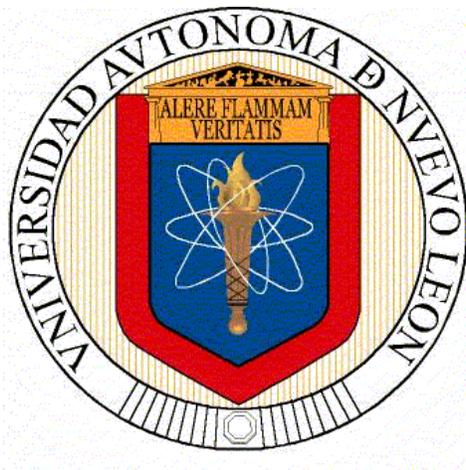


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**  
**“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN SOBRE ACEROS API  
X70 SOLDADOS POR EL PROCESO MMA Y SMAW”**

**PRESENTA:**

**ISIDRO GUZMÁN FLORES**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**MAYO 2013**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**T E S I S**

**“Estudio de la cinética de corrosión sobre aceros API X70 soldados por el proceso MMA y SMAW”**

**P R E S E N T A:**

**ISIDRO GUZMÁN FLORES**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**MAYO 2013**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Estudio de la cinética de corrosión sobre aceros API X70 soldados por el proceso MMA y SMAW” realizada por el MC. Isidro Guzmán Flores sea aceptado para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales

El Comité de Tesis

---

Asesor

Dra. Dora Irma Martínez Delgado

---

Co Asesor

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila

---

Co Asesor

Dr. Alberto Pérez Unzueta

---

Co Asesor

Dr. Arturo Reyes Valdez

---

Co Asesor

Dr. Octavio Covarrubias

---

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, mayo 2013

## **Dedicatoria y Agradecimientos**

A mi esposa Amalia e hija Regina por motivarme e inspirarme a terminar esta tesis doctoral, a mis padres Isidro y María Leticia que me apoyaron en todo momento y sobre todo a dios por darme la vida y la capacidad de poder hacer lo que me gusta, a la doctora Dora Irma Martínez por darme su tutoría , apoyo técnico y moral para realizar en esta investigación, al doctor Jorge Leobardo Acevedo Dávila por brindar su apoyo en la adquisición de instrumentación para llevar a cabo la experimentación, al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo económico aportado a este servidor y darme la oportunidad de pertenecer a una institución de gran prestigio como lo es la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) ,a David Alberto Laderos por su ayuda incondicional para llevar a cabo esta experimentación.

<b>Índice</b>	<b>pagina</b>
<b>Dedicatoria y Agradecimientos</b> .....	4
<b>Resumen</b> .....	12
<b>Capítulo I. Introducción</b> .....	14
1.1 (Objetivo general, Hipótesis).....	19
1.2 Metodología.....	22
<b>Capítulo II. Marco Teórico</b> .....	25
2.1 Procesos de soldadura por fusión.....	25
2.1.1 Métodos de protección para la soldadura.....	29
2.1.2 Defectos de soldadura.....	30
2.1.3 Clasificación de los defectos en soldaduras del Instituto Internacional de Soldadura (IIW) .....	32
2.1.4 Agrietamiento por solidificación.....	39
2.1.5 Transformación y microestructura del acero soldado.....	42
2.1.6 Transformaciones de fase del acero durante el proceso de soldadura.....	46

2.1.7	Proceso de soldadura por Arco Manual Metálico (MMA).....	48
2.1.8	Tipos de uniones y posiciones de soldadura.....	51
2.1.9	Función del recubrimiento de los electrodos.....	54
2.1.10	Características fundamentales del proceso MMA.....	57
2.1.11	Soldadura marina.....	59
2.1.12	Métodos básicos para soldadura submarina.....	62
2.1.13	Ventajas y desventajas de la soldadura submarina.....	64
2.1.14	Aceros API 5L X70.....	66
2.1.15	Especificación API 5L .....	66
2.1.16	Especificación API SPEC 5L para líneas de tubería.....	70
<b>2.2</b>	<b>Corrosión.....</b>	<b>71</b>
2.2.1	Definición de corrosión.....	71
2.2.2	Costos por corrosión.....	73
2.2.3	Ingeniería de Corrosión.....	74
2.2.4	La corrosión a nuestro alrededor.....	75
2.2.5	Expresiones de velocidad de corrosión.....	79

2.2.6 Corrosión electroquímica Electroquímica.....	82
2.2.7 Reacciones electroquímicas.....	87
2.2.8 Ecuación de Tafel.....	95
2.2.9 Polarización.....	96
2.2.10 Pasividad.....	99
2.2.11 Corrosión bajo esfuerzos en ambiente de sulfhídrico (SSC).....	102
2.2.11.1 Factores que contribuyen al SSC.....	103
2.2.11.2 Tipo de fractura.....	104

