

**CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA Y RESISTENCIA A LA FRACTURA  
INDUCIDA POR HIDRÓGENO EN UN ACERO MICROALEADO X65 BAJO  
Mn Y ALTO Nb PARA EL SERVICIO SOUR**

**JHOAN SEBASTIAN GUZMÁN HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2016**

**CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA Y RESISTENCIA A LA FRACTURA  
INDUCIDA POR HIDRÓGENO EN UN ACERO MICROALEADO X65 BAJO  
Mn Y ALTO Nb PARA EL SERVICIO SOUR**

**JHOAN SEBASTIAN GUZMÁN HERNÁNDEZ**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS  
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2016**

*Dedico este trabajo a mi familia*

*y Albina; toda mi vida.*

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios por todas las bendiciones que me da.*

*A mis padres Jairo Guzmán González y Claudia Patricia Hernández Hernández por su apoyo a lo largo de mi carrera y en la vida.*

*Al profesor Hélio Goldenstein por aceptarme en su investigación.*

*Al doctor y amigo Mario Fernando González Ramírez por su orientación en este proyecto.*

*A mi amigo Ricardo Ryuichi Takei por su colaboración en cada ensayo.*

*Al profesor Darío Yesid Peña por su ayuda y ser un ejemplo a seguir.*

*A los profesores del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS) por formarme académicamente; especialmente a los profesores: Luz Amparo Quintero Ortiz, Angel Manuel Melendez Reyes, Elcy María Córdoba Tuta, Afranio Antonio Cardona Granados y Luis Orlando Aguirre Rodriguez.*

*Al Departamento de Relaciones Internacionales de la Universidad Industrial de Santander (UIS) por aceptarme en su programa de movilidad estudiantil; especialmente a las señoras Johanna Inés Delgado Pinzón e Isabel Cristina Gomez Rangel.*

*Al Departamento de Relaciones Internacionales de la Universidad de São Paulo (USP) y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Escuela Politécnica por aceptarme en su universidad y en su departamento.*

*A mis colegas de pos-graduación del departamento de ingeniería metalúrgica de la Universidad de São Paulo por su amistad y compañía en Brasil.*

*A mis amigos de ACIMET Centro de Estudios de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Por su compañía y trabajos realizados durante el curso de la carrera.*

*A Daniela Ángulo por su amistad y sus enseñanzas durante tantos años.*

*A todas las personas que me ayudaron de alguna manera en este trabajo, a mi superhéroe por alentarme cada madrugada en Brasil... gracias.*

*Por último, a las personas más importantes, mi familia... gracias por todo.*

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	18
1. OBJETIVOS .....	20
1.1. OBJETIVO GENERAL .....	20
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
2. MARCO TEÓRICO.....	21
2.1. ACEROS MICROALEADOS .....	21
2.2. APLICACIÓN DE LOS ACEROS MICROALEADOS.....	22
2.3. TUBOS PARA SERVICIO SOUR.....	24
2.4. BANDEAMIENTO.....	25
2.5. EFECTO DEL NIOBIO Y EL MANGANESO .....	26
2.6. CORROSIÓN POR H <sub>2</sub> S .....	29
2.7. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO.....	30
2.7.1. Hidrógeno combinado y en solución. ....	30
2.7.2. Mecanismos de grietas inducidas por hidrógeno en aceros para servicio sour .....	31
2.7.3. Influencia de la microestructura .....	33

2.7.4.	Influencia de las inclusiones.....	34
2.8.	TRAMPAS DE HIDRÓGENO.....	34
3.	MATERIAL Y MÉTODOS.....	37
3.1.	MATERIAL.....	37
3.2.	MÉTODOS.....	38
3.2.1.	Caracterización microestructural.....	38
3.2.2.	Microdureza.....	39
3.2.3.	Composición química de la aleación.....	39
3.2.4.	Ensayo de fractura inducida por hidrógeno (HIC).....	39
3.2.5.	Ensayos mecánicos.....	43
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1.	COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	46
4.2.	CHARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	48
4.2.1.	Análisis de inclusiones por MO sin ataque.....	48
4.2.2.	Análisis de inclusiones por SEM usando EDS.....	48
4.2.3.	Análisis de la microestructura por MO.....	52
4.2.4.	Tamaño de grano.....	53
4.2.5.	Análisis microestructural por SEM.....	55
4.2.6.	Bandeamiento.....	57
4.3.	MICRODUREZA.....	59
4.4.	ENSAYO DE HIC.....	61

4.5.	ENSAYOS MECÁNICOS .....	63
4.5.1.	Ensayo de tracción.....	63
4.5.2.	Ensayo de impacto Charpy .....	67
5.	CONCLUSIONES.....	69
6.	RECOMENDACIONES .....	71
	CITAS .....	72
	BIBLIOGRAFÍA.....	79

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1: Influencia del niobio en la red cristalina. ....	26
Figura 2: Comparación del acero ASTM A36 con un acero microaleado ASTM A572 GR 50. ....	27
Figura 3: Mecanismo de grieta inducida por hidrógeno en acero de alta resistencia. Fase 1: Adsorción de hidrógeno por la superficie externa. Fase 2: Difusión del hidrógeno en la matriz. Fase 3: Recombinación formando moléculas de gas de hidrógeno. Fase 4: Inicio de la grieta. ....	32
Figura 4: Sitios intersticiales ocupados por el hidrógeno. a) FCC b) BCC. ....	33
Figura 5: Trampas de hidrógeno. a) Solubilidad convencional en la red cristalina. b) Sitios de hidrógeno capturado en la superficie. c) Debajo de la superficie. d) Límite de grano. e) Dislocaciones. f) Vacancias. ....	35
Figura 6: Acero X65 y su dirección de laminación. a) Medidas iniciales. b) Chapa real. ....	37
Figura 7: Microdurómetro Zwick con indentador piramidal de base cuadrada. .	39
Figura 8: Posición de la extracción de las probetas de HIC en la chapa. ....	40
Figura 9: Sierra cinta. ....	41
Figura 10: Disposición de las probetas dentro de la celda. ....	42
Figura 11: Arreglo experimental de inyección de H <sub>2</sub> S. ....	42
Figura 12: Probeta de ensayo de tracción. ....	43

Figura 13: Dimensiones de las probetas para ensayo Charpy.....	44
Figura 14: MO a 100X sin ataque. ....	48
Figura 15: SEM sin ataque. a) 80X. b) 250X. ....	48
Figura 16: Inclusión de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con Ca en forma globular a 5.000X.....	49
Figura 17: Inclusión a 1.500X y su espectro 500X.....	50
Figura 18: Inclusión a 5.000X y su espectro alto en Si. ....	51
Figura 19: Inclusiones globulares y sus espectros. a) 5.000X b) 2.500X c) 5.000X. .....	52
Figura 20: Microestructura del acero X65 Sour. MO 200X. ....	53
Figura 21: Microestructura del acero X65 Sour. MO 500X. ....	53
Figura 22 Región cercana al diámetro exterior de la chapa.....	54
Figura 23 Región central del espesor de la chapa.....	54
Figura 24: Región cercana al diámetro interior de la chapa.....	55
Figura 25: Microestructura del acero X65. a) 2.000X. b) 5.000X. ....	56
Figura 26: Diferencia del tamaño de las inclusiones. a) 2.500X b) 2000X.....	56
Figura 27: SEM. a) 10.000X. b) 8.000X. ....	57
Figura 28: Distribución de la perlita en el acero X65. SEM 2.000X.....	57
Figura 29: Línea central de segregación en la región central del espesor. 50X. .....	58
Figura 30: Línea central de segregación. 500X. ....	58
Figura 31: Probetas ensayadas y ubicación del “blíster”. ....	61
Figura 32: “Blister” sin atacar. MO 100X.....	62
Figura 33: “Blister” ataco con Nital 2%. SEM 200X.....	62

Figura 34: Propagación de las grietas causas por el “blister”. SEM ataque Nital 2% 2.500X. ....	63
Figura 35: Especificaciones para el ensayo de tracción de tuberías Sour.....	66
Figura 36: Delaminación en la cara transversal. ....	66
Figura 37: Delaminación en la cara longitudinal. ....	67
Figura 38: Fractura a 0°C. a) 352,5 J. b) 373,75 J. c) 372,5 J. ....	68
Figura 39: Fractura a -80°C. a) 7,5 J. b) 8,75 J. c) 13,75 J.....	68

## LISTA DE GRÁFICAS

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1: Fortalecimiento del acero por precipitados de niobio según su tamaño. .....	28
Gráfica 2: Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura eutectoide. .....	29
Gráfica 3: Espectros de los puntos de la figura 18. a) Punto 1. b) Punto 2.....	49
Gráfica 4: Perfil medio de dureza del acero microaleado a lo largo de su espesor. Máximo espesor de 16 mm es la fase exterior de la chapa. ....	59
Gráfica 5: Curva fuerza versus deformación en dirección transversal. ....	64
Gráfica 6: Curva fuerza versus deformación en dirección longitudinal. ....	65

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1: Energía de interacción del hidrógeno con trampas presentes en la microestructura del acero. ....	36
Tabla 2: Energía de interacción del hidrógeno con trampas para diferentes morfologías de la cementita y martensita. ....	36
Tabla 3: Composición química. CBMM. ....	38
Tabla 4: Composición de la solución "A".....	41
Tabla 5: Dimensiones de las probetas para ensayo de tracción.....	44
Tabla 6: Composición química. Método de espectrometría de chispa. SENAI. ....	47
Tabla 7: Tamaño de grano de la chapa en tres regiones diferentes de su espesor. ....	54
Tabla 8: Resultados de los ensayos de tensión en tracción en las direcciones transversal y longitudinal. ....	63
Tabla 9: Resultados del ensayo de impacto Charpy. ....	67

## RESUMEN

**TÍTULO:** CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA Y RESISTENCIA A LA FRACTURA INDUCIDA POR HIDRÓGENO EN UN ACERO MICROALEADO X65 BAJO Mn Y ALTO Nb PARA EL SERVICIO SOUR\*

**AUTOR:** Jhoan Sebastian Guzmán Hernández\*\*

**PALABRAS CLAVES:** HIC, HSLA, API, Sour y Bandeamiento.

### DESCRIPCIÓN:

El aumento en el consumo mundial de gas natural hace interesante la exploración de las reservas de gas ácido o en inglés gas “*Sour*”. Las condiciones ambientales y el H<sub>2</sub>S contenido en el gas y en el petróleo demandan mejores propiedades en los aceros de Alta Resistencia y Baja Aleación (HSLA) enfocadas en el aumento de la resistencia a la fractura inducida por el hidrógeno.

El siguiente trabajo continúa una familia de investigaciones desarrolladas por la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería (CBMM) en aceros microaleados con contenidos variables de Mn y Nb.

En esta investigación se caracterizó por diferentes técnicas una nueva aleación de acero HSLA con contenido bajo de Mn y alto Nb para la fabricación de tubos X65 Sour y evaluó su resistencia a la fractura inducida por el hidrógeno (HIC). La propuesta de un acero con bajo Mn y una excelente limpieza, tuvo como objetivo reducir o eliminar la segregación central y evitar el bandeamiento para aumentar la resistencia al HIC.

Para su evaluación fue realizada la caracterización microestructural utilizando técnicas como microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barradura (SEM) y espectroscopia de rayos X (EDS) para caracterizar químicamente las inclusiones y precipitados. Los ensayos de tracción y Charpy fueron realizados siguiendo los lineamientos de las normas de la “*American Petroleum Institute*” (API) 5L y la norma ASTM A370–14. Finalmente fueron realizados ensayos de resistencia a la fractura inducida por hidrógeno (HIC) siguiendo la norma NACE TM-0284.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Director: Darío Yesid Peña Ballesteros

## ABSTRACT

**TITLE:** METALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION AND FRACTURE RESISTANCE INDUCED BY HYDROGEN IN MICROALLOYED STEEL X65 LOW Mn AND HIGH Nb FOR SOUR SERVICE.\*

**AUTHOR:** Jhoan Sebastian Guzmán Hernández\*\*

**KEYWORDS:** HIC, HSLA, API, Sour and Banding.

### DESCRIPTION:

The increase in use of natural gas made more interesting the exploration of SOUR (sulfur containing) gas reserves. The harsh environmental conditions associated with the H<sub>2</sub>S present in these gas and the petroleum reserves demand better steel properties of the pipelines HSLA steels in order to increase the hydrogen induced cracking resistance (HIC).

The next work continues a series of investigations developed by the CBMM on steels micro alloyed with variable amounts of Mn and Nb.

In this research was characterized by different techniques, a new steel alloy with lower Mn and higher Nb contents, in order to manufacture API-X65 class SOUR tubes and it was evaluated its hydrogen induced cracking resistance (HIC). This low Mn steel was designed with the purpose of reducing or eliminating the central segregation and avoiding banding in the microstructure to increase the resistance to HIC.

This work involved micro-structural characterization using techniques such as optic microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM) and also Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) to analyze the chemistry of inclusions and precipitates. Tensile and Charpy tests were conducted according to the standards of the American Petroleum Institute (API) 5L and the standard ASTM A370-14. Finally, HIC tests were conducted according to the NACE TM-0284 standard.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia y Minería

SENAI: Servicio Nacional de Aprendizaje Industrial

USP: Universidad de São Paulo

PMT: Departamento de Ingeniería de Metalúrgica y de Materiales

LPE: Laboratorio de procesos electroquímicos

HSLA: High Strength Low Alloy

SOUR: Medio ácido

HIC: Hydrogen Induced Cracking

TMCR: Thermomechanical Controlled Rolling

API: American Petroleum Institute

ASTM: American Section of the International Association for Testing Materials

NACE: National Association of Corrosion Engineers

EDS: Espectrometría de dispersión de rayos X

MO: Microscopia óptica

SEM: Microscopia electrónica de barrido

ZAC: Zona afectada por el calor

FCC: Estructura cristalina cubica centrada en las caras

BCC: Estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo

$\gamma$ : Austenita

$\alpha$ : Ferrita

FP: Ferrita poligonal

CP: Ferrita casi poligonal

Ar3: Temperatura intercrítica de  $\gamma$ - $\alpha$

## INTRODUCCIÓN

Los aceros de alta resistencia y baja aleación o “*High Strength Low-Alloy*” (HSLA) en inglés, son aceros estructurales usados donde se requiere una buena resistencia mecánica, tenacidad y soldabilidad. Una de las principales aplicaciones es en la fabricación de tubos para el transporte de gas y petróleo, con mayores exigencias en la tenacidad, limpieza y homogeneidad microestructural cuando van a ser usados en medios Sour, los cuales demandan una buena resistencia a la fractura inducida por hidrógeno (HIC) [1]. Esos aceros regidos por la norma de la “*American Petroleum Institute*” (API) [2] se caracterizan por tener bajo contenido de elementos de aleación, donde los principales son: niobio, vanadio, titanio y carbono. Para servicio Sour, las series desarrolladas van desde el X60 hasta el X80.

Los aceros HSLA para servicio Sour tienen un bajo contenido de inclusiones, donde las existentes deben estar refinadas, globulares y distribuidas homogéneamente en el material. Las características obtenidas a través de los procesos termomecánicos permiten disminuir la concentración de esfuerzos inclusión-matriz y a su vez reducir la concentración de energía [3].

Los oleoductos y gaseoductos transportan fluidos que contienen  $H_2S$ , el cual reacciona en la superficie del acero produciendo corrosión, fragilización y fractura por hidrógeno. Los átomos de hidrógeno buscan los puntos de alta energía en el metal conocidos como trampas formando moléculas que aumentan la presión local hasta formar la grieta [1].

Los lugares de mayor susceptibilidad son los MnS alargados, el bandeamiento y zonas afectadas por el calor (ZAC) debidas a la soldadura. En la ZAC, los microconstituyentes del acero cambian por el calentamiento durante la soldadura, presentando no solo una microestructura diferente sino también inclusiones y precipitados concentradores de esfuerzos [4], [5].

Este proyecto continúa una serie de investigaciones desarrolladas por la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería (CBMM) en aceros microaleados con contenidos variables de Mn y Nb para aplicaciones en el servicio Sour.

En este trabajo se estudió un acero API X65 HSLA en forma de chapa de 16 mm de espesor fabricado por una empresa de siderurgia internacional con bajo contenido de Mn y alto Nb por un proceso termomecánico de laminación controlado el cual tiene como objetivo disminuir la segregación en la línea central de la chapa y también las inclusiones de MnS. Estas características junto con una microestructura homogénea y la limpieza del acero permitirán mejorar la resistencia a la fragilización por hidrógeno. Las técnicas utilizadas fueron microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), medidas de microdureza, ensayos de tracción, ensayos Charpy y ensayo HIC.

Esta investigación es la segunda versión traducida al español del trabajo realizado y presentado el 28 de noviembre del año 2014 en la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo en Brasil titulado “Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em um Aço Microligado X65 Baixo Mn e Alto Nb para Serviço SOUR” y dirigido por el doctor Mario Fernando González Ramírez y el profesor titular de la Universidad de São Paulo Hélio Goldenstein con nota de 9,5.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar las propiedades mecánicas de una nueva aleación de acero microaleado bajo Mn alto Nb para la fabricación de tubos X65 Sour y determinar su resistencia a la fractura inducida por el hidrógeno (HIC) en un medio corrosivo de H<sub>2</sub>S usando las normas API 5L 2004 y API 5L 2008.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ❖ Caracterizar el acero microaleado por medio de las técnicas metalográficas: microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectrometría de chispa y microdureza Vickers usando las normas ASTM E45-05 y ASTM E112-10.
- ❖ Evaluar las propiedades mecánicas del acero microaleado basándose en la caracterización metalográfica y en los siguientes ensayos: ensayo de tracción y ensayo Charpy; usando la norma ASTM A370-14.
- ❖ Determinar la resistencia del acero microaleado a la fractura inducida por el hidrógeno en un medio corrosivo de H<sub>2</sub>S por medio del ensayo de fragilización por hidrógeno (HIC) basado en la norma NACE TM0284.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. ACEROS MICROALEADOS

Los aceros microaleados alta resistencia y baja aleación, en inglés “*High Strength Low-Alloy*” (HSLA); son aceros de bajo carbono que se diferencian de los otros por su bajo contenido de elementos de aleación y por las propiedades mecánicas que se obtienen dependiendo de su cantidad dentro del material. Tienen una mayor resistencia mecánica y corrosiva que los aceros normales, junto con una buena conformabilidad y soldabilidad por su bajo contenido de carbono [6].

