

## Obtención de aceros de baja aleación con diferentes contenidos de Ni y similares microestructuras y propiedades mecánicas

Obtaining low alloy steels with different Ni contents and similar microstructures and mechanical properties

Santiago Parodi<sup>1,2,3,4</sup>, Mariano Kappes<sup>1,2,3</sup>,  
Jose Luis Otegui<sup>3,4</sup>, Ricardo Carranza<sup>1,2</sup>, Alberto Aguirre<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) / Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, CP: 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento Corrosión, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, CP: 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, CP: C1425FQB, CABA, Argentina.

<sup>4</sup>YPF Tecnología (Y-TEC S.A), Av. Del Petróleo s/n – entre 129 y 143, CP: 1925, Berisso, Buenos Aires, Argentina.  
e-mail: [ing.sparodi@gmail.com](mailto:ing.sparodi@gmail.com)

e-mail: [marianokappes@gmail.com](mailto:marianokappes@gmail.com); [jose.l.otegui@ypftecnologia.com](mailto:jose.l.otegui@ypftecnologia.com); [carranza@cnea.gov.ar](mailto:carranza@cnea.gov.ar); [luis.a.aguirre@ypf.com](mailto:luis.a.aguirre@ypf.com)

### RESUMEN

Los aceros de baja aleación son ampliamente utilizados en la industria del gas y petróleo. La incorporación de Ni en estos aceros mejora la tenacidad a la fractura a bajas temperaturas y la templabilidad, con bajo impacto negativo en la soldabilidad. Sin embargo, la norma ISO 15156-2 restringe su uso hasta un máximo de 1 % en peso, exigiendo ensayos adicionales y costosos si se desean adoptar contenidos mayores de Ni. Este límite se basa en la hipótesis de que un exceso de Ni puede afectar negativamente la resistencia a la corrosión bajo tensión en medios con sulfhídrico (en inglés, Sulfide Stress Cracking (SSC)). Por otro lado, algunos investigadores han concluido que el fenómeno no depende del contenido de Ni, sino de la microestructura y dureza de la aleación, lo cual hace que el límite en composición del Ni planteado por la norma ISO 15156-2 sea controversial. El objetivo de este trabajo es desarrollar aleaciones y tratamientos térmicos que permitan obtener microestructura y dureza similares en aceros con distinto contenido de Ni (0-5% en peso), dejando así como variable principal el contenido de Ni. Estas muestras serán, en una etapa posterior del trabajo, utilizadas para estudiar la cinética de propagación de fisuras por SSC. Se realizaron mediciones de temperaturas de transformación de fases por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La caracterización del material templado confirmó que las microestructuras finales obtenidas constituyen estructuras esencialmente martensíticas. Mediante tratamientos térmicos de revenido fue posible alcanzar valores de dureza menores que 22 HRC, tal como exige la norma ISO 15156-2 para maximizar la resistencia a SSC. La microestructura se evaluó mediante caracterización por microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM) y dureza. A su vez, se caracterizaron las propiedades mecánicas de las aleaciones mediante ensayos de tracción.

**Palabras clave:** SSC, aceros de baja aleación, Ni, Caracterización, Estructura martensítica, 22 HRC.

### ABSTRACT

Low alloy steels are used in many applications in the oil and gas industry. The addition of Ni in these steels improves their low temperature fracture toughness and hardenability, with a low penalty on weldability. However, ISO 15156-2 standard restricts Ni content up to a 1 wt% limit, requiring additional and expensive tests if higher Ni steels are to be used. This limit is based on the hypothesis that higher contents of Ni may negatively affect Sulfide Stress Cracking (SSC) resistance in sour service applications. On the other hand,

several investigators have concluded that SSC resistance depends on microstructure and hardness rather than Ni content. The 1 wt% Ni limit imposed by ISO 15156-2 is controversial, as recently pointed out by other authors. This work aims to develop alloys and heat treatments tailored to obtain the same microstructure and hardness in steels with different Ni contents (from 0 to 5 wt %), therefore leaving Ni content as the main variable. This will allow, in a future stage of the project, to study the effect of Ni on the SSC crack propagation kinetics. Transformation temperatures of the alloys were measured with differential scanning calorimetry (DSC). Characterization of the as-quenched samples confirmed a fully martensite microstructure. Tempering of the samples allowed obtaining hardness values near 22 HRC. Microstructure was evaluated with optical and scanning electron microscope and hardness measurements. Tensile tests were performed to evaluate mechanical properties as a function of Ni content.

**Keywords:** SSC, Ni, Characterization, Martensitic structure, 22 HRC.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión afecta a componentes estructurales utilizados en la industria del gas y petróleo, tales como tubos de conducción de fluidos, recipientes de presión y tanques de almacenamiento, entre otros. La gestión eficaz de soluciones a los problemas de corrosión contribuye no solo a la reducción de costos, sino también al cumplimiento de las políticas relacionadas a la seguridad, salud y medio ambiente [1]. Por otro lado, la disminución de reservorios convencionales de gas y petróleo requiere transitar por ambientes más agresivos con mayores contenidos de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), cloruros y azufre elemental ( $S^0$ ) a elevadas temperaturas y presiones [2]. En estos medios se producen ciertos mecanismos de degradación tales como corrosión bajo tensión en ácido sulfhídrico (en inglés SSC), fisuración inducida por hidrógeno (en inglés HIC) y fisuración inducida por hidrógeno orientada por tensiones (en inglés SOHIC) [3,4]. La minimización de los costos por corrosión y el adecuado funcionamiento de componentes estructurales en las condiciones mencionadas anteriormente requieren de soluciones de compromiso. Dentro de la amplia gama de materiales utilizados, los aceros de baja aleación son el material elegido en un gran número de aplicaciones.

La incorporación de Ni en estos aceros mejora sus propiedades mecánicas y su templabilidad con un bajo impacto negativo en la soldabilidad [5]. Sin embargo, la norma ISO 15156-2 restringe su uso hasta un máximo de 1 % en peso, como también un valor máximo de dureza de 22 HRC [6]. Estos límites se basan en la hipótesis de que el exceso de los mismos podrían afectar negativamente la resistencia al SSC [6]. El límite en contenido de Ni se basa en estudios realizados por Treseder y Swanson [7] y Dunlop [8] en los años 60 y 70. Por otro lado, algunos investigadores han concluido que el fenómeno de SSC no depende del contenido de Ni, sino de la microestructura y dureza de la aleación [9–12], lo cual hace que el límite planteado por la norma ISO 15156-2 sea controversial. Esta interrogativa ha sido abierta por otros autores recientemente [5,13,14].