**Capítulo III.** Antecedentes del estudio de la cinética de corrosión sobre aceros API

X 70.....	105
3.1 Evaluación de la cinética de corrosión (polarización e impedancia electroquímica).....	105
3.2 Alcance de la presente investigación.....	127

<b>CAPITULO IV. Procedimiento Experimental.....</b>	<b>129</b>
4.1 Materiales.....	130
4.2 Proceso de soldadura y electrodo utilizado.....	131
4.3 Condiciones y procesamiento de las placas.....	132
4.3.1 Probetas para tensión.....	133
4.3.2 Ensayo de resistencia a la tensión.....	135
4.3.3 Probetas para el ensayo de doblez.....	136
4.3.4 Ensayo de resistencia al doblez.....	137
4.3.5 Probetas para el ensayo de impacto.....	138
4.3.6 Ensayo de resistencia al impacto.....	140
4.3.7 Probetas para macroataque.....	141
4.4 Ensayos de microdureza.....	142
4.5 Caracterización microestructural (metalográfica).....	143
4.5.1 Microscopia óptica.....	144
4.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	144
4.5.3 Difracción de Rayos X (DRX) .....	144

4.6 Montaje de la celda electroquímica y preparación de la solución.....	145
4.6.1 Corte y Montaje de las muestras.....	145
4.7 Evaluación de pruebas de corrosión bajo esfuerzos (SSC).....	149

**Capítulo V. Resultados y Discusión**

5.1 Evaluación de propiedades mecánicas.....	154
5.1.1 Ensayo de resistencia a la tensión.....	154
5.1.2 Ensayo de resistencia al dobléz.....	160
5.1.3 Resultados de Resistencia al impacto.....	162
5.2 Caracterización microestructural .....	165
5.2.1 Cuantificación de fase.....	171

5.2.1.1 Evaluación de la Zona de Fusión de la soldadura en seco a temperatura ambiente proceso SMAW.....	172
---	-----

5.2.1.2 Evaluación Zona Afectada por el calor soldadura en seco a temperatura ambiente.....	173
5.2.1.3 Evaluación Zona de fusión de la soldadura bajo el agua.....	175
5.3 Microscopia Electrónica de <i>Barrido (MEB)</i> .....	176
5.4 Resultados de Difracción de Rayos X.....	179
5.5 Análisis de resultados de microdureza.....	181
5.6 Resultados del estudio de la cinética de corrosión pruebas potencio-dinámicas.....	183
5.7 Resultados de la prueba de Impedancia Electroquímica.....	186
5.8 Resultados de los ensayos de corrosión bajo esfuerzos (SSC).....	191
5.8.1 Análisis superficial y productos de corrosión análisis SSC al 50 % de deformación proceso SMAW.....	193
5.8.2 Análisis SSC al 50% de deformación proceso MMA.....	195
5.8.3 Análisis SSC al 50 % de deformación, Metal Base.....	197

5.8.4 Análisis SSC al 75% de deformación, proceso SMAW.....	198
5.9 Análisis de fractura.....	198
5.9.1 Análisis SSC al 7 5 % de deformación para el proceso MMA.....	200
5.9.2 Análisis de fractura al 75 % de deformación para el metal base.....	201
5.10 Análisis de los productos de corrosión por Difracción de rayos x.....	203
<b>Capítulo VI Conclusiones y Recomendaciones.....</b>	<b>206</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>210</b>

## RESUMEN

La exploración de nuevos pozos profundos para la industria petrolera ha planteado nuevos retos para los ingenieros en materiales debido a las condiciones severas de servicio. Un aumento en la cantidad de ácido sulfhídrico ha disminuido significativamente la vida en servicio de las tuberías de conducción. El daño por hidrógeno derivado de la corrosión en soluciones acuosas de ácido sulfhídrico es incrementado significativamente por la presencia de esfuerzos. Por lo que estudios sobre la cinética de corrosión en uniones realizadas sobre aceros API 5L grado B han sido reportados recientemente. En esta investigación se tiene como objetivo determinar la resistencia mecánica y la cinética de corrosión en ambiente amargo sobre uniones hechas por el proceso shield metal arcwelding o electrodo revestido (SMAW) y manual metal arc o proceso manual por arco (MMA), realizado este último en aguas profundas, en aceros API 5L grado B, X70.