Contienen generalmente entre 0,05% y 0,25% de carbono (C) sin embargo, existen aceros microaleados con menos de 0,05%; el manganeso (Mn) está presente en mayor cantidad que el niobio (Nb), titanio (Ti) y vanadio (V). Esos elementos ayudan a elevar las propiedades mecánicas del acero; también se presentan otros elementos de aleación como cobre (Cu), níquel (Ni), cromo (Cr), molibdeno (Mo), calcio (Ca), tierras raras o zirconio (Zr). Los aceros HSLA se pueden producir en grandes toneladas y a precios favorables por su bajo contenido de aleaciones [1], [2], [6].

En general estos aceros presentan una microestructura ferrítica con poca segregación de perlita, por su bajo contenido de carbono. Los elementos como el niobio, titanio y vanadio funcionan como formadores de precipitados en forma de carburos, nitruros o boruros dispersos por toda la región microestructural. En el caso de los carburos, ellos eliminan el efecto de la reducción de la tenacidad por causa de la perlita formada durante la solidificación del acero [1].

Algunos métodos para mejorar la resistencia mecánica del acero son: refinamiento de grano, endurecimiento por precipitación, laminación controlada y tratamiento térmico por enfriamiento acelerado para obtener ferrita acicular y/o ferrita “*widmanstatten*”. Otros métodos para aumentar la ductilidad y la tenacidad

son hacer un tratamiento térmico de globulización y homogenización de los carburos e inclusiones formadas durante el proceso de solidificación [7].

La perlita es poco deseada porque disminuye la temperatura de transición e incrementa la tasa de endurecimiento por deformación. El endurecimiento por refinamiento de grano es el que menos produce pérdida de la tenacidad y el mejor para disminuir la temperatura de transición dúctil-frágil del acero. Una distribución uniforme de precipitados muy pequeños en la red cristalina retarda el movimiento de las dislocaciones; la distribución uniforme aumenta cuando hay un acoplamiento geométrico o una coherencia entre las redes cristalinas del precipitado y la matriz [7].

Pueden ser realizados varios tratamientos térmicos en los aceros microaleados como normalizado y temple con revenido para mejorar aún más las propiedades mecánicas; el problema en este último tratamiento, es el alto costo, ya que se requieren grandes instalaciones para poder templar las láminas de acero y el contenido de elementos de aleación será mayor para conseguir la templabilidad debido al bajo carbono [7].

## **2.2. APLICACIÓN DE LOS ACEROS MICROALEADOS**

Los aceros microaleados son usados en la industria automovilística, aeronáutica, civil y petroquímica; como son más resistentes al HIC debido a la corrosión, presentan una buena soldabilidad y un excelente equilibrio entre resistencia mecánica y mayor tenacidad que los aceros normales; estos aceros son usados en la fabricación de tubos para oleoductos, gaseoductos y materiales que vayan a estar expuestos a un medio corrosivo [8].

Los aceros microaleados fueron desarrollados originalmente en la década de los 60 para oleoductos y gaseoductos de gran diámetro, en este sector se encuentran las aplicaciones más importantes. Esta clase de aceros HSLA hizo posible disminuir el contenido de carbono con microadiciones de vanadio, titanio

y niobio a partir de un nuevo proceso termomecánico de laminación controlado que dio un mayor refinamiento de grano a la ferrita aumentando las propiedades mecánicas y la reducción de las grietas formadas por el hidrógeno [1], [9]–[12].

Además son de gran utilidad cuando se desea aumentar el límite elástico y elevar el esfuerzo máximo sin pérdida de la ductilidad, mejorar la razón elástica, mejorar la soldabilidad, la resistencia a la corrosión atmosférica y la temperatura de transición dúctil-frágil [13]. Algunas de estas propiedades son más exigentes cuando el acero va a ser expuesto a medios ácidos donde el hidrógeno puede fragilizar y fracturar el material; esos aceros son conocidos como aceros para servicio “*Sour*”.

A pesar de que en el mundo ya se trabaja con esos aceros, en Brasil parte de los ductos de mayor resistencia son fabricados de la clase X70, aunque, el acero de clase X65 es el más fabricado a nivel nacional. Actualmente el 75% del niobio de ese país está destinado para su fabricación [9].

En Colombia la principal comercializadora y productora de aceros microaleados para servicio Sour es la empresa “*Tubo Caribe*” la cual forma parte de la empresa argentina “*Tenaris*” líder mundial en producción de aceros sin costura para la industria petrolera. Otras empresas de tubos para la industria petrolera en Colombia son: “*CORPAC Steel Products*”, “*Tayrona Steel Pipe*”, “*Kelly Pipe*” y “*Tubomar S.A.*” [14]–[18].

También, son empleados en la fabricación de vehículos para la construcción, maquinaria agrícola, equipamientos industriales, tanques de almacenamiento, carros mineros, ferroviarios, barcasas, motos de nieve, cortadoras de césped, puentes, refinerías marinas, torres de transmisión, postes de luz, vigas y en el desarrollo de estructuras que son proyectadas a soportar grandes tensiones donde el acero microaleado es entre un 20% y un 30% más liviano que el acero al carbono [7].

### 2.3. TUBOS PARA SERVICIO SOUR

En los últimos años hubo un creciente interés en las necesidades de los aceros para fabricación de tuberías grado API para aplicaciones de transporte de petróleo y gas en un ambiente Sour.

Estos aceros están regidos por la norma API 5L y su nomenclatura se refiere al límite elástico mínimo del material en [Ksi], por ejemplo: el acero grado X65 tiene un límite de elasticidad mínimo de 65 Ksi; según la norma API 5L los aceros ideales para tuberías Sour son desde 414 MPa (60.000 psi) hasta 483 MPa (70.000 psi). Actualmente se busca disminuir el contenido de azufre para crear aceros más limpios y utilizar el boro en lugar del molibdeno para bajar el costo químico y mejorar la resistencia al HIC [1], [2], [6], [10].

El servicio Sour en las tuberías se presenta cuando el sistema de transporte debe conducir gas ácido. El gas ácido es cualquier gas que contenga una cantidad significativa de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). Por otro lado, gas natural que no contenga una significativa cantidad de sulfuro de hidrógeno es llamado “gas dulce” o en inglés “Sweet Gas”. El  $H_2S$  es uno de los gases presentes en los yacimientos de petróleo, pudiendo también ser generado durante los procesos de producción y refino; luego, es importante tener un mayor conocimiento del fenómeno corrosivo y de la fragilización en los aceros HSLA en presencia de ese gas, identificando los mecanismos que pueden originar fallas en el componente metálico [1].

La producción exitosa de tuberías para el servicio Sour depende de la calidad del acero. La buena calidad del acero debe garantizar una excelente limpieza de inclusiones no metálicas, no tener bandeamiento, baja segregación de elementos de aleación y baja porosidad. Estas características reducen la cantidad de hidrógeno disuelto en la microestructura como también una menor cantidad de trampas concentradoras de hidrógeno; permitiendo así aumentar la resistencia efectiva a la descamación y a la fractura inducida por el hidrógeno en el producto final [19], [20].

La composición química de los aceros API, en conjunto con los procesos de laminación de las chapas y el enfriamiento acelerado son los grandes responsables por el aumento de la resistencia mecánica, mejoramiento de la tenacidad y aumento de la soldabilidad de los materiales [3], [21], [22].

#### **2.4. BANDEAMIENTO**

El bandeamiento o "*banding*" en inglés puede ser definido como bandas alargadas de diferentes microestructuras paralelas a la dirección de la laminación originadas por microsegregación dendrítica; este fenómeno se desarrolla principalmente en los aceros de bajo carbono [23], [24].

La microestructura bandeada se debe a la diferencia en la composición del primer sólido formado durante el enfriamiento y la última región en solidificar, generando así microsegregación de los elementos aleados [24].

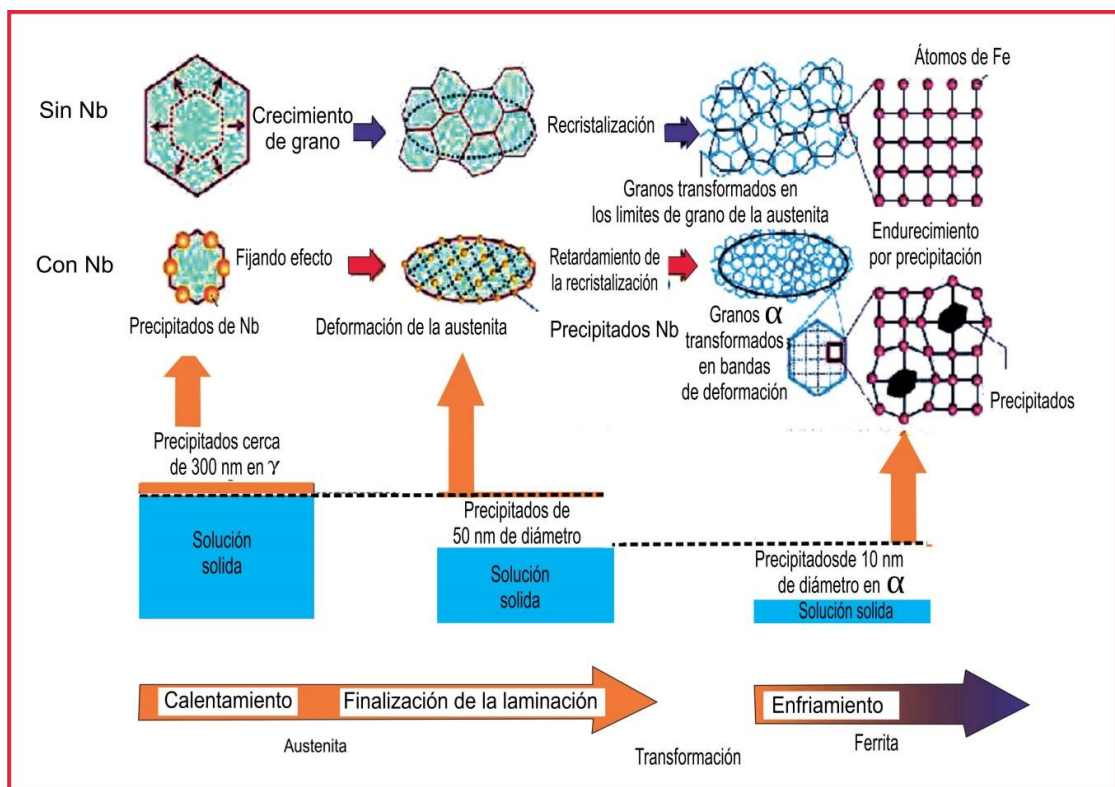
Para aceros de construcción mecánica laminados en caliente y en estado austenítico es común la presencia de bandas alternadas de ferrita y perlita en dirección de la laminación. Es importante la reducción del grano de bandeamiento para mejorar la homogeneidad del material y sus propiedades. En el caso de los aceros para tubos Sour, es necesario reducir la segregación para disminuir o eliminar el bandeamiento, pues esas heterogeneidades son sitios que trabajan como trampas de retención de hidrógeno [23]–[26].

Para eliminar la microestructura bandeada se usan tratamientos térmicos con el objetivo de homogeneizar las fases del material y equilibrar las propiedades mecánicas del material. El recocido de homogenización es el más usado para la reducción o eliminación de los elementos segregados; este tratamiento es realizado en dos etapas: solución sólida de los elementos y disolución de la fase en desequilibrio. También se puede usar el normalizado para obtener una estructura homogénea y refinada para así mejorar la tenacidad y la resistencia en estos aceros [27], [28].

## 2.5. EFECTO DEL NIOBIO Y EL MANGANESO

El niobio es un material de alto punto de fusión (2.469°C). Usado como elemento aleante generalmente con contenidos menores que 0,15%. Tiene la capacidad de formar carburos y carbonitruros que endurecen el acero por precipitación y también refinar el tamaño de grano aumentando las propiedades mecánicas. El efecto del Nb como refinador de grano se puede observar en la figura 1.

**Figura 1: Influencia del niobio en la red cristalina.**



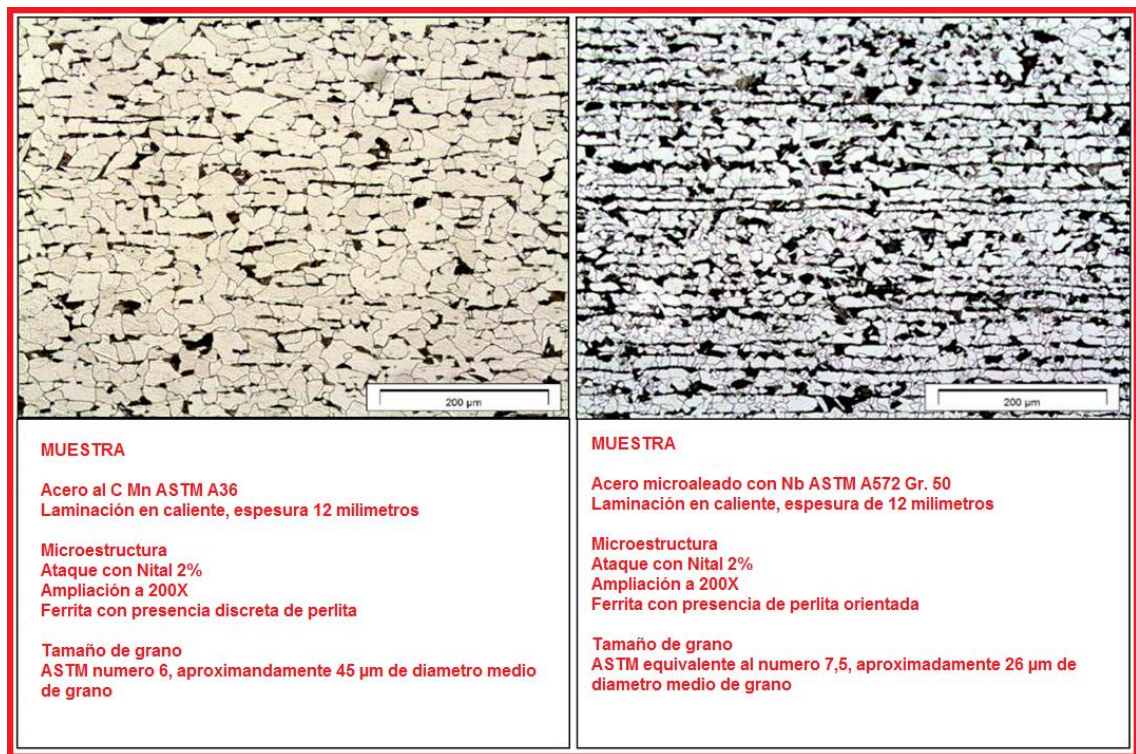
**Fuente: R. Jos and P. L. Magalh, “Benefícios do uso de açós microligados ao Nióbio em edifícios industriais” [29].**

El niobio junto con el vanadio es usado en baja cantidad para aumentar la resistencia del acero y poder disminuir el contenido de carbono sin reducir la dureza. La reducción del contenido de carbono mejora la soldabilidad y tenacidad del material. El carburo de niobio tiene una estructura cubica, el efecto en el aumento de las propiedades mecánicas permite reducir el tamaño y peso de las

estructuras a construir, además de reducir costos y emisiones de CO<sub>2</sub> al medio ambiente durante la fabricación de aceros microaleados [29].

La figura 2 compara la microestructura de una aleación de acero al carbono ASTM A36 con un acero microaleado al Nb ASTM A572 GR 50 con contenido de niobio entre 0,005%-0,05% [29].

**Figura 2: Comparación del acero ASTM A36 con un acero microaleado ASTM A572 GR 50.**



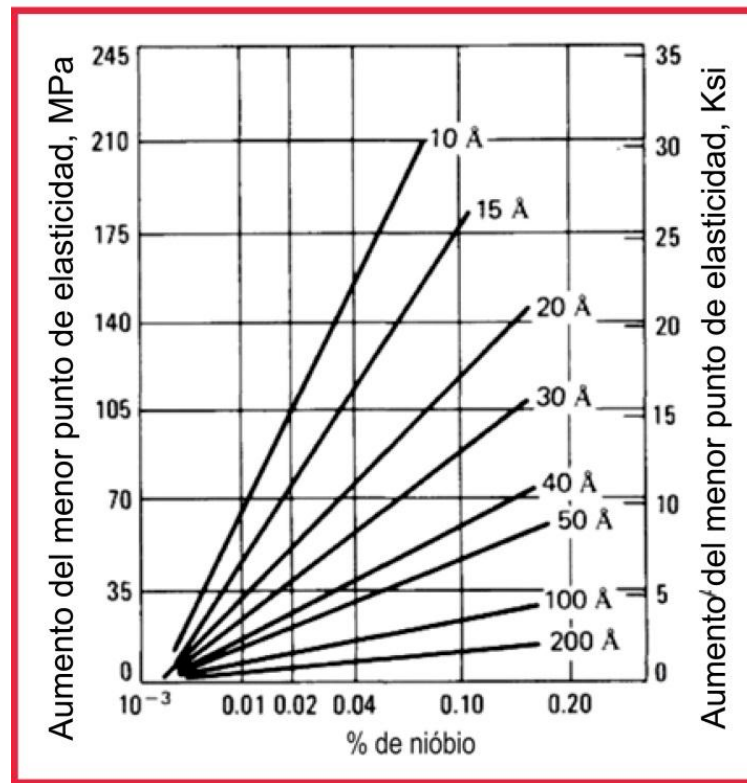
**Fuente: R. Jos and P. L. Magalh, “Benefícios do uso de açoes microligados ao Nióbio em edifícios industriais” [29].**

El fortalecimiento del acero por el niobio es de 35 a 40 MPa (5 a 6 Ksi) por 0,01% de adición. Esta propiedad depende de la cantidad de Nb y del tamaño del precipitado formado como se presenta en la gráfica 1 [6], [29], [30].

El manganeso es un elemento gammágeno o estabilizador de la austenita, extendiendo el campo de estabilidad de la fase gama como se puede ver en la gráfica 2. El Mn forma carburos estables dentro del acero y es un buen

endurecedor de la ferrita. Sus principales funciones son aumentar las propiedades mecánicas, refinar el grano y aumentar la templabilidad en los aceros.

