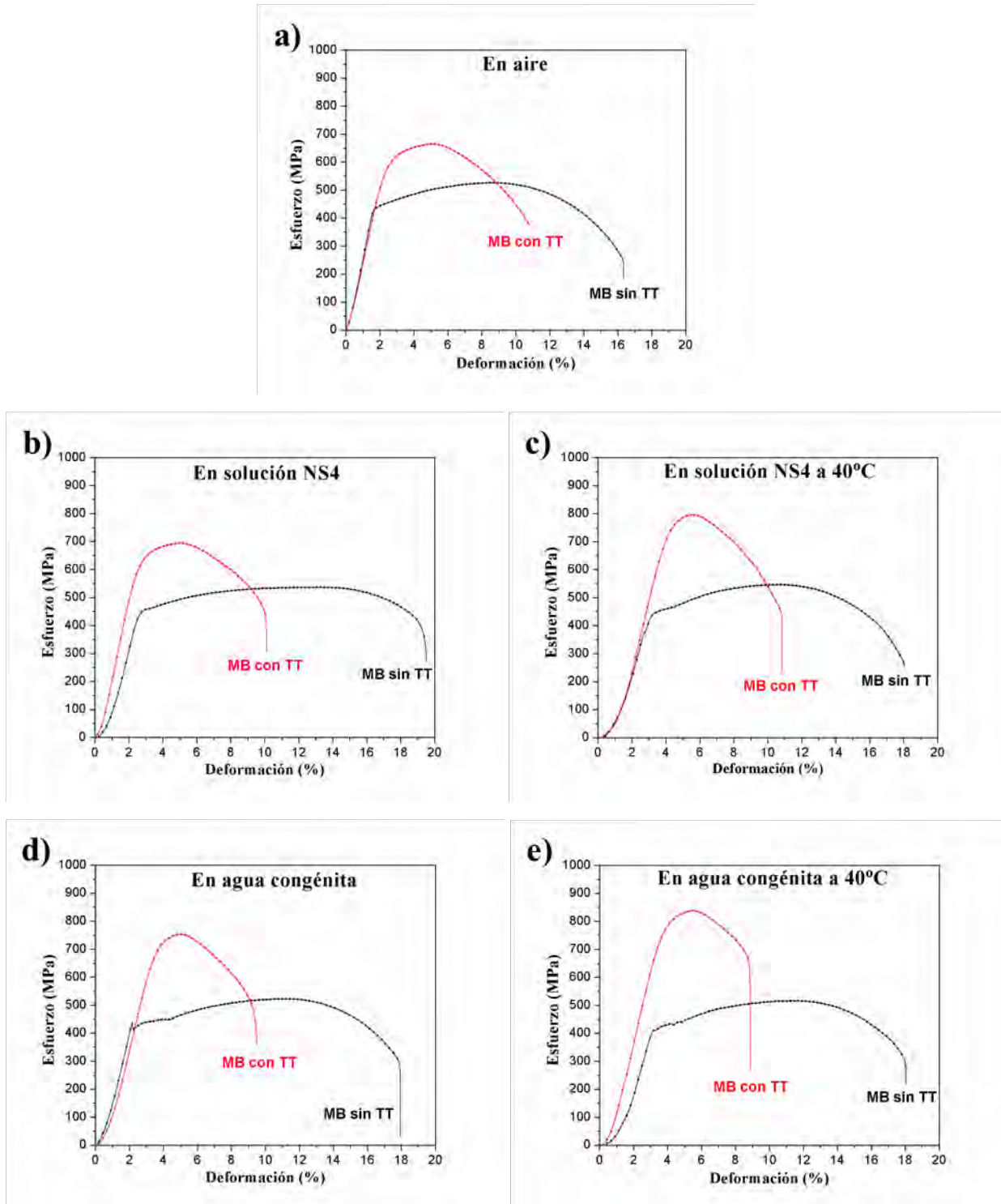


Figura 4.36 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en el MB sin TT y con TT en el acero X-60; a) en aire, b) en solución NS4, c) en solución NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua

congénita a 40 °C.

La susceptibilidad al fenómeno de SCC del acero API X-60 fue evaluado con los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas de las pruebas SSRT mostradas en la Tabla 4.6. El porcentaje de reducción de área (%RA), la elongación plástica (EP), el tiempo a falla (TF), la elongación (EL), el esfuerzo último de tensión (EUT), el esfuerzo de fluencia (EF), el modulo elástico (E) y el porcentaje de deformación (% ϵ). La evaluación al SCC fue evaluada tomando en cuenta el índice de reducción de área (IRA), el índice de elongación plástica (IEP) y el índice de tiempo a falla (ITF). Los valores promedio de los índices de SCC fueron obtenidos y resumidos en la Tabla 4.7. La disminución en los valores de elongación es un indicativo de ingreso de hidrógeno en el acero, lo cual causa fragilización en el material y se observa claramente en el material con TT. Por esta razón el material con TT es más susceptible a SCC. Para confirmar esta aseveración, las probetas fueron observadas en el MEB para identificar la presencia de grietas secundarias en las longitudes calibradas. La presencia de grietas secundarias es una importante indicación que confirma que el SCC ha ocurrido [116].

Tabla 4.6 Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos SSRT en el acero API X-60.

Condición	RA (%)	EP (%)	TF (h)	EL (%)	EUT (MPa)	EF (MPa)	E (GPa)	ϵ (%)
Material base sin TT								
Aire	89.74	15.38	47.77	4.15	526.01	438.65	257.41	16.35
NS4	65.40	17.55	57.08	4.95	536.38	452.99	150.22	19.50
AC	83.72	16.75	53.02	4.69	522.04	416.30	182.06	18.64
NS4/40°C	81.34	16.01	52.77	4.58	546.88	447.54	110.26	18.04
AC/40°C	75.20	15.75	52.72	4.58	516.17	409.50	101.74	18.03
Material base con TT/30min.								
Aire	88.64	9.24	31.39	2.74	664.41	595.79	250.03	10.79
NS4	69.64	8.25	29.34	2.56	693.97	633.50	236.21	10.10
AC	69.12	7.43	27.49	2.40	752.85	707.16	181.48	9.47
NS4/40°C	73.64	8.38	31.53	2.75	796.40	760.35	138.77	10.84

AC/40°C	55.99	6.10	25.74	2.25	837.63	766.63	181.18	8.18
----------------	-------	------	-------	------	--------	--------	--------	------

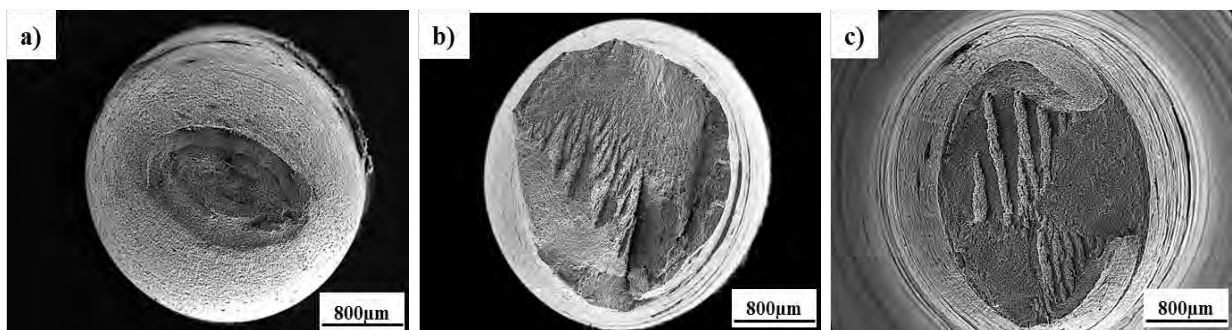
Tabla 4.7 Índices de SCC obtenidos de los ensayos SSRT en el acero API X-60.

Condición	IRA	IEP	ITF	I_{SCC}
Material base sin TT				
NS4	0.73	1.14	1.19	1.02
AC	0.93	1.07	1.08	1.03
NS4/40°C	0.91	1.04	1.10	1.02
A.C./40°C	0.84	1.02	1.10	0.99
Material base con TT-30min				
NS4	0.79	0.89	0.93	0.87
AC	0.78	0.80	0.86	0.81
NS4/40°C	0.83	0.90	1.00	0.91
AC/40°C	0.63	0.66	0.82	0.70

Como se mencionó anteriormente, la solución NS4 se emplea para simular el electrolito atrapado entre el revestimiento y la superficie del ducto, la cual nos permite evaluar la susceptibilidad externa del ducto al SCC. Por otra parte, el agua congénita se obtiene de un crudo extra pesado, esta solución nos permite evaluar la susceptibilidad interna del ducto al SCC. También se mencionó que los índices que están en el rango entre 0.8-1.0 indican alta resistencia al SCC mientras valores más bajos a 0.5 y más la presencia de grietas secundarias en la longitud calibrada indican alta susceptibilidad al SCC. De acuerdo a los índices promedio obtenidos (I_{SCC}), el MB sin TT muestra alta resistencia al SCC. Por otro lado, el MB con TT muestra índices superiores a 0.8, con excepción de la muestra ensayada en agua congénita a 40 °C. De acuerdo a estos índices de susceptibilidad, el agua congénita a 40 °C podría generar SCC, sin embargo, es necesario analizar las longitudes calibradas de las probetas.

4.6.1.2 Análisis de las superficies de fractura del acero API X-60.

El fenómeno de agrietamiento en la evaluación al SCC es complicado por el hecho de que intervienen diferentes factores; metalúrgicos (imperfecciones como las dislocaciones, vacancias e inclusiones no metálicas), mecánicos (estado de esfuerzos) y ambientales (química de la solución, pH, corrosividad), los cuales podrían influenciar tanto la iniciación como propagación de grieta. Las Figuras 4.37 y 4.38 muestran las superficies de fractura después de los ensayos SSRT bajo las diferentes condiciones de prueba. El área de la superficie de fractura fue determinada por varias mediciones de los diámetros en cada probeta a través del MEB. La superficie de fractura de las muestras ensayadas en aire exhibe un tipo de fractura dúctil. La fractura dúctil se caracteriza por deformación plástica extensiva (mayor %RA), nucleación y coalescencia de micro-hoyuelos alrededor de las inclusiones. La presencia de micro-hoyuelos es típica de probetas ensayadas en aire. Los micro-hoyuelos en el metal actúan como concentradores de esfuerzo. Estos micro-hoyuelos crecen hasta que se conectan con micro-hoyuelos adyacentes, coalesciendo y formando grandes hoyos. La falla final del material ocurre cuando los hoyos crecen más grandes y se conectan unos con otros [173, 277]. De manera cualitativa en el MB sin TT se observa que las muestras ensayadas en solución NS4 en ambas temperaturas (Figura 4.37b) y c)), presentan mayor daño en las superficies de fractura (fragilización de la microestructura) en comparación con las muestras ensayadas en agua congénita (Figura 4.37d) y e)), donde se observan grietas internas en el ensayo a temperatura ambiente. Para el material con TT ocurre lo opuesto, el mayor daño sobre la superficie de fractura (presencia de grietas internas) se observa para las muestras ensayadas en agua congénita, especialmente a temperatura ambiente como se observa en la Figura 4.38d). Los índices más críticos (≤ 0.8) fueron en agua congénita. Por tanto es de esperarse que las fracturas en agua congénita fueran más frágiles.



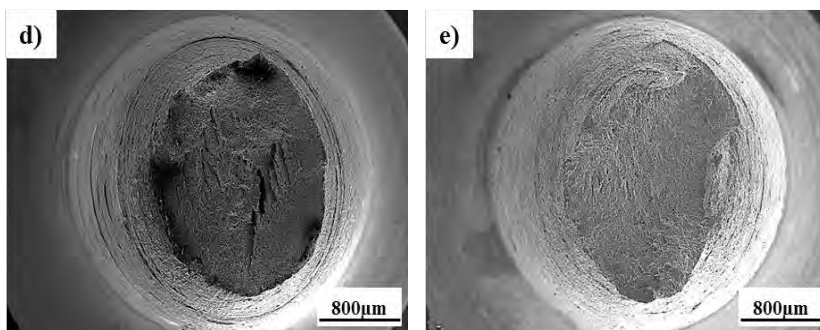


Figura 4.37 Morfología de las superficies de fractura obtenidas por MEB después de los ensayos SSRT en el MB del acero API X-60 sin TT; a) en aire, b) en solución NS4, c) en solución NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

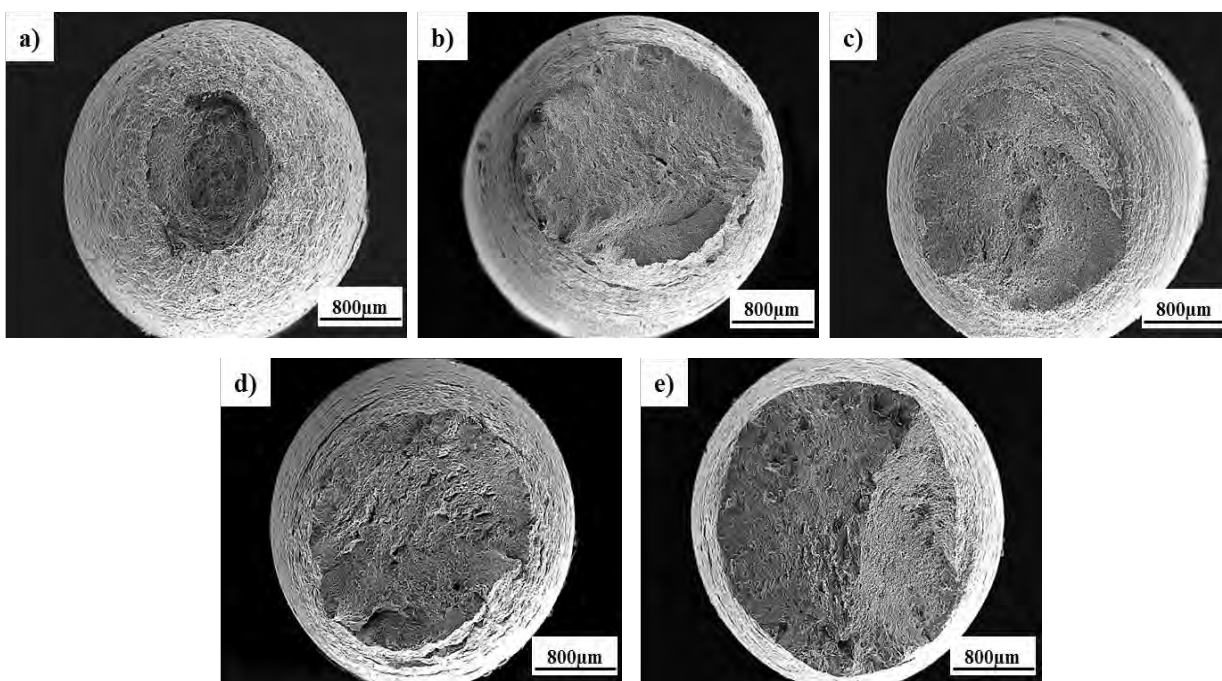


Figura 4.38 Morfología de las superficies de fractura obtenidas por MEB después de los ensayos SSRT en el MB del acero API X-60 con TT; a) en aire, b) en solución NS4, c) en solución NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

Las Figuras 4.39 y 4.40 muestran las superficies de fractura a mayores magnificaciones (500X). Para el MB sin TT (Figura 4.39a) – d)) se observa en la superficies de fractura, que la microestructura presenta fragilización (zonas facetadas), y la presencia de coalescencia de microgrietas internas en la microestructura. En las muestras con TT (Figura 4.40a) – d)), muestran una

superficie de fractura dúctil-frágil con grietas internas desarrolladas en todas las condiciones, y es más evidente para la solución NS4 a 40 °C (Figura 4.40b)) y esto se manifiesta con la disminución en el porcentaje de elongación y deformación.

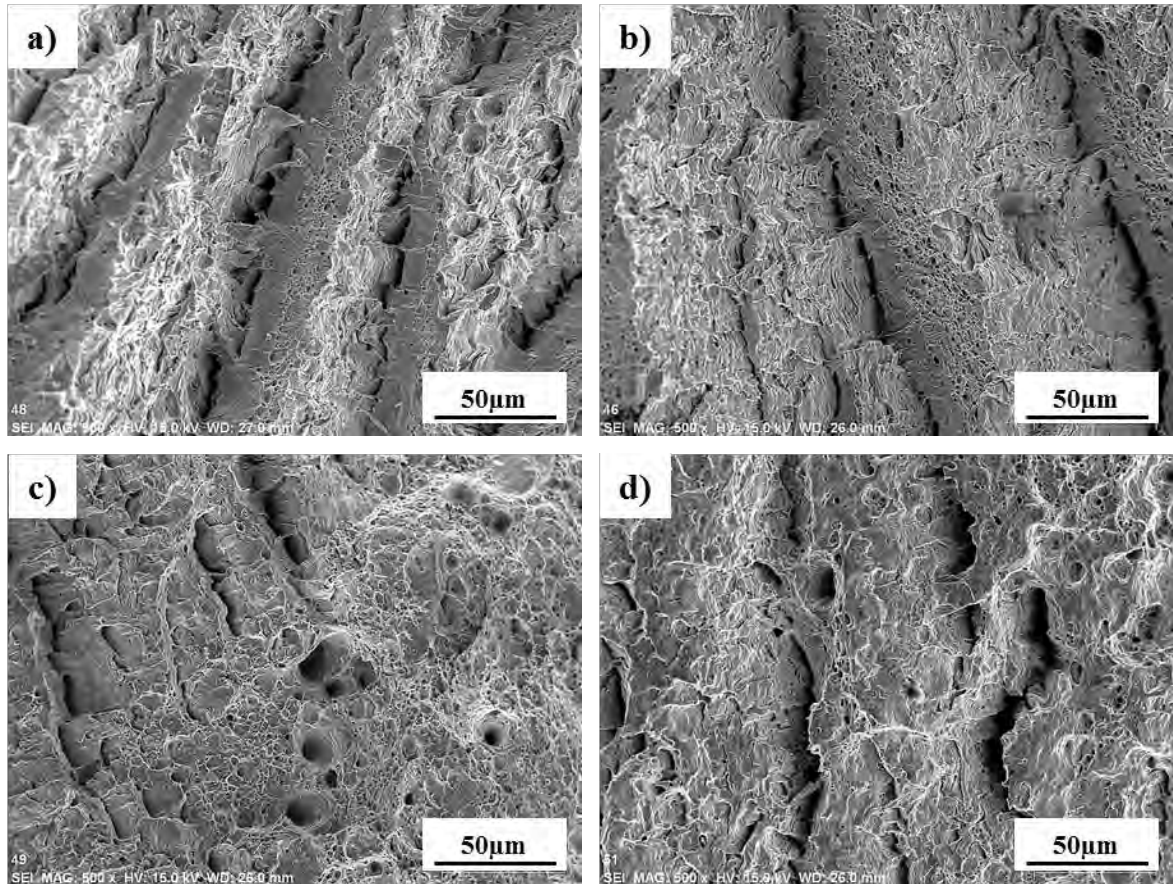


Figura 4.39 Superficies de fractura en el MB sin TT obtenidas por MEB del acero API X-60; a) en NS4, b) en NS4 a 40 °C, c) en agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