Para una dada resistencia mecánica, microestructuras de carburos finos esferoidales distribuidos uniformemente en una matriz ferrítica (martensita revenida resultante de un temple y revenido) poseen mayor resistencia al SSC respecto de estructuras perlíticas y/o bainíticas [9,12]. A su vez, Snape [9,12] concluyó que las microestructuras martensíticas sin revenir son las que demuestran la peor resistencia al SSC, independientemente del contenido de Ni de la aleación [10]. La presencia de austenita retenida es indeseable porque puede transformarse en martensita sin revenir por deformación o durante el enfriamiento de un proceso de revenido posterior al temple. Uno de los efectos negativos que puede provocar el Ni en el SSC es debido a su influencia en la temperatura de transformación eutéctica ( $A_1$ ). El aumento del Ni como elemento aleante disminuye la temperatura  $A_1$  y aumenta la dureza final de la martensita revenida por endurecimientos por solución sólida. Cuando el tratamiento térmico está mal diseñado puede superar la temperatura  $A_1$  durante el revenido, el cual por otro lado debe realizarse a temperaturas relativamente altas a fin de lograr disminuir los valores de dureza al orden de los 22 HRC. En ese caso, se produce la transformación incompleta de ferrita a austenita que, luego del enfriamiento, puede transformarse potencialmente en martensita sin revenir [15], la cual afectará negativamente la resistencia a SSC tal como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, un adecuado diseño del tratamiento térmico para esta aplicación requiere un conocimiento de las temperaturas críticas del acero.

Para aceros de bajo contenido de Ni, se acepta que el fenómeno de SSC es un mecanismo de fragilización por hidrógeno, estando la susceptibilidad al SSC ligada a la absorción y transporte de hidrógeno hacia zonas potenciales para la propagación de fisuras [12,16]. El Ni influye en la absorción, difusividad y atrapado de hidrógeno [5]. Por otro lado, el Ni puede generar otros efectos en SSC desde el punto de vista de la corrosión. El Ni puede aumentar el potencial de corrosión y la capacidad de generar hidrógeno absorbible a potenciales catódicos [17,18], y puede promover en presencia de un medio con  $H_2S$  la formación de capas

más protectoras de sulfuros de hierro, favoreciendo la inhibición de la corrosión generalizada y dificultando la permeación de hidrógeno en el material [17,19,20]. Sin embargo, algunos autores han observado que dicha capa promueve la formación de picaduras y trincheras (“pits” y “trenches”) que pueden servir como zonas potenciales para iniciar el fenómeno de propagación de fisuras [17]. En este punto aún no se encuentra del todo definido el efecto del Ni en la absorción de hidrógeno y la velocidad de propagación de fisuras [5]. El estudio del efecto del Ni en SSC requiere de aceros de distinto contenido de Ni con microestructura uniforme y similares propiedades mecánicas, de manera tal que el efecto del Ni pueda ser separado de otros efectos metalúrgicos.

Develar cual es el papel que juega el Ni en la performance al SSC en aceros de baja aleación permitiría mayor flexibilidad a la hora de diseñar aceros para aplicaciones de la industria del gas y petróleo. El objetivo del presente trabajo es desarrollar aleaciones y tratamientos térmicos que permitan obtener una microestructura y dureza similares en aceros con distinto contenido de Ni (0-5% en peso), dejando así como variable principal el contenido de Ni. Estas muestras serán, en una etapa posterior del trabajo, utilizadas para estudiar la cinética de propagación de fisuras por SSC.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Aleaciones estudiadas

La composición química de la aleación fue elegida teniendo en cuenta varias restricciones. Se desea a futuro caracterizar el efecto del Ni en una estructura martensítica uniforme, por lo cual los contenidos de C y Mn deben ser suficientes para garantizar templabilidad incluso en la aleación sin Ni. Los cálculos de templabilidad se realizaron tomando un tamaño de barra de 10 mm de lado, ya que a partir de esta barra se podrán mecanizar las probetas necesarias para estudiar el efecto del Ni en SSC. Por otro lado, el tipo de morfología de la martensita es dependiente de la temperatura de inicio de la transformación martensítica. Para  $M_s > 315$  °C la martensita es del tipo de listones (“lath martensite”), mientras que a  $M_s < 205$  °C domina la martensita en placas (“plate martensite”). A temperaturas intermedias, se pueden encontrar ambos tipos de martensita [21]. Estos límites pueden variar un poco para aceros aleados. A fin de que todos los aceros tengan el mismo tipo de martensita, se exige que la  $M_s$  de cada uno de ellos exceda los 315°C. Si bien el Cr y Mo aumentan la templabilidad y garantiza la obtención de estructuras martensíticas, durante el revenido de aceros con estos elementos se requieren altas temperaturas para disminuir la dureza a los valores deseados. A fin de minimizar el riesgo de exceder la temperatura  $A_1$  durante el revenido de estos aceros, se evitó agregar Cr, Mo y otros elementos formadores de carburos. Utilizando las curvas de Lamont [22] y los diagramas CCT disponibles [23], se llegó a una optimización de la composición química del acero. Las composiciones químicas determinadas para las aleaciones estudiadas se detallan en la Tabla 1. Las mismas fueron fundidas en hornos de vacío, coladas y laminadas por “Sophisticated alloys INC”. El contenido de azufre y fósforo fue menor a 10 ppm en todos los casos.

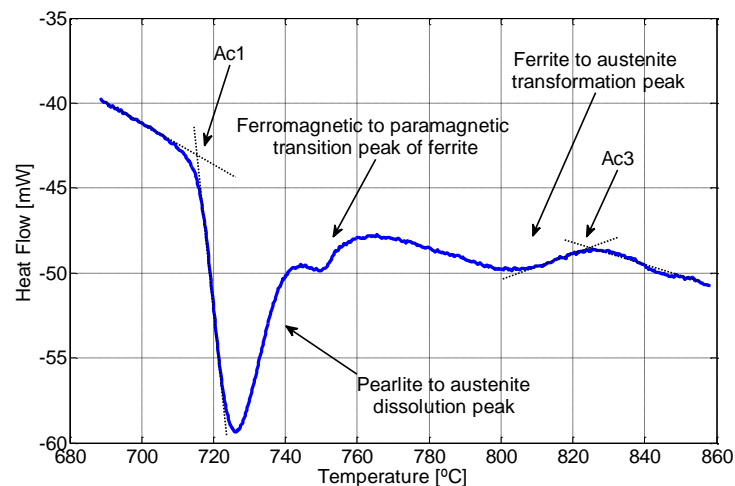
**Tabla 1:** Composición química de las aleaciones estudiadas.