**Gráfica 1: Fortalecimiento del acero por precipitados de niobio según su tamaño.**



**Fuente: ASM International, “High Strength Low Alloy Steels,” Alloy Underst. Basics, pp. 193–202, 2001. [6].**

El manganeso y el azufre reaccionan formando inclusiones alargadas durante la laminación sensibles al HIC. La forma alargada se puede prevenir adicionando calcio en cual protege las inclusiones durante la laminación, dándoles una forma globular ya que alargadas, este tipo de inclusiones se convierten en trampas concentradoras de hidrógeno [7], [30].

**Gráfica 2: Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura eutectoide.**



**Fuente:** Universidad Politécnica de Valencia, “Efecto de los Elementos de Aleación en el Diagrama de Fases.” [Online]. Available: [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13\\_2\\_4.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13_2_4.html). [Accessed: 25-Sep-2014]. [31].

## 2.6. CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S

Es conocida como corrosión acida, acontece durante la producción de hidrocarburos en menor frecuencia que la corrosión por CO<sub>2</sub>. En presencia de agua, el H<sub>2</sub>S se disocia en H<sup>+</sup> y HS<sup>-</sup> (sulfuros ácidos) dependiendo del pH; juntos son capaces de capturar el hierro disuelto en el ánodo y formar sulfuro de hierro (FeS) en forma coloidal y adherente al metal [32].

## 2.7. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO

El hidrógeno tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas de los aceros. Provoca fragilización, agrietamiento o fatiga estática, corrosión bajo tensión, formación de bolas y exfoliación del material. En la superficie de los metales ocurren reacciones químicas que disocian la molécula de hidrógeno posibilitando el ingreso en la estructura del metal por difusión en estado sólido. El hidrógeno es incorporado en la red cristalina de manera permanente o temporal y comienza a deformarla produciendo la grieta en el material [33]. Este fenómeno es conocido como fractura inducida por hidrógeno, en inglés “*Hydrogen Induced Cracking*” (HIC).

El daño por hidrógeno se divide en dos categorías: hidrógeno combinado e hidrógeno en solución.

**2.7.1. Hidrógeno combinado y en solución.** Está dividido en ataque y formación de bolas o ampollas por hidrógeno. El ataque es el daño que se presenta a temperaturas encima de 200°C sobre presión en presencia de hidrógeno. El acero presenta una descarburación y reducción de la tenacidad y resistencia mecánica, ya que el hidrógeno reacciona con el carbono y forma metano (CH<sub>4</sub>) formando ampollas en el acero que se alojan en los límites de granos ocasionando fisuración intergranular [34].

Las ampollas en la superficie del acero originadas por el hidrógeno son conocidas como ampollas o “*Blistering*” [35] en inglés y se producen con mayor frecuencia en aceros de poca resistencia que trabajan en medios ácidos.

El hidrógeno atómico penetra en los lugares más fáciles: interfases matriz-inclusión, matriz-carburos, cavidades y límites de granos. La presencia de inclusiones alargadas como MnS genera microcavidades en la matriz que facilitan la recombinación del hidrógeno en esos lugares. El acúmulo de

hidrógeno ocasiona un aumento de presión interna en el material, posterior descohesión de los granos y por último la formación y crecimiento de grietas [34].

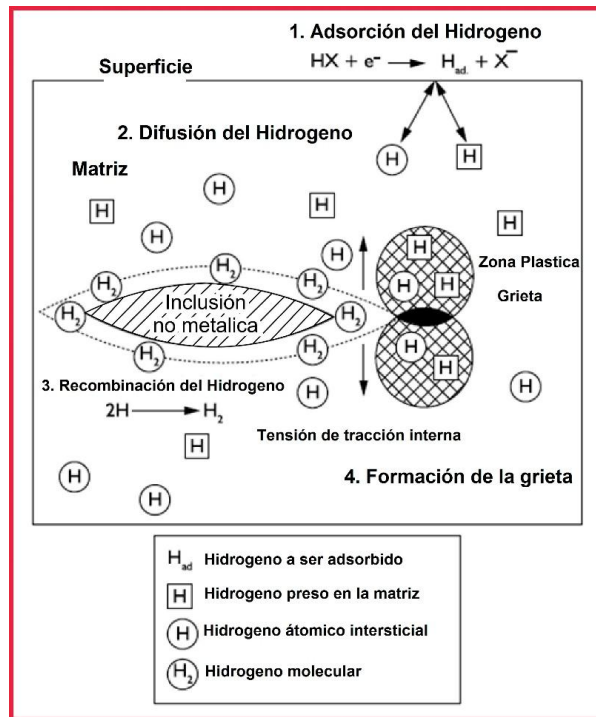
El hidrógeno en solución se presenta en aceros de alta y poca resistencia mecánica, envuelve pérdida de propiedades mecánicas que generan la iniciación o propagación de grietas dentro del material. La ductilidad del acero comienza a bajar y la resistencia a la fractura disminuye. El tipo de fractura puede cambiar de una morfología dúctil a una frágil, principalmente en el intervalo de temperaturas entre 173K a 373K con un efecto máximo a temperatura ambiente. La fragilización por hidrógeno se puede percibir cuando el material es llevado a esfuerzos de tensión y depende de la microestructura del material [34].

**2.7.2. Mecanismos de grietas inducidas por hidrógeno en aceros para servicio sour.** Los átomos de hidrógeno presentes en los productos y los generados en el proceso de corrosión son dotados de gran difusividad motivando su absorción por la matriz metálica en forma de hidrógeno atómico. Este recombina formando moléculas de hidrógeno (gas) en espacios disponibles en la microestructura, normalmente alrededor de trampas como los MnS, como es presentado en la figura 3. Una vez recombinado, la presión del gas es alta, lo suficiente para hacer mover la matriz e iniciar la grieta que normalmente se propaga de manera transgranular. Las inclusiones de MnS son lugares preferenciales para el acúmulo de gas H<sub>2</sub> y, generalmente, están alineadas en la dirección de laminación [36].

El mecanismo descrito en la figura 3 es más presente en los aceros de alta resistencia y baja aleación (encima de la clase API X60) y puede ser minimizado por los siguientes factores:

- Limpieza de la matriz de la estructura cristalina.
- Bajo contenido de carbono, manganeso, azufre y fosforo.
- Adecuados procesos de laminación y enfriamiento acelerado.

**Figura 3: Mecanismo de grieta inducida por hidrógeno en acero de alta resistencia. Fase 1: Adsorción de hidrógeno por la superficie externa. Fase 2: Difusión del hidrógeno en la matriz. Fase 3: Recombinación formando moléculas de gas de hidrógeno. Fase 4: Inicio de la grieta.**



**Fuente: F. Siliciano, J. H. Dolavela da Silveira, and K. Camey, "Aços Para a Indústria do Petróleo e Gás Resistentes ao Serviço Ácido: Desafios e Perspectivas," Tecnol. em Metal. Mater. e mineração, 2011. [36].**

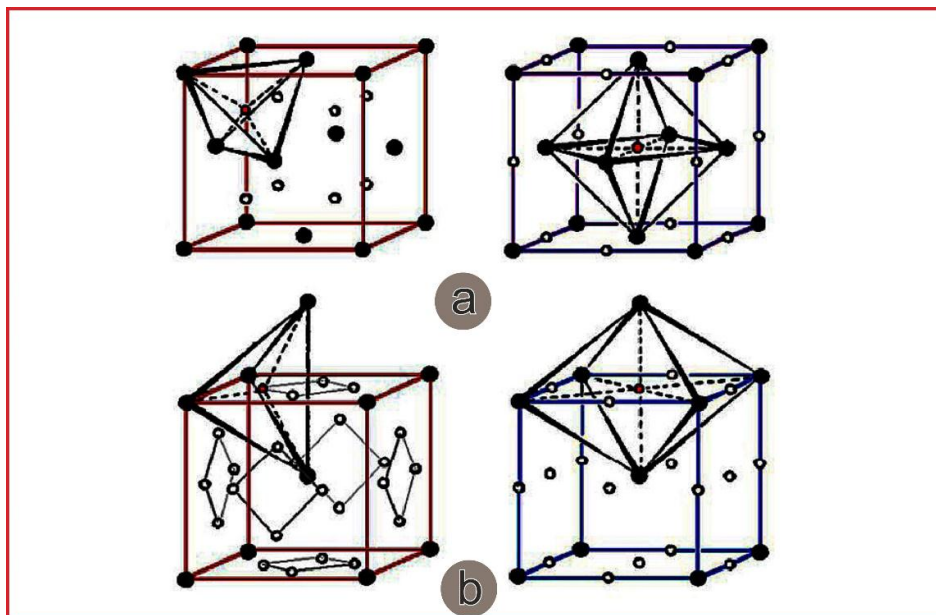
La producción de aceros API resistentes al servicio Sour requieren cuidados en todas las etapas de producción: proyecto de aleación, reducción, colada continua y laminación. La composición química y la microestructura tienen un efecto significativo sobre la resistencia a la fractura inducida por el hidrógeno; por eso, se busca someter el acero a diferentes procesos termomecánicos para modificar la microestructura. Algunos autores discuten que la bainita refinada y martensita templada y revenida con alivio de tensiones tienen un buen desempeño en el servicio Sour, pero la mayoría de las investigaciones centran su interés en la búsqueda de ferrita fina. El uso de estos materiales tiende a aumentar en los

próximos años por la necesidad de extracción de gas y petróleo en medios Sour [36], [37].

**2.7.3. Influencia de la microestructura.** La difusividad del hidrógeno en la estructura cristalina cubica de caras centradas (FCC) es menor que en la estructura cristalina cubica de cuerpo centrado (BCC) por el factor de empaquetamiento; en el FCC es 0,74 y en el BCC es 0,68 [38]. Las microestructuras más duras y de forma acicular son las más susceptibles a sufrir daño por hidrógeno, entonces de mayor a menor se tienen: martensita > bainita > perlita laminar > martensita revenida a alta temperatura > ferrita > cementita globular [33].

En la figura 4 se pueden observar los lugares preferidos del hidrógeno dentro de las estructuras cristalinas.

**Figura 4: Sitios intersticiales ocupados por el hidrógeno. a) FCC b) BCC.**



Fuente: F. Helmut, “Tetrahedral Sites.” [Online]. Available: [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_1/illustr/t1\\_3\\_3.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_1/illustr/t1_3_3.html). [Accessed: 28-Sep-2014]. [39].

**2.7.4. Influencia de las inclusiones.** La forma, tamaño, coherencia con la matriz, distribución y densidad de las inclusiones son factores que deben ser tomados en cuenta del daño por hidrógeno [34].

- **Forma:** Formas alargadas son concentradoras de esfuerzos y de hidrógeno.
- **Tamaño:** Inclusiones grandes presentan mayor interacción con la matriz y con el hidrógeno.
- **Coherencia:** Partículas incoherentes generan menor distorsión en la red, capturan el hidrógeno en forma apreciable y lo dejan escapar después. Partículas coherentes ocasionan mayor distorsión, retienen menos hidrógeno y no lo dejan escapar.
- **Distribución:** Una distribución homogénea de inclusiones en la matriz permite una distribución uniforme del hidrógeno capturado.
- **Densidad:** Si una inclusión es iniciadora de grietas debe reducirse la densidad de inclusiones al mínimo. Se desea que los óxidos existentes sean finos, coherentes y bien distribuidos en el material para que el hidrógeno este distribuido sin concentrarse y evitar que pueda ir para otros lugares iniciadores de grietas.

## **2.8. TRAMPAS DE HIDRÓGENO**

Son lugares en la red en donde la posibilidad de escape del hidrógeno es menor que en otro lugar. Las trampas son los defectos cristalinos como límites de grano, dislocaciones, interfases entre matriz e inclusiones y otros lugares donde la energía de interacción es mayor que en la encontrada entre el hidrógeno y los espacios de la red cristalina [34].

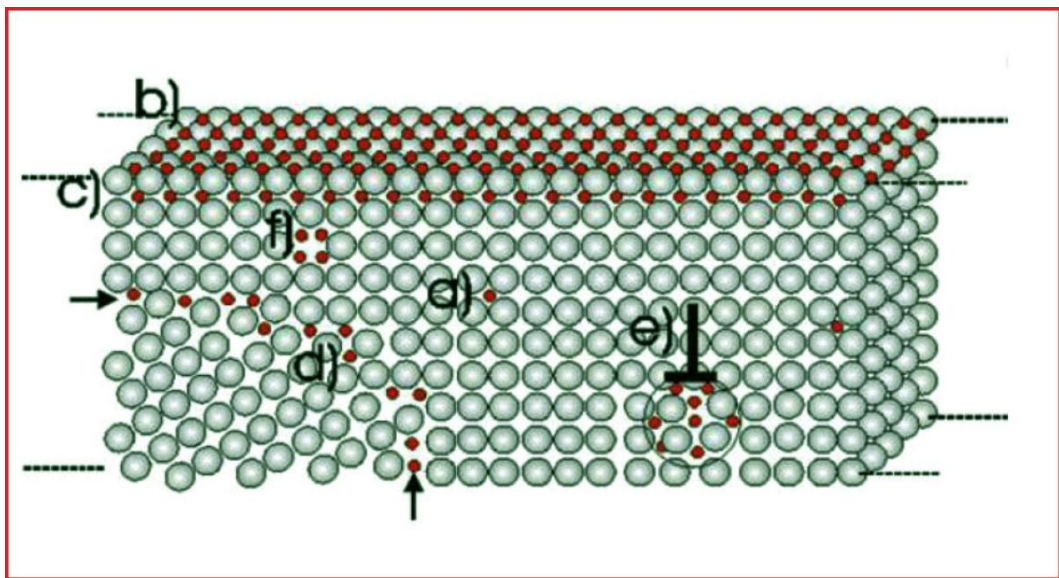
Se pueden clasificar como:

- **Trampas reversibles:** Son aquellas en las cuales el hidrógeno permanece por poco tiempo y tienen poca energía de interacción.

- **Trampas irreversibles:** Son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y alta energía de interacción para liberarse.

En la figura 5 son presentadas las trampas de hidrógeno más comunes en la red cristalina.

**Figura 5: Trampas de hidrógeno. a) Solubilidad convencional en la red cristalina. b) Sitios de hidrógeno capturado en la superficie. c) Debajo de la superficie. d) Límite de grano. e) Dislocaciones. f) Vacancias.**



**Fuente: M. De Sanctis, “Hydrogen Embrittlement,” Università di Pisa, 2014. [40].**

En la tabla 1 se presenta la energía de interacción de algunas trampas de hidrógeno concentradoras de esfuerzos presentes en las microestructuras a una temperatura de 27°C.

La tabla 2 presenta la energía de interacción hidrógeno-trampa para diferentes morfologías de la cementita y martensita.

**Tabla 1: Energía de interacción del hidrógeno con trampas presentes en la microestructura del acero.**

Tipo de Trampa	Energía de Aprisionamiento (KJ/mol)	Categoría a temperatura ambiente
Límite de grano	59	Fuerte
Interfase con la cementita	84	Fuerte
Dislocaciones	26,9 – 31	Moderada
Microcavidades con hierro deformado en frío	30,8 – 40,6	Fuerte
Interfases con óxido de hierro	47,3	Fuerte
Microcavidades en acero AISI 4340	55,9	Fuerte
Interfase con MnS	72,4	Fuerte
Interfase con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79	Fuerte
Interfase con TiC	87	Fuerte

**Fuente: C. M. Bermudez, “Estudio de la influencia de los atrapadores de Hidrógeno Sobre los Parametros de Permeación de Hidrógeno en un Acero de Bajo Contenido de Carbono,” Universidad Industrial de Santander, 2000. [33].**

**Tabla 2: Energía de interacción del hidrógeno con trampas para diferentes morfologías de la cementita y martensita.**

Tipo de Trampa	Energía de Aprisionamiento (KJ/mol)
Perlita	6,4
Cementita globular	7,8
Martensita	8,6
Martensita revenida	9,2

**Fuente: C. M. Bermudez, “Estudio de la influencia de los atrapadores de Hidrógeno Sobre los Parametros de Permeación de Hidrógeno en un Acero de Bajo Contenido de Carbono,” Universidad Industrial de Santander, 2000. [33].**

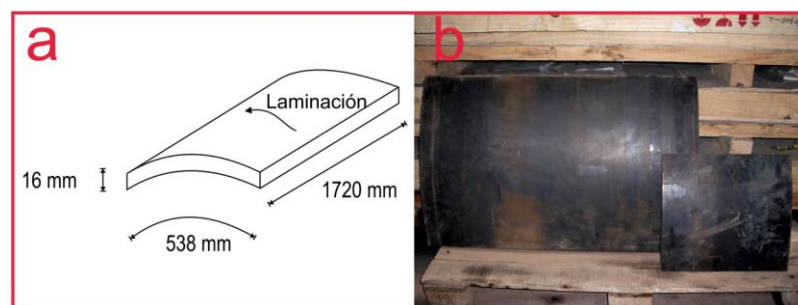
### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo es presentado el material de investigación y los procedimientos experimentales necesarios para la caracterización microestructural y mecánica y la resistencia a la fractura inducida por el hidrógeno. Técnicas experimentales de MO, SEM, EDS e HIC fueron desarrolladas en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales (PMT) de la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo en el Laboratorio de Transformaciones de Fases y en el Laboratorio de Procesos Electroquímicos (LPE). El análisis químico y el ensayo mecánico de tracción fueron desarrollados en el SENAI, también las probetas para el ensayo de impacto fueron fabricadas en el SENAI, pero el ensayo fue realizado en el PMT.

#### 3.1. MATERIAL

El material usado en esta investigación es un acero microaleado para la fabricación de tubos API 5L X65 con aplicaciones en el servicio Sour. La característica más importante del acero es su bajo contenido de Mn y alto Nb. Fue producido en forma de chapa, a través de un proceso termomecánico de laminación controlado “*Thermo Mechanical Controlled Rolling*” (TMCR). La figura 6 presenta sus dimensiones y su sentido de laminación y la tabla 3 presenta la composición química entregada por la empresa CBMM del material.