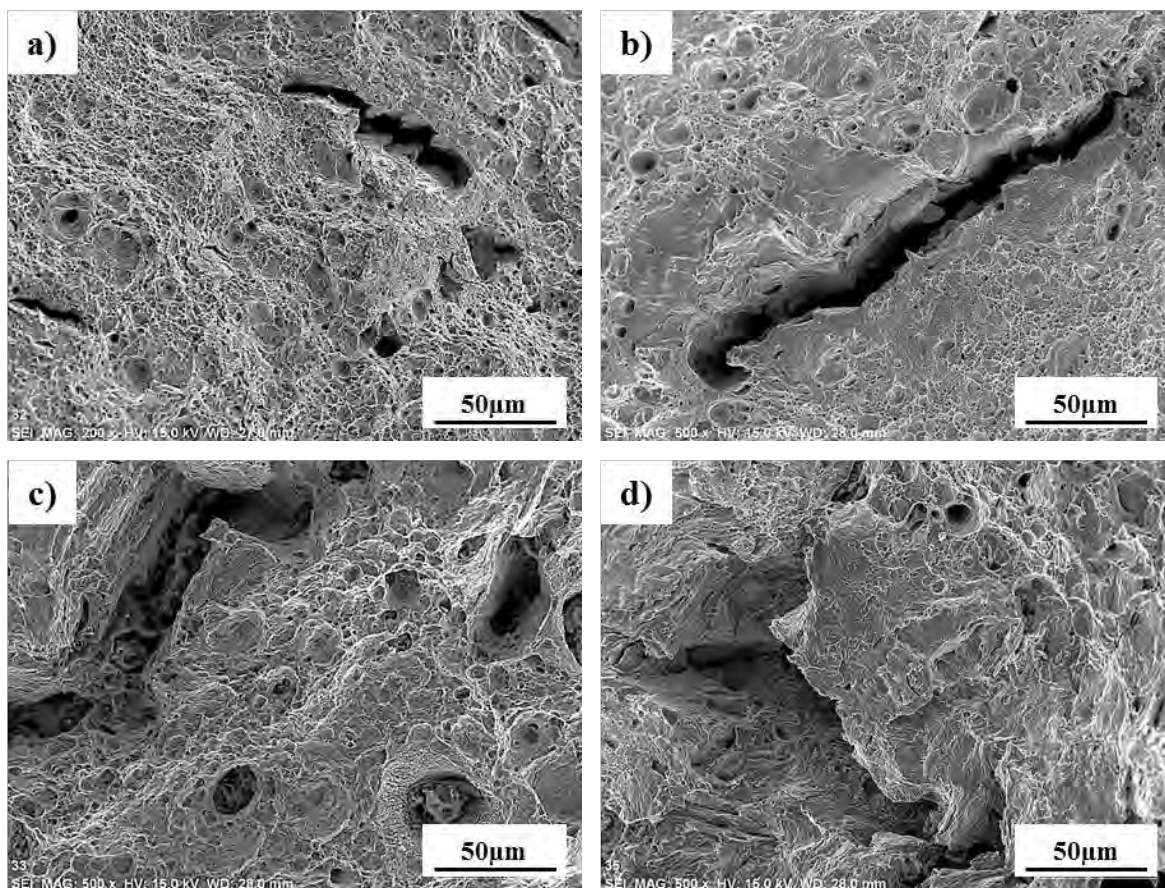
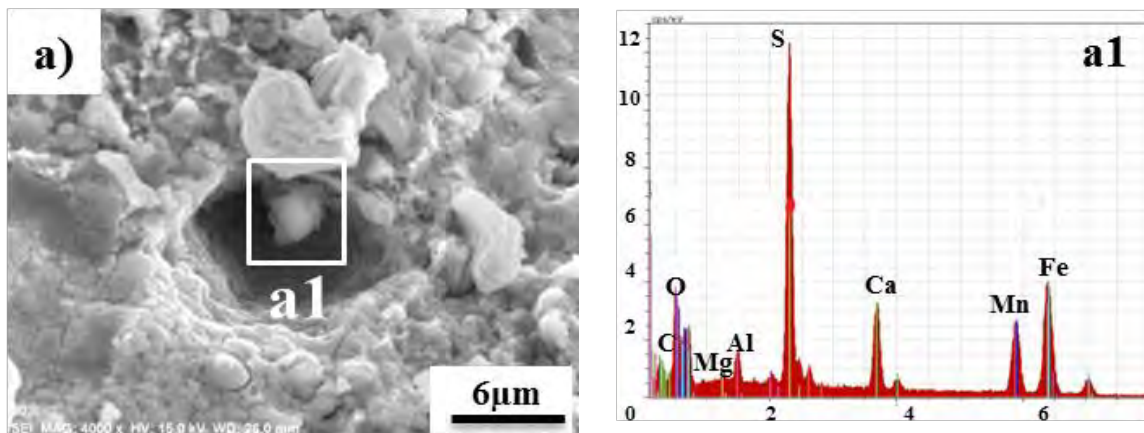
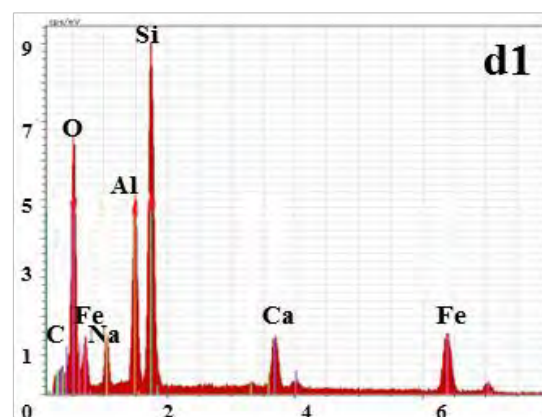
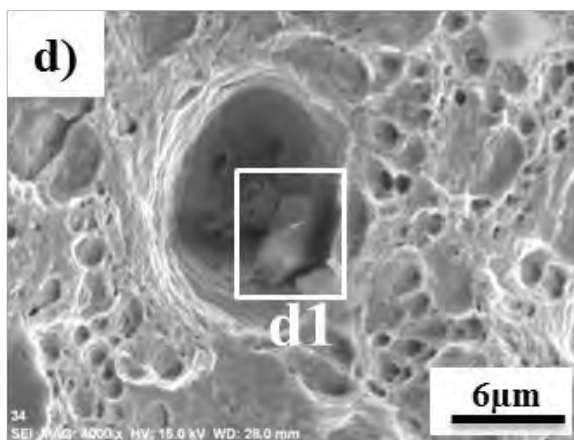
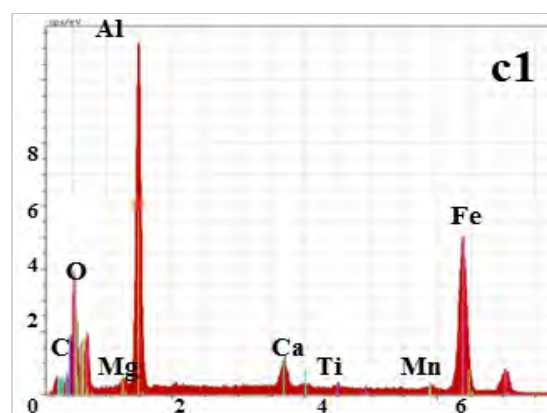
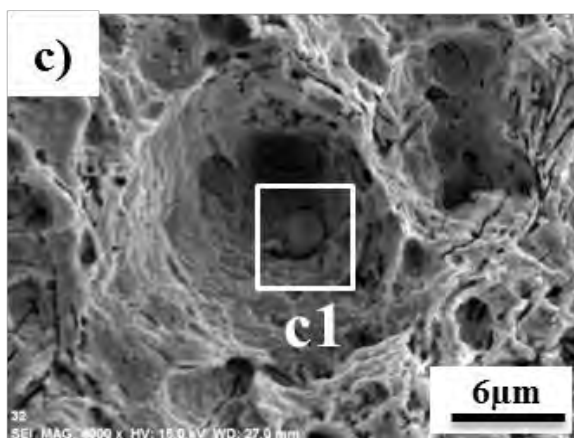
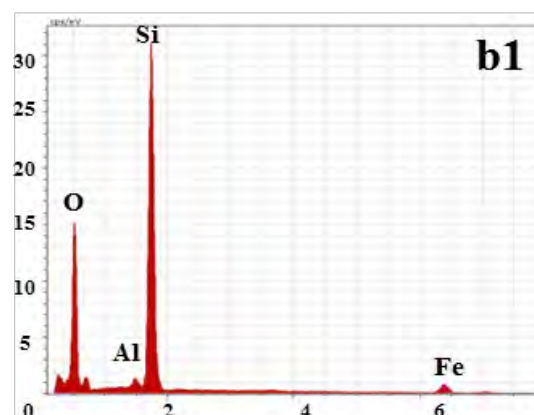
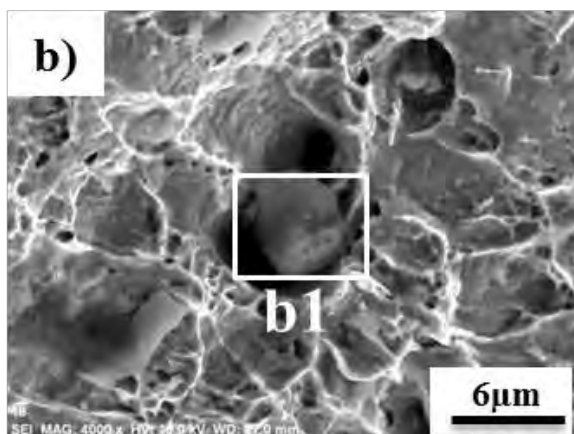


Figura 4.40 Superficies de fractura obtenidas por MEB del acero API X-60 con TT; a) en NS4, b) en NS4 a 40 °C, c) en agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

Para las muestra ensayadas en aire la superficie de fractura muestra micro-hoyuelos lo cuales fueron originados en algunos casos por la presencia de inclusiones no metálicas como se muestra en la Figura 4.41a) – e). El análisis realizado por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) sobre las inclusiones revela la presencia de elementos tales como el O, Mg, Si, Fe, Al, Mn, S, Ti, Cu y Ca. Algunos de ellos formando sulfuros de manganeso u óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3) principalmente. Siendo las inclusiones de MnS el tipo más peligroso. Acorde a Liu [277] las inclusiones actúan como sitios de iniciación de grieta y es de esperarse que la resistencia al SCC se pueda mejorar reduciendo el contenido de inclusiones en el acero. De acuerdo a la composición química del acero, el bajo contenido de S, así como, el mayor contenido de Si y Al es evidencia de la práctica de limpieza del acero [7]. Elementos como el Ti, Al, Mg, Mo y Mn se agregan como aleantes efectivos para formar óxidos y a su vez poder formar una considerable cantidad de ferrita acicular durante la transformación de austenita a ferrita. Un alto contenido de

Mn incrementa la tenacidad a la fractura del cuerpo del ducto [278]. Hejazi [279] reporta que las inclusiones más perjudiciales son AlO , AlCaSiO y los MnS alargados siendo este último el más perjudicial de todos. Por otra parte, también las inclusiones más perjudiciales son las inclusiones enriquecidas con Al y Si, debido a que la primera es frágil e incoherente con la matriz y es reconocida como la más perjudicial. Por su parte, Mohtadi [278] reporta que en aceros API X-60 y X-70 se encontraron óxidos como SiCaAlMgO , AlCaTiO , MgAlCaO , AlMgO y MgTiO . Por lo que, las inclusiones no metálicas afectan la resistencia de los aceros para la corrosión localizada y general, incluyendo picado, SCC y el HIC. El SCC frecuentemente inicia en picaduras y las picaduras nuclea en los sulfuros y su presencia afectan el proceso de SCC. Las inclusiones no metálicas incrementan la susceptibilidad al HIC, lo cual ocurre por la formación de ampollamiento por hidrógeno interno. Donde los MnS son los sitios de iniciación dominantes para el agrietamiento. El hidrógeno como un elemento fragilizador en aceros es todavía un problema importante [15, 20, 24, 105, 107, 136, 160, 279, 280]. Otro fenómeno importante que ocurre en esta clase de aceros es el HIC, el cual nuclea principalmente en inclusiones conteniendo Al y Ca, porque el hidrógeno puede quedar atrapado en este tipo de defectos microestructurales. El tratamiento con Ca en los procesos de aceración es importante porque está ayuda a controlar la forma de las inclusiones, también controla la forma de los sulfuros lo cual mejora la resistencia a la degradación por gas amargo [281-284].





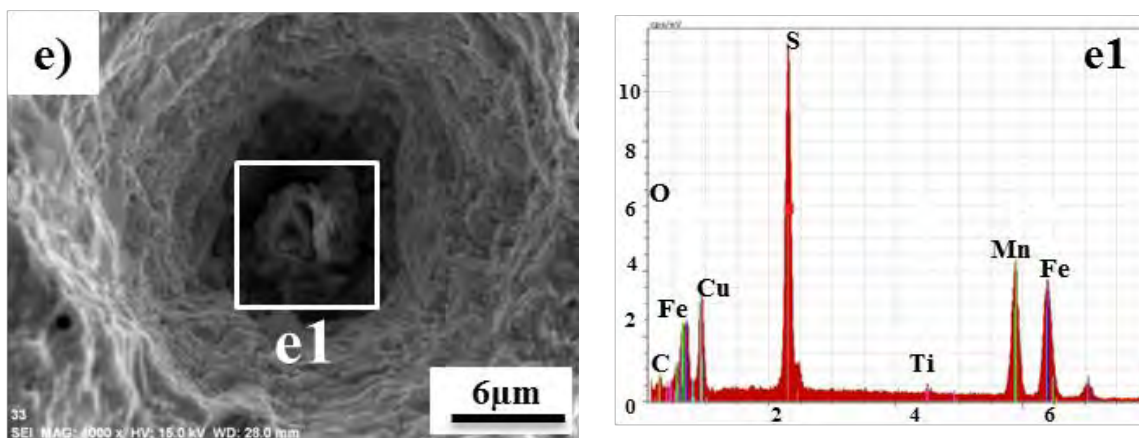


Figure 4.41 Imágenes obtenidas por MEB mostrando la presencia de algunas inclusiones y su EDS en el acero API X-60 sin y con TT; a) MB sin TT, b) MB sin TT en NS4, c) con TT en NS4, d) con TT en NS4 a 40 °C y e) con TT en agua congénita

4.6.1.3 Análisis de las longitudes calibradas en el acero API X-60.

Se llevó a cabo el análisis por MEB en las longitudes calibradas en todas las muestras aún cuando no presentarán bajos índices de SCC (I_{SCC}) para determinar si hay la presencia de grietas secundarias. Los índices mostrados en la Tabla 4.7 son cercanos o mayores a la unidad para el MB sin TT. Por otro lado en el MB con TT los índices son mayores 0.8 con excepción de la muestra en agua congénita a 40 °C. De las imágenes obtenidas por MEB se observaron grietas secundarias y disolución del material principalmente en el material con TT. Las Figuras 4.42 y 4.43 muestran las imágenes de las longitudes calibradas tanto del MB sin TT como con TT, respectivamente. El MB sin TT en agua congénita solo mostró algunas picaduras aún cuando su índice promedio de SCC es superior a la unidad, como se observa en la Figura 4.42. En el MB sin TT en las demás condiciones de ensayo no se detectó disolución de material o grietas secundarias. El material con TT en solución NS4 en ambas temperaturas de prueba muestra disolución de material, y se aprecia la transición de picadura a inicio de grieta en la Figura 4.43a2), en solución NS4 a 40 °C (Figura 4.43b)) se observa la presencia de picaduras cercanas a la superficie de fractura, las cuales algunas evolucionan en grietas. Mientras en agua congénita claramente se observa la presencia de grietas secundarias cercanas a la superficie de falla especialmente a temperatura ambiente (Figura 4.43c1)). Cabe recordar que en esta solución de prueba el material con TT mostró los índices promedio de SCC más bajos.

Cuando un ensayo SSRT es realizado, el ambiente corrosivo podrá generar picaduras, esas picaduras observadas en el régimen de alto esfuerzo podrían generar incubación y nucleación de grietas como se observa en la Figura 4.43a2). Las muestras con TT en solución NS4 y agua congénita a temperatura ambiente son susceptibles a SCC, lo que fue manifestado por disolución de material y la presencia de grietas secundarias encontradas aun cuando los índices promedio son superiores a 0.8. En la Tabla 4.8 se muestran las velocidades de crecimiento de grieta estimadas desde el inicio de la prueba y a partir del esfuerzo de fluencia en el acero API X-60.

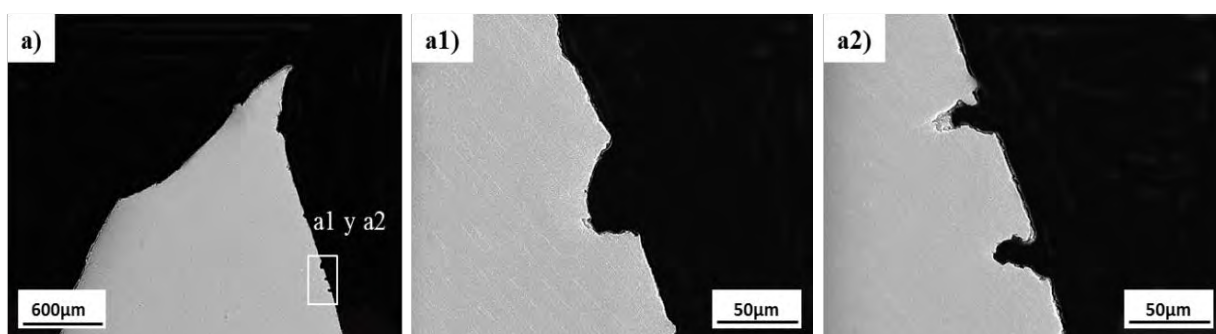
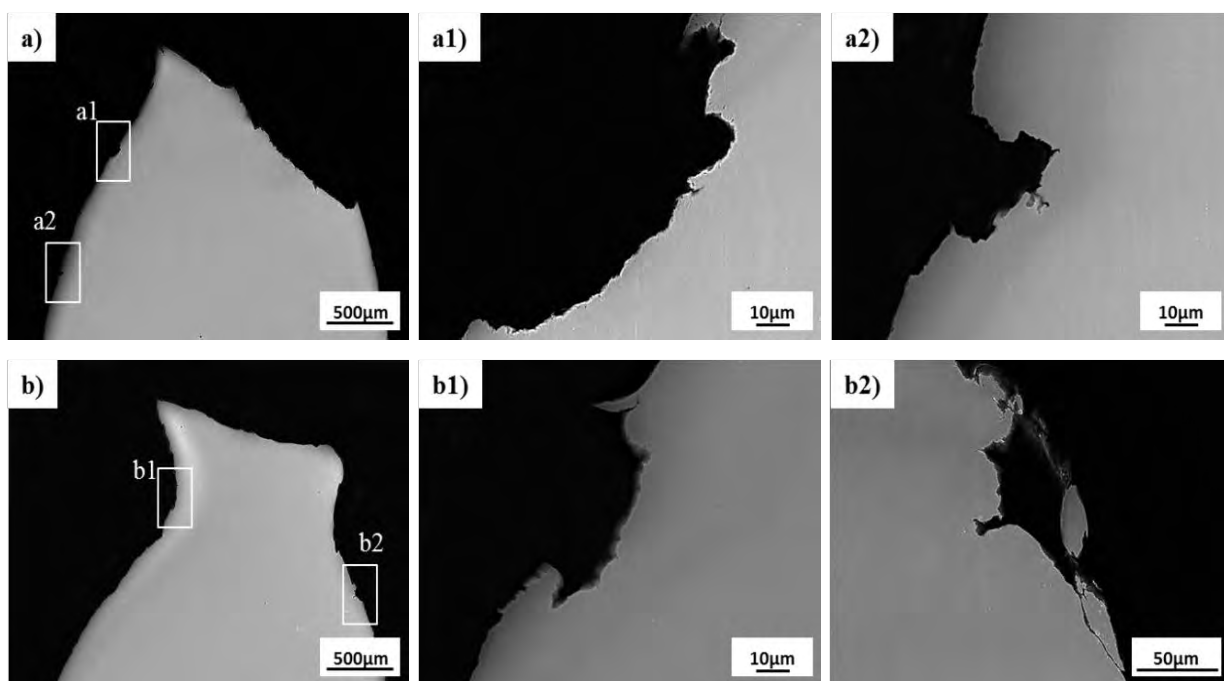


Figura 4.42 Imágenes obtenidas por MEB de la sección longitudinal de la probeta del MB sin TT después de los ensayos SSRT en agua congénita a temperatura ambiente.



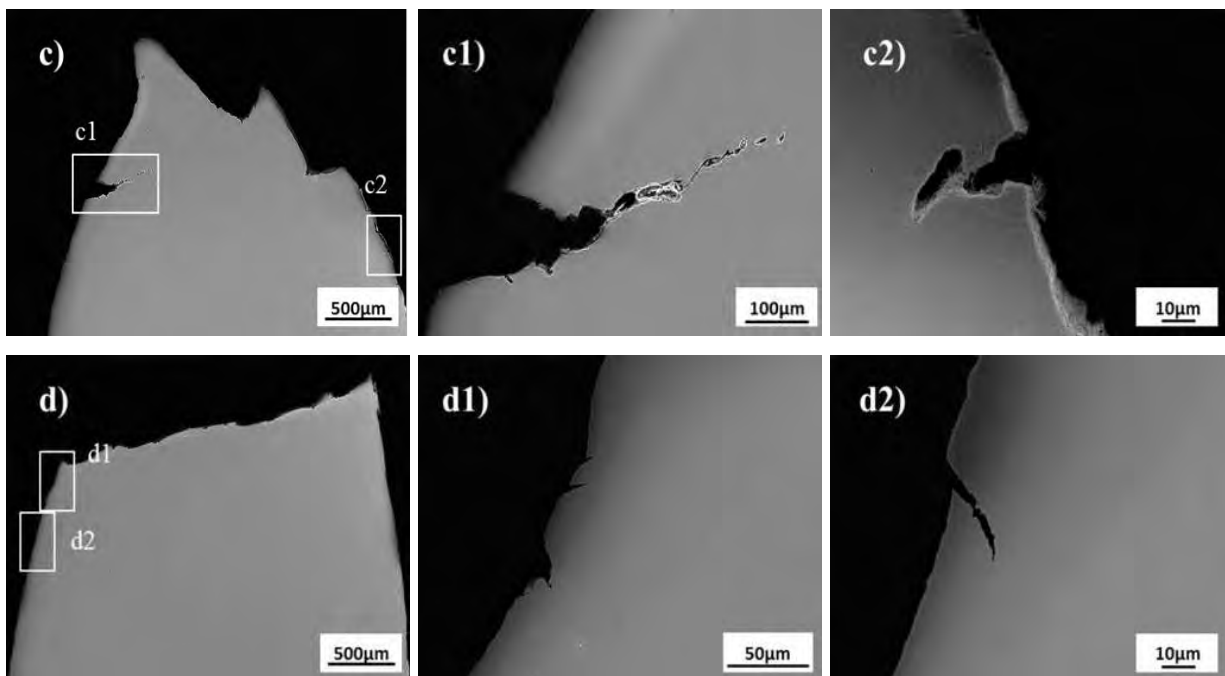


Figura 4.43 Imágenes obtenidas por MEB de la sección longitudinal de las probetas con TT del acero API X-60 después de los ensayos SSRT; a) en NS4, b) en NS4 a 40 °C, c) en agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

La Tabla 4.8 muestra los valores de velocidad de crecimiento de grieta en el MB sin TT y con TT, en realidad esta velocidad de agrietamiento frecuentemente es llamada como una pseudo-velocidad de agrietamiento debido a que el tiempo en el cual las grietas en realidad inician en las probetas durante las pruebas SSRT se desconoce. Esta suposición es considerar que la grieta inicia al tiempo que inicia la prueba, y probablemente un tiempo más preciso de iniciación podría indicar una mayor velocidad de agrietamiento. Generalmente, las grietas inician después de que el esfuerzo de fluencia ha sido alcanzado, especialmente en la región plástica. Fang y Beavers [285, 286] observan que múltiples grietas iniciaron sobre la superficie de la probeta, y fue encontrado que el cambio en el tiempo de iniciación de grieta y la distribución de grietas depende sobre los esfuerzos aplicados. Es evidente que el acero tratado térmicamente tiene una mayor velocidad de agrietamiento que el MB sin TT y esto es más evidente para cuando la velocidad de crecimiento de grieta es tomada en el esfuerzo de fluencia, esto se relaciona con las mayores propiedades mecánicas obtenidas y estas a su vez producen fragilización por hidrógeno durante las pruebas SSRT, lo cual corrobora su susceptibilidad a SCC. La mayor velocidad de

agrietamiento se presenta para el acero con TT ensayado en agua congénita a temperatura ambiente con una velocidad de agrietamiento de 4.95×10^{-6} mm/s desde el inicio de la prueba y de 8.25×10^{-6} mm/s a partir del esfuerzo de fluencia.