Aleación	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Ni (wt%)	Fe
1	0,161	1,24	0,247	-	Bal
2	0,165	1,22	0,249	0,479	Bal
3	0,155	1,22	0,248	0,968	Bal
4	0,163	1,32	0,22	3,06	Bal
5	0,164	1,31	0,235	5,04	Bal

### 2.2 Medición de temperaturas críticas $A_{C1}$ y $A_{C3}$

La determinación de las temperaturas de transformaciones de fases  $A_{C1}$  (transformación eutécticoide) y  $A_{C3}$  (transformación de ferrita a austenita) se llevó a cabo empleando un calorímetro diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC). El subíndice “c” indica que se trata de temperaturas medidas durante el calentamiento. El calorímetro consta de dos crisoles de alúmina independientes donde se depositan las muestras a estudiar y uno vacío se utilizó como referencia. La muestra analizada consistió en un prisma rectangular de 2 x 2 x 4 mm aproximadamente. En los ensayos se efectuaron ciclos térmicos con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 y 30 K/min, las cuales son similares a la velocidad de calentamiento del horno empleado para los tratamientos térmicos. La temperatura máxima de calentamiento fue de 950 °C

durante 5 min en el caso de los aceros con 0 y 1 wt% Ni, y 900 °C durante 5 min para las de 3 y 5 wt% Ni. Estas temperaturas permitirían obtener una austenización completa, según la ecuación empírica de Andrews [24], la cual predice la temperatura de austenización  $A_{C3}$  en función de la composición química de la aleación. Para definir los criterios para determinar las temperaturas de transformación, la Fig. 1 ilustra los picos de transformación de disolución de la perlita y austenización del acero con 1 wt% Ni durante un calentamiento continuo a 10 K/min. Como convención, se tomó la temperatura crítica  $A_{C1}$  como aquella donde comienza el pico de transformación de disolución de la perlita a austenita, con el objetivo de evitar la aparición de austenita durante el revenido. Mientras que, para la temperatura  $A_{C3}$ , se tomó aquella que indica la finalización de la transformación austenítica, a fin de lograr austenizar completamente al material previo al normalizado y templado del acero. Esta convención de temperaturas de transformación es una de las alternativas disponibles para el análisis [25]. Este mismo procedimiento se realizó para todas las aleaciones ensayadas.



**Figura 1:** Curvas de DSC del flujo de calor que representan las transformaciones del acero en calentamiento continuo para el acero con 1 wt% Ni. Velocidad de calentamiento de 10 K/min.

### 2.3 Caracterización microestructural y de dureza

La caracterización de microestructuras se ha realizado a partir de observación de las aleaciones tratadas mediante técnicas de microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se analizaron muestras en estado templado y en estado templado y revenido. Las muestras fueron desbastadas empleando papeles de carburo de silicio hasta la más fina de granulometría 600. Posteriormente, las muestras fueron pulidas a espejo en paños con pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . Una vez desbastadas y pulidas, las muestras fueron atacadas químicamente con Nital 2 (2% vol. de ácido nítrico en alcohol) con tiempos de ataque de entre 5 – 10 segundos aproximadamente. Se realizaron medidas de dureza con indentadores Vickers y Rockwell C, a fin de caracterizar la dureza previo y luego del tratamiento de revenido.

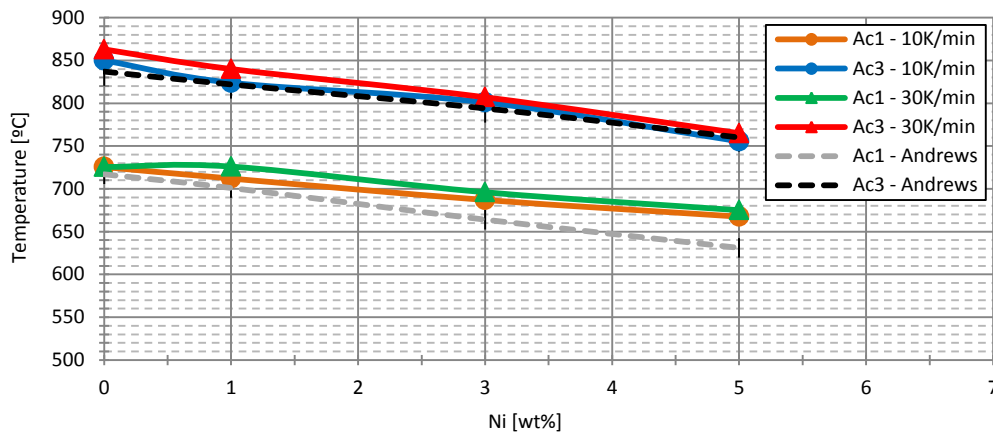
### 2.4 Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron empleando una máquina universal Instron, ensayando 2 muestras por aleación. Las dimensiones de la probeta de tracción corresponde a una probeta “subsize” de la norma ASTM E-8 [26]. Las mediciones de la curva de tracción hasta tensiones levemente superiores a la de comienzo de la etapa de deformación plástica se realizaron mediante un extensómetro de 10 mm, ubicado en la zona calibrada. Las velocidades de desplazamiento de las mordazas fueron de  $V_M = 0,0576$  mm/min y  $V_M = 0,1$  mm/min para los rangos donde  $\sigma < \sigma_{0,2}$  y  $\sigma > \sigma_{0,2}$ , respectivamente. Estas condiciones se fijaron a partir de la norma ASTM E-8.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Medición de temperaturas críticas $A_{C1}$ y $A_{C3}$

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos con el DSC para las muestras analizadas. Tanto las temperaturas  $Ac_1$  y  $Ac_3$  poseen un acuerdo satisfactorio con las temperaturas estimadas por Andrews [24] para los aceros estudiados. A su vez, puede observarse que las temperaturas  $Ac_1$  y  $Ac_3$  tienden a disminuir a medida que aumenta el contenido de Ni en la aleación. Esto se debe a que el Ni es un elemento gamágeno en los aceros que tiende a estabilizar la fase  $\gamma$  y ampliar su campo de estabilidad a temperaturas más bajas [27]. La velocidad de calentamiento también posee un pequeño efecto en las temperaturas críticas, siendo estas mayores cuanto mayor es la velocidad.



**Figura 2:** Temperaturas críticas  $Ac_1$  y  $Ac_3$  determinadas por DSC para los aceros con 0, 1, 3 y 5 wt% Ni, en condiciones de calentamiento de 10 K/min y 30 K/min. Las temperaturas críticas estimadas por Andrews también fueron agregadas a modo de comparación.