**Figura 6: Acero X65 y su dirección de laminación. a) Medidas iniciales. b) Chapa real.**



**Tabla 3: Composición química. CBMM.**

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Nb	N
0,039	0,224	0,536	0,007	0,0011	0,438	0,140	0,023	0,270	0,089	0,0047

### **3.2. MÉTODOS**

En la fase inicial de este trabajo fue necesario cortar la chapa para obtener piezas de menor tamaño usando una máquina de corte a chorro de agua/arena. Posteriormente se prepararon probetas con máquina de sierra cinta para ensayo de HIC según la norma NACE TM0284 [41] y el material restante fue usado para análisis microestructural y de microdureza. Los ensayos mecánicos de tracción fueron desarrollados en el SENAI según las normas API 5L 2008 [42] y ASTM 370 [43] así como también un análisis de la composición química. Por otro lado, los ensayos de impacto Charpy fueron llevados a cabo en el PMT-USP.

**3.2.1. Caracterización microestructural.** Fueron preparadas muestras en diferentes partes de la chapa en el sentido longitudinal. Se usaron lijas hasta granulometría 1.200 de carburo de silicio (SiC) y pulidas hasta el paño de 1  $\mu\text{m}$ . Después fueron examinadas sin ataque por MO y SEM para la caracterización de las inclusiones según la norma ASTM E45 [44]. Finalmente, las muestras fueron atacadas con Nital 2% para estudiar su microestructura y medir tamaño de grano basados en la norma ASTM E112 [45]. También fue realizada espectrometría de energía dispersa de rayos X (EDS) para la caracterización química de las inclusiones del acero. La fracción volumétrica se midió por medio del programa IMAGEJ.

**3.2.2. Microdureza.** Para la determinación de la microdureza fueron realizados dos perfiles de dureza Vickers a lo largo del espesor de la chapa. Las medidas fueron realizadas cada 0,5 mm con una carga de 0,3 Kg. El equipamiento utilizado fue un microdurómetro Zwick con indentador piramidal de base cuadrada.

**Figura 7: Microdurómetro Zwick con indentador piramidal de base cuadrada.**

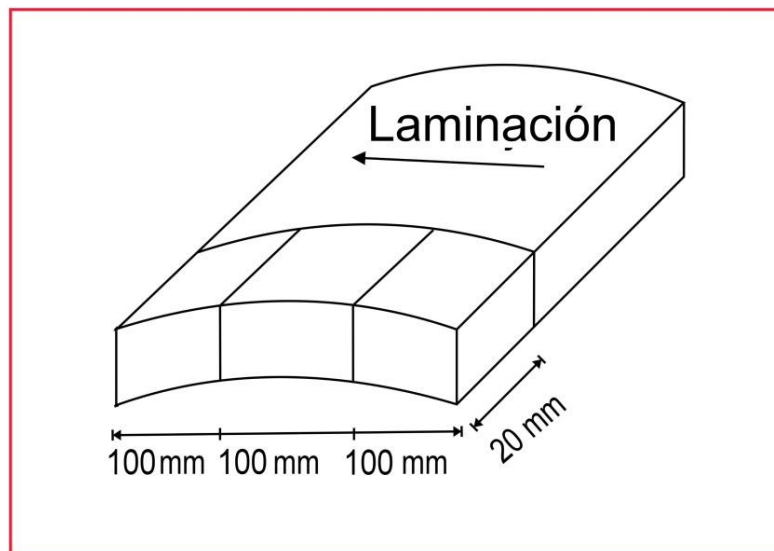


**3.2.3. Composición química de la aleación.** Una muestra con un volumen de (25 X 25 X 16) mm fue enviada al laboratorio de análisis químico del SENAI para corroborar la composición química del acero entregada por la compañía CBMM. El método usado fue espectrometría de chispa.

**3.2.4. Ensayo de fractura inducida por hidrógeno (HIC).** La norma NACE TM0284-2003 [41] describe los procedimientos para evaluar la resistencia de tuberías a la fractura inducida por hidrógeno. La norma especifica condiciones para la evaluación de resistencia al HIC y no otros tipos de daños causados por ambientes ácidos.

**3.2.4.1. Fabricación de las probetas.** Las probetas para este ensayo fueron hechas con dimensiones de  $(100 \pm 1)$  mm de longitud por  $(20 \pm 1)$  mm de anchura y siempre en la dirección de laminación de la chapa (eje longitudinal del tubo). El espesor de las probetas fue el propio de la chapa, en este caso 16 mm. Fueron mecanizadas tres probetas y todas evaluadas en el mismo ensayo de HIC. En la figura 8 se presenta un esquema con la orientación de las probetas extraídas de la chapa y las caras examinadas después del ensayo son en el sentido transversal.

**Figura 8: Posición de la extracción de las probetas de HIC en la chapa.**



**Fuente: J. S. Guzmán Hernández, “Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em um Aço Microligado X65 Baixo Mn e Alto Nb para Serviço SOUR,” Univerisidade de São Paulo, 2014. [46].**

Las probetas fueron cortadas con la máquina sierra cinta y después con disco abrasivo “Cut-Off”; posteriormente fueron mecanizadas para obtener las superficies deseadas, completamente planas, paralelas y con las medidas requeridas. Todas las superficies de las probetas fueron lijadas hasta granulometría 320; después fueron limpiadas con alcohol, secadas y acondicionadas en el vacío un máximo de 24 horas antes del ensayo de HIC.

**Figura 9: Sierra cinta.**



**3.2.4.2. Procedimiento para el ensayo de HIC.** Las probetas sin ningún tipo de esfuerzos externos son inmersas en una solución tipo “A” como es indicado por la norma NACE TM0284 [41]. La composición de la solución tipo “A” es presentada en la tabla 4. El volumen del electrolito para el ensayo fue de 5 L.

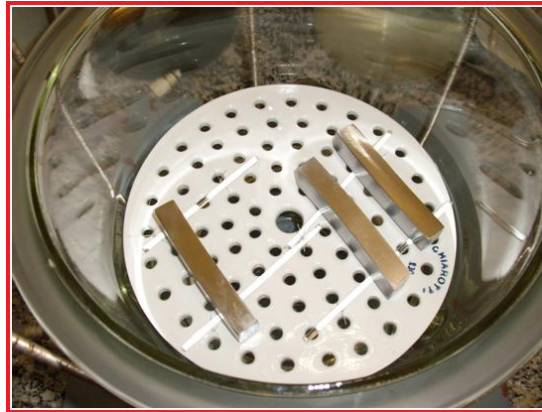
**Tabla 4: Composición de la solución “A”.**

Solución A		
	NaCl	5,00% en masa
	CH <sub>3</sub> COOH	0,50% en masa
	Agua destilada	
Ejemplo (1 L de solución A)	50 gr de NaCl y 5 gr de CH <sub>3</sub> COOH disueltos en 945 gr de agua destilada	
pH	2,7 ± 0,1	

**Fuente: NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY, “Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking,” Houston, Texas, 2003. [41].**

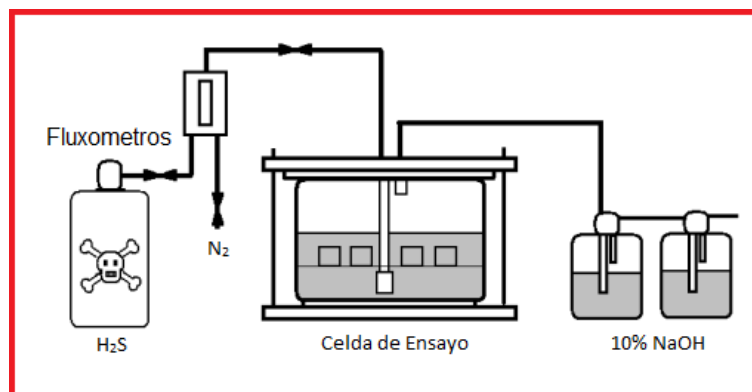
La solución fue preparada en un recipiente y transferida para otro donde ocurre una purga con nitrógeno por una hora a una tasa superior que la recomendada por la norma, 100 ml por minuto por litro de solución. El nitrógeno fue introducido desde el fondo del recipiente. Las probetas fueron colocadas dentro de la celda sin ningún contacto entre ellas y las paredes (figura 10). La celda fue llenada con el electrolito proveniente del recipiente de purga, luego, fue cerrada y sellada.

**Figura 10: Disposición de las probetas dentro de la celda.**



Se efectuó una nueva purga de nitrógeno en la celda por 30 minutos a una tasa mayor que 100 ml por minuto por litro de solución. Después de la purga fue inyectado el gas  $H_2S$  en el electrolito; la tasa de burbujeo de  $H_2S$  fue superior a 200 ml por minuto por litro de solución para los primeros 60 minutos. El exceso de gas inyectado en la celda fue transferido para recipientes con un contenido de 10% de NaOH, a fin de promover la neutralización del  $H_2S$  residual. El gas, ya neutralizado fue retirado por succión hasta el lavador de gases localizado en el área externa del laboratorio. La figura 11 muestra un esquema del arreglo experimental construido en el interior de la campana de gases.

**Figura 11: Arreglo experimental de inyección de  $H_2S$ .**



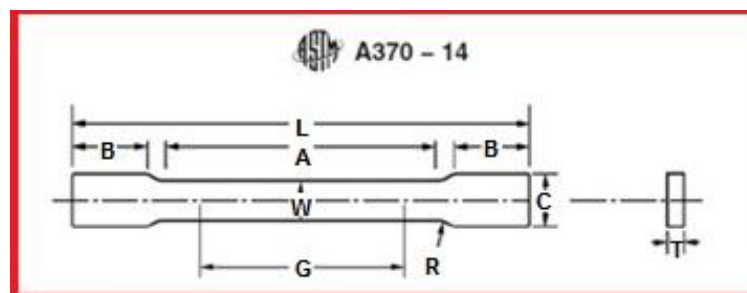
**Fuente: D. Hincapie Ladino, "RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AO TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO DE AÇOS PARA TUBOS API 5L X65," Universidade de São Paulo, 2014. [47].**

El tiempo del ensayo fue de 96 horas a partir del fin de la tasa de 200 mm/min de H<sub>2</sub>S a una temperatura de 25 ± 3°C. Al finalizar las 96 horas del ensayo, se hace una inyección de nitrógeno para remover parte del H<sub>2</sub>S presente en la celda. Ese procedimiento permite una menor contaminación de la campana con el gas disminuyendo al máximo la exposición del operario, facilitando la remoción de las probetas del interior de la celda. Al finalizar la inyección de nitrógeno, la celda es abierta y las probetas son retiradas y lavadas con agua, jabón y alcohol, luego son secadas con un chorro de aire caliente. En este trabajo las probetas fueron cortadas donde presentaban ampollas por hidrógeno y no cada 25 mm como es sugerido por la norma NACE TM0284 [41]. Fueron caracterizadas estas eventuales regiones por ser de mayor importancia para el estudio del mecanismo de propagación del HIC dentro del material.

### 3.2.5. Ensayos mecánicos

**3.2.5.1. Ensayo de tracción.** El ensayo de tracción fue realizado según las normas API 5L 2008 [42] y ASTM A370 [43]. Fue extraída una probeta en la dirección longitudinal y una en la dirección transversal como es sugerido por la norma API 5L 2008. La figura 12 y la tabla 5 presentan las dimensiones de las probetas; el ensayo de tracción fue realizado a una velocidad de deformación de 1 mm/seg.

**Figura 12: Probeta de ensayo de tracción.**



**Fuente: ASTM, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products,” 2009. [43].**

**Tabla 5: Dimensiones de las probetas para ensayo de tracción.**

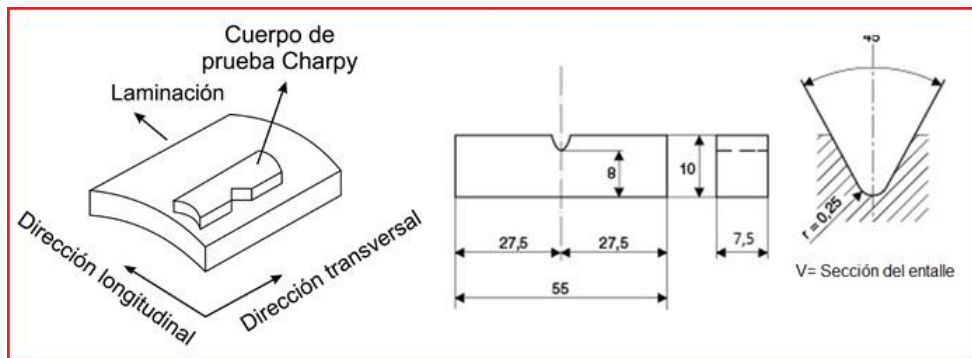
Sección	Dimensión (mm)
G = Longitud	50,0 ± 0,10
W = Anchura	40 + 3 – 6
T = Espesor	Grosor del metal
R = Radio mínimo de los cortes	13
L = Longitud general mínima	200
A = Longitud de la sección reducida mínima	60
B = Longitud de la sección de agarre mínima	50
C = Ancho aproximado de la sección de agarre	50

**Fuente: ASTM, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products,” 2009. [43].**

El ensayo es desarrollado para conocer si las propiedades mecánicas del acero como límite de elasticidad, esfuerzo máximo resistido, deformación total y razón elástica están dentro de lo especificado por la norma API 5L. Los resultados fueron comparados con los datos de los aceros X65 según la norma API 5L 2004 [2].

**3.2.5.2. Ensayo de impacto Charpy.** Los ensayos de impacto Charpy con entalla en “V” fueron realizados en el sentido transversal a la laminación según las normas API 5L 2008 [42] y ASTM A370 [43] con dimensiones “sub-size” como indica la figura 13. Las medidas fueron condicionadas a la capacidad máxima del péndulo Charpy que es de 300 J.

**Figura 13: Dimensiones de las probetas para ensayo Charpy.**



**Fuente: ASTM, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products,” 2009. Y J. S. Guzmán Hernández,**

**“Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em um Aço Microligado X65 Baixo Mn e Alto Nb para Serviço SOUR,” Univerisidade de São Paulo, 2014. [43], [46].**

Las dimensiones y tolerancias de las probetas son presentadas a continuación: Ángulo entre el entalle y la cara:  $90 \pm 2^\circ$ , ángulo entre el entalle y las caras adyacentes:  $90 \pm 10^\circ$ , dimensiones de la sección:  $10 \pm 0,075$  mm, longitud:  $55 \pm 2,5$  mm, centro del entalle:  $27,5 \pm 1$  mm, ángulo del entalle:  $45 \pm 1^\circ$ , radio del entalle:  $0,25 \pm 0,025$ , profundidad del entalle:  $2 \pm 0,025$  mm y acabamiento:  $2 \mu\text{m}$  en la cara entallada y  $4 \mu\text{m}$  en las demás.

Este ensayo mide la energía necesaria para romper una barra con una muesca por una carga bajo impulso; por tanto dan un indicio de la tenacidad del material. Proporciona resultados cualitativos en condiciones severas de impacto y permite determinar los límites de temperatura en un intervalo de transición de rotura dúctil-frágil [48]. Por esto el ensayo fue realizado a diferentes temperaturas,  $0^\circ\text{C}$  y  $-80^\circ\text{C}$ ; la norma API 2008 [42] indica que estos materiales pueden trabajar bien absorbiendo más de 42 J de energía; menor valor, el material puede fallar. Además, ya fueron realizados ensayos y trabajos hasta temperaturas de  $-60^\circ\text{C}$  y el material tuvo una absorción de energía mayor que 42 J [1].

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la discusión de los resultados de la caracterización microestructural del acero microaleado bajo Mn y alto Nb para fabricación de tubo X65 será importante analizar en la composición química, principalmente en el contenido de C y de los elementos aleantes más importantes como también en los elementos presentados en el material como impurezas, P y S. Las fases y la microestructura del acero dependen del contenido de C, elementos de aleación y del proceso termomecánico de laminación controlada “*Thermo Mechanical Controlled Rolling*” (TMCR) [7], [19], [22], [49]–[52].

Los elementos de aleación están presentes en bajo contenido; algunos en contenido ultra bajo, como el Nb, Ti, V, C y el Al ya que están presentes en cantidades por debajo de 0,1% en peso. Si ellos estuviesen en gran porcentaje crearían una variación en el diagrama hierro-carbono para este acero ya que algunos son estabilizadores de la austenita como de la ferrita. Principalmente estos elementos fueron colocados para refinar el tamaño de grano, disminuir cantidad de precipitados y dar forma a los mismos dentro del material para mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia al HIC. Las propiedades del material dependerán de las fases en la microestructura, tamaño del grano, cantidad, morfología y distribución de los precipitados e inclusiones presentes en el material después del proceso TMCR [1], [5], [12], [29], [34], [53].

### 4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

La tabla 6 presenta el análisis de la composición química realizado en el acero microaleado.

**Tabla 6: Composición química. Método de espectrometría de chispa. SENAI.**

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Al	Ti
0,050	0,271	0,442	0,001	0,392	0,152	0,273	0,020	0,016
V	Nb	Co	B	As	Sn	W	Zr	Ca
0,007	0,077	0,011	0,002	0,012	0,021	0,083	0,048	0,004

Fue recibida la composición química de la empresa CBMM de la chapa y realizado otro análisis químico de los elementos para corroborar los análisis recibidos, principalmente la cantidad de elementos como Mn, Nb y C y determinar si este material encaja en la propuesta de bajo Mn alto Nb. Las composiciones son ligeramente diferentes y se desconoce el método de análisis químico usado por la empresa CBMM, pero se tiene certeza que es una empresa con los recursos necesarios para realizar ese análisis químico con un alto control. El análisis químico realizado en el instituto SENAI indico que el equipamiento usado tiene menor sensibilidad para la medición de los contenidos de microaleantes que los utilizados por la CBMM, pero corroboró el bajo contenido de Mn y alto Nb en la aleación. La discusión será basada en la composición química proporcionada por la empresa CBMM (tabla 3). La composición química presenta un acero microaleado con contenidos de C 0,039%, Mn 0,536%, Nb 0,089% y bajos contenidos de P (0,007%) y S (0,0011%), lo que lo convierte en un proyecto de aleación limpia, ideal para aplicaciones Sour. El bajo contenido de Mn comparado con las aleaciones convencionales para tubos X65 Sour y el bajo contenido de C permiten disminuir la segregación de esos elementos en el centro del espesor de la chapa y evitar el bandeamiento[24]–[26], [53]. La reducción del S para contenidos del orden de ppm disminuye la formación de inclusiones de MnS en la aleación conocidas como trampas retenedoras de hidrógeno que fragilizan el material. El alto contenido de Nb, el doble de las aleaciones comerciales, permite elevar las propiedades mecánicas por los mecanismos de refinamiento de grano, solución sólida y nano precipitación [5], [19], [20], [26], [28], [34].