Tabla 4.8 Velocidad de crecimiento de grieta en el acero API X-60 expuesto a solución NS4 y agua congénita.

Condición	Tiempo de prueba total (s)	Tiempo de prueba en el EF (s)	Longitud de grieta (mm)	Velocidad de agrietamiento total (mm/s)	Velocidad de agrietamiento en el EF (mm/s)
Material base					
AC (Fig. 4.47a2)	190872	157356	0.025	1.31×10^{-7}	1.59×10^{-7}
Con tratamiento térmico					
NS4 (Fig. 4.48a2)	105624	75744	0.030	2.84×10^{-7}	3.96×10^{-7}
AC (Fig. 4.48c1)	98964	59364	0.490	4.95×10^{-6}	8.25×10^{-6}
NS4/40°C (Fig. 4.48b2)	113508	66276	0.062	5.46×10^{-7}	9.35×10^{-7}
AC/40°C (Fig. 4.48d2)	92664	52560	0.030	3.23×10^{-7}	5.70×10^{-7}

4.6.2 Acero API X-70.

4.6.2.1 Ensayos SSRT en el acero API X-70.

La Figura 4.44 muestra las curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT para el acero X-70 de llegada sin TT y con TT en solución NS4 y agua congénita a temperatura ambiente y 40 °C. La Figura 4.44a) corresponde al MB sin TT y las Figuras 4.44b) y c) corresponden a los materiales

con TT por 15 y 30 minutos respectivamente.

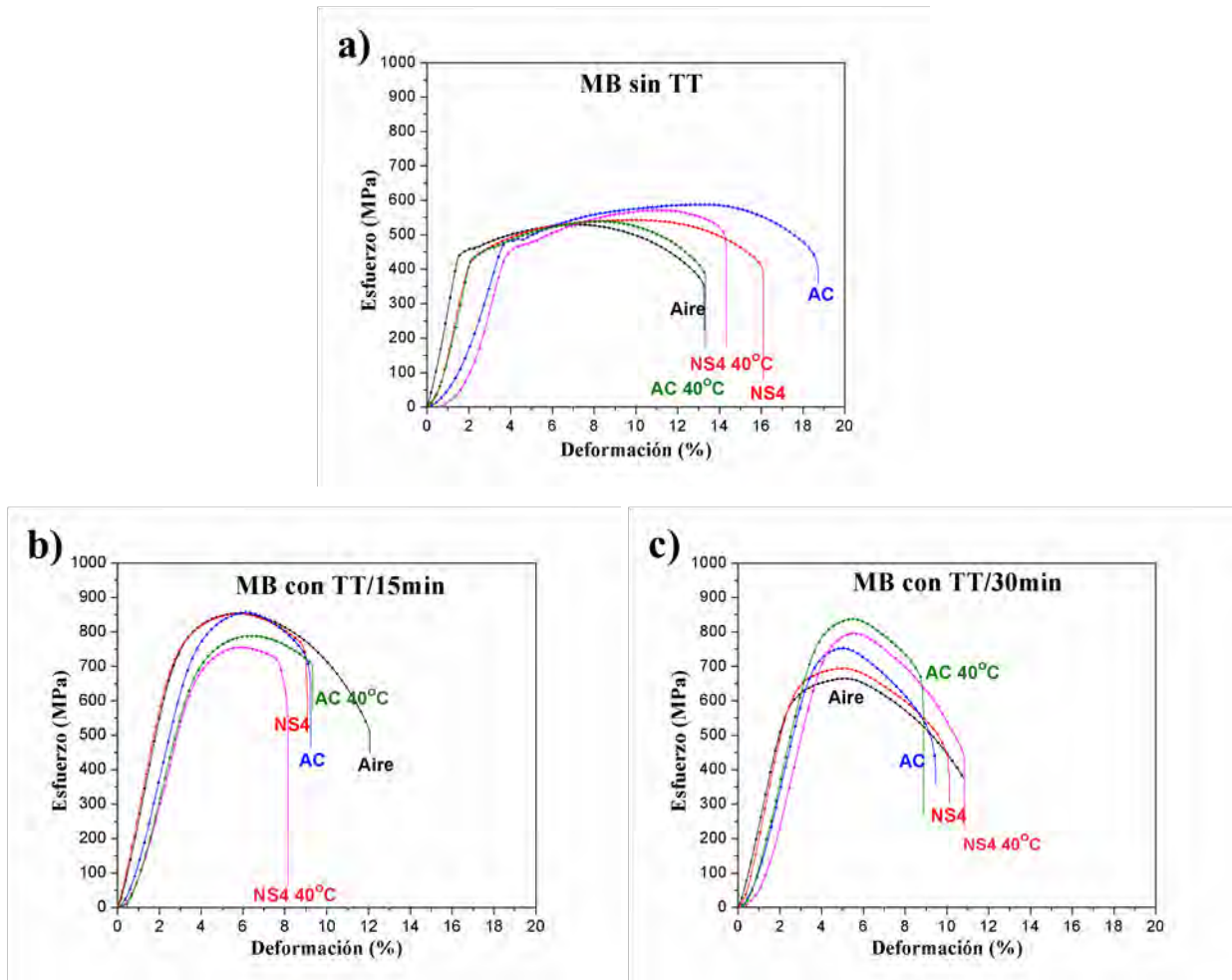


Figura 4.44 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en solución NS4 y agua congénita a temperatura ambiente y 40 °C del acero X-70; a) MB sin TT, b) con TT por 15 minutos y c) con TT por 30 minutos.

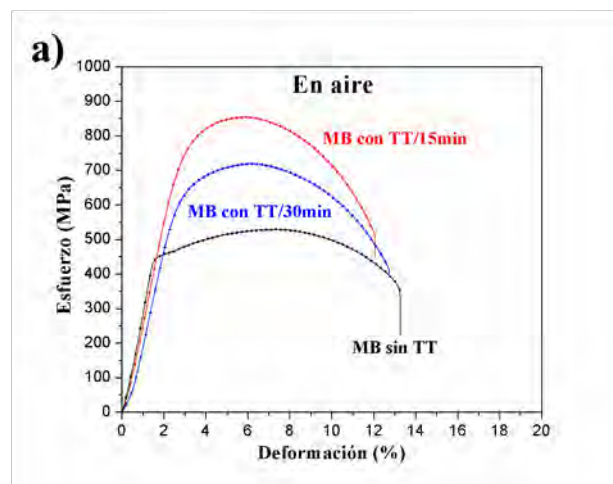
Para las muestras del MB sin TT el esfuerzo de fluencia oscila entre los 430 MPa y 482 MPa y el esfuerzo último de tensión oscila entre los 528 MPa y 587 MPa, y donde las muestras ensayadas en solución presentan un porcentaje de deformación mayor que la ensayada en aire, alcanzando porcentajes de deformación entre los 13.3% (la menor) y 18.7% (la mayor) en agua congénita a 40 °C y a temperatura ambiente respectivamente, y los valores del porcentaje de deformación en solución NS4 están dentro de este rango.

En la Figura 4.44a) se observa que las probetas en ambas soluciones presentan un mayor porcentaje de deformación que el MB sin TT, comportamiento similar se observó en el acero X-60 y fue debido a la formación de capas de productos de corrosión compactas que evitan que el electrolito ataque la superficie del acero. Este comportamiento se atribuye al efecto mutuo de esfuerzo y disolución [134].

Las muestras con TT por 15 minutos (Figura 4.44b)) mejoraron las propiedades mecánicas del acero (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión), mayor a 250 MPa en el esfuerzo de fluencia y mayor a 300 MPa en el esfuerzo último de tensión comparado con el MB sin TT. De la Figura 4.44b) se muestra que las propiedades mecánicas (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión) de las probetas en solución a temperatura ambiente son muy similares a la ensayada en aire, sin embargo, el porcentaje de deformación fue más bajo (alrededor del 3%) en ambas soluciones. Sin embargo, cuando la temperatura de ensayo se incrementa a 40 °C, las propiedades mecánicas (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión) disminuyen y el porcentaje de deformación de la muestra en solución NS4 a 40 °C es el más bajo (4% menor) respecto a la muestra ensayada en aire.

Las muestras con TT por 30 minutos (Figura 4.44c)) incrementaron las propiedades mecánicas del acero (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión), pero en menor magnitud que con el TT por 15 minutos. Se observa que las propiedades mecánicas (esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión) para las muestras ensayadas en ambas soluciones y en ambas temperaturas de prueba fueron mayores que en aire. Esto es más evidente para la muestra en agua congénita a 40 °C donde hay un incremento mayor a 200 MPa en el esfuerzo de fluencia y casi de 100 MPa en el esfuerzo último de tensión en comparación con la muestra ensayada en aire. A pesar de ello, el porcentaje de deformación disminuyó solo un 0.54%. Donde hubo mayor pérdida de porcentaje de deformación fue en solución NS4 a 40 °C y en agua congénita a temperatura ambiente, alrededor del 3%. Fang [179] señala que si el movimiento de las dislocaciones es muy bajo, el hidrógeno no juega un rol importante en el proceso de corrosión y la susceptibilidad al SCC podría no ser tan alta. Quej-Aké y Cheng [131, 136] explican porque el esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión fueron mayores en soluciones que en aire.

La Figura 4.45a) – e) muestra las curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT para el acero X-70 mostrando el efecto del TT en las pruebas realizadas en aire (Figura 4.45a)), en solución NS4 (Figura 4.45b)), en solución NS4 a 40 °C (Figura 4.45c)), en agua congénita (Figura 4.45d)) y en agua congénita a 40 °C (Figura 4.45e)). La Figura 4.45a) corresponde a las probetas ensayadas en aire, donde se observa un claro incremento en las propiedades mecánicas de los aceros con TT en especial a 15 minutos con respecto al MB sin TT. Cuando las muestras son ensayadas en solución NS4 aún la muestra con TT por 15 minutos presenta las mayores propiedades mecánicas, sin embargo, el porcentaje de deformación disminuye en un 7%. Cuando la temperatura de ensayo se incrementa a 40 °C en la solución NS4, la muestra con TT por 30 minutos presenta las mayores propiedades mecánicas, sin embargo, la muestra con mayor pérdida en porcentaje de deformación es la muestra con TT por 15 minutos, mayor al 6%. En solución de agua congénita a temperatura ambiente, la muestra con TT por 15 minutos presenta propiedades mecánicas superiores a la muestra con TT por 30 minutos, en ambas condiciones de TT, las muestras presentan un porcentaje de deformación similar y el cual es hasta 9% menor con respecto al MB sin TT. Finalmente, en agua congénita a 40 °C, la muestra con TT por 15 minutos es la que presenta mayor pérdida en porcentaje de deformación casi 4%, por otra parte, la muestra con TT por 30 minutos solo presenta una pérdida en porcentaje de deformación del 1% con respecto al MB sin TT.



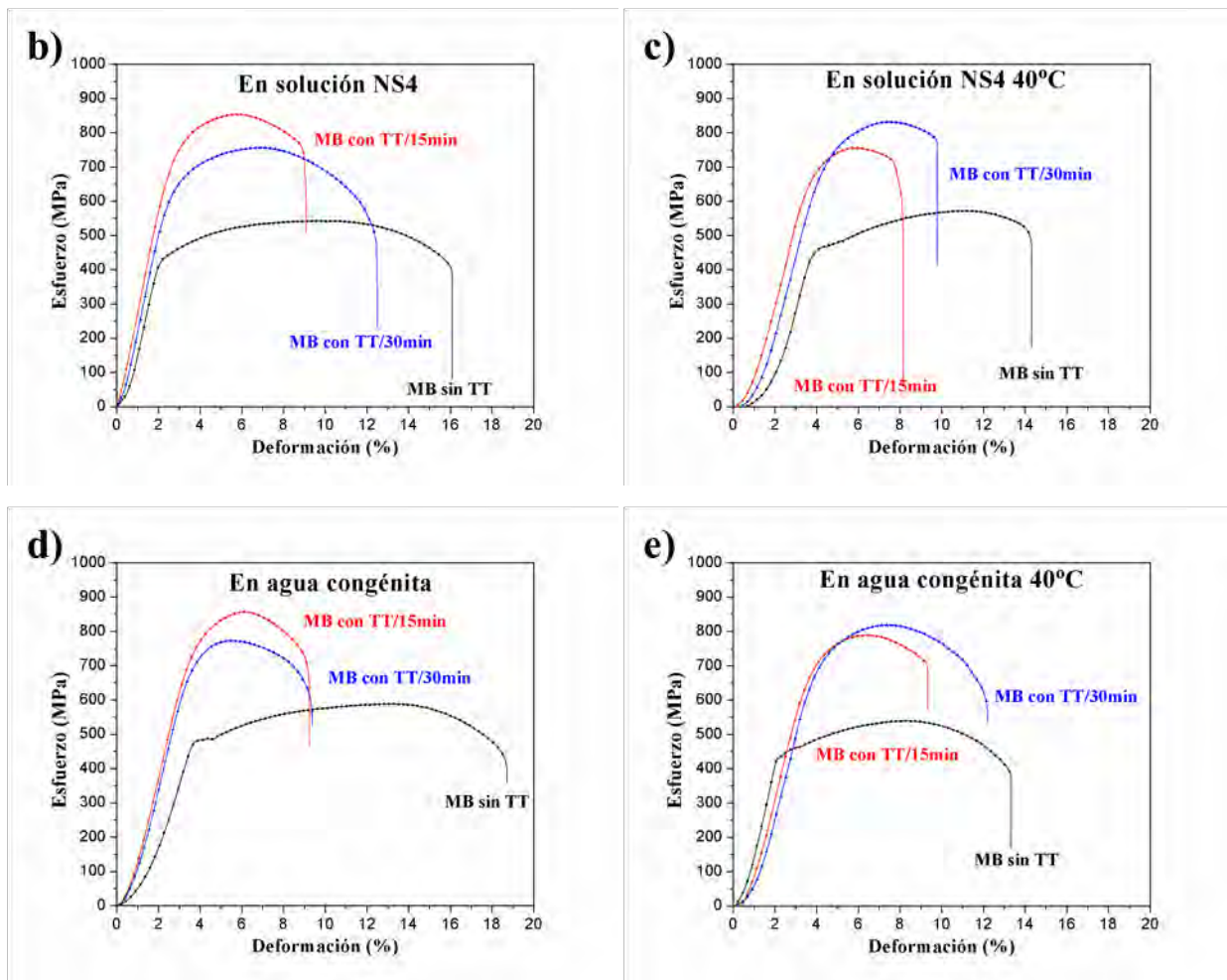


Figura 4.45 Curvas σ - ϵ obtenidas de los ensayos SSRT en MB sin TT y con TT; a) en aire, b) en solución NS4, c) en solución NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

La susceptibilidad al SCC del acero API X-70 fue evaluado con los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos SSRT al igual como en el acero X-60, como se muestran en la Tabla 4.9. La evaluación al SCC fue evaluada tomando en cuenta el índice de reducción de área (IRA), índice de elongación plástica (IEP) y el índice de tiempo a falla (ITF). Los valores promedio de los índices de SCC fueron obtenidos y resumidos en la Tabla 4.10. La disminución en los valores de elongación es una indicación de entrada de hidrógeno al acero generando fragilización por hidrógeno. Acorde con los resultados de la Tabla 4.10 se observa que el MB con TT por 15 y 30 minutos en ambas soluciones y temperaturas tiende a ser susceptibles a SCC especialmente en agua congénita a temperatura ambiente. Para confirmar esta aseveración, las probetas fueron observadas en el MEB para identificar la presencia de grietas secundarias en las

longitudes calibradas.

Tabla 4.9 Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos SSRT en el acero API X-70.

Condición	RA (%)	EP (%)	TF (h)	EL (%)	EUT (MPa)	EF (MPa)	E (GPa)	ε (%)
Material base sin TT								
Aire	77.77	11.964	38.698	3.371	528.664	446.163	281.510	13.273
NS4	71.26	14.013	47.021	4.089	542.026	435.338	187.293	16.099
AC	58.15	15.440	54.800	4.756	587.936	482.759	108.080	18.727
NS4/40°C	44.68	9.89	41.78	3.63	571.83	464.98	95.33	14.31
AC/40°C	70.74	11.39	38.88	3.39	539.19	430.65	183.35	13.33
Material base con TT/15min								
Aire	78.11	10.086	35.112	3.063	854.060	723.721	267.341	12.061
NS4	58.31	6.275	26.385	2.311	853.274	703.704	281.988	9.102
AC	32.36	5.935	26.786	2.345	856.477	740.250	192.516	9.232
NS4/40°C	52.85	5.08	23.59	2.07	755.56	687.23	165.01	8.14
AC/40°C	46.74	5.66	27.12	2.37	788.70	702.88	171.8	9.35
Material base con TT/30min								
Aire	82.83	10.914	37.134	3.236	718.981	608.122	216.699	12.740
NS4	76.89	10.423	36.451	3.177	756.366	611.856	235.569	12.510
AC	37.22	6.008	27.171	2.380	772.645	688.624	181.302	9.370
NS4/40°C	49.42	5.03	28.43	2.49	831.74	733.41	144.43	9.79
AC/40°C	65.86	8.90	35.55	3.10	818.76	737.50	156.80	12.20

Tabla 4.10 Índices de SCC obtenidos de los ensayos SSRT en el acero API X-70.

Condición	IRA	IEP	ITF	Isc
Material base sin TT				
NS4	0.91	1.17	1.21	1.10
AC	0.74	1.29	1.41	1.15

NS4/40°C	0.57	0.83	1.08	0.83
AC/40°C	0.91	0.95	1.00	0.95
Material base con TT-15min				
NS4	0.74	0.62	0.75	0.70
AC	0.41	0.58	0.76	0.58
NS4/40°C	0.68	0.50	0.67	0.62
AC/40°C	0.60	0.56	0.77	0.64
Material base con TT-30min				
NS4	0.92	0.95	0.98	0.95
AC	0.44	0.55	0.73	0.57
NS4/40°C	0.60	0.46	0.77	0.61
AC/40°C	0.79	0.82	0.96	0.86

Como se mencionó anteriormente, la solución NS4 es empleada para simular el electrolito atrapado entre el revestimiento y la superficie del ducto, la cual permite evaluar la susceptibilidad externa del ducto al SCC. Por otra parte, el agua congénita, la cual es obtenida de un crudo extra pesado, permite evaluar la susceptibilidad interna del ducto al SCC. También se mencionó que los índices que están en el rango entre 0.8-1.0 indican alta resistencia al SCC mientras valores más bajos a 0.5 y más la presencia de grietas secundarias en la longitud calibrada indican alta susceptibilidad al SCC. De acuerdo a los índices promedio obtenidos (I_{SCC}), el MB sin TT muestra alta resistencia al SCC. Por otro lado, el MB con TT/15min muestra una susceptibilidad similar en ambas soluciones de prueba a 40 °C, mientras en agua congénita a temperatura ambiente muestra el índice de susceptibilidad más bajo. Para las muestras con TT/30min se observa un comportamiento similar en agua congénita a temperatura ambiente donde se tiene el índice más bajo, sin embargo, a diferencia de las muestras con TT/15min a la temperatura de 40 °C se tiene un índice superior a 0.8 para la muestra en agua congénita, y una alta resistencia al SCC en NS4 a temperatura ambiente. De acuerdo a estos índices el acero X70 con TT-15min es susceptible en todas las soluciones y temperaturas. Mientras con TT-30min el material es susceptible en agua congénita a temperatura ambiente y en NS4 a 40 °C

4.6.2.2 Análisis de las superficies de fractura del acero API X-70.

Las Figuras 4.46 a 4.48 muestran las superficies de fractura después de los ensayos SSRT. Las superficies de fractura de las muestras ensayadas en aire (Figura 4.46a), 4.47a), 4.48a)) exhiben una fractura de tipo dúctil y por ende son las que exhiben un mayor porcentaje de reducción de área lo cual ya fue señalado por Contreras y Liu [173, 277]. Estas muestras presentan una mayor deformación plástica y se observa la formación de cuello.

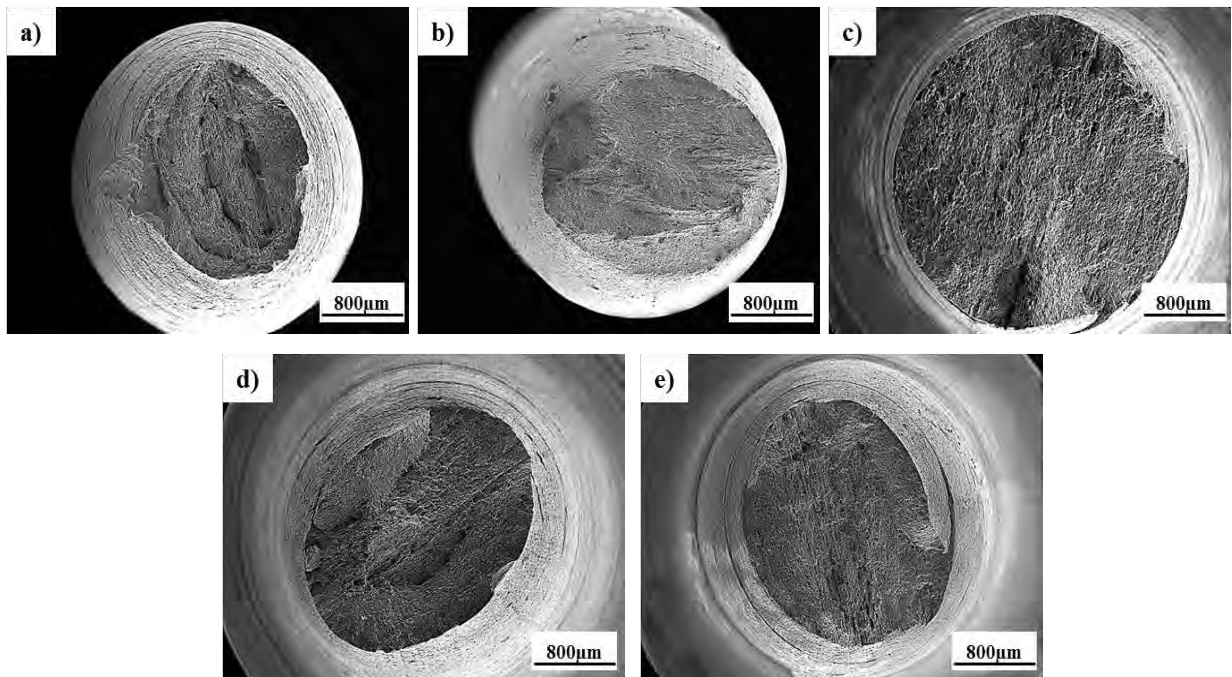


Figura 4.46 Morfología de las superficies de fractura obtenidas por MEB después de los ensayos SSRT en el MB del acero API X-70 sin TT; a) en aire, b) en NS4, c) en NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

Si se comparan las superficies de fractura de todas las muestras sin TT (Figura 4.46) con las muestras con TT-15 y TT-30min (Figuras 4.47 y 4.48) se puede observar claramente el cambio de tipo de fractura dúctil (sin TT) a un tipo frágil (con TT). Esto se observa claramente en la poca o nula formación de cuello en las muestras con TT.