A partir de los resultados de la Figura 2 se estableció por conveniencia una temperatura de austenización de 900°C para todas las aleaciones. En cuanto al tratamiento de revenido, Grange et al.[28] proponen una ecuación empírica que relaciona la dureza de la martensita revenida con la temperatura de tratamiento y la composición química de la aleación, donde la dureza resultante se obtiene sumando linealmente la contribución de dureza de cada elemento aleante:

$$HV = HV_c^{\tau, t_0} + \sum_i HV_i^{\tau, t_0} \tag{1}$$

Donde  $HV_c$  es la dureza Vickers aportada por el contenido de carbono C y  $HV_i$  es la dureza Vickers aportada por el i-ésimo elemento de aleación, para una determinada temperatura de revenido T (válida en el rango 204-704 °C) a tiempo  $t_0 = 1$  hora. Grange et al. [28] presupone la hipótesis de que cada elemento aleante actúa independientemente. A partir de las gráficas propuestas por Grange et al.[28] que permiten obtener los términos  $HV_c^{\tau, t_0}$  y  $HV_i^{\tau, t_0}$  para cada elemento aleante, la Tabla 2 muestra las temperaturas del tratamiento de revenido estimadas por la ecuación 1 para una dureza final correspondiente a 22 HRC (250 HV), luego de una hora de tratamiento. La aleación base corresponde a una con 0,18% C – 1,3% Mn – 0.25% Si.

**Tabla 2:** Temperaturas de revenido para una hora de tratamiento, a fin de obtener 22 HRC.

Ni [% en peso]	Temperatura revenido (1 hora)
0	556°C
0,25	556°C
0,5	560°C
1	590°C
1,5	598°C

Los contenidos por encima de 2% Ni no fueron estimados ya que exceden los límites analizados por Grange et al. Sin embargo, una simple extrapolación para contenidos superiores al 2 wt% Ni permite ver que las temperaturas de revenido no varían significativamente respecto a la correspondiente a 1,5 wt% Ni.

Teniendo en cuenta dichas estimaciones y los resultados obtenidos por DSC, se puede prever que es posible alcanzar durezas inferiores a 22 HRC durante el revenido, evitando la austenización parcial durante dicho tratamiento. A partir de estas estimaciones de dureza luego del revenido, el ajuste final de la temperatura del tratamiento de revenido fue ajustado empíricamente.

### 3.2 Tratamiento térmico

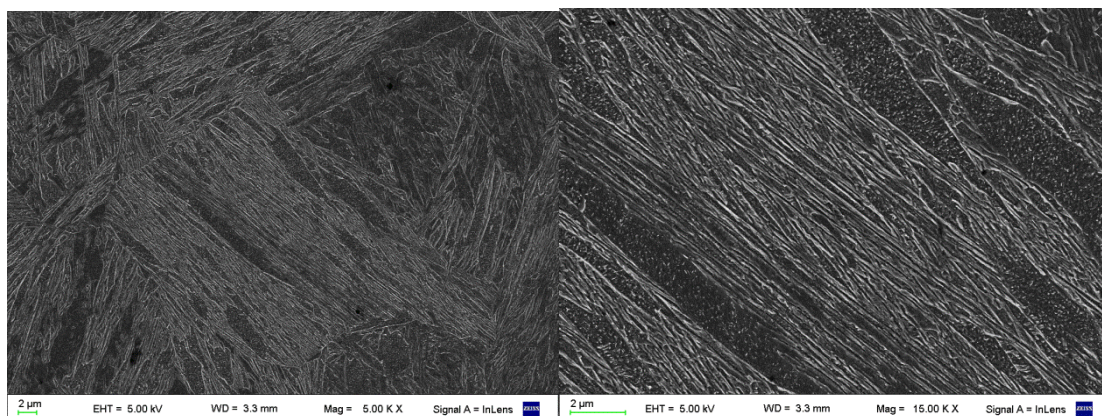
En base a los resultados obtenidos con DSC y predicciones de dureza de muestras revenidas de la literatura, se trataron térmicamente las muestras de acuerdo al siguiente esquema:

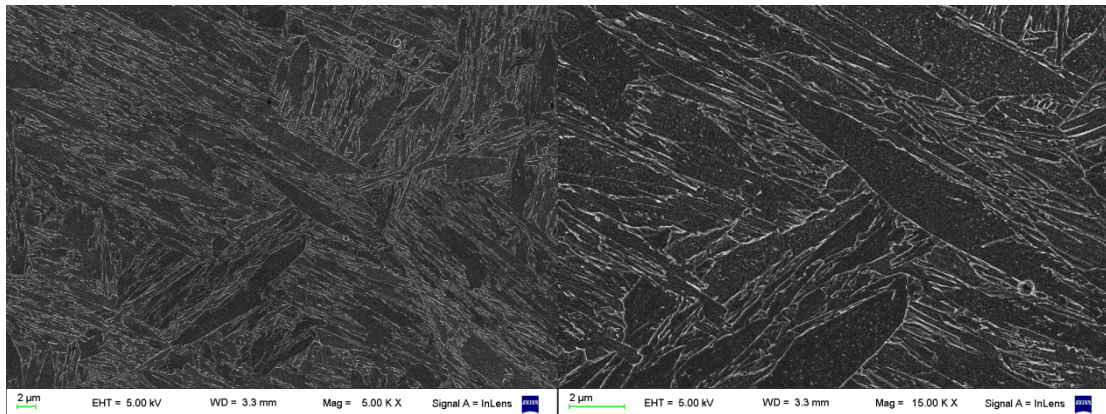
- Normalizado: austenizado a 900 °C – 30 min. Enfriamiento al aire.
- Temple: austenizado a 900°C – 30 min. Enfriado en solución acuosa de NaCl al 10% a 0°C con agitación manual de la muestra y el fluido.
- Revenido: durante 60 minutos a temperaturas variables y cercanas a las indicadas en la tabla 2, a fin de garantizar que la dureza sea menor a 22 HRC.

El tratamiento de normalizado previo al temple tiene como objeto homogeneizar estructuralmente a la aleación. Este tratamiento es crítico para aceros trabajados en caliente, tal como es el caso de esta aleación, mejorando las condiciones previas para el tratamiento de temple [29]. El temple se realizó en la solución indicada a fin de garantizar una alta severidad de temple y un contenido uniforme de martensita en todo el espesor de las muestras.