## 4.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

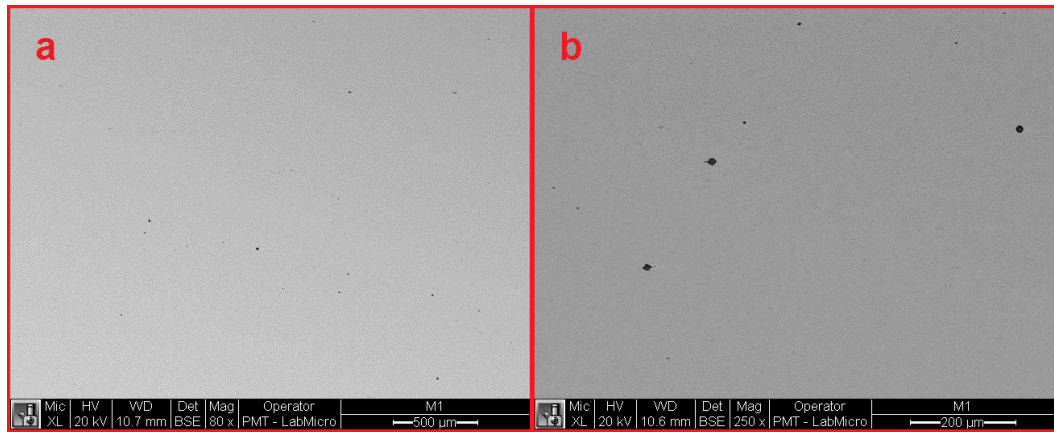
**4.2.1. Análisis de inclusiones por MO sin ataque.** El material presentó inclusiones tipo “2DT”, esta clasificación según la norma ASTM 45 [44] indica que las inclusiones están formadas por óxidos de formas globulares y refinadas. También fueron detectadas inclusiones tipo óxido de aluminio similares a trabajos anteriores [1]. La fracción volumétrica de inclusiones determinadas a 100X fue de  $V_f=0,046 \pm 0,02$  sobre el 100% del volumen del material estudiado por causa de su bajo contenido de C, Mn, S y P; los últimos dos elementos presentes en el material como impurezas adquiridas durante el proceso de fundición. La severidad del material para una media de inclusiones de 36 fue 3 y según su diámetro medio de  $2,93 \mu\text{m}$  fueron consideradas como “*Thin Series*” o inclusiones finas. La figura 14 presenta la distribución de inclusiones observadas por MO en la sección longitudinal de una muestra de acero X65.

**Figura 14: MO a 100X sin ataque.**



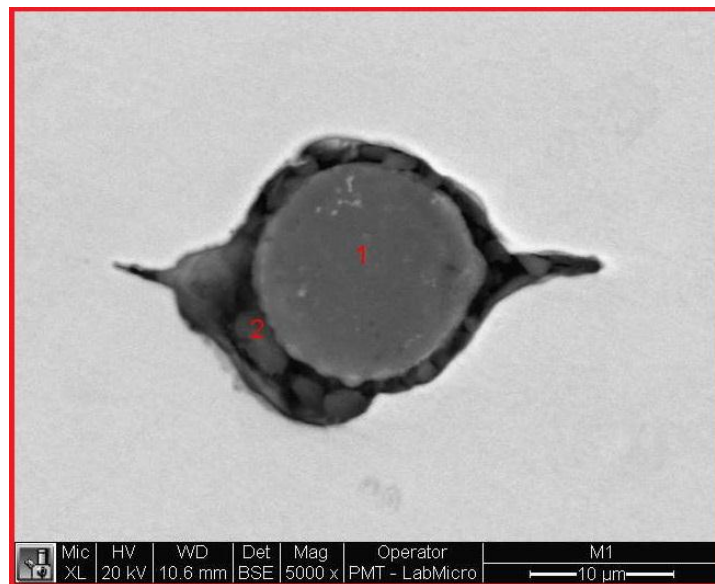
**4.2.2. Análisis de inclusiones por SEM usando EDS.** El SEM acoplado al sistema EDS permite caracterizar químicamente los diferentes tipos de inclusiones y precipitados que componen la muestra. En la figura 15 se observa la distribución aleatoria de las inclusiones y precipitados dentro de la muestra a 80X y 250X. En general las inclusiones tienen una forma globular, pero también es posible observar algunas inclusiones de menor tamaño algo achatadas.

**Figura 15: SEM sin ataque. a) 80X. b) 250X.**

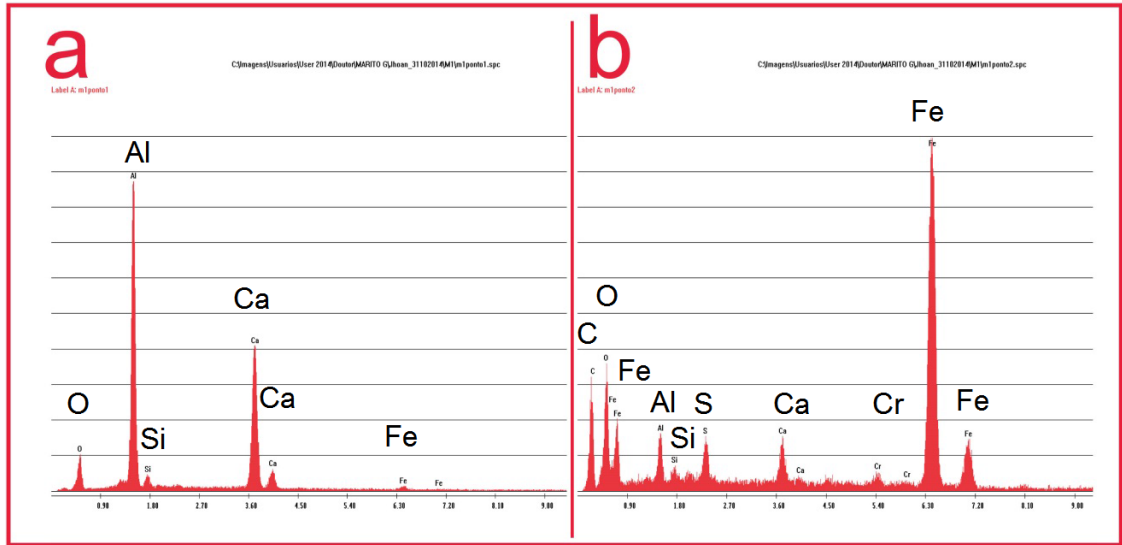


A mayores aumentos por medio del SEM es posible caracterizar por EDS los diferentes tipos de inclusiones. La micrografía de la figura 16 presenta una inclusión globular con presencia de los espectros de Al, Si y Ca en el punto 1 como es presentado en la gráfica 3a; la gráfica 3b presenta los espectros de los elementos en el límite que rodea la inclusión con presencia de Fe, O, Al, S, Si, Ca y Cr por la interferencia con la matriz del acero.

**Figura 16: Inclusión de  $Al_2O_3$  con Ca en forma globular a 5.000X.**

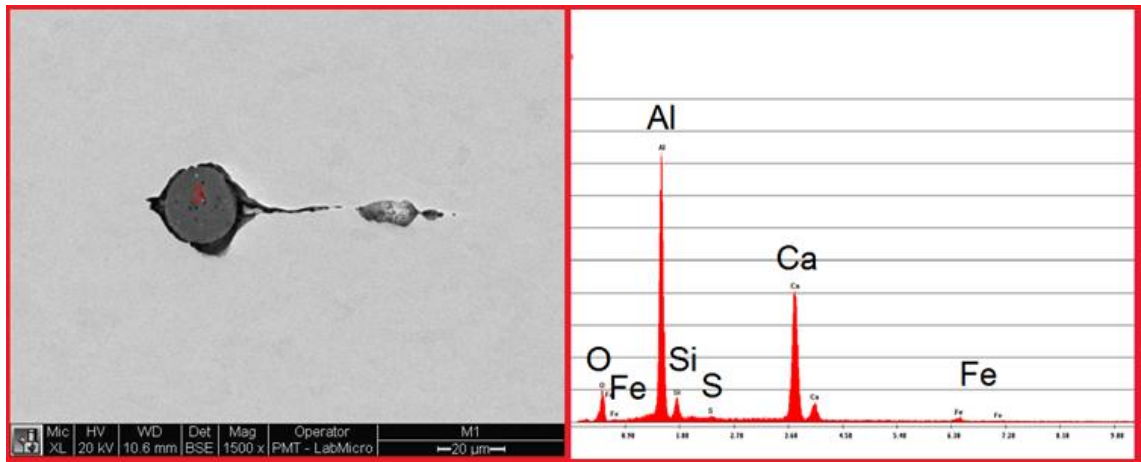


**Gráfica 3: Espectros de los puntos de la figura 18. a) Punto 1. b) Punto 2.**



En la figura 17 es presentada una inclusión de forma globular acompañada de una inclusión de menor tamaño y forma alargada en el sentido de la laminación posiblemente por el bajo contenido de Ca en esta última. El espectro caracterizó la inclusión como un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con Ca.

**Figura 17: Inclusión a 1.500X y su espectro 500X.**

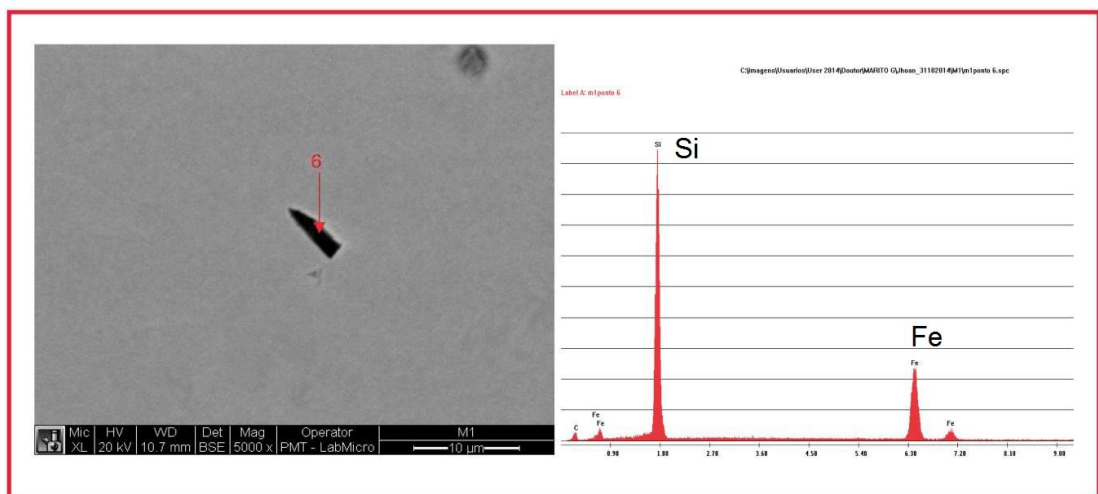


Fueron encontradas eventualmente, inclusiones provenientes de las lijas de SiC de menor tamaño y diferente forma con un patrón de distribución dentro del material en línea recta; esas inclusiones son presentadas en la figura 18 con su respectivo espectro, el cual es alto en Si; así es posible una diferenciación entre las inclusiones y los precipitados del material. Estas muestras fueron descartadas y preparadas nuevamente.

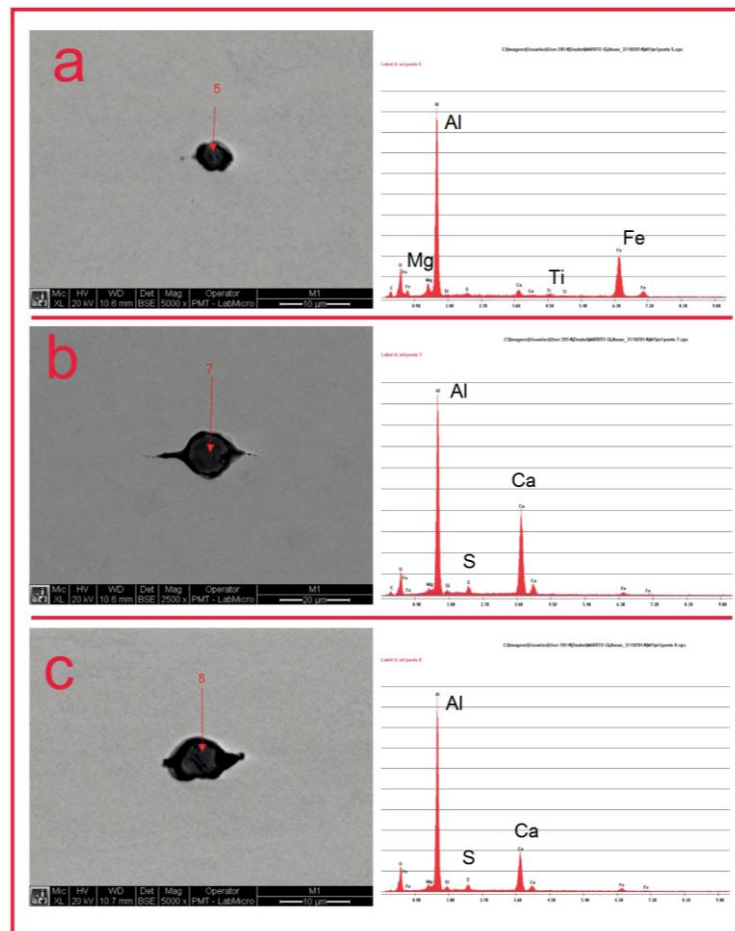
Todos los espectros de las inclusiones globulares presentaron altos picos de Al y Ca lo cual indican la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con Ca (figura 19). El contenido de Ca fue el adecuado para dar forma globular a las inclusiones, ya que la función de ese elemento era crear una película protectora sobre la inclusión o precipitado que la endureciera y no permitiera su deformación durante el proceso de laminación donde se podía deformar quedando achatada; una forma perjudicial debido a que actúa como trampa retenedora de hidrógeno [6], [19], [20], [53].

Las inclusiones del acero X65 no tienen una localización preferencial dentro de la microestructura y están distribuidas uniformemente dentro de la matriz de las muestras estudiadas. Hay que resaltar que no fueron encontrados precipitados de Nb(C) o Nb(CN) en la microestructura.

**Figura 18: Inclusión a 5.000X y su espectro alto en Si.**

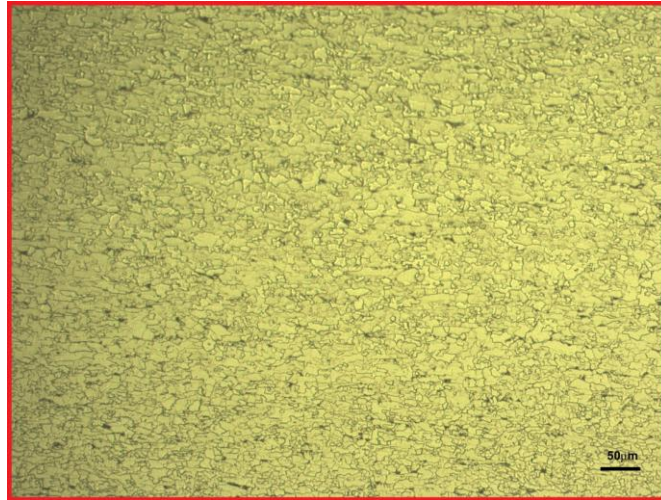


**Figura 19: Inclusiones globulares y sus espectros. a) 5.000X b) 2.500X c) 5.000X.**

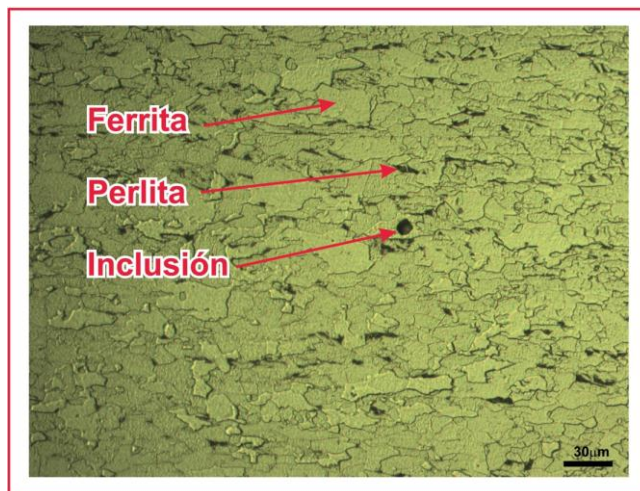


**4.2.3. Análisis de la microestructura por MO.** El análisis microestructural fue enfocado en la región central del espesor de la chapa. El acero microaleado X65 presentó una microestructura de grano refinado donde predomina una matriz de ferrita y existe poca presencia de perlita distribuida al azar en los límites de grano, además es posible ver el sentido de laminación, ya que hay una leve deformación longitudinal (figura 20); la deformación de los granos es más notoria a mayores aumentos. En la figura 21 a 500X, en la misma región se puede observar una microestructura formada por granos de ferrita poligonal y perlita en los límites de grano con presencia de un precipitado envuelto en un grano de ferrita; las inclusiones encontradas no tienen un lugar de preferencia dentro del acero y están distribuidas uniformemente.

**Figura 20: Microestructura del acero X65 Sour. MO 200X.**



**Figura 21: Microestructura del acero X65 Sour. MO 500X.**

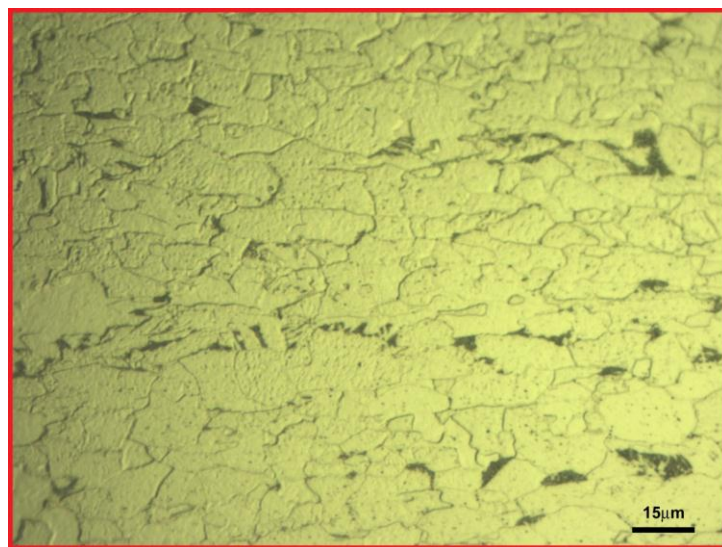


**4.2.4. Tamaño de grano.** Fueron obtenidos los tamaños de grano en regiones cercanas a la cara exterior, cara interior y mitad del espesor de la chapa. La medida media del tamaño de grano en el acero X65 fue de  $8,2 \pm 0,35$   $\mu\text{m}$ . La tabla 7 presenta los resultados del tamaño de grano medio en tres regiones a lo largo del espesor del acero. Las imágenes de las figuras 22 y 24 fueron tomadas a una distancia desde el final y comienzo del espesor de la chapa de 0,5 mm.