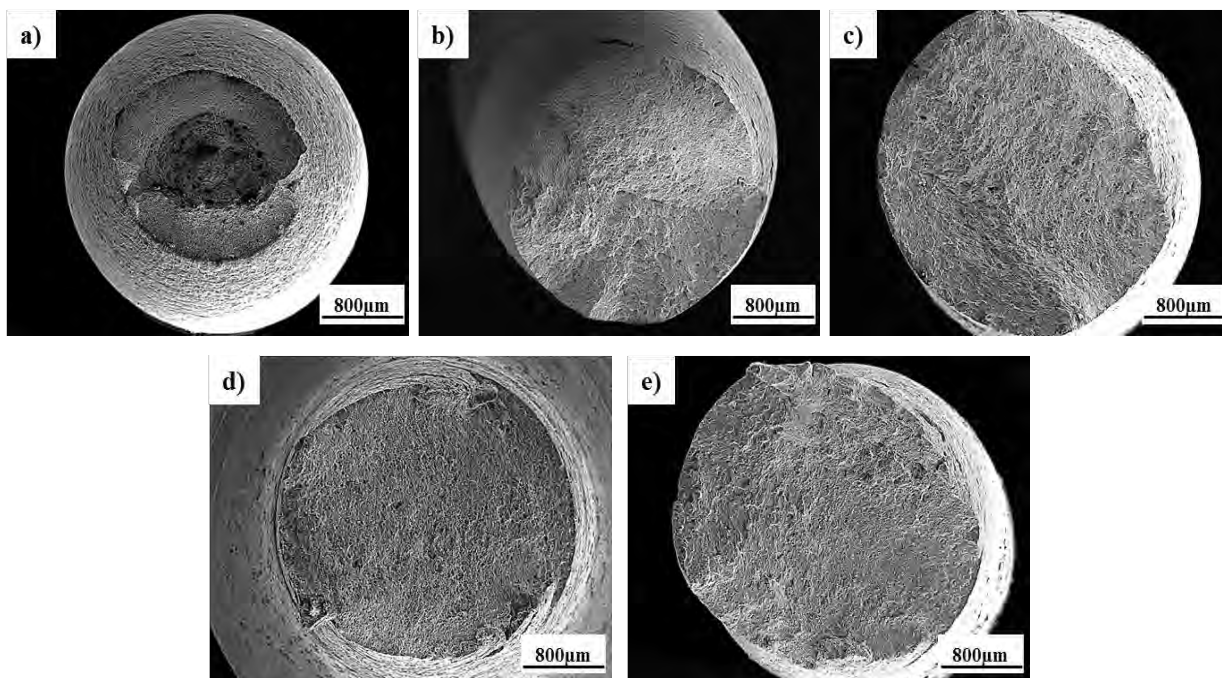


Figura 4.47 Morfología de las superficies de fractura obtenidas por MEB después de los ensayos SSRT en el acero API X-70 con TT por 15 minutos; a) en aire, b) en NS4, c) en NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

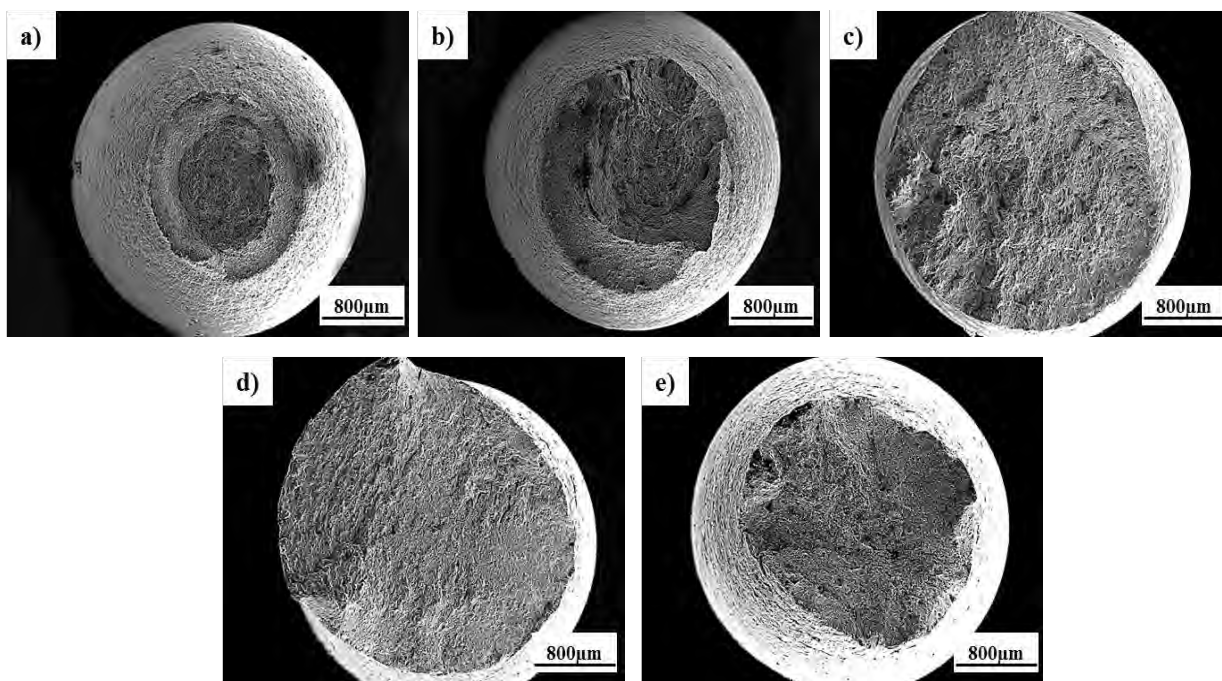


Figura 4.48 Morfología de las superficies de fractura obtenidas por MEB después de los ensayos SSRT en el acero API X-70 con TT por 30 minutos; a) en aire, b) en NS4, c) en NS4 a 40 °C, d) en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

en agua congénita y e) en agua congénita a 40 °C.

El MB sin TT, ensayado en agua congénita (Figura 4.46d)) muestra en las superficies de fractura grietas internas, mientras en solución NS4 se observa fragilización en la superficie de falla. Para las muestras con TT por 15 minutos no se aprecia grietas internas en la superficie de fractura en ambas soluciones y temperaturas de prueba, se observan zonas facetadas. Sin embargo, para la muestra con TT por 30 minutos (Figura 4.48b)) en solución NS4 a temperatura ambiente se observan grietas internas, en las demás condiciones de prueba se observa zonas dúctiles y frágiles, prevaleciendo una fractura frágil para la muestra en agua congénita a temperatura ambiente (Figura 4.48d)). En las muestras de la Figura 4.47c) y e), y Figura 4.48d) se observa una fractura con una inclinación similar a la reportada por Pan [172] que al emplear una velocidad de deformación menor o igual a $3.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ presentó una fractura plana con una inclinación de 45°.

Como se mencionó anteriormente, las muestras del MB sin TT y con TT ensayados en ambas soluciones y en ambas temperaturas de prueba muestran índices bajos de SCC (Tabla 4.10), es decir, menores a 0.8, lo cual es indicativo de que el SCC podría estar presente. Las Figuras 4.49 a 4.51 muestran las superficies de fractura a mayores magnificaciones (500X). En las muestras del MB sin TT (Figura 4.49a) – d)), se observa en general un tipo de fractura dúctil, y en las muestras ensayadas a 40 °C se observan algunas zonas frágiles y la coalescencia de micro-grietas. En las superficies de fractura del acero con TT por 15 minutos (Figura 4.50a) – d)) se aprecia una fractura frágil con apariencia transgranular y la presencia de micro grietas internas lo cual fue corroborado en las imágenes a mayores magnificaciones. Para las muestras del acero con TT por 30 minutos (Figura 4.51a) – d)), al igual que para las muestras con TT-15min se observan superficies de fractura frágil con apariencia transgranular. Es evidente que en la solución NS4 a temperatura ambiente y en agua congénita a 40 °C se aprecian grietas internas en las superficie del material (Figura 4.51a) y d)), lo cual fue corroborado a mayores magnificaciones.

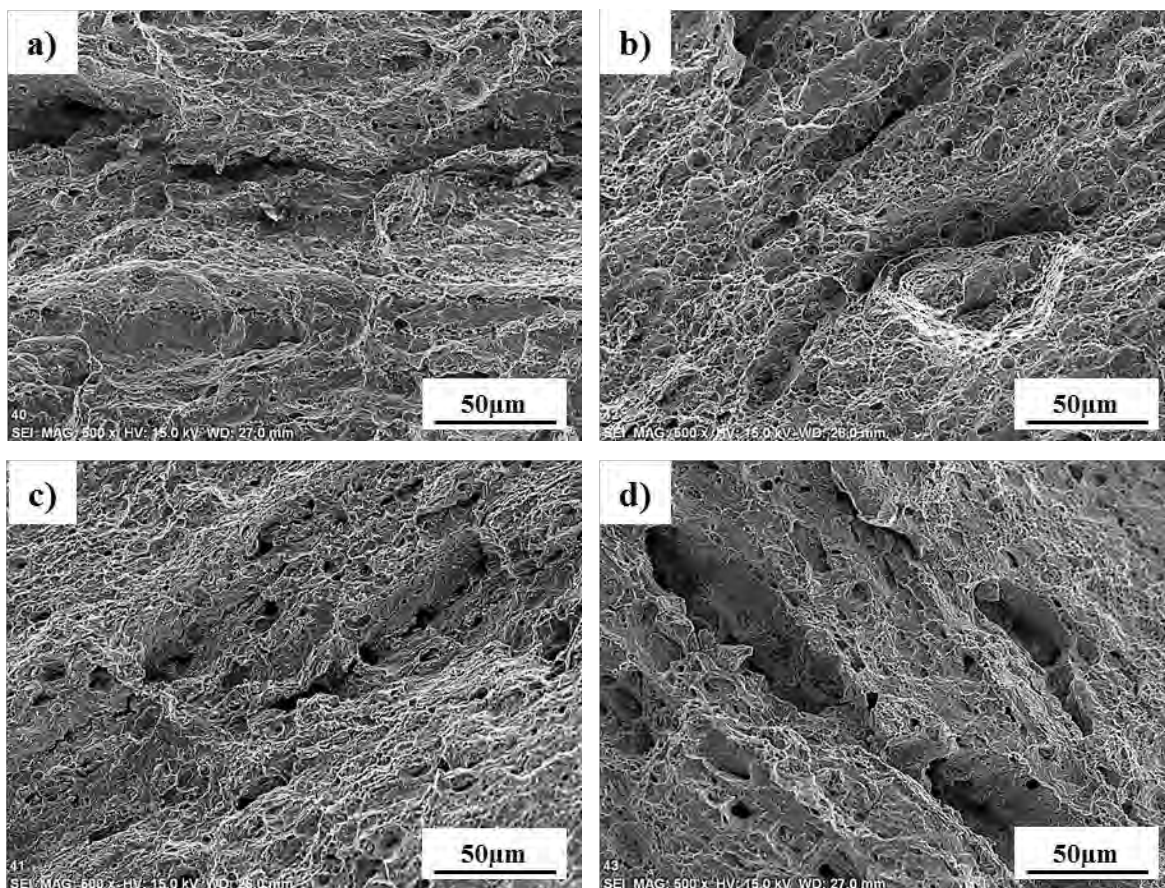
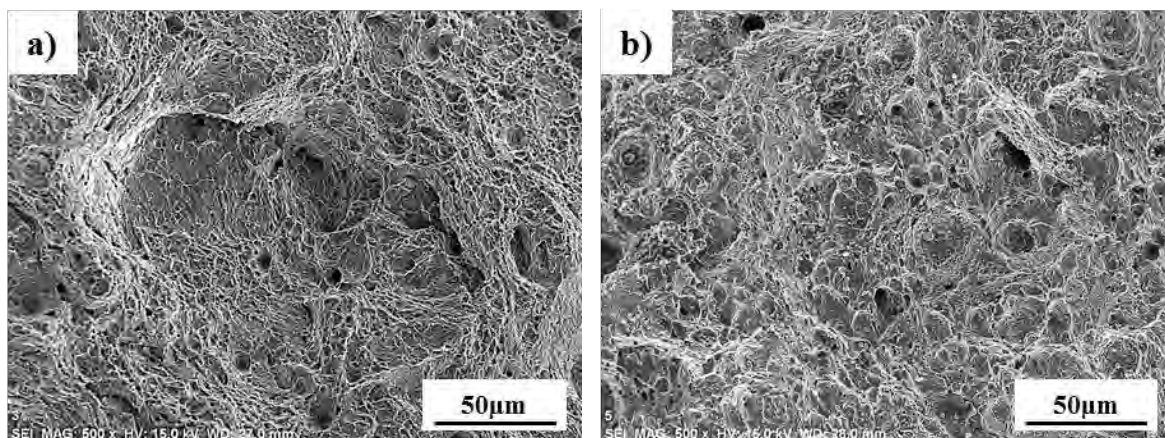


Figura 4.49 Superficies de fractura en el MB del acero API X-70; a) en NS4, b) en NS4 a 40 °C, c) en agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.



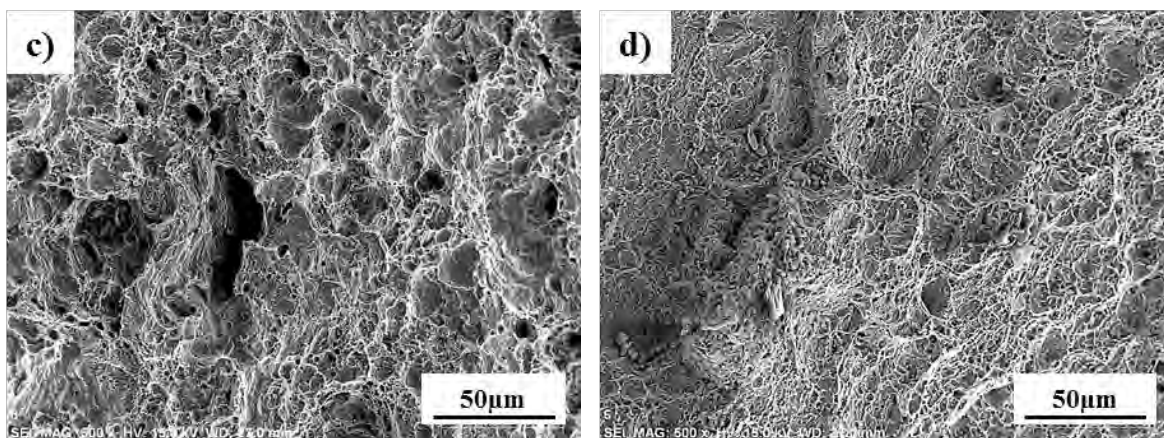


Figura 4.50 Superficies de fractura en el acero API X-70 con TT por 15 minutos; a) en NS4, b) en NS4 a 40 °C, c) en agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

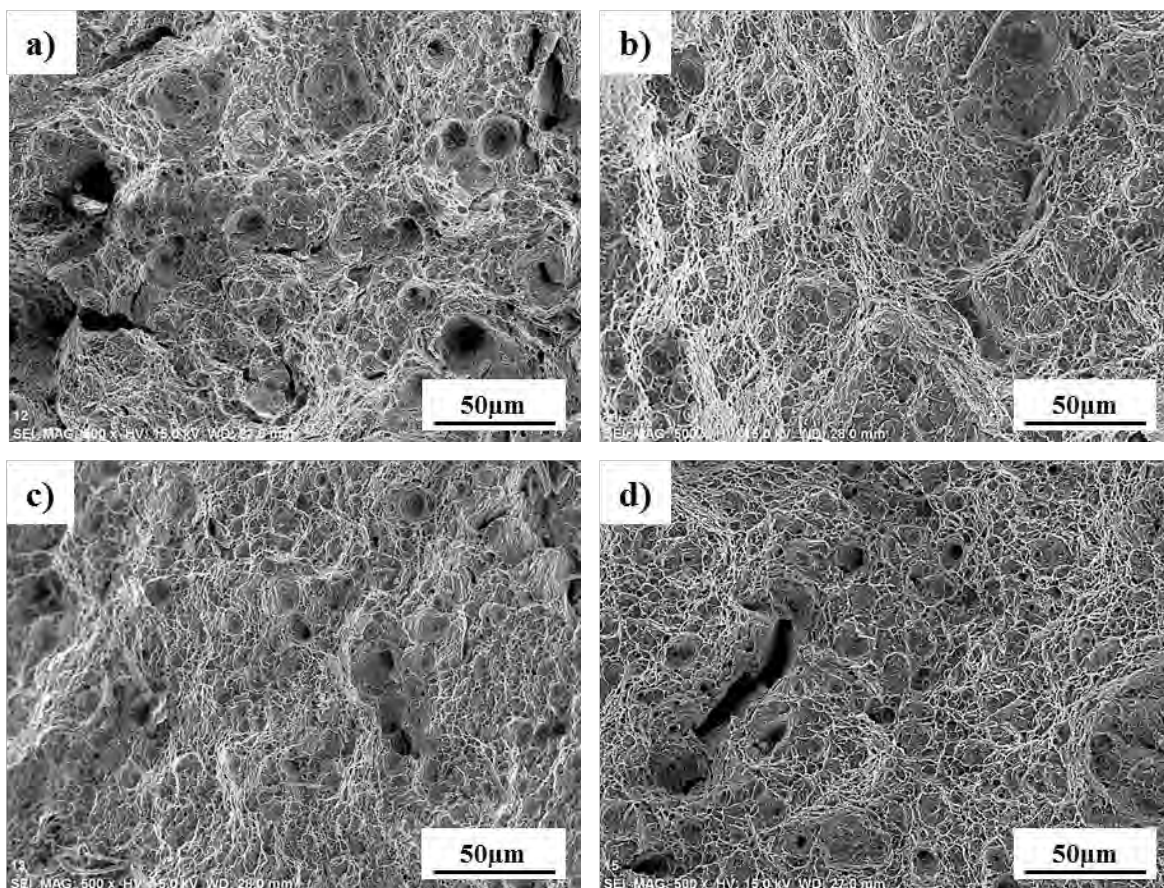
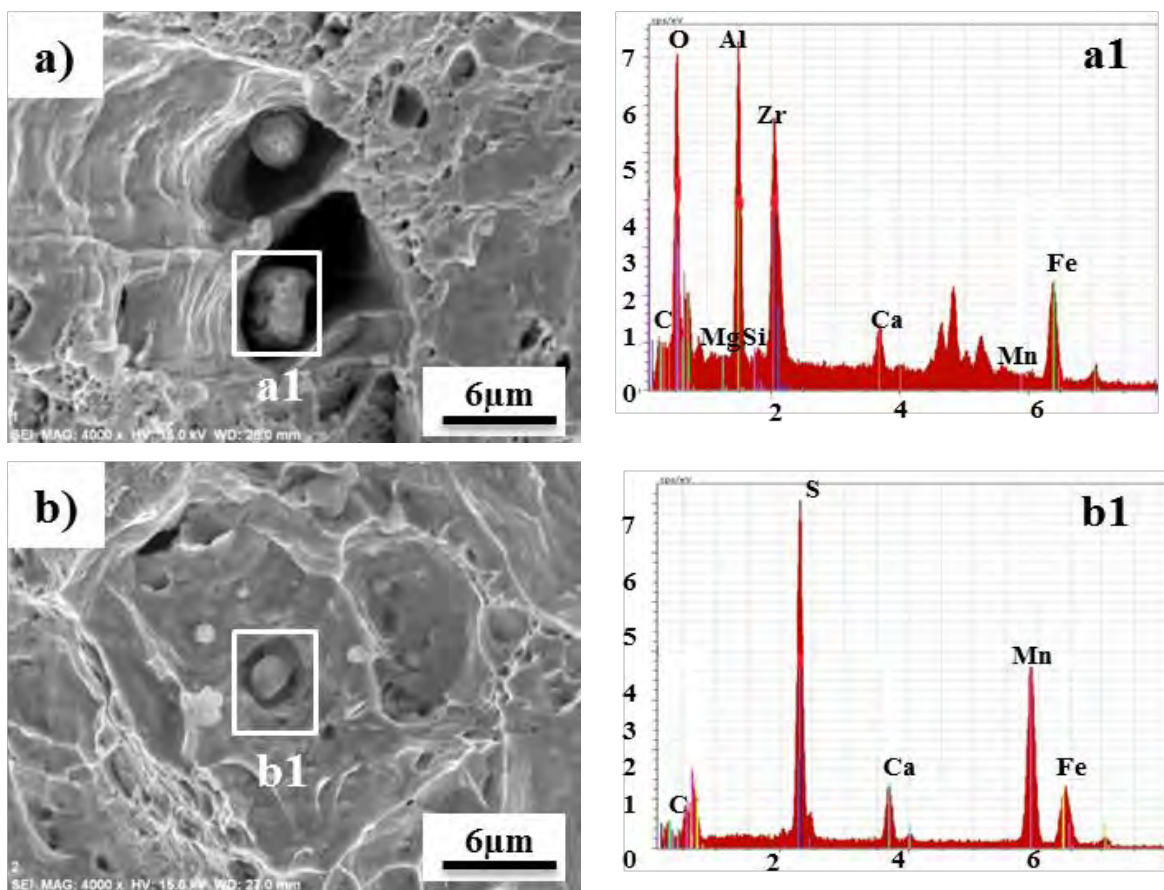


Figura 4.51 Superficies de fractura en el acero API X-70 con TT por 30 minutos; a) en NS4, b) en NS4 a 40 °C, c) en agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

En las muestras ensayadas en aire, las superficies de fractura muestran micro-hoyuelos los cuales fueron originados en algunos casos por la presencia de inclusiones no metálicas como se muestra en las Figuras 4.52a) – c) (MB sin TT, con TT por 15 y 30 minutos, respectivamente). El microanálisis realizado por EDS sobre estas inclusiones revelan la presencia de elementos tales como el O, Mg, Zr, Si, C, Fe, Al, Mn, S y Ca principalmente. Algunos de ellos formando óxidos de aluminio (Al_2O_3), sulfuros de manganeso (MnS), óxidos de calcio (CaO) principalmente. Las inclusiones no metálicas pueden actuar como sitios de iniciación de grieta [277]. La composición química del acero muestra evidencia de la práctica de limpieza del acero [7]. Los MnS son los más peligrosos de todas las inclusiones enriquecidas con Al y Si [278, 279]. Donde las inclusiones no metálicas afectan la resistencia de los aceros para la corrosión localizada y general, el picado, SCC y el HIC [15, 20, 24, 105, 107, 136, 160, 279-284].