Se llevaron a cabo pruebas potenciodinámicas, impedancia electroquímica y pruebas de corrosión bajo esfuerzos (SSC) para determinar la velocidad de corrosión en las diferentes zonas de la soldadura, Metal base (MB), Zona afectada por el calor (ZAC), soldadura (SOL). La microestructura en la zona de la soldadura, para ambos procesos: MMA y SMAW presentó la presencia de ferrita acicular, ferrita intergranular y ferrita widmanstätten. Para el proceso SMAW, la zona afectada por el calor consta de una mezcla de ferrita acicular, mientras para el proceso MMA se observa la disminución de tamaño de grano ferrítico en la ZAC debido a que la transferencia de calor durante la soldadura es más rápida en un medio acuoso sin dar

lugar a la transformación de la ferrita si no a la disminución del tamaño de grano. Se encontró una disolución anódica mayor en la zona afectada por el calor para el proceso MMA con una densidad de corriente  $I_{corr}$  de  $0.00704 \text{ A/cm}^2$  y para el proceso SMAW se determinó que la ZAC fue la zona más susceptible al proceso de disolución anódica con  $I_{corr}$  de  $0.0005734 \text{ A/cm}^2$ .

El intercambio de calor que ocurre entre las placas unidas y la atmosfera dio lugar a la transformación de la ferrita observando un cambio de forma y no de fase para el proceso SMAW. La zona de mayor pasividad fue el Metal base (MB), esta pasividad fue debido a la presencia de compuestos tales como la Makinawita y la Triolita, El hidrógeno es capaz de aumentar la disolución anódica locales del acero. La resistencia de la capa de producto de la corrosión disminuye con el hidrogeno, y la zona afectada por el calor tiene la mayor corriente de disolución sobre la carga de hidrógeno.

# **CAPITULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

El efecto de la profundidad, el tipo de electrodo y tubería empleado en ambiente submarino influyen directamente en las propiedades mecánicas y la corrosión en la formación de imperfecciones en el cordón de soldadura, como lo reporta Pessoa [1], la porosidad disminuye a lo largo del cordón de soldadura, debido a los cambios de oxígeno, magnesio y silicio los cuales funcionan como fundente en el electrodo; este fenómeno es relacionado con el calentamiento del electrodo llamado efecto joule. Dicho efecto hace referencia que al aumentar el tiempo de soldadura el charco se hace más grande y la cantidad de oxígeno disminuye.

La microestructura final obtenida en cualquier depósito de soldadura depende principalmente de la composición química del consumible de soldadura, velocidad de enfriamiento, calor de entrada (heat input) y la templabilidad. Esta última está gobernada por la composición química, usualmente expresada en termino de carbono equivalente (CE) [2]. Ibarra [3] explica que las propiedades mecánicas en uniones realizadas en ambiente marino son menores debido a las reacciones que se tienen entre elementos de aleación como el hidrógeno, oxígeno y carbono en el charco de soldadura. Cristensen [4] mencionó que las variaciones de manganeso y carbono afectan la dureza de la soldadura, mientras que los contenidos de oxígeno afectan la tenacidad de la unión soldada. Liu [5] en su investigación demostró que las porosidades no solamente afectaban la tenacidad de la unión si no también, la resistencia a la cedencia, ductilidad y el esfuerzo último a la tensión. Además existen trabajos que han reportado influencia sobre la porosidad que se produce en la unión relacionada con la estabilidad del arco durante el proceso de unión [5].

El comportamiento electroquímico de hierro y muchos grados de acero en soluciones de  $H_2S$  se ha investigado a través de los años por muchos investigadores [1-12] por la simulación de las condiciones de campo en el laboratorio. La mayoría de ellos proponen como el producto de la corrosión primario formado en la superficie de acero una fase de sulfuro ferroso conocido como mackinawite [13], sin embargo, la formación de otras fases también es termodinámicamente posible con los cambios en la presión y/o la temperatura de las condiciones de ensayo. Shoemith et al. [14] reportaron la formación de tres fases de hierro monosulfuro: mackinawite, y

troilite y sulfuro de hierro, a 21 °C, sin agitación y en soluciones saturadas acuosas de H<sub>2</sub>S. Param et al. [15] propone que el acero sumergido en soluciones que contienen H<sub>2</sub>S se corroe, conduciendo a la formación de una serie de fases de sulfuro de hierro, como mackinawite conocida como el producto de la corrosión primario. Otros autores prestaron atención a la cinética de formación mackinawite. Libra et al. [16] han investigado el comportamiento anódico de hierro en la solución de H<sub>2</sub>S. Vedage et al. [17] se describe la corrosión de acero 4130 en una solución al 3% en peso de cloruro de sodio en H<sub>2</sub>S en términos de dos procesos diferentes: transferencia de carga en las frecuencias altas y unos procesos de difusión a bajas frecuencias. Ma et al. [10] han investigado el comportamiento de protección / no protectora de la película FeS formado en una superficie de acero por medio de impedancia de corriente alterna y señaló que el H<sub>2</sub>S puede tener un efecto inhibitor sobre la corrosión. Varios proyectos de investigación se han realizado para investigar la corrosión del acero grado API X70, así como la degradación de la capa asociado en los ambientes de suelos diferentes [18-22], estos aceros se han utilizado ampliamente en la transmisión de gas de alta presión natural, donde la soldadura es el método principal para la conexión de tuberías y reparación. Generalmente, la soldadura se traduciría en cambios en la microestructura y resistencia mecánica de la zona soldada en comparación con el acero de la matriz, originando también susceptibilidad a la corrosión.