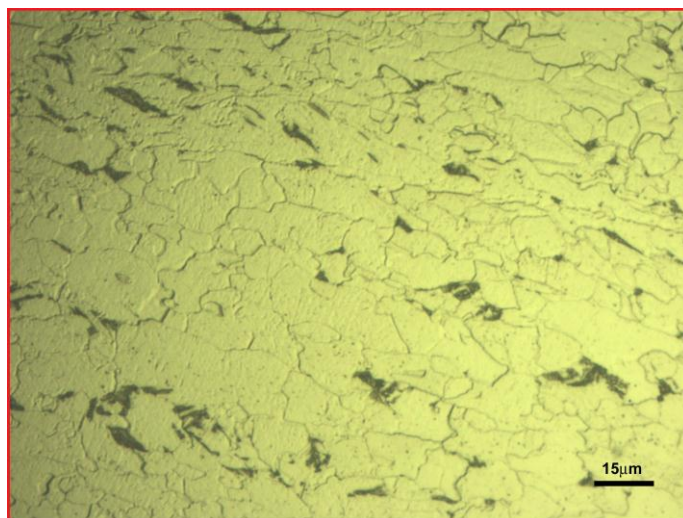
**Tabla 7: Tamaño de grano de la chapa en tres regiones diferentes de su espesor.**

<b>Región</b>	<b>Tamaño de Grano (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Región cercana al diámetro exterior	$8,56 \pm 0,35$
Región central	$8,19 \pm 0,35$
Región cercana al diámetro interior	$7,85 \pm 0,35$
Tamaño medio de grano	$8,20 \pm 0,35$

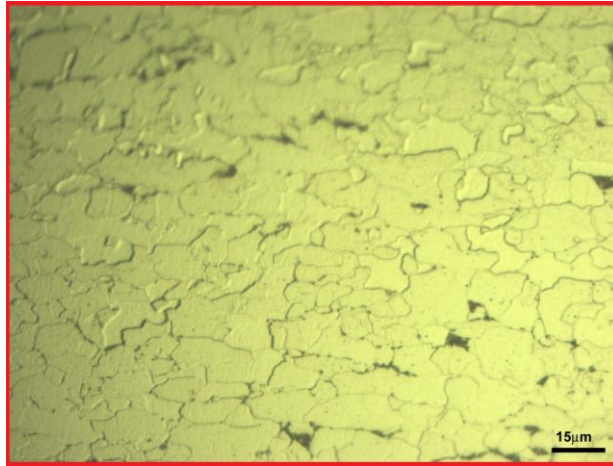
**Figura 22 Región cercana al diámetro exterior de la chapa.**



**Figura 23 Región central del espesor de la chapa.**



**Figura 24: Región cercana al diámetro interior de la chapa.**

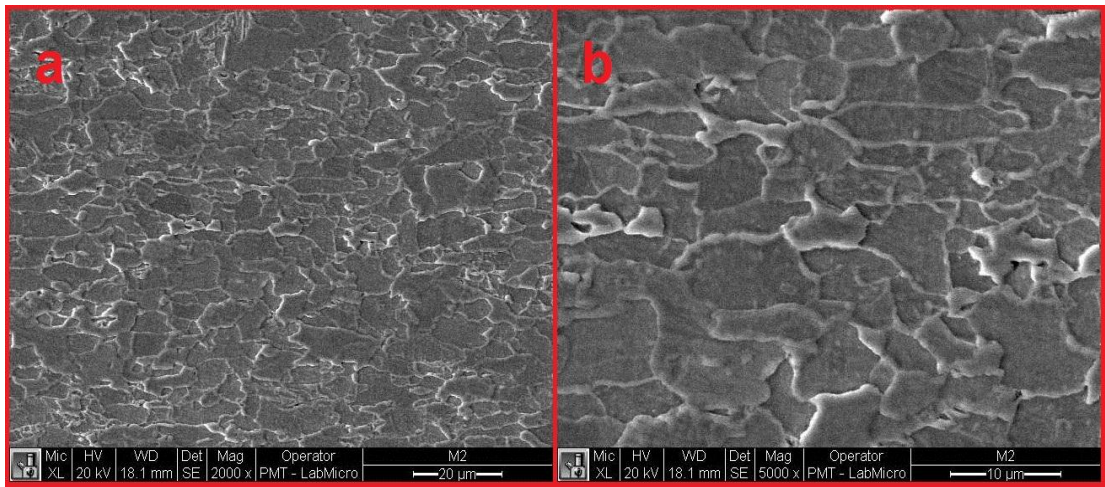


El tamaño de grano medio de la microestructura fue de  $8,20 \pm 0,35 \mu\text{m}$  considerado un tamaño de grano fino; consecuencia del contenido de Nb, ya que su principal función es refinar el grano [1], [10], [29], [53]. En general, el material presento un tamaño de grano pequeño y homogéneo con poca variación como se puede observar en los resultados del tamaño de grano.

Los granos de las regiones en los extremos a lo largo del espesor eran de mayor tamaño que en la región central del espesor del material; sin embargo, por causa del proceso de laminación la región central es donde más se presentan granos achatados. Las regiones exteriores estuvieron más próximas a los cilindros de laminación calientes, lo que ayudo a que el grano estuviera expuesto a una mayor temperatura y tuviese un mayor tiempo para crecer.

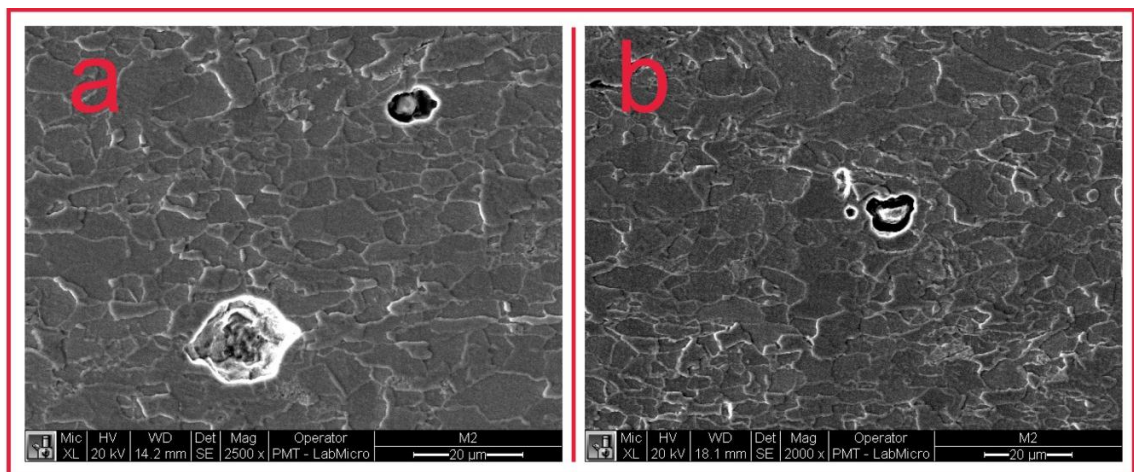
**4.2.5. Análisis microestructural por SEM.** Haciendo uso del SEM se observa una microestructura formada por ferrita poligonal (FP) y casi poligonal (CP) en la región central del espesor de la chapa. La figura 25 permite ver la microestructura a 2.000X y a 5.000X aumentos para observar mejor la diferencia en el tamaño de los granos en regiones puntuales.

**Figura 25: Microestructura del acero X65. a) 2.000X. b) 5.000X.**



La figura 26 presenta micrografías de inclusiones con algunos límites de grano corroídos por el efecto del Nital 2%; además se puede percibir la diferencia de tamaños entre los precipitados formados. Algunas inclusiones se soltaron durante la preparación de la muestra o durante el ataque químico (figura 26b).

**Figura 26: Diferencia del tamaño de las inclusiones. a) 2.500X b) 2000X.**



A mayores aumentos también es posible conseguir observar la textura de los granos de ferrita dentro de la microestructura del acero y las láminas de cementita dentro de la perlita (figura 27). La figura 28 muestra la distribución de la perlita en la matriz del acero.

Figura 27: SEM. a) 10.000X. b) 8.000X.

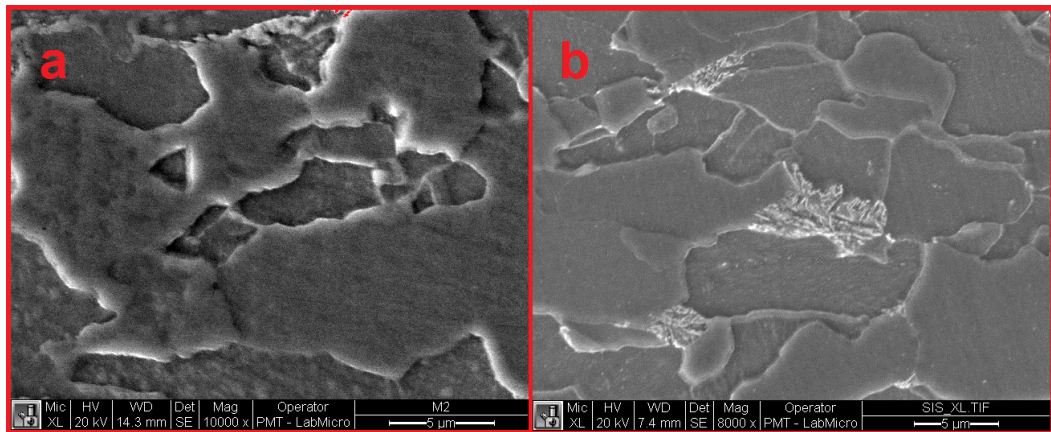
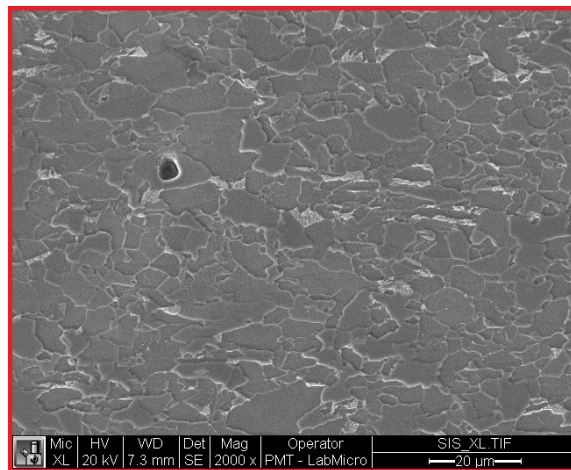


Figura 28: Distribución de la perlita en el acero X65. SEM 2.000X.

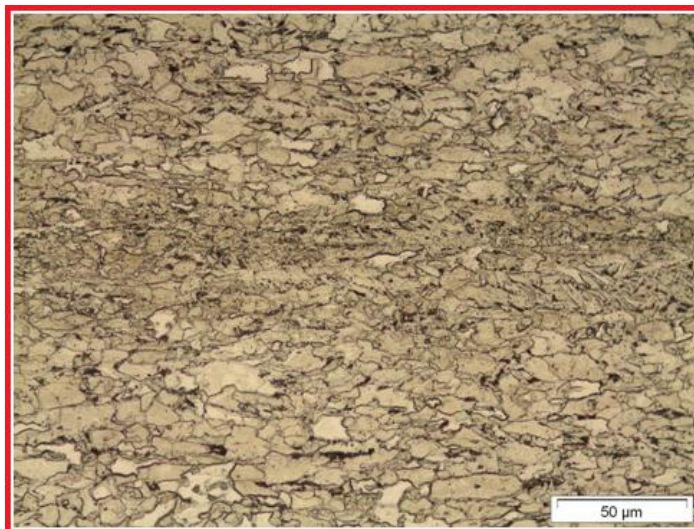


**4.2.6. Bandeamiento.** El acero X65 presenta una leve línea en el centro del espesor de la chapa de posible segregación de elementos de aleación de difícil apreciación por MO (figura 29). No fue posible observar la línea central de segregación a mayores aumentos en el MO, pero el acero de este trabajo pertenece a una familia de investigaciones de aceros microaleados con contenidos de Mn variables [1], por esto, la figura 30 tomada de esas investigaciones presenta el mismo fenómeno de segregación y formación de nano precipitados en la región central del espesor que el acero estudiado en este trabajo pero más visible por el tipo de ataque usado.

**Figura 29: Línea central de segregación en la región central del espesor. 50X.**



**Figura 30: Línea central de segregación. 500X.**



**Fuente: M. F. Gozález Ramirez, “Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e na fragilização por hidrogênio em um aço microligado,” Universidade de São Paulo, 2012. [1].**

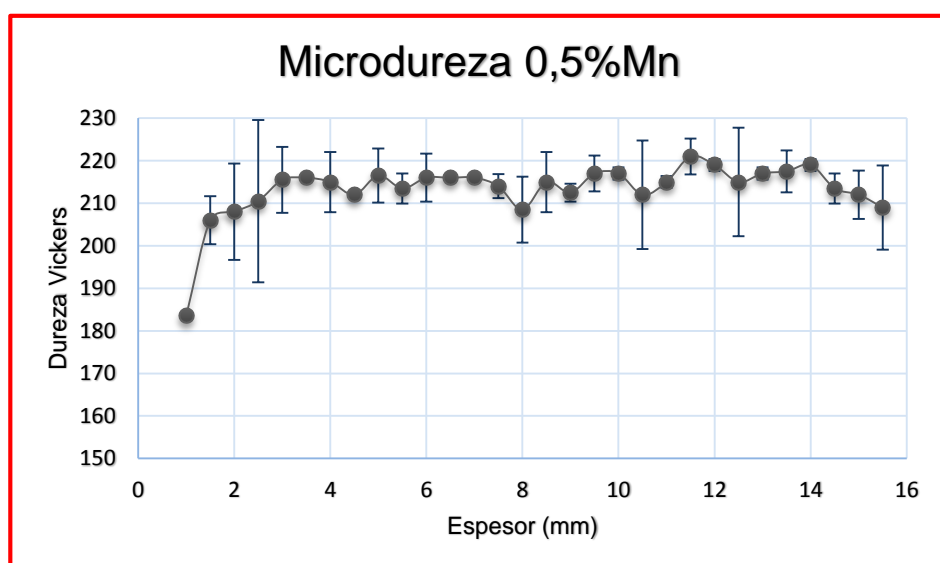
La fina línea de segregación es formada por una línea de granos de ferrita granular con posibles nano precipitados en el interior de los granos [24], [26]. Esta región no presenta una microestructura más dura y mantuvo su estructura

ferrítica, ideal para aplicaciones Sour, pero con una morfología diferente. Esta diferencia de microestructura es originada por la segregación de elementos aleantes como C y Mn al centro del espesor por las diferentes tasas de enfriamiento y procesos difusionales experimentados por el material durante la laminación. En esa región es donde se observa el tamaño de grano mayor cuando es comparado con el de resto de las regiones interiores a lo largo del espesor, excepto en las regiones exteriores. Por último, existe una descarburación en el acero, por causa de la heterogeneidad térmica y procesos difusionales, donde la parte central de la chapa es la región que mayor presenta carbono distribuido en forma de perlita en los límites de grano, debido a que esa zona es la que menos contacto tiene con los rodillos de laminación y la que más rápido baja su temperatura.

### 4.3. MICRODUREZA

Los perfiles de dureza fueron tomados a lo largo del espesor con espaciamientos de 0,5 mm entre cada punto de dureza comenzando desde 1 mm hasta 15,5 mm desde el diámetro interior hasta el diámetro exterior de la chapa.

**Gráfica 4: Perfil medio de dureza del acero microaleado a lo largo de su espesor. Máximo espesor de 16 mm es la fase exterior de la chapa.**



La dureza media del acero microaleado bajo Mn alto Nb fue  $213 \pm 8,135$  HV 0,3 (Kg/mm<sup>2</sup>) según los perfiles tomados; la dureza de los aceros depende principalmente de la cantidad de C, pero en este caso fue compensada con el aumento del contenido de Nb por el mecanismo de refinamiento de grano. Lo que se puede observar en la gráfica 4 es una disminución de dureza notable en la región cercana al inicio del espesor desde el diámetro interior y una disminución menor en la región cercana al final del espesor del acero. En las otras regiones se puede decir que existe una similitud en la dureza. Estas disminuciones de dureza se presentan por tres razones:

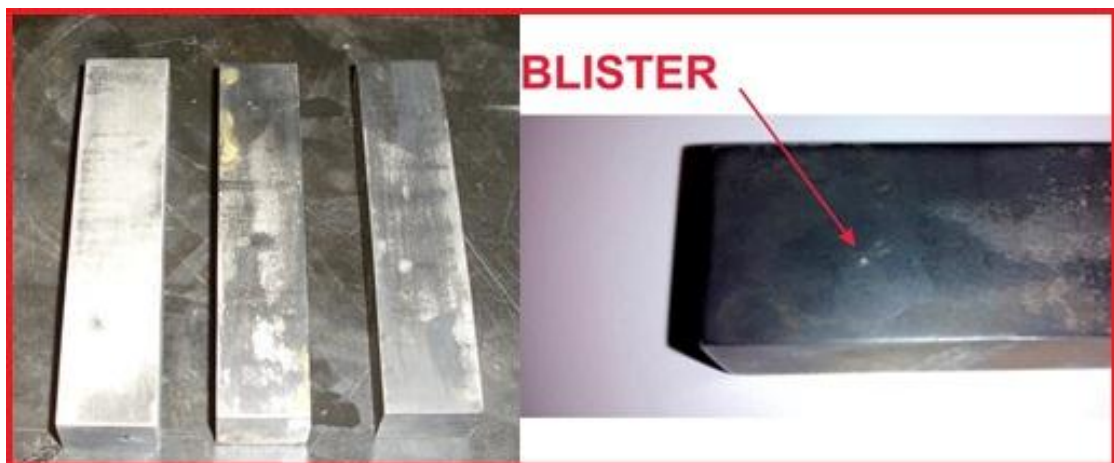
- Existe una descarburación en el acero por causa de la difusión durante el proceso TMCR, la cual distribuye una mayor cantidad de C en forma de perlita distribuida en los límites de granos a la región en que primero ocurre la transformación de fase o donde baja primero la temperatura, en la zona central del espesor, teniendo en cuenta que las partes externas de la chapa están en contacto con los rodillos, la temperatura es más elevada ahí [10], [37].
- Como las partes externas de la chapa están en contacto más tiempo con los rodillos, son las últimas zonas en bajar de temperatura, por eso, los granos pueden crecer más y bajar la dureza del material en esas áreas.
- A pesar de que la dureza es más baja en las partes externas de la chapa, existe una caída demasiado pronunciada en uno de los extremos (desde 1 mm hasta 1,5 mm en la gráfica 5), esto es, posiblemente por tensiones residuales de compresión durante el bobinamiento o enrollamiento de la chapa.