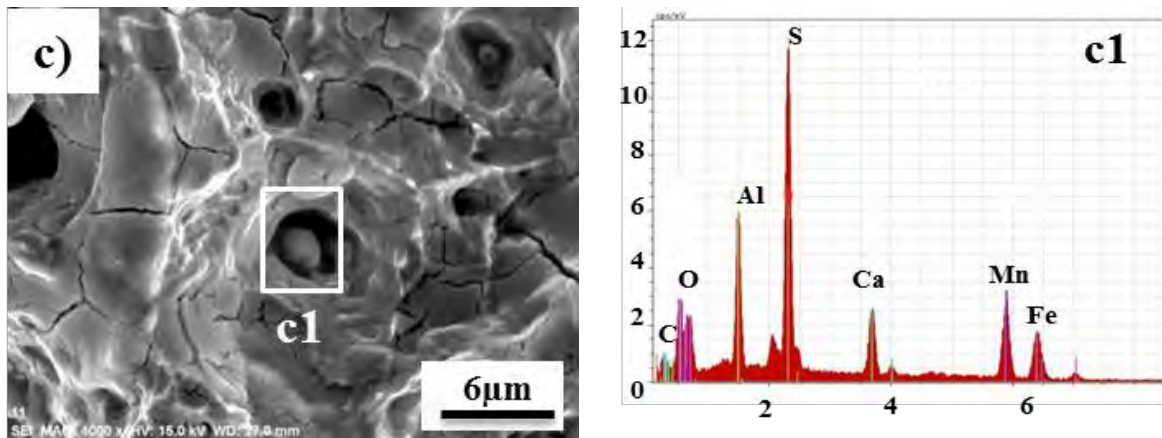


Figure 4.52 Imágenes obtenidas por MEB mostrando la presencia de algunas inclusiones y su EDS en el acero API X-70 ensayado en aire; a) MB sin TT, b) con TT por 15 minutos y c) con TT por 30 minutos

Algunas grietas pueden ser asociadas con picaduras por corrosión y estas usualmente inician alrededor o en la base de una picadura, también las grietas son asociadas con las inclusiones no metálicas. La Figura 4.53a) – c) presenta imágenes por MEB de un ataque por corrosión que ocurre entre los límites de la matriz y la inclusión. En estas imágenes se observa claramente la disolución del material alrededor de la inclusión y generalmente la inclusión puede ser desprendida de la matriz dejando micro-hoyuelos como se observó en las Figuras 4.34d) y g). Aquí una corrosión local fue generada alrededor de la inclusión no metálica y la matriz actúa como la fase anódica y por esta razón esta tiende a disolver primero. Acorde a Fang [179], si la concentración de esfuerzos es suficientemente alta durante la disolución, una grieta podrá ser iniciada alrededor de una inclusión no metálica, por el contrario una picadura podrá ser generada después de que la inclusión no metálica desaparece. Las grietas secundarias son asociadas con la recombinación de átomos de hidrógeno a hidrógeno molecular y esta recombinación muchas veces ocurre en inclusiones no metálicas.

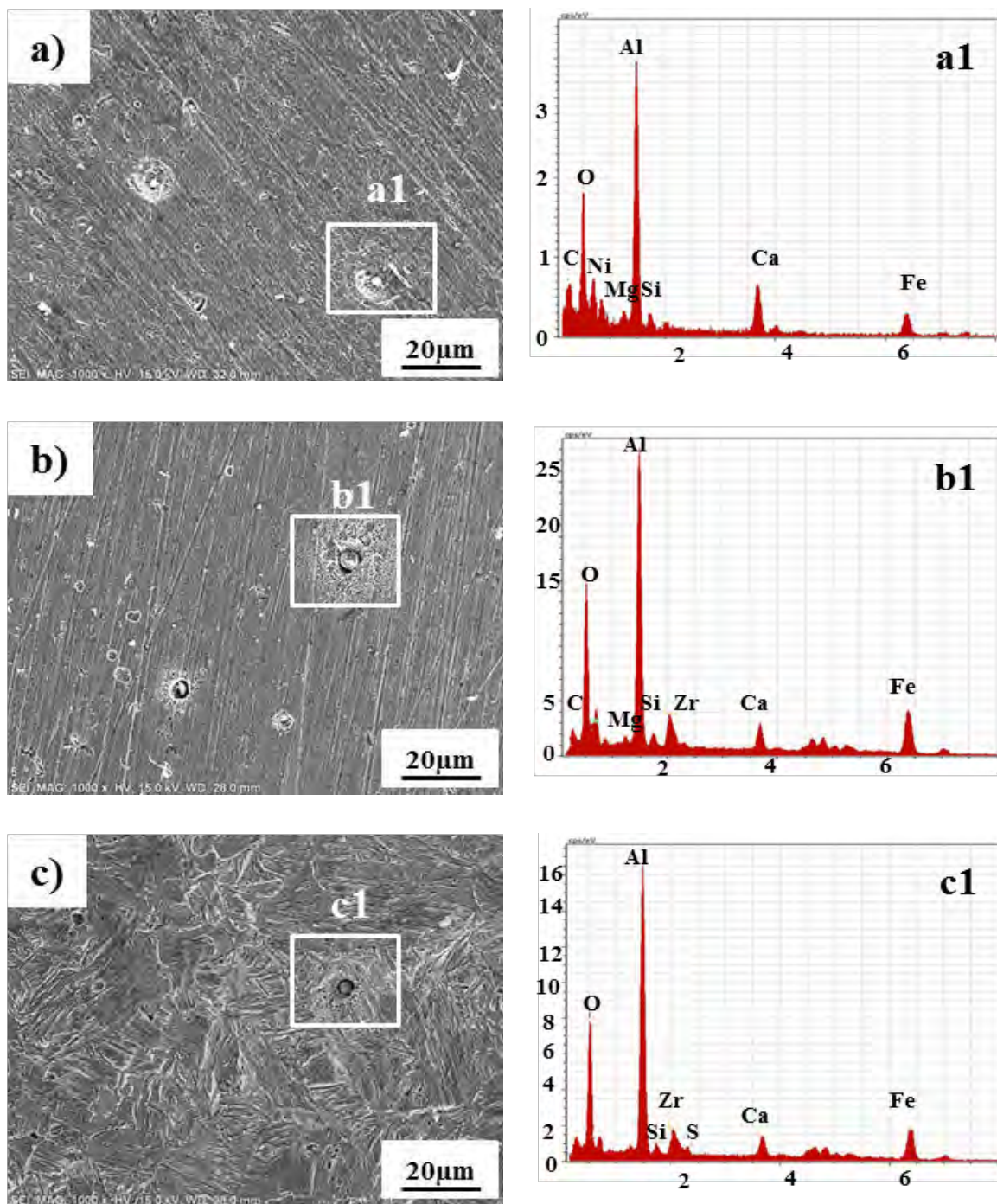


Figure 4.53 Disolución de material entre la matriz e inclusiones no metálicas; a) MB sin TT/NS4, b) con TT-15 minutos/NS4 y c) con TT-30 minutos/AC.

4.6.2.3 Análisis de las longitudes calibradas en el acero API X-70.

De acuerdo a los índices de SCC mostrados en la Tabla 4.10, el I_{scc} promedio para el MB sin TT para todas las condiciones son mayores a 0.8. En el caso del MB con TT-15min el I_{scc} promedio para todas las condiciones son igual o menor a 0.7. El MB con TT-30min solo presentó I_{scc} promedio menor a 0.8 en agua congénita a temperatura ambiente (0.57) y en NS4 a 40 °C (0.61). Cabe recordar que entre más bajo sea el índice mayor es la probabilidad de que ocurra SCC en el material.

Por lo tanto, las observaciones por MEB fueron realizadas en las longitudes calibradas de estas muestras para determinar si hay grietas secundarias. La presencia de grietas secundarias cerca de la superficie de falla es muy importante en determinar si el SCC ha ocurrido. Las Figuras 4.54-4.56 muestran las imágenes de las secciones longitudinales del MB sin TT (Figura 4.54), con TT por 15 minutos (Figura 4.55) y con TT por 30 minutos (Figura 4.56).

Analizando las imágenes de la Figura 4.54, se aprecia la presencia de grietas secundarias cercanas a la superficie de falla (grieta primaria). Sin embargo, la única muestra que presenta un patrón de grietas definido como SCC es la muestra ensayada en solución NS4 a 40 °C (IRA = 0.57). Y además, presenta una superficie de fractura frágil, con mínima reducción de área y casi nula formación de cuello. El MB sin TT en agua congénita a temperatura ambiente y a 40 °C generalmente presenta disolución de material y picaduras por corrosión, donde los I_{scc} promedio son mayores a 0.8.

El material con TT por 15 minutos no presentó agrietamiento secundario en solución NS4 a temperatura ambiente y a 40 °C apenas se logra observar el inicio de ellas, por lo que el material en esta condición microestructural en solución NS4 es resistente al SCC. Sin embargo, cuando es ensayado en agua congénita claramente se observan grietas en la longitud calibrada especialmente a temperatura ambiente, Figura 4.55b1) y b2). Las muestras con TT por 30 minutos, en solución NS4 se observan la formación de pequeñas grietas y disolución de material (Figura 4.56a) y b)). En agua congénita las grietas son de mayor magnitud especialmente a temperatura ambiente (Figura 4.56c1) y c2)). Las grietas secundarias en la sección calibrada de

las probetas son generalmente asociadas con condiciones que promueven el SCC en el material. El acero en sus distintas condiciones microestructurales es susceptible al SCC especialmente en agua congénita.

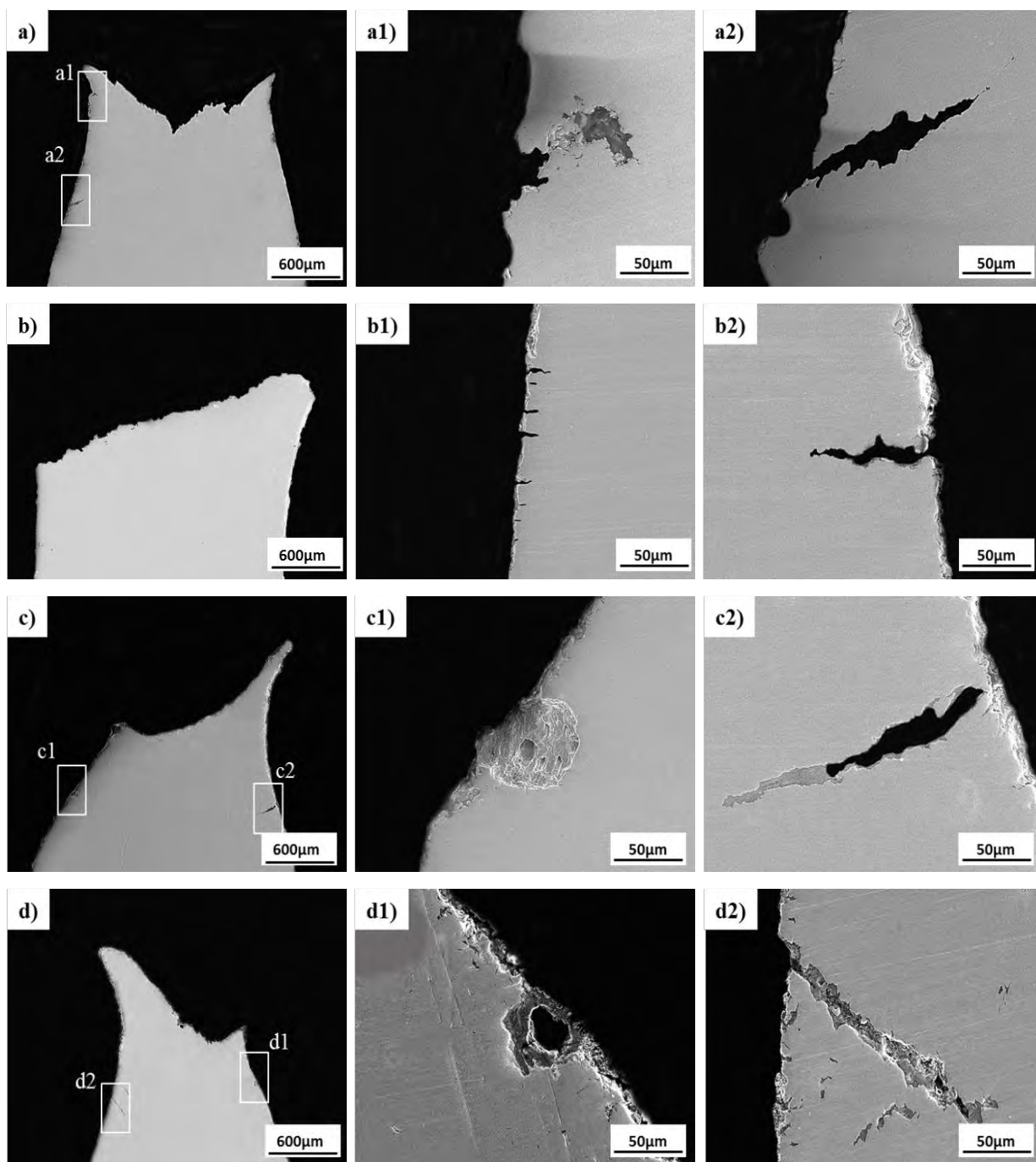


Figura 4.54 Imágenes obtenidas por MEB de la sección longitudinal de las probetas del MB sin TT después de los ensayos SSRT; a) en solución NS4, b) en solución NS4 a 40 °C, c) en agua

congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

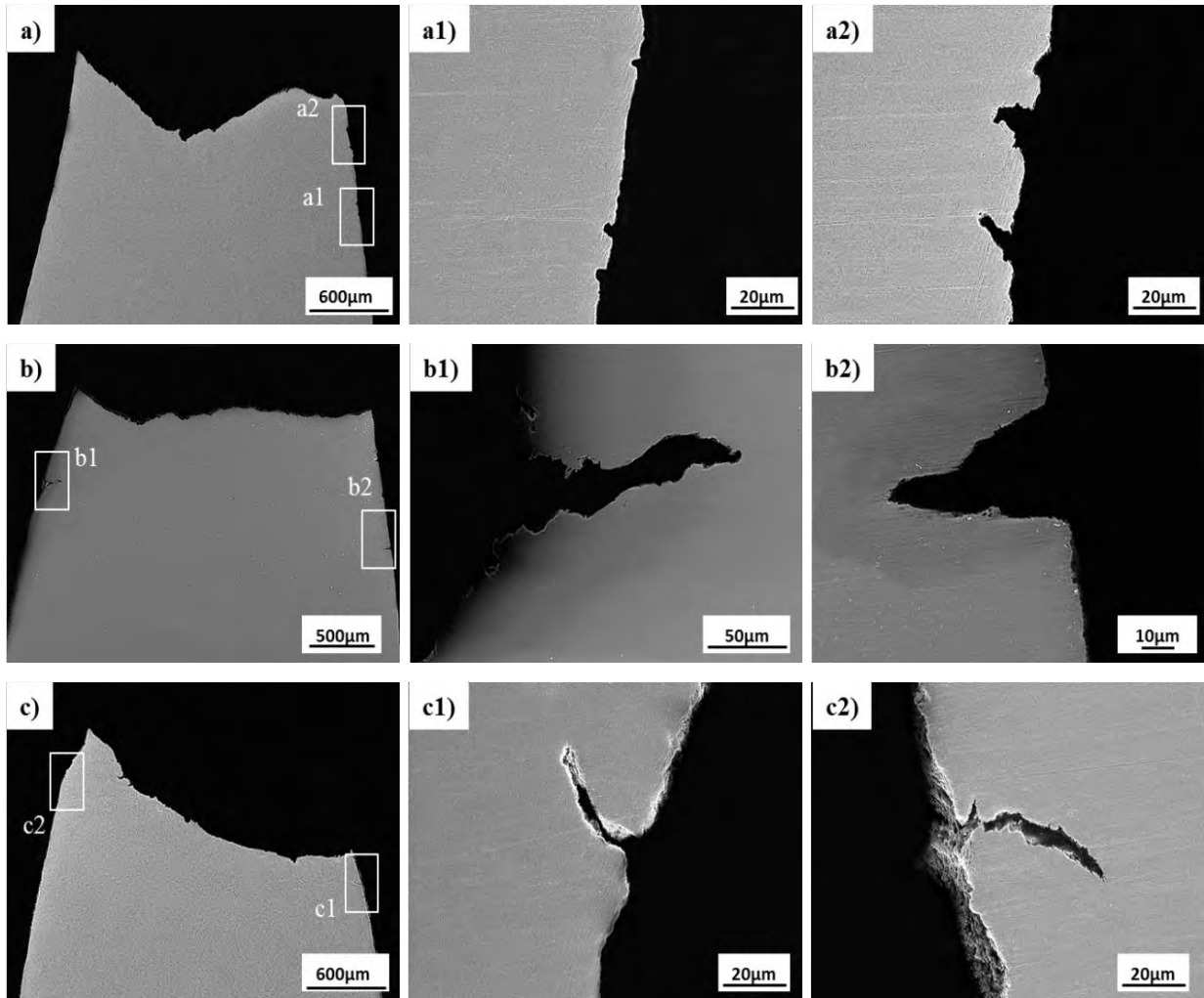


Figura 4.55 Imágenes obtenidas por MEB de la sección longitudinal de las probetas con TT por 15 minutos después de los ensayos SSRT; a) en solución NS4 a 40 °C, b) en agua congénita y c) en agua congénita a 40 °C.

Analizando las imágenes de la Figura 4.55 y considerando que todos los I_{sc} calculados están por debajo de 0.7, se puede decir que el acero X-70 en solución NS4 a 40 °C con un $I_{sc}=0.62$, se atribuye a las picaduras y no a la presencia de SCC. Además, esta muestra presenta una reducción de área considerable y la formación de cuello como se aprecia en la Figura 4.55a). Mientras que las muestras ensayadas en agua congénita a temperatura ambiente y 40 °C presentaron algunas micro-grietas cercanas a la superficie de fractura. Sin embargo, no existe un patrón definido de

grietas, por lo cual se puede concluir que el acero X-70 en agua congénita a temperatura ambiente y 40 °C es ligeramente susceptible de sufrir SCC.

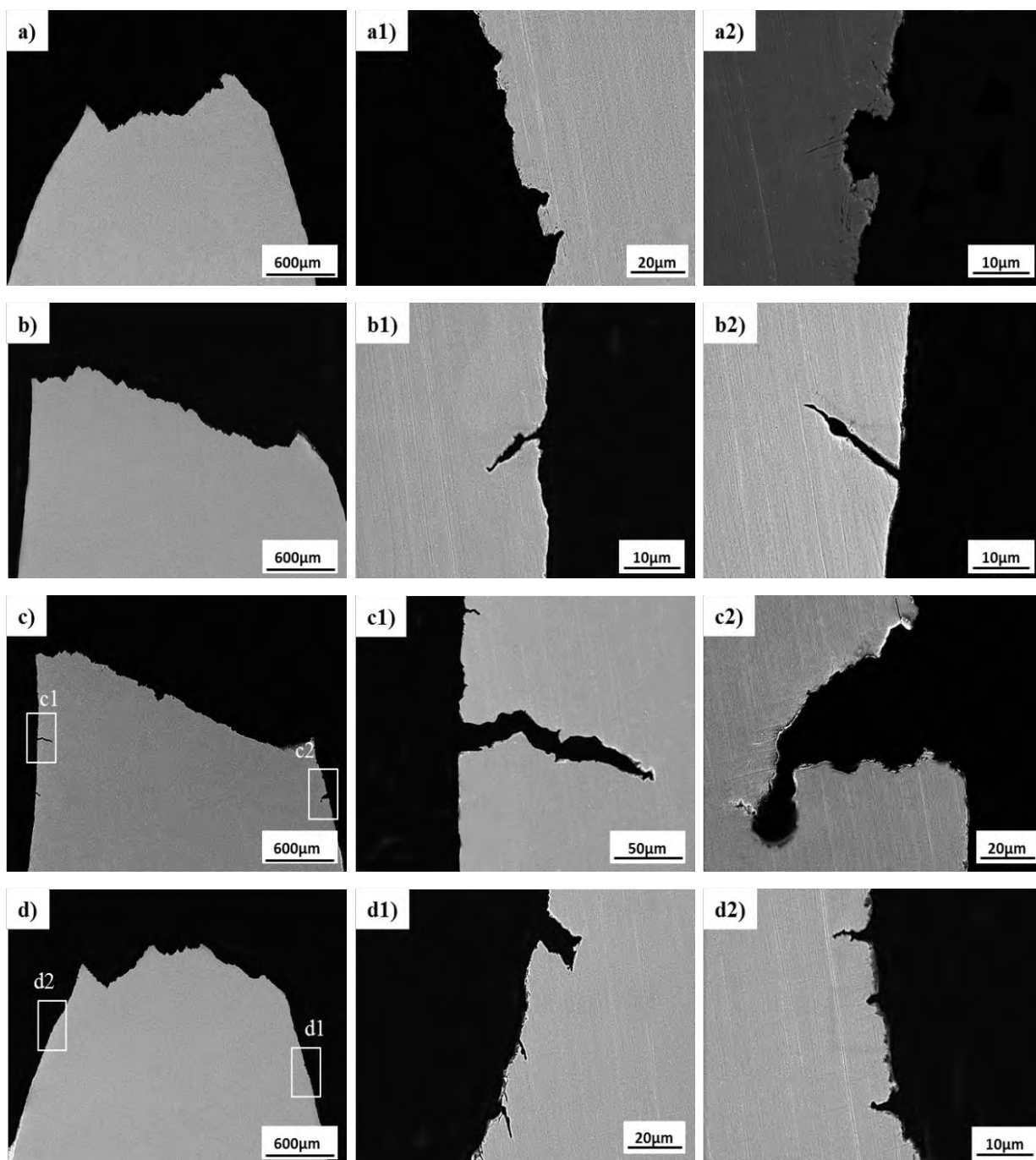


Figura 4.56 Imágenes obtenidas por MEB de la sección longitudinal de las probetas con TT por 30 minutos después de los ensayos SSRT; a) en solución NS4, b) en solución NS4 a 40 °C, c) en

agua congénita y d) en agua congénita a 40 °C.