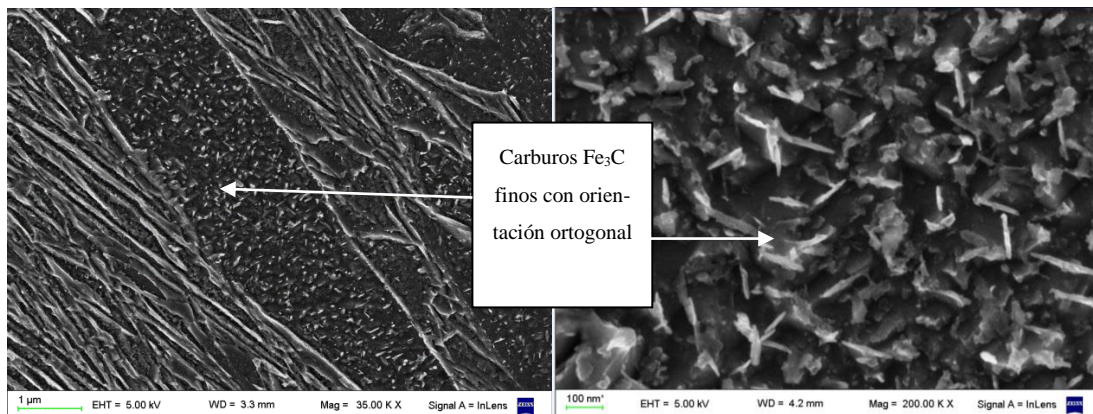
### 3.3 Microestructura en estado templado

La Figura 3 muestra la microestructura resultante del tratamiento de normalizado y temple para las muestras con 0 y 5 wt% Ni. Resultados similares fueron obtenidos para el resto de los aceros. Puede apreciarse una microestructura en forma de listones que crece en paquetes, característica de aceros de una estructura martensítica de bajo carbono (o alternativamente, con  $M_s > 315^\circ\text{C}$ ). A su vez, puede denotarse la presencia de una microestructura de granos con carburos finos distribuidos uniformemente en su interior. Otros autores [30] han reportado la precipitación de partículas de cementita finas y largas dentro de listones martensíticos, determinando que las mismas poseen dos orientaciones ortogonales preferenciales por difracción de electrones en TEM. Dichos precipitados de cementita poseen aproximadamente de 50-150 nm de longitud y 10-25 nm de ancho, y se forman durante el autorevenido de la martensita durante el tratamiento de temple, favorecidas por la alta temperatura  $M_s$  y la gran sobresaturación de carbono [31]. Las partículas de segunda fase precipitadas dentro de las muestras estudiadas en este trabajo poseen las mismas características (Figura 4), por lo cual, teniendo en cuenta que los valores estimados de  $M_s > 340^\circ\text{C}$ , puede considerarse que se trata de martensita autorevenida tras la precipitación de cementita durante el temple.





**Figura 3:** Imágenes SEM de aleaciones normalizadas y templadas con 0 wt% Ni (fila superior), y 5 wt% Ni (fila inferior). Ataque con Nital 2%.



**Figura 4:** Imágenes SEM de martensita autorevenida en acero con Ni 0wt.%, mostrando la precipitación fina de Fe<sub>3</sub>C.

La corroboración de la fracción de martensita se ha realizado también correlacionando la dureza obtenida luego del temple con el contenido de C (Tabla 3) [22]. Dicho análisis se realiza considerando que la dureza de la martensita depende principalmente del contenido de C en la aleación, y que a su vez es la fase de mayor dureza en la aleación templada. La dureza de la aleación es por lo tanto una función del contenido de martensita, se indica en la parte superior de la tabla la dureza para distintos porcentajes en volumen de martensita, para un contenido de carbono nominal idéntico al de los aceros estudiados en este trabajo. Los resultados muestran que se ha logrado obtener un porcentaje de martensita superior a 95% para aleaciones de 0 y 1 wt% Ni, y superiores a 99% para las aleaciones de 3 y 5 wt% Ni según la caracterización realizada por dureza.

**Tabla 3:** Correlación entre dureza y fracción de martensita para las aleaciones estudiadas (C ~ 0,16 wt%).

Contenido de Ni	Dureza medida [HRC]	% Martensita estimado
0 wt%	40,8	> 95%
1 wt%	41,7	~ 99%
3 wt%	42,7	> 99%
5 wt%	42,9	> 99%

### 3.4 Determinación de austenita retenida

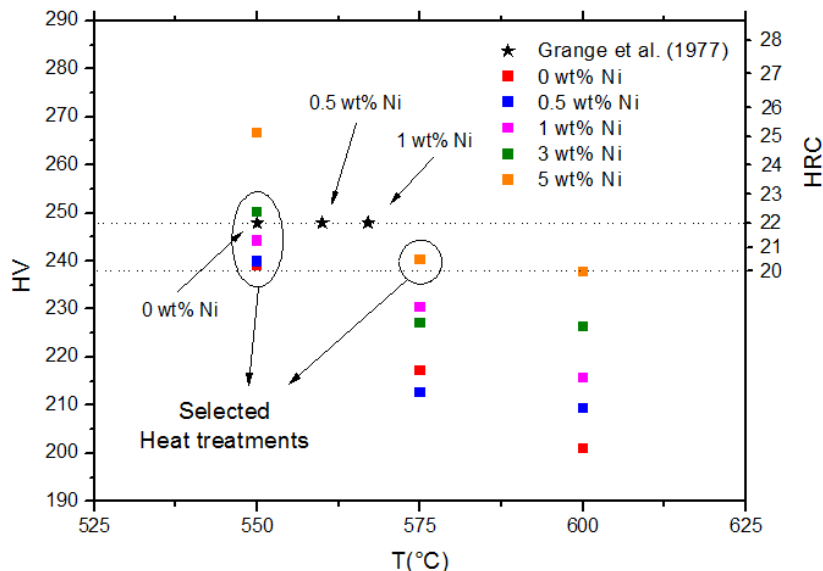
La fracción en volumen de austenita retenida  $V_\gamma$  luego del temple puede estimarse empíricamente a partir de la ecuación de Koistenen y Marburger [32]:

$$V_\gamma = \exp [-0,11 (M_s - T_q)] \tag{2}$$

Donde  $M_s$  es la temperatura de inicio de transformación martensítica y  $T_q$  la temperatura de temple. Para nuestro caso, todas las aleaciones fueron templadas a  $\sim 0^\circ\text{C}$ . Los contenidos estimados de austenita retenida aumentan con el contenido de Ni, aunque se mantienen por debajo de 2,36 % en volumen. Sin embargo, se han cuantificado los contenidos de segregaciones químicas en la aleación con 5 wt% Ni, las cuales alcanzan contenidos de 6,53 wt% Ni y 2.4 wt% Mn. En tal caso, los contenidos de austenita retenida podrían ser del orden de 4,54 % en volumen en zonas segregadas. De acuerdo a Yoshino y Minosaki [17], incluso en caso de que toda esta fase transforme a martensita sin revenir durante la aplicación de tensiones, los niveles de martensita sin revenir generados no deberían afectar negativamente al SSC.