A pesar de que los resultados son lógicos, la cantidad de perfiles tomados no es suficiente para caracterizar totalmente la dureza a lo largo del espesor del acero, pero si son suficientes para tener una idea de la dureza del material.

#### 4.4. ENSAYO DE HIC

No se presentaron grietas ni defectos superficiales en ninguna de las probetas ensayadas por causa de la corrosión por  $H_2S$ , como se esperaba, ya que el material fue creado para soportar dichos ambientes ácidos. Solamente fue posible la visualización de un pequeño “*blister*” en la superficie exterior de una de las tres probetas ensayadas haciendo que este acero sea ideal para aplicaciones Sour; sin embargo, no significa que la superficie en contacto con los fluidos de la industria petrolera sea más resistente al HIC que la superficie exterior, ya que esta zona fue la que menor dureza expuso en los ensayos de microdureza.

**Figura 31: Probetas ensayadas y ubicación del “blíster”.**



Para entender la propagación y el comportamiento del “*blister*” en la superficie de la probeta, la ampolla fue preparada metalográficamente y observada sin ataque y con ataque en el MO y SEM. La figura 32 presenta una micrografía sin ataque observada en el sentido transversal, como es indicado por la norma NACE TM0284 [41].

**Figura 32: “Blister” sin atacar. MO 100X.**



La presión del hidrógeno durante el ensayo formo una grieta superficial que deforme y movió el material en el sentido de menor resistencia, formando una ampolla o “*blister*” en la superficie exterior de la chapa de baja profundidad. La grieta no se propaga para el centro del material evitando la fractura, por el contrario, intenta salir, lo cual es bueno ya que así la grieta solo crea un descarcamiento en ese punto, o sea, un “*pite*”. La figura 33 presenta la misma región de la micrografía ya atacada con Nital 2% usando SEM donde fue posible visualizar mejor la forma de la grieta. El “*blister*” evidencio una fractura frágil de tipo transgranular e intergranular. La fractura primaria paralela a la superficie de la chapa presenta fractura intergranular; las fracturas secundarias casi perpendiculares a la superficie presentan una fractura transgranular e intergranular por las altas tensiones en esta segunda etapa de fractura y por la expansión de la grieta principal (figura 34) como en otros trabajos [5], [20], [37].

**Figura 33: “Blister” ataco con Nital 2%. SEM 200X.**

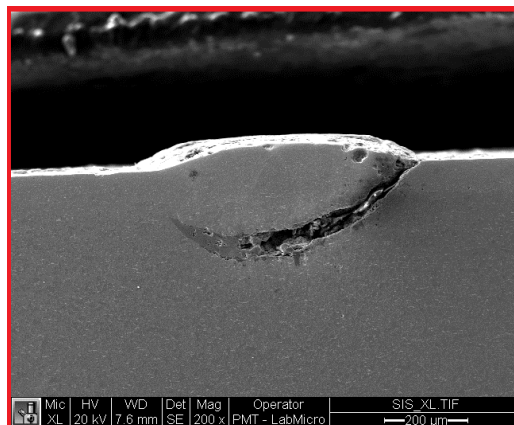
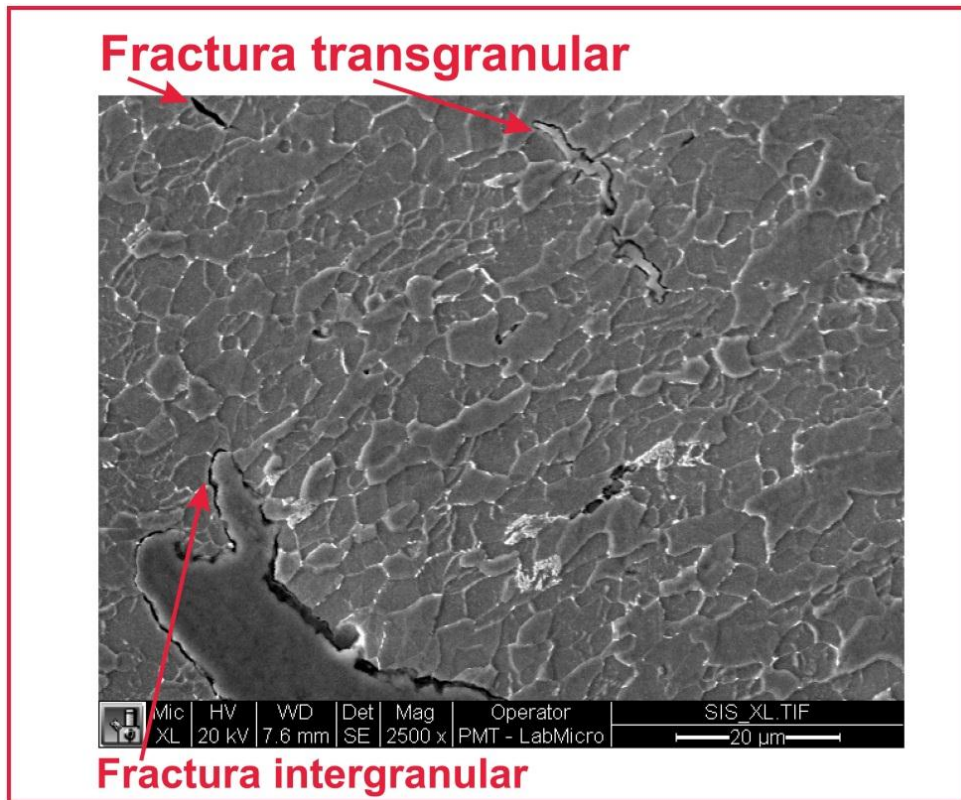


Figura 34: Propagación de las grietas causadas por el “blister”. SEM ataque Nital 2% 2.500X.



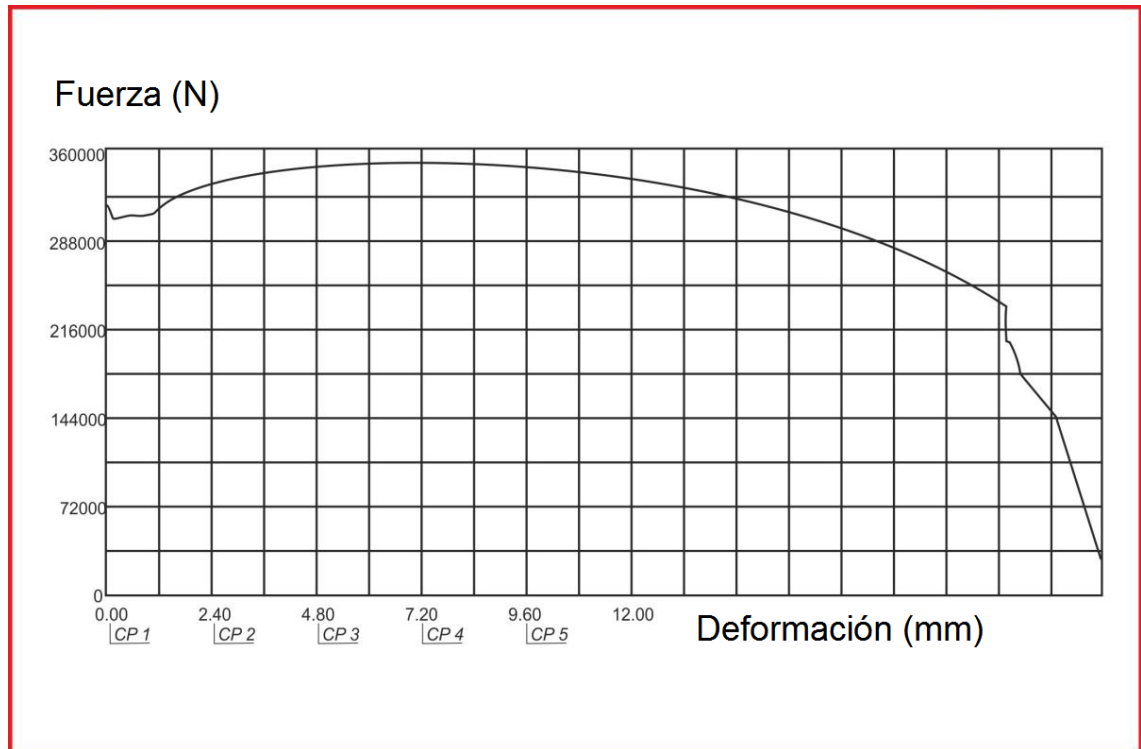
#### 4.5. ENSAYOS MECÁNICOS

4.5.1. **Ensayo de tracción.** Fueron obtenidas las curvas fuerza versus deformación en las probetas transversal y longitudinal de la chapa según las normas API 5L y ASTM A370 [42], [43]. Las curvas obtenidas en las caras transversal y longitudinal pueden ser observadas en las gráficas 6 y 7 respectivamente. La tabla 8 presenta los valores importantes de las curvas.

**Tabla 8: Resultados de los ensayos de tensión en tracción en las direcciones transversal y longitudinal.**

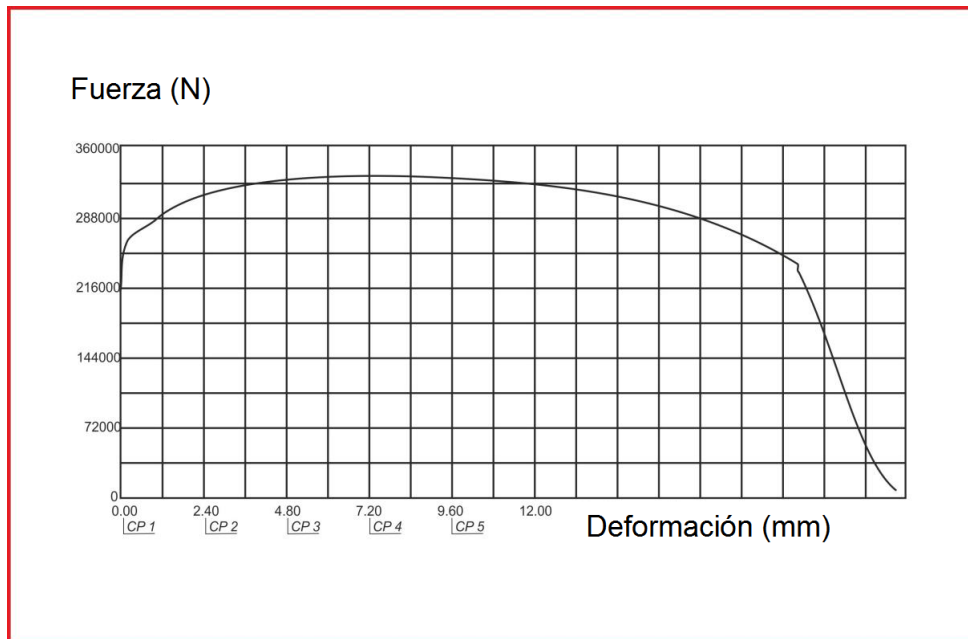
Probeta	Largo (mm)	Espesor (mm)	Área (mm <sup>2</sup> )	Def. específica de ruptura (%)	Límite de elasticidad (MPa)	Res. a la tracción (MPa)	Razón elástica
Transversal	39,8	15,1	600,98	48	509	579	0,88
Longitudinal	39,9	15,1	602,49	46	427	552	0,77

**Gráfica 5: Curva fuerza versus deformación en dirección transversal.**



El ensayo de tracción en la sección transversal presentó un límite de elasticidad de 509 MPa y una fuerza máxima de tensión de 579 MPa. Esos valores están dentro de los parámetros esperados para los aceros microaleados X65 (entre 448 MPa y 531 MPa). La razón elástica presentada fue de 0,88 menor que 0,92 según la norma API 5L, este valor indica que la chapa durante su conformación para la fabricación de tubos no presentara el efecto resorte “*Spring Back*”. La línea elástica presenta un punto superior y un punto inferior característico de los aceros de baja aleación y bajo carbono; por lo tanto presentó una zona de deformación discontinua donde las dislocaciones del material interactuaron con átomos de solutos intersticiales principalmente C formando las llamadas “*atmosferas de Cottrell*”; cuando se alcanza el límite superior las dislocaciones se separan de la atmósfera y la tensión cae comenzando la deformación heterogénea dando origen a las “*bandas de Lüders*”; concluida la propagación de las bandas continúa la zona plástica del material [28].

**Gráfica 6: Curva fuerza versus deformación en dirección longitudinal.**



El ensayo de tracción en la sección longitudinal presentó un límite de elasticidad de 427 MPa y una fuerza máxima de tensión de 552 MPa; el límite de elasticidad es inferior a los parámetros exigidos para los aceros microaleados X65 (448 MPa), la fuerza máxima de tensión presenta un resultado acorde a las exigencias de la norma. La razón elástica presentada fue de 0,77. El ensayo longitudinal no presentó deformación heterogénea.

Según los resultados de razón elástica de las caras transversal y longitudinal, el material está dentro de las especificaciones de la norma API 5L para aceros X65, menor que 0,92 y la cara transversal presenta una mayor tenacidad que la cara longitudinal según las áreas bajo las curvas en las dos gráficas. En la cara transversal la deformación específica de ruptura fue de 48% mientras que en la cara longitudinal la deformación específica de ruptura fue de 46%. Es evidente que el material presenta anisotropía causada por el fibrado mecánico y el bandeamiento creado durante el proceso TMCR [26], [49]–[51]; en general, las propiedades mecánicas transversales fueron mejores que las longitudinales. Es recomendable otro ensayo en ambas caras ya que se presentó deformación heterogénea y los datos en sentido longitudinal no están dentro de lo esperado por la norma API 5L (figura 35).

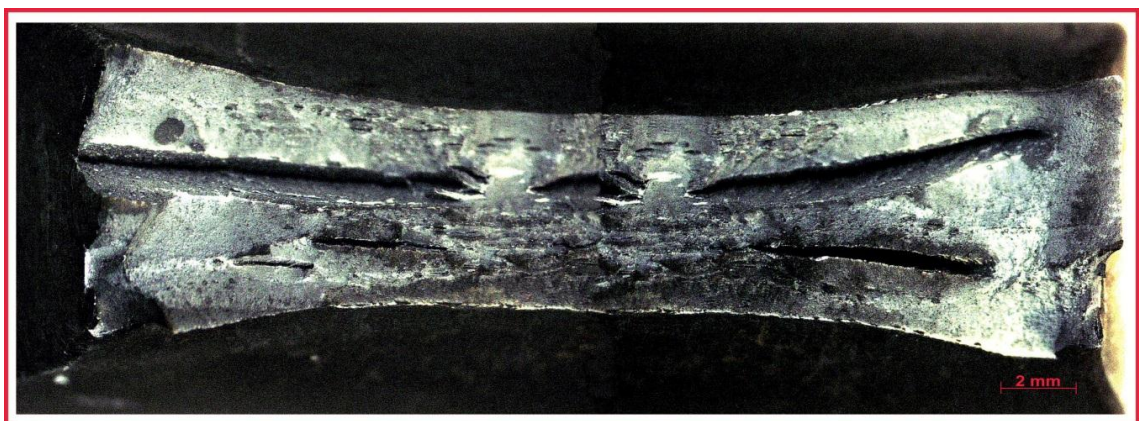
**Figura 35: Especificaciones para el ensayo de tracción de tuberías Sour.**

(1) Grado	(2) Límite elastico, minimo		(3) Máxima resistencia a la tracción, minimo		(4) Elongación, in 2 in. (50.8 mm), minimo, porcentaje
	psi	MPa	psi	MPa	
	A25	25,000	(172)	45,000	
A	30,000	(207)	48,000	(331)	a
B	35,000	(241)	60,000	(414)	a
X42	42,000	(290)	60,000	(414)	a
X46	46,000	(317)	63,000	(434)	a
X52	52,000	(359)	66,000	(455)	a
X56	56,000	(386)	71,000	(490)	a
X60	60,000	(414)	75,000	(517)	a
X65	65,000	(448)	77,000	(531)	a
X70	70,000	(483)	82,000	(565)	a

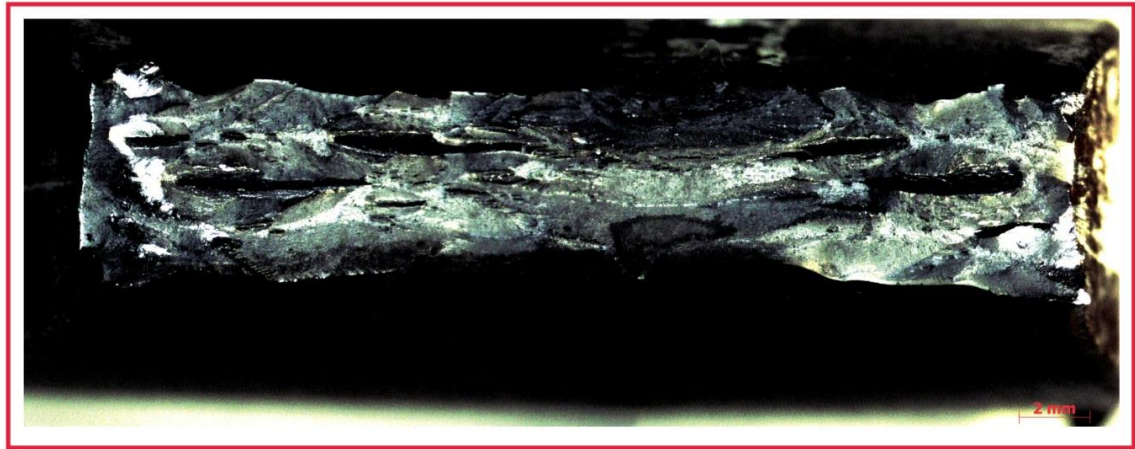
**Fuente: American Petroleum Institute, “Specification for line pipe,” Washington, D.C., 2004. [2].**

Las figuras 36 y 37 presentan las fracturas después del ensayo de tracción, donde es observada la delaminación conocida como “*Split*” que acontece en dirección perpendicular al plano de fractura [19], [20], [26].