Analizando las imágenes de la Figura 4.56 y considerando que los I_{sc} calculados que están por debajo de 0.61 para agua congénita ($I_{sc} = 0.57$) y solución NS4 a 40 °C ($I_{sc} = 0.61$), se puede decir que el acero X-70 expuesto a agua congénita y solución NS4 a 40 °C son susceptibles de sufrir SCC. Esto se correlaciona con el tipo de fractura frágil observada en la Figura 4.56b) y c), donde existe muy poca reducción de área y casi nula formación de cuello. Mientras que en solución NS4 a temperatura ambiente (Figura 4.56a1) y a2)) solo se aprecia disolución del material y algunas picaduras. De las cuales por la morfología (Fig. 4.56a1)) que presentan algunas pudieran evolucionar en grietas si el tiempo de prueba hubiera sido mayor. En resumen se puede establecer que el acero X-70 con TT-30min es más susceptible de sufrir SCC cuando se expone a agua congénita a temperatura ambiente, lo cual se corrobora por el patrón de grietas observado, el tipo de fractura frágil, y el $I_{sc} = 0.57$.

La Tabla 4.11 muestra los valores de velocidad de crecimiento de grieta desde el inicio de la prueba y a partir del esfuerzo de fluencia tanto en el MB sin TT y con TT del acero X-70. En el MB sin TT la velocidad de agrietamiento más alta se presentó para la muestra ensayada en agua congénita a 40 °C para el tiempo total de la prueba y para la muestra en solución NS4 a 40 °C a partir del esfuerzo de fluencia. Para el material con TT por 15 y 30 minutos la mayor velocidad de agrietamiento se da en agua congénita a temperatura ambiente tanto para el tiempo de prueba total como a partir del esfuerzo de fluencia, lo cual se relaciona con la susceptibilidad presentada por el acero en esta condición y se atribuye a las mayores propiedades mecánicas obtenidas y estas a su vez producen fragilización por hidrógeno durante las pruebas SSRT.

Tabla 4.11 Velocidad de crecimiento de grieta en el acero API X-70 expuesto a solución NS4 y agua congénita.

Condición	Tiempo de prueba total	Tiempo de prueba en el EF (s)	Longitud de grieta (mm)	Velocidad de agrietamiento total (mm/s)	Velocidad de agrietamiento en el EF (mm/s)
-----------	------------------------	-------------------------------	-------------------------	---	--

(s)					
Material base sin TT					
NS4 (Fig. 4.58a2)	169276	145119	0.137	8.09e^{-7}	9.44e^{-7}
AC (Fig. 4.58c2)	197280	155592	0.081	5.38e^{-7}	5.20e^{-7}
NS4/40°C (Fig. 4.58b2)	150408	105948	0.195	9.88e^{-7}	1.84e^{-6}
AC/40°C (Fig. 4.58d2)	139968	116928	0.175	1.25e^{-6}	1.49e^{-6}
Material base con TT-15min					
NS4/40°C (Fig. 4.59a2)	84924	42768	0.012	1.41e^{-7}	2.80e^{-7}
AC (Fig. 4.59b1)	96430	57621	0.135	1.40e^{-6}	2.34e^{-6}
AC/40°C (Fig. 4.59c2)	97632	55764	0.050	5.12e^{-7}	8.96e^{-7}
Material base con TT-30min					
NS4 (Fig. 4.60a2)	131224	103972	0.007	5.33e^{-8}	6.73e^{-8}
AC (Fig. 4.60c1)	97816	59800	0.140	1.43e^{-6}	2.34e^{-6}
NS4/40°C (Fig. 4.60b2)	102348	53028	0.020	1.95e^{-7}	3.77e^{-7}
AC/40°C (Fig. 4.60d1)	127980	79812	0.015	1.17e^{-7}	1.88e^{-7}

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

Del presente trabajo de investigación se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo a los resultados obtenidos de la aplicación de tratamientos térmicos no convencionales sobre las propiedades mecánicas, de resistencia a la corrosión y al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo y del proceso de soldadura GMAW con interacción electromagnética de baja intensidad sobre dos aceros API X-60 y X-70, se puede concluir lo siguiente:

Aplicación de los tratamientos térmicos a los materiales base de los aceros X-60 y X-70.

1. Con la aplicación del tratamiento térmico a la temperatura de 1050 °C, la cual es la temperatura de inicio de disolución de los carbonitruros de Nb es posible desarrollar una microestructura de ferrita acicular, la cual depende fuertemente del contenido de Nb en el acero, así como, de la temperatura del tratamiento térmico.
2. Con el TT a 1200 °C (temperatura empleada por su alto contenido de Nb) con tiempos de permanencia de 30 y 60 minutos las propiedades mecánicas del acero X-60 se incrementaron 80 MPa y 125 MPa en el esfuerzo de fluencia y en 200 MPa y 164 MPa en esfuerzo ultimo de tensión, respectivamente. El acero X-70 se trató térmicamente a 1050 °C (por su porcentaje de Nb, el cual es considerado como acero microaleado) por 15 y 30 minutos, y se obtuvo el mayor incremento en propiedades mecánicas con un tiempo de permanencia de 15 minutos, con un aumento en el esfuerzo de fluencia y esfuerzo último de tensión de 84 MPa y 211 MPa, respectivamente. En ambos tratamientos térmicos se disminuyó la ductilidad y tenacidad para los dos aceros. Se tuvo un incremento promedio de 56 DV y 26 DV en el acero X-60 a 1200 °C por 30 y 60 minutos, respectivamente. Para el acero X-70 se obtuvieron los mayores valores de microdureza con un incremento promedio de 126 DV y 104 DV con tiempos de permanencia por 15 y 30 minutos, respectivamente. Las propiedades mecánicas obtenidas son superiores a la de los aceros X-80 y X-100.

Efecto de la aplicación de un campo magnético externo durante la soldadura de los aceros X-60 y X-70.

3. Con la aplicación de un campo magnético axial (CMA) durante el proceso de soldadura del acero X-60, se logró modificar la microestructura en el cordón de soldadura, donde el crecimiento de grano no fue columnar. En la ZAT adyacente a la línea de fusión se desarrollaron microestructuras aciculares y se obtuvo un tamaño de grano más fino en comparación con la soldadura con campo magnético perpendicular (CMP) esto debido a una disminución de temperatura en la pileta líquida producida por la agitación electromagnética. Con el CMA se mejoraron las propiedades de tensión e impacto en la soldadura y los valores de microdureza tienden a disminuir en la interfase ZAT de grano fino y el material base, y no en la ZAT de grano grueso la cual suele ser el área más crítica en las soldaduras por arco sumergido (SAW).
4. En el acero X-70, la aplicación de un CMA y CMP no modificó el crecimiento de grano columnar típico de los procesos de soldadura, los granos columnares producidos fueron más angostos y de mayor longitud en comparación con las soldaduras sin aplicación de un campo magnético externo. En las ZAT adyacente a la línea de fusión se promovió el desarrollo de fases de tipo bainítica y ferrita acicular principalmente debido a la interacción electromagnética aplicada durante la soldadura y la vibración de la red cristalina en la ZAT. Las propiedades mecánicas de tensión en las soldaduras no fueron mejoradas con la aplicación de los CMA y CMP. Sin embargo, con el CMP se mejoró la tenacidad al impacto solo en 9 J en promedio con respecto a la soldadura sin aplicación de un campo magnético. De acuerdo al análisis de microdureza, la soldadura con CMP muestra un comportamiento similar en las tres zonas características de la soldadura, lo cual no fue observado en las demás condiciones.

Comportamiento electroquímico de los MB sin y con TT de los aceros X60 y X70.

5. De la evaluación electroquímica en el acero X-60, el TT aplicado mejoró la resistencia a la corrosión en todos los medios de prueba. Sin embargo, para la solución NS4, la

resistencia a la corrosión se ve disminuida cuando la temperatura de prueba es incrementada a 40 °C tanto para el MB sin TT como con TT presentando velocidades de corrosión de 0.2348 y 0.2557mm/año respectivamente. Comparando ambas soluciones a temperatura ambiente se tiene que el agua congénita es más agresiva para el acero en ambas condiciones microestructurales presentando velocidades de corrosión de 0.1860 y 0.1371 mm/año para el MB sin TT y MB con TT, respectivamente.

6. De la evaluación electroquímica en el acero X-70, el acero en sus tres diferentes condiciones microestructurales (sin TT, con TT-15min y con TT-30min) presentó las menores velocidades de corrosión en agua congénita, 0.1134, 0.0587 y 0.1049 mm/año, respectivamente. La muestra con TT-15min presenta la mayor resistencia a la corrosión en ambas soluciones de prueba, especialmente en agua congénita presentando la mayor resistencia a la corrosión con una velocidad de corrosión de 0.0587 mm/año, siendo esta la mas baja obtenida en todos los ensayos. La menor resistencia a la corrosión se presenta en la muestra con TT-30min en solución NS4 a 40°C con una velocidad de corrosión de 0.3668 mm/año siendo esta la mas alta obtenida durante el análisis electroquímico. En general el TT aplicado al acero X-70 mejoró la resistencia a la corrosión en los medios de prueba.
7. Ambos aceros de llegada sin TT y con sus respectivos tratamientos térmicos son sensitivos a la corrosión localizada por el incremento en la temperatura de prueba. De las curvas de polarización en ambos aceros es posible observar que la reacción de oxidación en la rama anódica corresponde a un proceso de activación. La rama catódica revela un proceso donde la transferencia de carga es influenciada por un proceso de difusión. En ambos casos la corrosión fue localizada (picaduras).

Evaluación al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) en los MB sin y con TT de los aceros X-60 y X-70.

8. De acuerdo a los I_{SCC} el acero X-60 sin TT no es susceptible al SCC. Lo cual se confirmó por medio de MEB, donde solo se observaron algunas picaduras en la sección longitudinal de las probetas. De acuerdo a los I_{SCC} el acero X-60 con TT-30min puede ser susceptible al SCC cuando se expone a agua congénita, y más si se incrementa la temperatura a 40 °C. Lo cual fue confirmado por MEB donde se observaron algunas micro-grietas en la sección longitudinal de las probetas. En el caso de la solución NS4 tanto a temperatura ambiente como a 40 °C solo se observaron algunas picaduras.

9. De acuerdo a los I_{SCC} el acero X-70 sin TT puede ser susceptible al SCC en agua congénita a temperatura ambiente y en solución NS4 a 40 °C. Pero una vez que se confirmó por medio de MEB, se observó que solamente el acero X-70 expuesto a solución NS4 a 40 °C es susceptible de SCC, donde se observó un patrón de grietas característico de este fenómeno. Adicionalmente, presenta una fractura primaria tipo frágil, con muy poca deformación, cuyo mecanismo de SCC se atribuye a fragilización por hidrógeno. De acuerdo a los I_{SCC} el acero X-70 con TT-15min puede ser susceptible al SCC en todas las soluciones estudiadas. Sin embargo, las observaciones por medio de MEB revelan que solo es susceptible en agua congénita a temperatura ambiente y a 40 °C. Lo cual se confirmó por medio de MEB, donde solo se observaron algunas picaduras en la sección longitudinal de las probetas. En el caso de la solución NS4 a temperatura ambiente solo se observaron algunas picaduras. De acuerdo a los I_{SCC} el acero X-70 con TT-30min se puede concluir que el acero X-70 expuesto a agua congénita y solución NS4 a 40 °C son susceptibles de sufrir SCC. Lo cual se correlaciona con el tipo de fractura frágil observada, donde existe muy poca reducción de área y casi nula formación de cuello. Mientras que en solución NS4 a temperatura ambiente solo se aprecia disolución del material y algunas picaduras. De las cuales por la morfología que presentan algunas pudieran evolucionar en grietas si el tiempo de prueba hubiera sido mayor. En resumen se concluye que el acero X-70 con TT-30min es más susceptible de sufrir SCC cuando se

expone a agua congénita a temperatura ambiente, lo cual se corrobora por el patrón de grietas observado, el tipo de fractura frágil, y el $I_{SCC}=0.57$.

10. El mecanismo de SCC fue influenciado por la entrada de hidrógeno en el acero causando fragilización de la microestructura. Los resultados sugieren que el proceso de agrietamiento del acero con tratamiento térmico en agua congénita es atribuido a los iones cloruro produciendo picaduras las cuales evoluciona en grietas perpendiculares al eje de tensión.
11. De las velocidades de crecimiento de grieta en el acero X-60 con TT se tiene que las mayores velocidades se presentaron en la muestra ensayada en agua congénita a temperatura ambiente con valores de $4.96e^{-6}$ y $8.25e^{-6}$ mm/s para un tiempo de prueba total (desde el inicio de la prueba) y para un tiempo a partir de haber alcanzado el esfuerzo de fluencia, respectivamente. esto es sustentado mediante las grietas secundarias encontradas en la longitud calibrada de la muestra, así como, su bajo índice I_{SCC} .
12. Para el acero X-70, la mayor velocidad de crecimiento de grieta para el MB sin TT se presenta para la muestra en agua congénita a 40 °C para el tiempo de prueba total y para la muestra en solución NS4 a 40 °C para cuando el tiempo de prueba es a partir del esfuerzo de fluencia. Para el MB con TT-15 y TT-30 minutos, las mayores velocidades de crecimiento de grieta se presenta en las muestras ensayadas en agua congénita a temperatura ambiente tomando en cuenta ambos tiempos de prueba. Por lo que, el MB con TT por 15 y 30 minutos puede ser susceptible a SCC cuando es ensayado en agua congénita especialmente a temperatura ambiente, mostrando bajos I_{SCC} de 0.58 y 0.57, respectivamente, lo cual fue confirmado mediante imágenes de MEB en las longitudes calibradas.

CAPITULO VI. RECOMENDACIONES

Las recomendaciones que pueden sugerirse a partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación son que se aplique el tratamiento térmico no convencional sobre aceros que contengan Nb en el rango de 0.02-0.08% para ver si es reproducible y emplear tiempos de permanencia de 10, 20, 40 y 50 minutos para encontrar el tiempo óptimo para obtener una microestructura de ferrita acicular con un crecimiento de grano austenítico mixto y evaluar en cual condición no se ve afectada la ductilidad y tenacidad del material. Así mismo, evaluar su resistencia a la corrosión en distintas soluciones que se asemejen a las condiciones reales en las que opera un ducto y emplear una temperatura hasta de 100 °C similar al proceso de extracción primaria del crudo. Para la evaluación al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo sería interesante realizar ensayos a una velocidad de deformación de $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ simultáneamente con la técnica de ruido electroquímico. Respecto al proceso de soldadura sería interesante evaluar el proceso con la aplicación de intensidades de 3, 6, 9 y 12 mT para cada acero de manera axial, ya que se ha reportado que mediante esta orientación se han obtenido resultados importantes especialmente en aceros inoxidables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Bott, I.d.S., et al., *High-strength steel development for pipelines: A brazilian perspective*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**(2): p. 443-454.
2. Reip, C.P., S. Shanmugam, and R.D.K. Misra, *High strength microalloyed CMn(V–Nb–Ti) and CMn(V–Nb) pipeline steels processed through CSP thin-slab technology: Microstructure, precipitation and mechanical properties*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **424**(1): p. 307-317.
3. Zhao, Z., et al., *Effect of deformation and cooling rate on the transformation behavior and microstructure of X70 steels*. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2007. **14**(5): p. 410-413.
4. Lu, S., et al., *Effects of Normalizing Process on the Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Low Carbon Steel Weld Metal with Niobium Addition*. ISIJ International, 2010. **50**(2): p. 248-254.
5. Ramírez, E., et al., *Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel*. Corrosion Science, 2008. **50**(12): p. 3534-3541.
6. N. Bajic, V.S.Z., B. Bobic, D. Cikara, M. Arsic, *Filler metal influence on weld metal structure of microalloyed steel*. Welding Journal 2011. **90**: p. 55-62.
7. Hashemi, S.H. and D. Mohammadyani, *Characterisation of weldment hardness, impact energy and microstructure in API X65 steel*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2012. **98**: p. 8-15.
8. Natividad, C., et al., *Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Welded X-60 and X-65 Pipeline Steels*. CORROSION, 2006. **62**(5): p. 375-382.
9. Y. Yoshino, R.D.S., *Effect of the Microalloys on the Notch Toughness of Line Pipe Seam Welds*. Supplement to the Welding Journal 1979.
10. A. Torres-Islas, S.S., B. Campillo, J. Colin, A. Molina, *Hydrogen embrittlement behavior on microalloyed pipeline steel in NS4 solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**: p. 7608-7624.
11. Sadeghi Meresht, E., T. Shahrabi Farahani, and J. Neshati, *2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution*. Corrosion Science, 2012. **54**: p. 36-44.
12. Lee, J.-A., et al., *Hydrogen-induced toughness drop in weld coarse-grained heat-affected zones of linepipe steel*. Materials Characterization, 2013. **82**: p. 17-22.
13. R. García, V.H.L., V. Granados, *Efecto de Tratamientos Térmicos no Convencionales en el Acero para Tubería API X60*, in V Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.
14. Natividad, C., et al., *Stress corrosion cracking assessment of API X65 steel non-conventionally heat treated*. Materials and Corrosion, 2015. **67**(4): p. 352-360.
15. Park, J.H., M.-s. Oh, and S.J. Kim, *Effect of bainite in microstructure on hydrogen diffusion and trapping behavior of ferritic steel used for sour service application*. Journal of Materials Research, 2016. **32**(7): p. 1295-1303.
16. Sung, H.K., et al., *Effects of acicular ferrite on charpy impact properties in heat affected zones of oxide-containing API X80 linepipe steels*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(9): p. 3350-3357.
17. Hwang, B., et al., *Effective grain size and charpy impact properties of high-toughness X70 pipeline steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**(8): p. 2107-2114.

18. Park, J.J., et al., *Effect of Passivity of the Oxide Film on Low-pH Stress Corrosion Cracking of API 5L X-65 Pipeline Steel in Bicarbonate Solution*. CORROSION, 2002. **58**(4): p. 329-336.
19. Mohtadi-Bonab, M.A., et al., *Evaluation of hydrogen induced cracking behavior of API X70 pipeline steel at different heat treatments*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(11): p. 6076-6088.
20. Beidokhti, B., A. Dolati, and A.H. Koukabi, *Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking*. Materials Science and Engineering: A, 2009. **507**(1): p. 167-173.
21. Asahi, H., et al., *Role of Microstructures on Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Carbonate-Bicarbonate Solution*. CORROSION, 1999. **55**(7): p. 644-652.
22. Carneiro, R.A., R.C. Ratnapuli, and V. de Freitas Cunha Lins, *The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **357**(1): p. 104-110.
23. Kushida, T., et al., *Effects of Metallurgical Factors and Test Conditions on Near Neutral pH SCC of Pipeline Steels*, in CORROSION 2001. 2001, NACE International: Houston, Texas.
24. Park, G.T., et al., *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel*. Corrosion Science, 2008. **50**(7): p. 1865-1871.
25. Ilker Yelbay, H., I. Cam, and C. Hakan Gür, *Non-destructive determination of residual stress state in steel weldments by Magnetic Barkhausen Noise technique*. NDT & E International, 2010. **43**(1): p. 29-33.
26. Shi, Y. and Z. Han, *Effect of weld thermal cycle on microstructure and fracture toughness of simulated heat-affected zone for a 800MPa grade high strength low alloy steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **207**(1): p. 30-39.
27. Cheng, Y.F. and L. Niu, *Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(4): p. 558-562.
28. N. Hiroshi, K.C., M. Nobuyuki, *Development of API X80 grade electric resistance welding line pipe with excellent low temperature toughness*. JFE Technical report 2008. **12**: p. 27-31.
29. Ávila, J.A., et al., *Fracture toughness assessment at different temperatures and regions within a friction stirred API 5L X80 steel welded plates*. Engineering Fracture Mechanics, 2015. **147**: p. 176-186.
30. Aydin, H. and T.W. Nelson, *Microstructure and mechanical properties of hard zone in friction stir welded X80 pipeline steel relative to different heat input*. Materials Science and Engineering: A, 2013. **586**: p. 313-322.
31. Bajić, N., et al., *Effect of the welding mode and filler content on the structure of microalloyed Nb/Ti steel weldments*. Materials Science, 2010. **46**(1): p. 124-133.
32. Bayley, C.J. and A. Mantei, *Influence of Weld Heat Input on the Fracture and Metallurgy of HSLA-65*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2009. **48**(3): p. 311-316.
33. Beidokhti, B., A.H. Koukabi, and A. Dolati, *Effect of titanium addition on the microstructure and inclusion formation in submerged arc welded HSLA pipeline steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(8): p. 4027-4035.
34. Campanella, T., C. Charbon, and M. Rappaz, *Grain refinement induced by electromagnetic stirring: A dendrite fragmentation criterion*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. **35**(10): p. 3201-3210.
35. Cho, H.-H., et al., *Microstructural evolution in friction stir welding of high-strength linepipe steel*. Materials & Design, 2012. **34**: p. 258-267.
36. Chung, P.C., et al., *Effects of post-weld heat treatment cycles on microstructure and mechanical properties of electric resistance welded pipe welds*. Materials & Design, 2012. **34**: p. 685-690.