### 3. 5 Microestructura en estado revenido

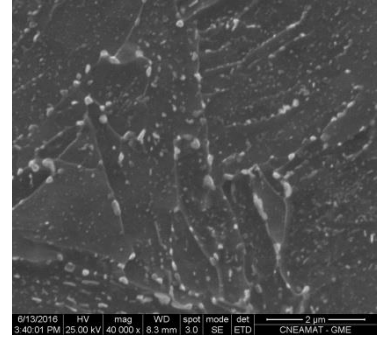
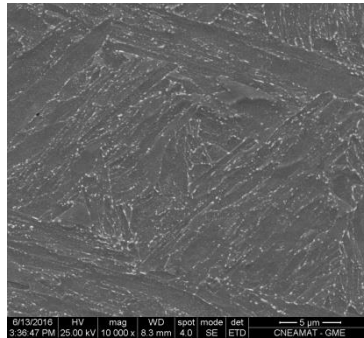
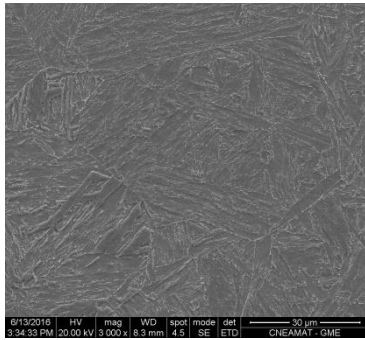
Luego de corroborar una transformación martensítica completa, se realizaron tratamientos térmicos de revenido para ajustar los parámetros de tratamiento para obtener una microestructura templada y revenida con una dureza final de 22 HRC (250 HV). La Fig. 5 ilustra las durezas de revenido obtenidas para las aleaciones templadas y revenidas utilizando un durómetro Vickers. Para los rangos de tratamientos térmicos de  $550^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$  puede verse que se obtienen durezas inferiores a los 248 HV (22 HRC) deseados. Comparando los resultados obtenidos con las estimaciones de Grange et. al [28], puede verse que los rangos de tratamientos térmicos para las aleaciones estarían dentro del orden de los  $550^\circ\text{C}$ -1hr de revenido para aleaciones de 0 – 3 wt% Ni, y de  $575^\circ\text{C}$ -1hr para la que posee 5 wt% Ni. Estos tratamientos son los elegidos para la obtención de microestructuras de temple y revenido con durezas menores y cercanas a los 22 HRC.



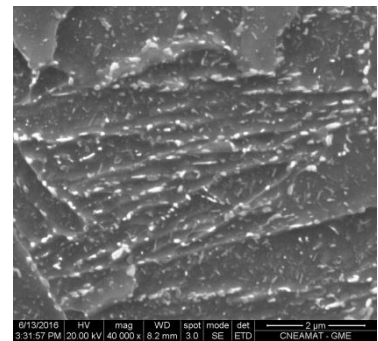
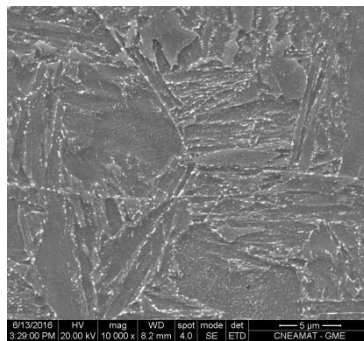
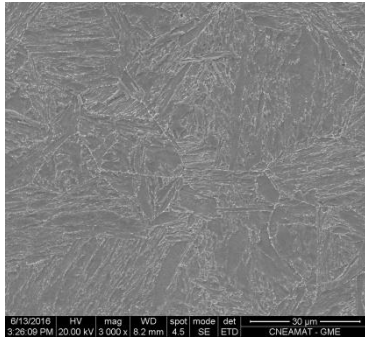
**Figura 5:** Durezas medidas en muestras templadas y revenidas a distintas temperaturas, con tiempos de 1 hr. Estrellas negras corresponden a estimaciones con el método de Grange et al. [28] para durezas de 248 HV.

Las microestructuras de temple y revenido constan de listones martensíticos parcialmente descompuestos con fina cementita precipitada preferencialmente en interfases entre listones y en bordes de granos austeníticos previos al temple (Figura 6). En las imágenes de mayor aumento, puede verse pequeños precipitados de cementita dentro de la zona limitada por el borde de los granos austeníticos previos al temple. Dicha microestructura se mantiene prácticamente en todas las aleaciones, independientemente del contenido de Ni. Esto puede deberse al débil efecto que posee el Ni en la variación de las temperaturas de transformación de fases durante el tratamiento de revenido [33], como así también a que el Ni no contribuye a la formación de carburos. Todas las aleaciones en el tratamiento térmico seleccionado poseen una similar microestructura con durezas similares, cumpliendo el objetivo del presente trabajo.

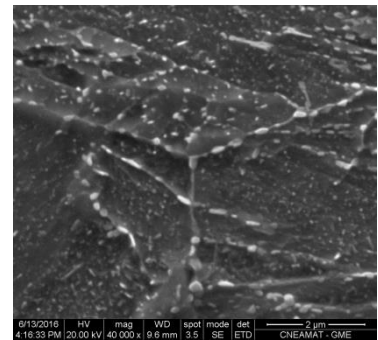
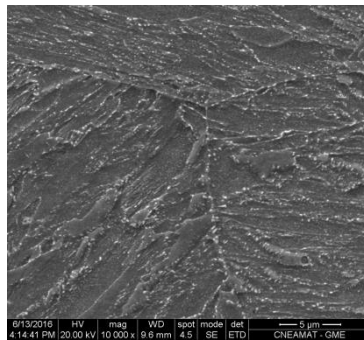
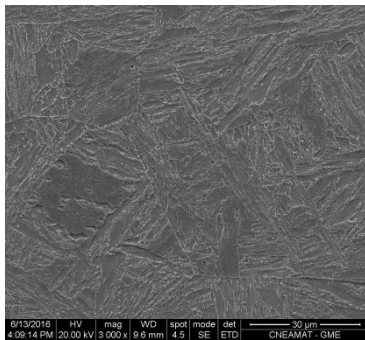




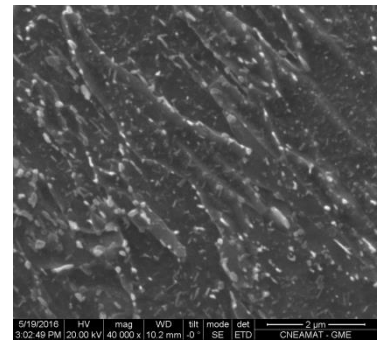
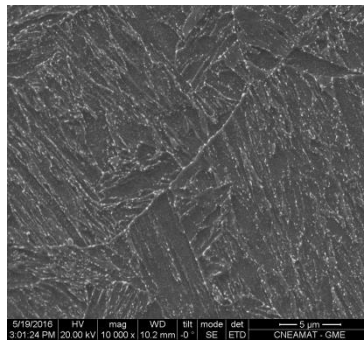
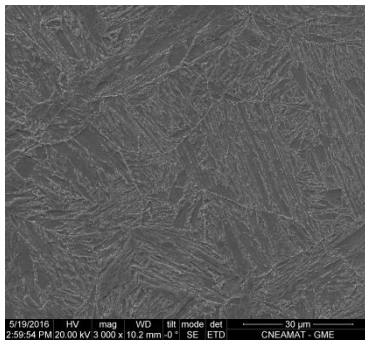
0 wt.% Ni