**Figura 36: Delaminación en la cara transversal.**



**Figura 37: Delaminación en la cara longitudinal.**



**4.5.2. Ensayo de impacto Charpy.** En la tabla 9 son presentados los resultados de los ensayos de impacto Charpy a 0°C y -80°C de las seis probetas. Las energías de las probetas “sub-size” ya fueron ajustadas a las probetas patrón.

**Tabla 9: Resultados del ensayo de impacto Charpy.**

Temperatura (°C)	Energía absorbida (J)			Media (J)
0	352,5	373,75	372,5	366,25 ± 12
-80	7,5	8,75	13,75	10 ± 3

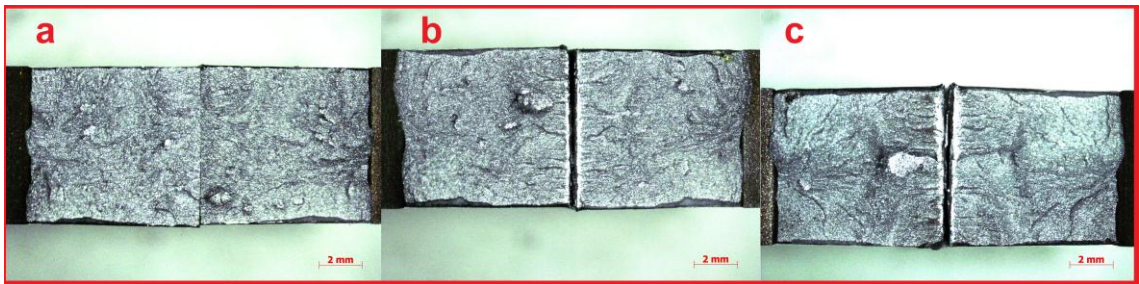
Según las especificaciones de la norma API 5L [2] el material tendrá un buen comportamiento encima de 42 J; trabajando por debajo de esas especificaciones el material podrá fallar. Sin embargo, el ensayo a -80°C indica que la temperatura de transición dúctil-frágil se encuentra a una temperatura mayor. La decisión de realizar el ensayo a -80°C fue basada en ensayos realizados en aleaciones con similar composición variando el contenido de Mn, donde los materiales ensayados presentaron una energía absorbida apenas por encima de 42 J; la temperatura de transición dúctil-frágil debe estar dentro del intervalo de las temperaturas -65°C - -45°C. Se recomienda que la temperatura de trabajo para este material este por encima de -45°C.

En las figuras 38 y 39 pueden ser observadas las fracturas durante los ensayos Charpy a temperatura de 0°C y -80°C.

**Figura 38: Fractura a 0°C. a) 352,5 J. b) 373,75 J. c) 372,5 J.**



**Figura 39: Fractura a -80°C. a) 7,5 J. b) 8,75 J. c) 13,75 J.**



## 5. CONCLUSIONES

- ❖ Fue realizada una completa caracterización del acero microaleado bajo Mn y alto Nb para fabricación de tubos X65 Sour. El material tiene condiciones adecuadas para ser usado en la industria petrolífera y de gas en la extracción offshore, debido a su elevada resistencia a la fragilización por hidrógeno y elevadas propiedades mecánicas.
- ❖ La microestructura homogénea, limpia, con poca variabilidad de tamaño de grano a lo largo del espesor, formada por ferrita y baja cantidad de perlita distribuida en los límites de granos, además de la forma globular y distribución uniforme de los precipitados de  $Al_2O_3$ , hacen de la aleación un material adecuado para la aplicación Sour.
- ❖ Los bajos contenidos de Mn y C alcanzaron el objetivo de la empresa, el cual era la disminución de la segregación de esos elementos en el centro de la chapa y evitar la formación de bandas con mayor dureza. El Ca se presentó como un endurecedor favorable de los precipitados evitando su deformación durante el laminado. Esas características permitieron aumentar la resistencia al HIC.
- ❖ Considerando el bajo contenido de C en el material y la descarburación causada por el proceso de laminado, la aleación presento una dureza adecuada de  $213 \pm 8$  HV debido al efecto positivo de sus aleantes, especialmente del Nb como refinador de grano y a la distribución de los nanoprecipitados en la matriz.
- ❖ La baja cantidad de precipitados y la distribución uniforme de inclusiones en la microestructura redujeron las trampas retenedoras de hidrógeno, proporcionando mayor resistencia al HIC en el acero. Además el material presento una elevada resistencia al ataque por hidrógeno, como se esperaba debido a que fue diseñado para trabajar en ambientes ácidos y la grieta generada durante el ensayo no presenta mayor riesgo principalmente por su comportamiento.
- ❖ En el ensayo de tracción la chapa presento anisotropía causada por el fibrado mecánico; las propiedades mecánicas en el sentido transversal fueron mejores que en el sentido longitudinal según el ensayo de tracción.

- ❖ En el ensayo Charpy el material tuvo una alta absorción de energía a 0°C presentando una fractura dúctil lo que lo habilita para trabajar en medios Sour según la norma API; sin embargo a -80°C la fractura es frágil. El punto de transición dúctil frágil para este material está en el intervalo de temperaturas -65°C - -45°C.

## 6. RECOMENDACIONES

- ❖ Debe tomarse una mayor cantidad de perfiles de dureza y en regiones diferentes de la aleación a lo largo del espesor para caracterizar totalmente la dureza del acero y se deben repetir los ensayos de tracción nuevamente para corroborar la zona de deformación discontinua en el sentido transversal y los valores del límite de elasticidad en el sentido longitudinal debido a que están por debajo de las especificaciones de la norma API 5L.
- ❖ Según la presente investigación las temperaturas de trabajo para este material están por encima de  $-45^{\circ}\text{C}$ , a menores temperaturas el material absorbe menos energía de los esperado y se fragiliza.
- ❖ Caracterizar un acero nacional API para comparar sus propiedades y analizar su línea central de segregación.

## CITAS

- [1] M. F. Gozález Ramirez, “Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e na fragilização por hidrogênio em um aço microligado,” Universidade de São Paulo, 2012.
- [2] American Petroleum Institute, “Specification for line pipe,” Washington, D.C., 2004.
- [3] P. H. Ogata, “Caracterização Microestrutural do Aço Para Tubo API 5L-X65 em Diferentes Regiões da Chapa Como Laminada e Após Austenitização e Resfriamento Sob Diversas Taxas de Resfriamento,” Universidade de São Paulo, 2009.
- [4] M. Ramini, E. Surian, M. J. Castillo, and M. Salazar, “Caracterização de soldas circunferências de aços avançados 9Cr: parte 1,” Soldagem & Inspeção, 2014.
- [5] Z. Ming-Chun, T. Bei, S. Yi-Yin, and Y. Ke, “Role of Microstructure on Sulfide Stress Cracking of Oil and Gas Pipeline Steels,” Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 34A, 2003.
- [6] ASM International, “High Strength Low Alloy Steels,” Alloy. Underst. Basics, pp. 193–202, 2001.
- [7] A. Valencia Giraldo, Tecnología del tratamiento térmico de los metales. 2009.

- [8] L. Sugimoto, "Aços microligados reduzem tempo e custos na produção de autopeças," J. da Unicamp, 2007.
- [9] G. Caloi, "Análise da soldabilidade do aço API 5L X- 80 por meio dos Testes Tekken e de Implante.," Pontifícia Universidad Católica do Rio de Janeiro, 2008.
- [10] J. Malcolm Gray, "An Independent View of Linepipe Steel for High Strength Pipelines: How to Get Pipe That's Right Price," Microalloyed Steel Inst. L.P., 2002.
- [11] International Molybdenum Association IMOA, "High Strength Low Alloy (HSLA) Steel." [Online]. Available: <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-alloy-steels-irons/high-strength-low-alloy-steel.php>. [Accessed: 01-Oct-2014].
- [12] J. Y. Koo, M. J. Luton, N. V. Bangaru, R. a. Petkovic, D. P. Fairchild, C. W. Petersen, H. Asahi, T. Hara, Y. Terada, M. Sugiyama, H. Tamehiro, Y. Komizo, S. Okaguchi, M. Hamada, A. Yamamoto, and I. Takeuchi, "Metallurgical design of ultra high-strength steels for gas pipelines," in International Journal of Offshore and Polar Engineering, 2003.
- [13] F. D. Pannoni, "Aços estruturais," Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002.
- [14] CORPCAC STEEL PRODUCTS, "About Corpac Steel," 2015. [Online]. Available: <http://www.corpacsteel.com/about-us/>. [Accessed: 05-Apr-2015].

- [15] TAYRONA STEEL PIPE, "QUIENES SOMOS.," 2015. [Online]. Available: [http://tayronasteelpipe.com/#quienes\\_somos](http://tayronasteelpipe.com/#quienes_somos). [Accessed: 05-Apr-2015].
- [16] KELLY PIPE, "KELLY PIPE THE ULTIMATE SOURCE." [Online]. Available: <http://www.kellypipe.com/carbon-steel-pipe-products/steelpipe.html>. [Accessed: 05-Apr-2015].
- [17] TUBOMAR S.A., "Proyectos principales," 2015. [Online]. Available: <http://www.tubomar.com/#!productos-principales/cm11>. [Accessed: 05-Apr-2015].
- [18] Tenaris, "CRECIENDO CON LA INDUSTRIA ENERGÉTICA COLOMBIANA," 2015. [Online]. Available: <http://www.tenaris.com/es-ES/TenarisWorldwide/SouthAmerica/colombia.aspx>. [Accessed: 05-Apr-2015].
- [19] J. Nieto, T. Elías, G. López, G. Campos, F. López, and A. De, "Process and Quality Controls for Production of Linepipe Slabs for Sour Service Applications At Arcelormittal Lazaro Cardenas, Mexico," Michoacan, Mexico.
- [20] J. Nieto, T. Elías, G. López, G. Campos, F. López, R. Garcia, and A. K. De, "Effective Process Design for the Production of HIC-Resistant Linepipe Steels," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 9, pp. 2493–2499, 2013.
- [21] I. Rocha Do Monte, "Caracterização Microestrutural do Aço API 5L X65 Soldado por Feixe de Elétrons com Diferentes Aportes Térmicos," Universidade de São Paulo, 2013.

- [22] M. F. González Ramirez, H. Goldenstein, F. J. Gomes Landgraf, and A. A. Gorni, “Caracterización y Analisis de la Evolución del Microconstituyente MA en Aceros Microaleados Para Tubo API X80 Tratado Térmicamente,” 2009.
- [23] R. L. Mahl, R. Plentz Schumacher, J. L. Janoski, and E. Scheid, “Influência da Condição de Resfriamento na Ocorrência de Bandeamento no Aço SAE 10B22 MOD,” *Metal. Mater.*, 2007.
- [24] D. H. Herring, “Segregation and Banding in Carbon and Alloy Steel,” *Industrial Heating The Heat Treat Doctor*, 2013.
- [25] M. Fonseca Spagnol, “20º Congresso de Iniciação Científica ESTUDO DE ESTRUTURA BANDEADA EM AÇOS CARBONO E AÇOS DE BAIXA LIGA,” 2012.
- [26] G. Krauss, “Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34, pp. 781–792, 2003.
- [27] Spectru Instrumental Científico Ltda, “Tratamentos Térmicos dos Aços: Recozimento, Normalização, Têmpera e Revenimento.”
- [28] H. Colpaert and A. L. V. da Costa e Silva, *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*. 2008.
- [29] R. Jos and P. L. Magalh, “Benefícios do uso de aços microligados ao Nióbio em edifícios industriais.”
- [30] I. S, F. J, and G. J. M., “Estudio del crecimiento de grano de la fase

austenítica en un acero HSLA de bajo contenido en carbono,” *Revista de Metalurgia*, vol. 44, pp. 39–51, 2008.

- [31] Universidad Politécnica de Valencia, “Efecto de los Elementos de Aleación en el Diagrama de Fases.” [Online]. Available: [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13\\_2\\_4.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13_2_4.html). [Accessed: 25-Sep-2014].
- [32] S. A. Díaz Salamanca, “Evaluación de la Corrosión por una Salmuera con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en un Acero al Carbono API 5L Grado X65, por Medio del electrodo de Cilindro Rotatorio,” Universidad Industrial de Santander, 2009.
- [33] C. M. Bermudez, “Estudio de la influencia de los atrapadores de Hidrógeno Sobre los Parametros de Permeación de Hidrógeno en un Acero de Bajo Contenido de Carbono,” Universidad Industrial de Santander, 2000.
- [34] I. Uribe Perez, A. B. Velosa Pacheco, and L. E. Zabala Capacho, “Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros,” *El hombre y la máquina*, 2011.
- [35] D. A. Jones, *Principle and prevention of corrosion*. Meg Weist, 1996.
- [36] F. Siliciano, J. H. Dolavela da Silveira, and K. Camey, “Aços Para a Indústria do Petróleo e Gás Resistentes ao Serviço Ácido: Desafios e Perspectivas,” *Tecnol. em Metal. Mater. e mineração*, 2011.
- [37] R. A. Carneiro, 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,” Mater. Sci. Eng. A, 2003.
- [38] H. J. Endean, *Detección y Control de Corrosión en Campos Petroleros*. Houston, texas, 1989.
- [39] F. Helmut, “Tetrahedral Sites.” [Online]. Available: [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_1/illustr/t1\\_3\\_3.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_1/illustr/t1_3_3.html). [Accessed: 28-Sep-2014].
- [40] M. De Sanctis, “Hydrogen Embrittlement,” Università di Pisa, 2014.
- [41] NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY, “Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking,” Houston, Texas, 2003.
- [42] American Petroleum Institute, “Specification for line pipe,” Washington, D.C., 2008.
- [43] ASTM, “Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products,” 2009.
- [44] ASTM, “Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel,” 2013.
- [45] ASTM, “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size,” 2012.
- [46] J. S. Guzmán Hernández, “Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em um Aço Microligado X65 Baixo Mn e

Alto Nb para Serviço SOUR,” Univerisidade de São Paulo, 2014.

- [47] D. Hincapie Ladino, “RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AO TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO DE AÇOS PARA TUBOS API 5L X65,” Universidade de São Paulo, 2014.
- [48] G. E. Dieter Jr, Mechanical Metallurgy. Filadelfia. McGraw-Hill.
- [49] M. J. Serenelli, M. A. Bertinetti, and J. W. Sirnorelli, “Influencia de la textura cristalográfica en la dispersión de coeficientes de lankford en una chapa de acero galvanizada de bajo carbono,” Asoc. Argentina Mecánica Comput., vol. XXVII, pp. 10–13, 2008.
- [50] J. F. Diaz C. and R. Rodriguez B., “Análisis de la anisotropía y recuperación elástica durante el proceso de conformado,” Rev. Colomb. Mater., pp. 19–25, 2013.
- [51] M. Torres, V. Amigo, J. Zambrano, and J. Pereira, “Evaluación de la anisotropía en las propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI 304 laminado en frío,” Rev. Ing. UC, pp. 7–15, 2012.
- [52] A. Monsalve G., A. Artigas A., F. Castro C., R. Colás, and Y. Houbaert, “Caracterización de aceros dual-phase obtenidos por laminación en caliente,” Rev. Metal., vol. 47, pp. 5–14, 2011.
- [53] J. Malcolm Gray, “Low Manganese Sour Service Linepipe Steel,” Sour Serv. Int. Semin. CBMM - Univ. São Paulo- Dep. Eng. Met. e Mater., 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for line pipe. API 5L  
Washington: D.C.: API, 2004.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for line pipe. API 5L  
Washington: D.C.: API, 2008.

ASTM International. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical  
Testing of Steel Products. A370-09a. ASTM, 2009.

ASTM International. Standard Test Methods for Determining Average Grain  
Size. E112-12. ASTM, 2012.

ASTM International. Standard Test Methods for Determining the Inclusion  
Content of Steel. E45-13. ASTM, 2013.

CARNEIRO, Rogério Augusto et al. 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.

COLPAERT, Hubertus. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. Editorial: Blucher. 2008

GONZALEZ RAMIREZ, Mario Fernando. Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e na fragilização por hidrogênio em um aço microligado. Tesis Doctoral. São Paulo, Brasil: Universidade de São Paulo, 2012.

GUZMÁN HERNÁNDEZ, Jhoan Sebastian. Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em um Aço Microligado X65 Baixo Mn e Alto Nb para Serviço SOUR. Trabalho de formatura. São Paulo, Brasil: Universidade de São Paulo, 2014.

HERRING, Daniel H.. Segregation and Banding in Carbon and Alloy Steel. Industrial Heating The Heat Treat Doctor. 2013.

KOO, J. Y. et al. Metallurgical design of ultra high-strength steels for gas pipelines. International Journal of Offshore and Polar Engineering. 2003.

KRAUSS, George. Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels. Metallurgical and Materials Transactions B. 2003.

MALCOLM Gray, J. An Independent View of Linepipe Steel for High Strength Pipelines: How to Get Pipe That's Right Price. Microalloyed Steel Institute L.P.. 2002.

MALCOLM Gray, J. Low Manganese Sour Service Linepipe Steel. Sour Service International Seminar. CBMM - Universidade de São Paulo- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2012.

NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY. Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. TM0284. Houston: Texas: NACE, 2003.

NIETO, J et al. Process and Quality Controls for Production of Linepipe Slabs for Sour Service Applications At Arcelormittal Lazaro Cardenas, Mexico. Michoacan, Mexico.

NIETO, J. et al. Effective Process Design for the Production of HIC-Resistant Linepipe Steels. Journal of Materials Engineering and Performance. 2013.

URIBE PEREZ, Iván et al. Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros. El hombre y la máquina. 2011.

ZHAO, Ming-Chun et al. Role of microstructure on sulfide stress cracking of oil and gas pipeline steels. Metallurgical and Materials Transactions A. May 2003, Vol. 34 N° 5.