37. Cruz-Crespo, D.B.d.A., A. Scotti, *Effect of tempering pass on HSLA-80 steel HAZ microstructure*. Welding Research 2013. **92** p. 304-311.
38. Curiel, F.F., et al., *Effect of magnetic field applied during gas metal arc welding on the resistance to localised corrosion of the heat affected zone in AISI 304 stainless steel*. Corrosion Science, 2011. **53**(7): p. 2393-2399.
39. D.V. Dorling, P.E.L.B.R., J.H. Rogerson, *A Comparison of the Toughness of Self-Shielded Arc and Submerged Arc Weld Metals in C-Mn-Nb Steels*. Welding and Metal Fabrication, 1976. **44**: p. 419-423.
40. Faes, K., et al., *Parameter optimisation for automatic pipeline girth welding using a new friction welding method*. Materials & Design, 2009. **30**(3): p. 581-589.
41. Fujii, H., et al., *Friction stir welding of carbon steels*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **429**(1): p. 50-57.
42. G.M. Shelenkov, V.P.C., S.M. Gurevich, V.E. Blashchuk, V.E. Troyanovskii, L.M. Onoprienko, *The structure and properties of weld joints of titanium and its alloys made with a tungsten electrode in an axial magnetic field*. Chemical and Petroleum Engineering 1977. **13**: p. 241-244
43. Han, Y.D., H.Y. Jing, and L.Y. Xu, *Welding heat input effect on the hydrogen permeation in the X80 steel welded joints*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **132**(1): p. 216-222.
44. J. Defalco, R.S., *Friction stir process now welds steel pipe*. Welding Journal 2009. **45**: p. 44-48.
45. J.B. Ju, J.J., W.S. Kim, D. Kwon, *The effect of microstructural change on fracture behavior in heat-affected zone of API 5L X65 pipeline steel*. International Pipeline Conference, 2000. **1**: p. 169-175.
46. Jose, M.J., S.S. Kumar, and A. Sharma, *Vibration assisted welding processes and their influence on quality of welds*. Science and Technology of Welding and Joining, 2016. **21**(4): p. 243-258.
47. Kim, C.-M., J.-B. Lee, and J.-Y. Yoo, *A Study On the Metallurgical And Mechanical Characteristics of the Weld Joint of X80 Steel*, in *The Fifteenth International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2005, International Society of Offshore and Polar Engineers: Seoul, Korea.
48. L.Y. Wei, T.W.N., *Correlation of Microstructures and Process Variables in FSW HSLA-65 Steel*. Welding Journal 2011. **90**: p. 95-101.
49. M. Zalazar, N.M.R.d.R., E.S. Surian, *Análisis de la soldabilidad en aceros de ductos microaleados utilizando dos procesos de soldadura*, in *SAM/CONAMET 2007*.
50. M.A. García Rentería, V.H.L., R. García, J. Ruiz, *Agitación electromagnética durante la soldadura de un acero inoxidable dúplex*. Memorias del XVIII congreso internacional anual de la SOMIM, 2012: p. 610-619
51. Meester, B.d., *The Weldability of Modern Structural TMCP Steels*. ISIJ International, 1997. **37**(6): p. 537-551.
52. Moeinifar, S., A.H. Kokabi, and H.R.M. Hosseini, *Role of tandem submerged arc welding thermal cycles on properties of the heat affected zone in X80 microalloyed pipe line steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2011. **211**(3): p. 368-375.
53. Mohandas, T., G. Madhusudan Reddy, and B. Satish Kumar, *Heat-affected zone softening in high-strength low-alloy steels*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **88**(1): p. 284-294.
54. Motohashi, H., N. Hagiwara, and T. Masuda, *Tensile properties and microstructure of weld metal of X80 steel*. Materials Science Forum, 2003. **426-4**: p. 4013-4018.
55. Natividad, C., et al., *A comparative study of the SSC resistance of a novel welding process IEA with SAW and MIG*. Materials Characterization, 2007. **58**(8): p. 786-793.
56. Ozekcin, A., et al., *A Microstructural Study of Friction Stir Welded Joints of Carbon Steels*, in *The Fourteenth International Offshore and Polar Engineering Conference*. 2004, International Society of Offshore and Polar Engineers: Toulon, France.

57. Patiño, J.A., *Soldadura para un Acero de Tubería de Petróleo X65 por el Proceso MIG*. 2004.
58. Popov, V.A., *Effect of the magnetic field on the formation of the joint in resistance spot welding*. Welding International 1993. **7**: p. 905-907.
59. R, M.A.G., et al., *Preliminary assessment of the effects of the application of an axial magnetic field during GMA welding of Al-6063-T6*. MRS Proceedings, 2011. **1275**: p. S3-21.
60. R. Garcia, V.H.L., Y. Lazar, J. Aguilera, *Grain refinement in Electro gas welding of microalloyed steels by inducing a centered magnetic field*. Sold gem Inspecao 2007. **12**: p. 300-304.
61. R. García, V.H.L., Y. Lázaro, *Efecto de la polaridad eléctrica en la soldadura de un acero API X-65 mediante la adaptación del proceso de soldadura MIG a soldadura por Electro gas, con agitación magnética*. Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 2009. **2**: p. 697-703.
62. Ragu Nathan, S., et al., *Effect of welding processes on mechanical and microstructural characteristics of high strength low alloy naval grade steel joints*. Defence Technology, 2015. **11**(3): p. 308-317.
63. Ramirez, J.E., *Characterization of high strength steel weld metals: Chemical composition, microstructure, and nonmetallic inclusions*. Welding Journal 2008. **87**: p. 65-75.
64. Ren, D.-l., et al., *Effects of welding wire composition and welding process on the weld metal toughness of submerged arc welded pipeline steel*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009. **16**(1): p. 65-70.
65. Tribe, A. and T.W. Nelson, *Study on the fracture toughness of friction stir welded API X80*. Engineering Fracture Mechanics, 2015. **150**: p. 58-69.
66. Vega, O.E., et al., *Effect of multiple repairs in girth welds of pipelines on the mechanical properties*. Materials Characterization, 2008. **59**(10): p. 1498-1507.
67. Xu, W.W., et al., *Effect of Welding Heat Input on Simulated HAZ Microstructure and Toughness of a V-N Microalloyed Steel*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007. **14**(5, Supplement 1): p. 234-239.
68. Yan, P., et al., *Induction welding and heat treatment of steel pipes: evolution of crystallographic texture detrimental to toughness*. Science and Technology of Welding and Joining, 2010. **15**(2): p. 137-141.
69. Yayla, P., E. Kaluc, and K. Ural, *Effects of welding processes on the mechanical properties of HY 80 steel weldments*. Materials & Design, 2007. **28**(6): p. 1898-1906.
70. Z. Feng, S.P., R. Steel, S.A. David, *Friction stir welding of API grade 65 steel pipes*. Proceedings of the ASME 2009 Pressure Vessels and Piping Conference 2009. **6**: p. 775-779.
71. Z. Sterjovski, C.B., J. Donato, N. Lane, D. Lang, *Weld-end solidification cracking in pulsed-tandem gas metal arc welding of naval steels*. Welding Journal 2014. **93**: p. 145-152.
72. Díaz-Fuentes, M., A. Iza-Mendia, and I. Gutiérrez, *Analysis of different acicular ferrite microstructures in low-carbon steels by electron backscattered diffraction. Study of their toughness behavior*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003. **34**(11): p. 2505-2516.
73. Gregg, J.M. and H.K.D.H. Bhadeshia, *Solid-state nucleation of acicular ferrite on minerals added to molten steel*. Acta Materialia, 1997. **45**(2): p. 739-748.
74. Nagu, G.A., Amarnath, and T.K.G. Nambodhiri, *Effect of heat treatments on the hydrogen embrittlement susceptibility of API X-65 grade line-pipe steel*. Bulletin of Materials Science, 2003. **26**(4): p. 435-439.
75. Shirband, Z., M.R. Shishesaz, and A. Ashrafi, *Investigating the effect of heat treatment on hydrogen permeation behavior of API X-70 steel*. Phase Transitions, 2012. **85**(6): p. 503-511.
76. Sharma, R.C., V.K. Lakshmanan, and J.S. Kirkaldy, *Solubility of niobium carbide and niobium carbonitride in alloyed austenite and ferrite*. Metallurgical Transactions A, 1984. **15**(3): p. 545-553.

77. Zhu, Z., et al., *Effect of inter-critically reheating temperature on microstructure and properties of simulated inter-critically reheated coarse grained heat affected zone in X70 steel*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **605**: p. 8-13.
78. X. Yue, J.C.L., B. T. Alexandrov, S. S. Babu, *Continuous cooling transformation behavior in the CGHAZ of Naval steel*. Welding Research, 2012. **91**: p. 67-75.
79. Zhao, M.-C. and K. Yang, *Strengthening and improvement of sulfide stress cracking resistance in acicular ferrite pipeline steels by nano-sized carbonitrides*. Scripta Materialia, 2005. **52**(9): p. 881-886.
80. Lucio-Garcia, M.A., et al., *Effect of heat treatment on H₂S corrosion of a micro-alloyed C-Mn steel*. Corrosion Science, 2009. **51**(10): p. 2380-2386.
81. ANSI/NACE, *Petroleum and natural gas industries-materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials*, in MR0175/ISO 15156-1. 2006, ANSI/NACE. p. 22-23.
82. MR0175, N., *Materials Equipment Standard, Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment*. NACE: Houston, Texas.
83. Granados, I.M., *Apuntes de tratamientos térmicos*. 2011, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo: Morelia.
84. B. L. Bramfitt, A.O.B., *Metallographer's guide, Practices and Procedures for Irons and Steels*. 2002: ASM International
85. Grinberg, D.M.K., *Tratamientos térmicos de aceros y sus practicas de laboratorio*. 1986: Limusa.
86. Barreiro, J.A., *Tratamientos térmicos de los aceros*. decima ed. 2000: S.L. CIE Inversiones editoriales
87. Hwang, B., et al., *Correlation of microstructure and fracture properties of API X70 pipeline steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**(3): p. 725-739.
88. Wang, W., et al., *Relation among rolling parameters, microstructures and mechanical properties in an acicular ferrite pipeline steel*. Materials & Design, 2009. **30**(9): p. 3436-3443.
89. Zhao, M.-C., et al., *Role of microstructure on sulfide stress cracking of oil and gas pipeline steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003. **34**(5): p. 1089-1096.
90. Y.K. Wang, K.Y., Y.Y. Shan, M.C. Zhao, B.N. Qian. *The research and development of high strength line pipe in China*. in *In: Proceedings of the international pipe dreamers conference*. 2002. Yokohama Japan.
91. Voort, G.F.V., *Atlas of time-temperature diagrams for Iron and Steels*. ASM International.
92. M. Kermani, L.S., *Corrosion control in the oil and gas production design considerations*. 1997, European Federation of Corrosion.
93. R.H. Jones, R.E.R., *Metals Handbook*. Ninth ed. Vol. 13. 1996: ASM International.
94. Staechle, R.W., *Stress corrosion cracking and hydrogen embitterment of iron base alloys*. 1977, NACE International Houston.
95. Marcus, P., *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*. 2002: Marcel Dekker.
96. Perez, N., *Electrochemistry and Corrosion Science*. 2004: Kluwer Academic Publishers.
97. Calvo, E.J. and N. Mozhzhukhina, *A rotating ring disk electrode study of the oxygen reduction reaction in lithium containing non aqueous electrolyte*. Electrochemistry Communications, 2013. **31**: p. 56-58.
98. El-Sayed M. Sherif, A.A.A., *Electrochemical corrosion behavior of API X-70 5L grade steel in 4.0wt.% sodium chloride solutions after different immersion periods of time*. International Journal of Electrochemical Science 2015. **10**: p. 34-45.
99. Cheng, Y.F., *Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(9): p. 1269-1276.

100. F. Farel, A.R., *Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds studied by EIS*. International Journal of Electrochemical Science, 2010. **5**: p. 797-814.
101. Serna, S., et al., *Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(12): p. 1333-1338.
102. Lu, B.T., J.L. Luo, and P.R. Norton, *Environmentally assisted cracking mechanism of pipeline steel in near-neutral pH groundwater*. Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1787-1795.
103. Liu, Z.Y., X.G. Li, and Y.F. Cheng, *Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization*. Corrosion Science, 2012. **55**: p. 54-60.
104. Parkins, R.N., *A Review of Stress Corrosion Cracking of High Pressure Gas Pipelines*, in *CORROSION 2000*. 2000, NACE International: Orlando, Florida.
105. Gu, B., et al., *Transgranular Stress Corrosion Cracking of X-80 and X-52 Pipeline Steels in Dilute Aqueous Solution with Near-Neutral pH*. CORROSION, 1999. **55**(3): p. 312-318.
106. Li, M.C. and Y.F. Cheng, *Mechanistic investigation of hydrogen-enhanced anodic dissolution of X-70 pipe steel and its implication on near-neutral pH SCC of pipelines*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(28): p. 8111-8117.
107. Zhang, C. and Y.F. Cheng, *Synergistic Effects of Hydrogen and Stress on Corrosion of X100 Pipeline Steel in a Near-Neutral pH Solution*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2010. **19**(9): p. 1284-1289.
108. Parkins, R.N. and S. Zhou, *The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻ solutions. II: Electrochemical and other data*. Corrosion Science, 1997. **39**(1): p. 175-191.
109. Fan, M.M., H.F. Liu, and Z.H. Dong, *Microbiologically influenced corrosion of X60 carbon steel in CO₂-saturated oilfield flooding water*. Materials and Corrosion, 2011. **64**(3): p. 242-246.
110. Benmoussa, A., M. Hadjel, and M. Traisnel, *Corrosion behavior of API 5L X-60 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution*. Materials and Corrosion, 2006. **57**(10): p. 771-777.
111. A. Amara Zenati, A.B., O. Benali, *Corrosion study of C-Mn steel type API 5L X60 in simulated soil solution environment and inhibitive effect*. Journal Material Environment Science, 2014. **5**: p. 520-529.
112. El-Sayed M. Sherif, A.A.A., K.A. Khalil, H. Junaedi, F.H. Latief, *Electrochemical studies on the corrosion behavior of API X65 pipeline steel in chloride solutions*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**: p. 9360-9370.
113. Zhang, G.A. and Y.F. Cheng, *Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(3): p. 1676-1685.
114. Li, M.C. and Y.F. Cheng, *Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate-bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(6): p. 2831-2836.
115. Fu, A.Q., X. Tang, and Y.F. Cheng, *Characterization of corrosion of X70 pipeline steel in thin electrolyte layer under disbonded coating by scanning Kelvin probe*. Corrosion Science, 2009. **51**(1): p. 186-190.
116. Contreras, A., et al., *Mechanical and environmental effects on stress corrosion cracking of low carbon pipeline steel in a soil solution*. Materials & Design, 2012. **35**: p. 281-289.
117. Du, C.W., et al., *Effects of Microstructure on Corrosion of X70 Pipe Steel in an Alkaline Soil*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009. **18**(2): p. 216-220.
118. Wang, L.W., et al., *Influence of carbon on stress corrosion cracking of high strength pipeline steel*. Corrosion Science, 2013. **76**: p. 486-493.
119. D.W. Stegmann, R.H.H., C.I. Cruz, H. Sutanto, *Laboratory studies on flow induced localized corrosion in CO₂/HS environments. Part I: Development a test methodology*. NACE International.

120. M. Ueda, H.T., *Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO₂ environments*. Corrosion. **13**.
121. Parkins, R.N. *Symposium on Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking*. 1992. Warrendale: TMS.
122. T. Magnin, J.M.G., *Corrosion-Deformation Interactions*. 1993: Les Editions de Physique.
123. B.J. Little, P.A.W., F. Mansfeld, *Corrosion Testing Made Easy—Microbiologically Influenced Corrosion*. Corrosion, 1977.
124. N.G. Thompson, J.H.P., *Corrosion Testing Made Easy—dc Electrochemical Methods*. Corrosion, 1998.
125. Mansfeld, F. and M. Kendig, *Technical Note: Concerning the Choice of Scan Rate in Polarization Measurements*. CORROSION, 1981. **37**(9): p. 545-546.
126. ASTM, *Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements*, in ASTM G5–94
127. Parkins, R.N., C.S. O'Dell, and R.R. Fessler, *Factors affecting the potential of galvanostatically polarised pipeline steel in relation to scc in co₂–3-hco₃ solutions*. Corrosion Science, 1984. **24**(4): p. 343-374.
128. Ren, C., et al., *Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **93**(2): p. 305-309.
129. Oskuie, A.A., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution*. Corrosion Science, 2012. **61**: p. 111-122.
130. Chu, R., et al., *Microstructure Dependence of Stress Corrosion Cracking Initiation in X-65 Pipeline Steel Exposed to a Near-Neutral pH Soil Environment*. CORROSION, 2004. **60**(3): p. 275-283.
131. Quej-Aké, L.M., R. Galván-Martínez, and A. Contreras-Cuevas, *Electrochemical and Tension Tests Behavior of API 5L X60 Pipeline Steel in a Simulated Soil Solution*. Materials Science Forum, 2013. **755**: p. 153-161.
132. Henriquez, M., et al., *Electrochemical Investigation of the Corrosion Behavior of API 5L-X65 Carbon Steel in Carbon Dioxide Medium*. CORROSION, 2013. **69**(12): p. 1171-1179.
133. Bueno, A.H.S., et al., *Effect of cathodic potential on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **597**: p. 117-121.
134. Javidi, M. and S. Bahalaou Horeh, *Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52 steel*. Corrosion Science, 2014. **80**: p. 213-220.
135. Fragiél, A., S. Serna, and R. Pérez, *Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(12): p. 1303-1309.
136. Cheng, Y.F., *Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(7): p. 2661-2667.
137. Du, G., et al., *Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques*. Corrosion Science, 2011. **53**(9): p. 2918-2926.
138. Bosch, R.W., et al., *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Monitoring Stress Corrosion Cracking*. CORROSION, 2001. **57**(6): p. 532-539.
139. Narimani, N., et al., *Predictions of corrosion current density and potential by using chemical composition and corrosion cell characteristics in microalloyed pipeline steels*. Measurement, 2015. **62**: p. 97-107.
140. Yang, L., *Techniques for corrosion monitoring*. 2008: Woodhead publishing.
141. ASTM, *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion testing*, in ASTM G3–89.

142. ASTM, *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, in ASTM G102–89.
143. Genesca, J., *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. 2001.
144. ASM, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM Handbook. Vol. 13A.
145. M. Stern, A.L.G., *Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. Journal of the Electrochemical Society 1957. **104**: p. 56-63.
146. L.F. Arenas Martinez, G.G.C., *Hydrogen Sulfide Corrosion of Weld Region in API X52 Steel*. Ingenieria Investigacion y Tecnología, 2012. **13**: p. 473-478.
147. Takahashi, A. and M. Iino, *Thermo-mechanical Control Process as a Tool to Grain-refine the Low Manganese Containing Steel for Sour Service Line Pipe*. ISIJ International, 1996. **36**(2): p. 235-240.
148. M. Zalazar, E.P.A., *Aplicación de ensayos de fisuración en frio para determinar la temperatura de precalentamiento en aceros de alta resistencia*, in IBEROMET XI SAM/CONAMET. 2010.
149. D. Codega, M.Z., *Evaluación de la susceptibilidad a la fisuración en frio en soldaduras multipasada*, in SAM/CONAMET 2007.
150. R.A. Oriani, J.P.H., M. Smialowski, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*. 1985, Noyes Publications: New Jersey.
151. Gileadi, E., *Plenum*. 1967: New York.
152. P. Marcus, E.P., Journal Electrochemical Society 1993. **140**.
153. P. Marcus, E.P., *Electrochemical Surface Science of Hydrogen Adsorption and Absorption*. The Electrochemical Society 1997: p. 211-224.
154. Jr, P.N.R., *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*. IV Springer Series in Chemical Physics, 1982. **20**.
155. Wagner, F., *Structure of Electrified Interfaces*. 1993: New York. p. 309-400.
156. A. M. Brass, J.C.-L., M. Garet, and J. Gonzalez, *Hydrogen Transport and Cracking in Metals*. J. Inst. Mater, 1989. **142**: p. 273-300.
157. Brass, A.M. and J.R. Collet-Lacoste, *On the mechanism of hydrogen permeation in iron in alkaline medium*. Acta Materialia, 1998. **46**(3): p. 869-879.
158. Parkins, R.N., W.K. Blanchard, and B.S. Delanty, *Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH*. CORROSION, 1994. **50**(5): p. 394-408.
159. Van Boven, G., W. Chen, and R. Rogge, *The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part I: Pitting and cracking occurrence*. Acta Materialia, 2007. **55**(1): p. 29-42.
160. Bueno, A.H.S., E.D. Moreira, and J.A.C.P. Gomes, *Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel*. Engineering Failure Analysis, 2014. **36**: p. 423-431.
161. Sutcliffe, J.M., et al., *Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Carbonate Solutions*. CORROSION, 1972. **28**(8): p. 313-320.
162. Wang, Z.F. and A. Atrons, *Initiation of stress corrosion cracking for pipeline steels in a carbonate-bicarbonate solution*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996. **27**(9): p. 2686-2691.
163. Lou, X. and P.M. Singh, *Phase angle analysis for stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol: Experiments and simulation*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(4): p. 1835-1847.
164. Wang, J.Q. and A. Atrons, *SCC initiation for X65 pipeline steel in the "high" pH carbonate/bicarbonate solution*. Corrosion Science, 2003. **45**(10): p. 2199-2217.
165. J.A. Beavers, B.A.H., *Mechanism of high-pH and near-neutral pH SCC of underground pipelines*. Journal of offshore Mechanics and Arctic Engineering 2001. **123**: p. 147-151.
166. Fang, B.Y., et al., *Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in "low" and "high" pH solutions*. Journal of Materials Science, 2003. **38**(1): p. 127-132.