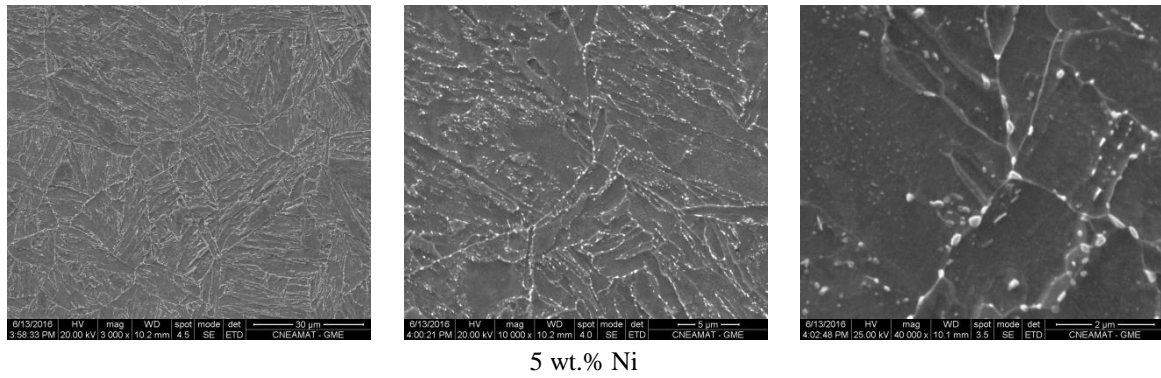
0,5 wt.% Ni



1 wt.% Ni

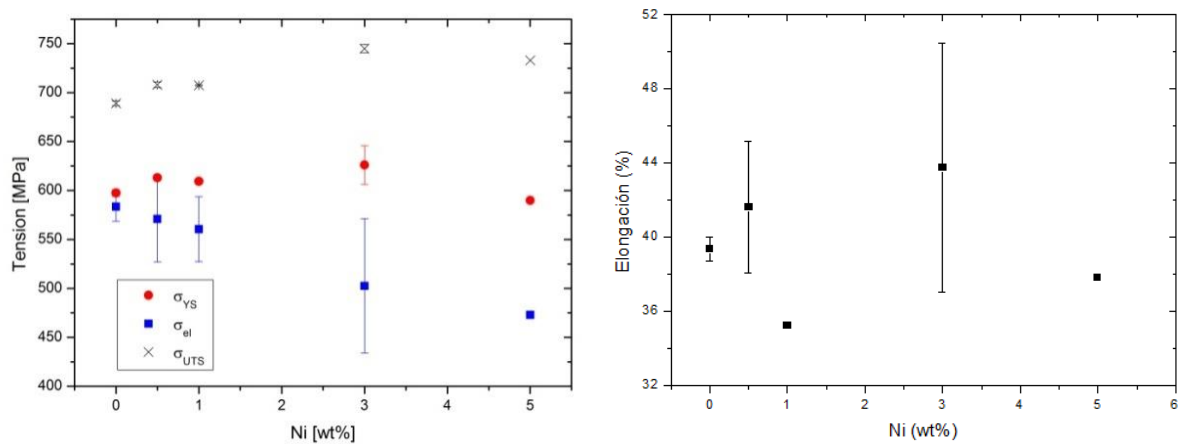


3 wt.% Ni



**Figura 6:** Microestructuras de temple y revenido de los aceros aleaciones con 0, 0.5, 1, 3 y 5 wt% Ni. Las muestras 0 y 3 wt% Ni revenidas a 550°C-1hr, la muestra 5 wt% Ni revenida a 575°C-1hr.

La Fig. 7 ilustra las propiedades mecánicas medidas en el ensayo de tracción, para los tratamientos de revenido previamente indicados. Las barras de error esquematizan el rango de los valores obtenidos en los ensayos, mientras que el punto indica el valor medio. Las muestras con los tratamientos térmicos seleccionados exhibieron tensiones de fluencia similares. Puede observarse que la tensión al límite elástico disminuye a medida que aumenta el contenido de Ni. Estos resultados son consistentes con lo observado por [34]. Estos autores establecen que el efecto de la deformación plástica durante ensayos de SSC puede ser una de las causas reales responsables del efecto del Ni en aceros de baja aleación en SSC, ya que es práctica común utilizar la tensión de fluencia como parámetro para fijar tensiones en ensayos de SSC. En esos casos, los aceros con mayor contenido de Ni pueden exhibir pequeñas deformaciones plásticas que posiblemente favorezcan el transporte y absorción de hidrógeno, haciéndolos más susceptibles que los aceros con menor contenido de Ni. Por ejemplo, considerando un experimento de SSC a tensión constante a un nivel de tensiones igual al 80% de la tensión de fluencia, los aceros con 3 y 5 wt.% Ni podrían estar siendo solicitados a un nivel de tensiones superior al límite elástico, a diferencia del resto de los aceros con menor contenido de Ni. En ese caso, el uso del límite elástico como parámetro para limitar niveles de tensiones en ensayos de SSC es una opción para caracterizar el efecto del Ni en forma independiente de otras variables. Por otro lado, la tensión máxima exhibió un máximo para la muestra de 3 wt.% Ni, la muestra de 5 wt.% Ni exhibió resistencia menor, lo cual puede deberse a la mayor temperatura utilizada en el tratamiento de revenido. Sin embargo, las diferencias en  $\sigma_{UTS}$  fueron menores al 10%, lo cual se correlaciona con los valores de dureza similares medidos en las muestras luego de los tratamientos térmicos seleccionados. Considerando los valores de tensión máxima medidos, se estiman valores de dureza del orden de 220 HV, los cuales son cercanos a los medidos con el durómetro y reportados en la Figura 6. La elongación, por otro lado, fue del orden del 40 % y similar para todos los aceros.



**Figura 7:** Tensión de fluencia ( $\sigma_{0.2}$ ) y tensión al límite elástico ( $\sigma_{el}$ ), tensión máxima ( $\sigma_{UTS}$ ) y elongación para aceros en función del contenido de Ni, medidos en ensayo de tracción.

#### 4. CONCLUSIONES

Se diseñaron la composición química y los tratamientos térmicos necesarios a fin de obtener un material que permita estudiar el efecto del Ni en SSC independientemente de otras variables metalúrgicas. El Ni disminuye las temperaturas de transformación eutectoide y ferrita a austenita. Los aceros en los tratamientos térmicos seleccionados poseen una microestructura martensítica de dureza menor a 22 HRC, con carburos finamente distribuidos provenientes de procesos de autorevenido durante el temple y precipitación durante el revenido. Se ha detectado un efecto del Ni en el límite elástico de los aceros estudiados, el cual podría explicar algunos de los efectos negativos del Ni en SSC. El Ni no tuvo un efecto marcado en la tensión de fluencia, tensión máxima y elongación medidos en el ensayo de tracción de los aceros con los tratamientos térmicos seleccionados, lo cual permitirá en el futuro el estudio de SSC independientemente de otras variables metalúrgicas.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] PEREZ, T.E., “Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials”, *JOM*, v. 65, n. 8, pp. 1033–1042, 2013.
- [2] IANNUZZI, M., “Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production”, in Raja, V.S., Shoji, T. (eds), *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, chapter 15, Oxford, UK, Woodhead Publishing, 2011.
- [3] KANE, R.D., CAYARD, M.S., “Roles of H<sub>2</sub>S in the behaviour of engineering alloys: a review of literature and experience”, In: *Corrosion 98*, paper 2074, San Diego, California, USA, Mar. 1998.
- [4] LOBATON, M., “Managing wet H<sub>2</sub>S Cracking in Refineries”, In: *Corrosion 2012*, paper 1136, Salt Lake City, Utah, USA, Mar. 2012.
- [5] KAPPES, M., IANNUZZI, M., REBAK, R.B., *et al.*, “Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels”, *Corrosion Reviews*, v. 32, pp. 101–128, 2014.
- [6] NACE MR0175/ISO 15156-2 standard, “Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production”, NACE International/ISO 2001, 2001.
- [7] TRESEDER, R. SWANSON, T., “Factors in sulfide stress cracking of high strength steels”, *Corrosion*, v. 24, n.2, pp. 31–37, Feb. 1968.
- [8] DUNLOP, A., “Stress corrosion cracking of low strength, low alloy nickel steels in sulfide environments”, *Corrosion*, v. 34, n.3, pp. 88–96, Mar. 1978.
- [9] SNAPE, E., “Roles of composition and microstructure in sulfide cracking of steel”, *Corrosion*, v. 24, n.9, pp. 261–282, Sep. 1968.
- [10] BIAGIOTTI, S., “Effect of Ni content and tempering temperature on SSC resistance in modified 4340 steels”, In: *Corrosion 95*, paper 64, Orlando, Florida, USA, Mar. 1995.
- [11] BERNSTEIN, I.M., THOMPSON, A.W., “Effect of metallurgical variables on environmental fracture of steels”, *International Metals Reviews*, v. 21, 269–287, Dec. 1976.
- [12] SNAPE, E., “Sulfide stress corrosion of some medium and low alloy steels”, *Corrosion*, v. 23, n.6, pp. 154–172, Jun. 1976.
- [13] JARVIS, A., BULLOCH, J., “The effect of nickel content on the environmental assisted cracking (EAC) behaviour of low alloy steels in sour environments-A review”, *International Journal of Pressure Vessels & Piping*, v. 49, pp. 271–307, 1992.
- [14] CRAIG, B.D., “Review of Nickel’s Role in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels”, *Corrosion*, v. 44, n.11, pp. 776–782, Nov.1988.
- [15] CRAIG, B.D., BROWNLEE, J., BRUNO, T., “The Role of Nickel in the Sulfide Stress Cracking of Low-Alloy Steels”, *Corrosion*, v. 46, n.2, pp. 142–146, Feb. 1990.
- [16] BERKOWITZ, B.J., HEUBAUM, F.H., “The role of hydrogen in sulfide stress cracking of low alloy steels”, *Corrosion*, v. 40, n.5, pp. 240–245, May. 1984.
- [17] YOSHINO, Y., MINOZAKI, Y., “Sulfide stress cracking resistance of low-alloy nickel steels”, *Corrosion*, v. 42, n.4, pp. 222–233, Abr. 1986
- [18] WILDE, B.E., KIM, C.D., TURN, J.C., “The influence of noble metal additions on the sulfide corrosion performance of AISI 4130 steel”, *Corrosion*, v. 38, n.10, pp. 515–524, Oct. 1982.

- [19] ASAH, H., UENO, M. "Effects of Ni addition on sulfide stress cracking resistance of low alloy tempered martensite steels", *ISIJ International*, v. 34, n.3 , pp. 290–294, 1994.
- [20] TSAI, S.Y., SHIH, H.C., "Correlation Between Acoustic Emission Signals and Hydrogen Permeation in High Strength, Low Alloy Steel Cracking in Wet H<sub>2</sub>S", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, n.6, pp. 1968–1976, Jun. 1998.
- [21] KRAUSS, G., *Steels: heat treatment and processing principles*, ASM International, 1989.
- [22] ASM handbook, *Volume 4:Heat treating*, 1990.
- [23] ATKINS, M., MET, B., *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steel*, ASM International, 1977.
- [24] ANDREWS, K., "Empirical Formulae for the calculation of some transformation temperatures", *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.203, pp. 721–727, Jul. 1965.
- [25] HÖHNE, W.H., HEMMINGER, W.F., FLAMMERSHEIM, H.J., *Differential Scanning Calorimetry*, 2 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [26] ASTM Standard E8: "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", ASTM International, West Conshohocken, PA., 2004.
- [27] CRAIG, B.D., "The effect of nickel on hydrogen cracking resistance in low alloy steels - A review", *Corrosion*, v. 38, n.9, pp. 457–463, Sep. 1982.
- [28] GRANGE, R.A., HRIBAL, C.R., PORTER, L.F., "Hardness of Tempered Martensite in Carbon and Low-Alloy Steels", *Metallurgical Transactions A*, v. 8A, n.11, pp. 1775–1785, 1977.
- [29] GRANGE, R.A., "Estimating the hardenability of carbon steels", *Metallurgical Transactions*, v. 4, pp. 2231–2244, Oct. 1973.
- [30] GALLEGO, J., RODRIGUES, A.R., LAZARO FAZOLO DE ASSIS, C., *et al.*, "Second Phase Precipitation in Ultrafine-grained Ferrite Steel", *Materials Research*, v.17, n.2, pp. 527–534, 2014.
- [31] KRAUSS, G., THOMPSON, S.W., "Ferritic microstructures in continuously cooled low- and ultralow carbon steels", *ISIJ International*, v. 35, n.8, pp. 937–945, 1995.
- [32] KOISTINEN, D.P., MARBURGER, R.E., "A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels", *Acta Metallurgica*, v. 7, pp. 59–60, 1959.
- [33] ZAJĄC, G., PACYNA, J., "The kinetics of phase transformations during tempering in structural steels with nickel", *Journal of Materials Processing Technology*, v.162-163, pp. 442–446, May. 2005.
- [34] CRAIG, B.D., BROWNLEE, J., BRUNO, T., "Sulfide stress cracking of nickel steels", *Corrosion*, v. 48, n.2, pp. 90–97, Feb. 1992.