167. Niu, L. and Y.F. Cheng, *Corrosion behavior of X-70 pipe steel in near-neutral pH solution*. Applied Surface Science, 2007. **253**(21): p. 8626-8631.
168. Gu, B., J. Luo, and X. Mao, *Hydrogen-Facilitated Anodic Dissolution-Type Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Near-Neutral pH Solution*. CORROSION, 1999. **55**(1): p. 96-106.
169. Kolat, V.S., N. Bayri, and S. Atalay, *Hydrogen effect on the field dependence of Young's modulus of FeCuNbSiB alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. **343**(1): p. 234-237.
170. F. King, T.R.J., W. Chen, S.H. Wang, M. Elboudjaini, W. Revie, R. Worthingham, P. Dusek, Corrosion 2001.
171. Gabetta, G., et al., *Strain rate induced stress corrosion cracking in buried pipelines*. British Corrosion Journal, 2001. **36**(1): p. 24-28.
172. Pan, B.W., et al., *Stress corrosion cracking of API X-60 pipeline in a soil containing water*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **434**(1): p. 76-81.
173. Contreras, A., et al., *The Role of Calcareous Soils in SCC of X52 Pipeline Steel*. MRS Proceedings, 2015. **1766**: p. 95-106.
174. Velazquez, Z., et al., *Stress Corrosion Cracking Behavior of X60 Pipe Steel in Soil Environment*. MRS Proceedings, 2011. **1242**: p. S4-P131.
175. Zhang, X.Y., et al., *Transgranular Stress Corrosion Cracking of X-60 Pipeline Steel in Simulated Ground Water*. CORROSION, 1999. **55**(3): p. 297-305.
176. Bueno, A.H.S., B.B. Castro, and J.A.C. Ponciano, *Assessment of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of buried pipeline steels A2 - Shipilov, S.A*, in *Environment-Induced Cracking of Materials*, R.H. Jones, J.M. Olive, and R.B. Rebak, Editors. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 313-322.
177. Contreras, A., et al., *Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X-52 and X-70 pipeline steels*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **407**(1): p. 45-52.
178. Avendaño-Castro, C., et al., *Corrosion kinetics of pipeline carbon steel weld immersed in aqueous solution containing H₂S*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2009. **44**(2): p. 149-156.
179. Fang, B., et al., *Mechanical and Environmental Influences on Stress Corrosion Cracking of an X-70 Pipeline Steel in Dilute Near-Neutral pH Solutions*. CORROSION, 2007. **63**(5): p. 419-432.
180. Shahriari, A., T. Shahrabi, and A.A. Oskuie, *A Study on Stress Corrosion Cracking of X70 Pipeline Steel in Carbonate Solution by EIS*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013. **22**(5): p. 1459-1470.
181. Torres-Islas, A., et al., *Stress corrosion cracking study of microalloyed pipeline steels in dilute NaHCO₃ solutions*. Corrosion Science, 2008. **50**(10): p. 2831-2839.
182. Bueno, A.H.S. and J.A.C.P. Gomes, *Environmentally induced cracking of API grade steel in near-neutral pH soil*. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2009. **31**: p. 97-104.
183. Albarran, J.L., L. Martinez, and H.F. Lopez, *Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel*. Corrosion Science, 1999. **41**(6): p. 1037-1049.
184. Gonzalez-Rodriguez, J.G., G. Bahena-Martinez, and V.M. Salinas-Bravo, *Effect of heat treatment on the stress corrosion cracking behaviour of 403 stainless steel in NaCl at 95°C*. Materials Letters, 2000. **43**(4): p. 208-214.
185. He, D.X., W. Chen, and J.L. Luo, *Effect of Cathodic Potential on Hydrogen Content in a Pipeline Steel Exposed to NS4 Near-Neutral pH Soil Solution*. CORROSION, 2004. **60**(8): p. 778-786.
186. Choi, Y.S. and J.G. Kim, *Determination of Cathodic Protection Potential Criteria for Thermally Insulated Pipeline in Synthetic Groundwater*. CORROSION, 2009. **65**(2): p. 88-95.
187. Contreras, A., E. Sosa, and M.A. Espinosa-Medina, *Cathodic Protection Effect on the Assessment of SCC Susceptibility of X52 Pipeline Steel*. MRS Proceedings, 2011. **1242**: p. S4-53.

188. Liu, Z.Y., et al., *Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2251-2257.
189. A. Torres-Islas, S.S., B. Campillo, J. Colin, A. Molina, *Hydrogen embrittlement behavior on microalloyed pipeline steel in NS4 solution*. International Journal of Electrochemistry Science, 2013. **8**: p. 7608-7624.
190. Parkins, R.N., *Predictive approaches to stress corrosion cracking failure*. Corrosion Science, 1980. **20**(2): p. 147-166.
191. R. P. Gangloff, M.B.I., *Environmental-Induced Cracking of Metals*, NACE, Editor. 1990, NACE: Houston.
192. Ford, F.P., *Corrosion Processes*. 1982, London: Applied Science Publishers.
193. Oltra, D.D.a.R., *Corrosion sous Contrainte* 1992: Les Editions de Physique.
194. Stahle, R.W., et al., *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*. Journal of The Electrochemical Society, 1979. **126**(5): p. 215C-215C.
195. Hahn, M.T. and E.N. Pugh, *Technical Note: The Use of Load Pulsing in the Interpretation of Transgranular Stress-Corrosion Fracture Surfaces in a Type 310S Stainless Steel*. CORROSION, 1980. **36**(7): p. 380-382.
196. Pugh, E.N., *Progress toward Understanding the Stress Corrosion Problem*. CORROSION, 1985. **41**(9): p. 517-526.
197. Moody, N.R. and A.W. Thompson. *Hydrogen effects on material behavior*. 1990. United States: Warrendale, PA (USA); The Metallurgical Society Inc.
198. Kimura, M., et al., *Sulfide Stress Corrosion Cracking of Line Pipe*. CORROSION, 1989. **45**(4): p. 340-346.
199. Kameda, J. and C.J. McMahon, *Solute segregation and hydrogen-induced intergranular fracture in an alloy steel*. Metallurgical Transactions A, 1983. **14**(4): p. 903-911.
200. Turnbull, A., *The solution composition and electrode potential in pits, crevices and cracks*. Corrosion Science, 1983. **23**(8): p. 833-870.
201. Turnbull, A. and D.H. Ferriss, *Mathematical modelling of the electrochemistry in corrosion fatigue cracks in steel corroding in marine environments*. Corrosion Science, 1987. **27**(12): p. 1323-1350.
202. Parkins, R.N., *1990 Plenary Lecture: Strain Rate Effects in Stress Corrosion Cracking*. CORROSION, 1990. **46**(3): p. 178-189.
203. P. Marcus, N.B., and J. Oudar, *C.R. Acad. Sci*. 1975: Paris.
204. P. Marcus, J.O., *Fundamental Aspects of Corrosion Protection by Surface Modification*. The Electrochemical Society, 1984.
205. Ma, H., et al., *The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions*. Corrosion Science, 2000. **42**(10): p. 1669-1683.
206. Wranglen, G., *Pitting and sulphide inclusions in steel*. Corrosion Science, 1974. **14**(5): p. 331-349.
207. Szummer, A. and M. Janik-Czachor, *Electron Microprobe Study of Cl--Agglomeration at Sulphide Inclusions in Iron and Stainless Steel*. British Corrosion Journal, 1974. **9**(4): p. 216-219.
208. Forero Ballesteros, A., I.d.S. Bott, and J.A. Cunha Ponciano, *Evaluación de la resistencia a corrosión sobre tensión y fragilización por hidrógeno de soldaduras circunferenciales de aceros API 5L X80 fabricados en Brasil*. Revista ION, 2012. **25**: p. 7-15.
209. Moeinifar, S., A.H. Kokabi, and H.R. Madaah Hosseini, *Influence of peak temperature during simulation and real thermal cycles on microstructure and fracture properties of the reheated zones*. Materials & Design, 2010. **31**(6): p. 2948-2955.
210. Bhole, S.D., et al., *Effect of nickel and molybdenum additions on weld metal toughness in a submerged arc welded HSLA line-pipe steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **173**(1): p. 92-100.

211. Beidokhti, B., A.H. Koukabi, and A. Dolati, *Influences of titanium and manganese on high strength low alloy SAW weld metal properties*. Materials Characterization, 2009. **60**(3): p. 225-233.
212. Sheykh Jaber, F. and A.H. Kokabi, *Influence of Nickel and Manganese on Microstructure and Mechanical Properties of Shielded Metal Arc-Welded API-X80 Steel*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012. **21**(7): p. 1447-1454.
213. Kejian, H. and T.N. Baker, *The effects of small titanium additions on the mechanical properties and the microstructures of controlled rolled niobium-bearing HSLA plate steels*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **169**(1): p. 53-65.
214. Zhu, Z.X., et al., *Influence of Ti/N ratio on simulated CGHAZ microstructure and toughness in X70 steels*. Science and Technology of Welding and Joining, 2013. **18**(1): p. 45-51.
215. Guo, A.M., et al., *Effect of zirconium addition on the impact toughness of the heat affected zone in a high strength low alloy pipeline steel*. Materials Characterization, 2008. **59**(2): p. 134-139.
216. Vargas-Arista, B., J.M. Hallen, and A. Albiter, *Effect of artificial aging on the microstructure of weldment on API 5L X-52 steel pipe*. Materials Characterization, 2007. **58**(8): p. 721-729.
217. Martins, F.A., J.A. Ponciano, and I. de S. Bott, *Saw Welded Joints of Two API Steels Subject to SCC Laboratory Testing*. Materials Science Forum, 2007. **539-543**: p. 4440-4445.
218. Zhu, Z., et al., *The Effect of Chemical Composition on Microstructure and Properties of Intercritically Reheated Coarse-Grained Heat-Affected Zone in X70 Steels*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014. **45**(1): p. 229-235.
219. B. Kim, S.U., C. Lee, J. L. Y. An, *Effects of inclusions and microstructures on impact energy of high heat-input submerged-arc-weld metals*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2005. **127**: p. 204-213.
220. Moeinifar, S., A.H. Kokabi, and H.R.M. Hosseini, *Effect of tandem submerged arc welding process and parameters of Gleeble simulator thermal cycles on properties of the intercritically reheated heat affected zone*. Materials & Design, 2011. **32**(2): p. 869-876.
221. Lee, J.-S., et al., *Weld crack assessments in API X65 pipeline: failure assessment diagrams with variations in representative mechanical properties*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **373**(1): p. 122-130.
222. Wan, X.L., R. Wei, and K.M. Wu, *Effect of acicular ferrite formation on grain refinement in the coarse-grained region of heat-affected zone*. Materials Characterization, 2010. **61**(7): p. 726-731.
223. Zhang, C., et al., *Effect of microstructure on mechanical properties in weld-repaired high strength low alloy steel*. Materials & Design (1980-2015), 2012. **36**: p. 233-242.
224. Shin, S.Y., et al., *Correlation study of microstructure, hardness, and Charpy impact properties in heat affected zones of three API X80 linepipe steels containing complex oxides*. Metals and Materials International, 2011. **17**(1): p. 29-40.
225. M.A. Espinosa Medina, A.S.C., G. Carbajal de la Torre, *Caracterización química y microestructural de inclusiones y precipitados en la soldadura longitudinal de ductos API 5L*.
226. Lúcia Othéro de Brito, V., et al., *Effects of a postweld heat treatment on a submerged arc welded ASTM A537 pressure vessel steel*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001. **10**(3): p. 249-257.
227. Trindade, V.B., et al., *Influence of zirconium on microstructure and toughness of low-alloy steel weld metals*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006. **15**(3): p. 284-286.
228. Bose-Filho, W.W., A.L.M. Carvalho, and M. Strangwood, *Effects of alloying elements on the microstructure and inclusion formation in HSLA multipass welds*. Materials Characterization, 2007. **58**(1): p. 29-39.

229. M. Skjellerudsveen, O.M.A., V. Olden, R. Johnsen, A. Smirnova, *Effect of microstructure and temperature on hydrogen diffusion and trapping in X70 grade pipeline steel and its weldments*. Norwegian University of Science and Technology.
230. Kang, J., C. Wang, and G.D. Wang, *Microstructural characteristics and impact fracture behavior of a high-strength low-alloy steel treated by intercritical heat treatment*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **553**: p. 96-104.
231. Y. Terada, A.K., N. Doi, H. Morimoto, *High strength linepipes with excellent HAZ toughness*. Nippon Steel Technical Report 2004. **90**.
232. Santos, T.F.A., et al., *Fracture toughness of ISO 3183 X80M (API 5L X80) steel friction stir welds*. Engineering Fracture Mechanics, 2010. **77**(15): p. 2937-2945.
233. Jang, J.-i., et al., *Effects of microstructural change on fracture characteristics in coarse-grained heat-affected zones of QLT-processed 9% Ni steel*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **340**(1): p. 68-79.
234. Mendoza, R., et al., *Development of an API 5L X-70 grade steel for sour gas resistance pipeline application*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1999. **8**(5): p. 549-555.
235. M. Zalazar, N.M.R.d.R., E.S. Surian, R. Bruna, E. Baralla, *Efecto del procedimiento de soldadura sobre las propiedades de uniones soldadas de aceros microaleados para ductos*. Soldagem Inspecao 2009. **14**: p. 36-46.
236. S.E. Ramini de Rissone, M.D.V., *Influence of molybdenum on ferritic high strength SMAW all Weld metal properties*. Welding Journal 2005: p. 53-62.
237. R. Taillard, P.V., T. Maurickx, J. Foct, Metall. Trans 1995. **26A**.
238. Z. Lei, G.S., *Production and application of high strength and high toughness pipeline steel with acicular ferrite*.
239. Li, B.Q., *Solidification Processing of Materials in Magnetic Fields*. JOM, 1988. **20**.
240. Mizutani, Y., T. Tamura, and K. Miwa, *Microstructural refinement process of pure magnesium by electromagnetic vibrations*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **413-414**: p. 205-210.
241. J.C. Villafuerte, H.W.K., *Electromagnetic stirring and grain refinement in stainless steel GTA welds*. Welding Journal 1990: p. 1-13.
242. Hanova, E., *Magnetic arc blow*. Welding International 1991. **5**: p. 995-999.
243. Y.H. Kang, S.J.N., *Characteristics of welding and arc signal in narrow groove gas metal arc welding using electromagnetic arc oscillation*. Welding Journal 2003: p. 93-99.
244. Mousavi, M.G., *Effect of electromagnetic stirring during GTA welding on grain structure of AA6060*. In: Tenth International JOM-Jubilee Conference on the Joining of Materials 2001: p. 184-190.
245. Sundaresan, S. and G.D.J. Ram, *Use of magnetic arc oscillation for grain refinement of gas tungsten arc welds in α - β titanium alloys*. Science and Technology of Welding and Joining, 1999. **4**(3): p. 151-160.
246. Lim, Y.C., et al., *Effect of magnetic stirring on grain structure refinement: Part 1 – Autogenous nickel alloy welds*. Science and Technology of Welding and Joining, 2010. **15**(7): p. 583-589.
247. F. Matsuda, H.N., R. Ayani, *Effect of Electromagnetic stirring on weld solidification structure of aluminum alloys P1. Investigation on GTA weld metal of thinsheet*. Transactions of JWR 1978. **17**: p. 111-127.
248. Mousavi, M.G., et al., *Grain refinement due to grain detachment in electromagnetically stirred AA7020 welds*. Science and Technology of Welding and Joining, 2003. **8**(4): p. 309-312.
249. Pearce, B.P. and H.W. Kerr, *Grain refinement in magnetically stirred GTA welds of aluminum alloys*. Metallurgical Transactions B, 1981. **12**(3): p. 479-486.

250. Gatzen, M., Z. Tang, and F. Vollertsen, *Effect of electromagnetic Stirring on the Element Distribution in Laser Beam Welding of Aluminium with Filler Wire*. Physics Procedia, 2011. **12**: p. 56-65.
251. M.M. Brodnicka, G.d.O., W.J.P. Vink, *Effect of electromagnetic stirring on GTA welds in austenitic stainless steel*. Welding Research 1990. **69**: p. 52-59.
252. F. Matsuda, K.N., N. Sano, *Effect of electromagnetic stirring on weld solidification structure of austenitic stainless steels*. Transactions of JWRI 1986. **15**: p. 155-166.
253. M.A. García Rentería, V.H.L., R. García, J. Ruiz, *Efecto de la interacción electromagnética de baja intensidad en la microestructura y propiedades mecánicas de soldaduras de acero inoxidable dúplex*. INGENIUS, 2014. **12**: p. 40-45.
254. Kozlov, V.V. and I.V. Tret'yakov, *Using permanent magnets for preventing magnetic arc blow in repair of transmission gas pipelines*. Welding International, 2007. **21**(6): p. 460-462.
255. Nomura, K., Y. Ogino, and Y. Hirata, *Shape control of TIG arc plasma by cusp-type magnetic field with permanent magnet*. Welding International, 2012. **26**(10): p. 759-764.
256. Pilyushenko, V.L., et al., *The influence of vibration treatment on the structure and properties of iron and steel castings*. Chemical and Petroleum Engineering, 1992. **28**(6): p. 401-402.
257. Wu, W., *Mechanical behavior of the precision component after synchronous vibratory joining, Micro-and Nanotechnology*. Materials, Processes, Packaging and Systems 2005. **5650**: p. 438–445.
258. AWS, *Carbon steel electrodes and rods for gas shielded arc welding*, in AWS A 5.18.
259. Andrews, K.W., *Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures*. J. Iron Steel Inst., 1965: p. 721-727.
260. Lancaster, J.F., *Metallurgy of welding* Sixth ed. 1999: Abington Publishing.
261. API, *API Specification 5L*, in *API Specification 5L*. 2012.
262. H. Nordberg, B.A., *Solubility of Niobium Carbide in Austenite*. Journal of the Iron and Steel Institute 1968: p. 1263-1266.
263. ASTM, *Standard test methods for microindentation hardness of materials*, in *ASTM E384-99*. 2002, ASTM International.
264. ASTM, *Standard test methods for tension testing of metallic materials*, in *ASTM E8/E8M*. 2001, ASTM International.
265. ASTM, *Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials*, in *ASTM E23*. 2002, ASTM International
266. PEMEX, *NFR-001-PEMEX-2000*, in *Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos*. 2000, PEMEX: Mexico. p. 1-31.
267. Nadzam, J., *Gas Metal Arc Welding guidelines*. L. Electric
268. M.J. Lu, S.K., *Power inputs in gas metal arc welding of aluminum —Part 2*. Welding Journal Material Environment Science, 1989: p. 452-456.
269. J.N. DuPont, A.R.M., *Thermal efficiency of arc welding processes*. Welding Journal, 1995: p. 406-416.
270. NACE, *Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oil field service*, in *NACE TM-0198* 2004, NACE. p. 1-21.
271. ASTM, *Slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking*, in *ASTM G-129*. 2013, ASTM. p. 1-7.
272. ASTM, *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluation corrosion test specimens*, in *ASTM G1*. 1999, ASTM. p. 1-8.
273. Bordbar, S., M. Alizadeh, and S.H. Hashemi, *Effects of microstructure alteration on corrosion behavior of welded joint in API X70 pipeline steel*. Materials & Design, 2013. **45**: p. 597-604.

274. Li, C., Y. Wang, and Y. Chen, *Influence of peak temperature during in-service welding of API X70 pipeline steels on microstructure and fracture energy of the reheated coarse grain heat-affected zones*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(19): p. 6424-6431.
275. Shin, S.Y., et al., *Correlation of microstructure and charpy impact properties in API X70 and X80 line-pipe steels*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **458**(1): p. 281-289.
276. Sofronis, P., Y. Liang, and N. Aravas, *Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys*. European Journal of Mechanics - A/Solids, 2001. **20**(6): p. 857-872.
277. Liu, Z.Y., et al., *Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment*. Corrosion Science, 2009. **51**(4): p. 895-900.
278. Mohtadi-Bonab, M.A., J.A. Szpunar, and S.S. Razavi-Tousi, *A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels*. Engineering Failure Analysis, 2013. **33**: p. 163-175.
279. Hejazi, D., et al., *Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **551**: p. 40-49.
280. Li, X.C., R.L. Eadie, and J.L. Luo, *Influence of plasticity on corrosion and stress corrosion cracking behaviour in near neutral pH environment*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2008. **43**(4): p. 297-303.
281. Kim, W.K., et al., *Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels*. Corrosion Science, 2008. **50**(12): p. 3336-3342.
282. Hara, T., H. Asahi, and H. Ogawa, *Conditions of Hydrogen-Induced Corrosion Occurrence of X65 Grade Line Pipe Steels in Sour Environments*. CORROSION, 2004. **60**(12): p. 1113-1121.
283. Szklarska-śmiałowska, Z. and E. Lunarska, *The effect of sulfide inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement*. Materials and Corrosion, 1981. **32**(11): p. 478-485.
284. Elboudjaini, M. and R.W. Revie, *Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC)*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**(7): p. 1091-1099.
285. Fang, B.Y., et al., *Pit to crack transition in X-52 pipeline steel in near neutral pH environment Part 1 – formation of blunt cracks from pits under cyclic loading*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010. **45**(4): p. 302-312.
286. Beavers, J.A. and C.E. Jaske. *SCC of underground pipelines: A history of the development of test techniques*. 1999. United States: NACE International, Houston, TX (United States).