El agrietamiento inducido por hidrógeno está caracterizado por un tiempo de incubación de la grieta en formación, la temperatura y el punto de ocurrencia. Este

fenómeno ocurre en un rango de temperaturas desde -50 a 150°C en la zona afectada por el calor, o en el metal de la costura en los aceros, después de algunas horas de terminarse la soldadura [6].

El agrietamiento inducido por hidrógeno, es uno de los grandes problemas asociado al proceso de la soldadura subacuática mojada [7]. Generalmente se dice, que este tipo de agrietamiento ocurre por la interacción simultánea de tres factores principales:

- Microestructura susceptible.
- Concentración crítica del contenido de hidrógeno en el metal de la costura.
- Nivel de tensiones residuales en la vecindad de la unión soldada.

Este tipo de agrietamiento puede ser evitado, si al menos uno de estos factores es minimizado. Varios investigadores [6-8] han encontrado que el agrietamiento inducido por hidrógeno puede ser evitado, utilizando diferente composición física en el revestimiento de los electrodos utilizados en la soldadura subacuática [6]. Donald [8], considera que además de los tres factores principales señalados arriba, existen otros, tales como:

- Energía del arco de soldadura.
- Rigidez de la unión.
- Tipos de juntas.
- Temperatura ambiente.
- Número de pasadas en la unión soldada.
- Espesor del metal base.

## **1.1 Objetivos, Hipótesis y Alcance**

### **Objetivo General**

Determinar la resistencia mecánica y la cinética de corrosión en ambiente amargo sobre uniones hechas por el proceso SMAW y MMA en aceros API X70.

### **Objetivos específicos**

- Determinar el estado del arte que guardan los procesos de soldadura SMAW, MMA y materiales aplicados en ambiente marino.
- Realizar una caracterización microestructural de las fases presentes en el metal de aporte y la zona adyacente a la zona afectada por el calor, que influyen directamente sobre las propiedades mecánicas de la unión.
- Determinar la cinética de corrosión de la unión y del metal base en aceros API X70 Mediante las pruebas de impedancia y polarización.

- Realizar pruebas de SSC (Stress sulfidric corrosión) sobre las uniones y metal base y determinar el tiempo a la ruptura de los diferentes procesos .

### **Hipótesis.**

Mediante la aplicación de pruebas electroquímicas y pruebas SSC se puede determinar la velocidad de corrosión, el mecanismo corrosión y predecir el tipo falla en los aceros API X70 expuestos en ambientes amargos. El agrietamiento inducido por hidrógeno, ocurre por la interacción simultánea de tres factores principales: microestructura susceptible, concentración crítica del contenido de hidrógeno en el metal de la costura y el nivel de tensiones residuales en la vecindad de la unión soldada.

### **Justificación.**

En la actualidad una de las líneas de interés en el país es el sector petrolero en México, donde se busca el desarrollo de tecnología que permita explotar los recursos naturales, como el petróleo, que se puede extraer a grandes profundidades. Para tratar de no depender completamente de otros países como: Estados Unidos y Brasil, así como de personal especialista en el campo de la soldadura.

Aunado a lo anterior, la elección de los parámetros adecuados durante el proceso MMA es muy importante, ya que de estos y del tipo de material (composición química del acero) empleado para la unión, dependen las transformaciones microestructurales en la soldadura que influyen directamente en la sanidad e integridad de la estructura de una plataforma marina.

Por lo anterior, en el presente trabajo de investigación contempla la formación de un especialista y, por otra, el desarrollo de un proyecto orientado a la determinación de los parámetros óptimos requeridos, para obtener mínima porosidad, mayores propiedades mecánicas en la unión y determinar el efecto corrosivo en uniones de filete en tuberías de acero API 5L grado B X52 y X70 a diferentes profundidades.

## **Alcance**

Generar información técnico-científica que permita comprender el comportamiento microestructural, la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas de uniones soldadas de tubería de aceros API 5L grado B X70 por el proceso MMA en ambiente marino.

### **1.2 Metodología.**

Esta investigación se llevo a cabo con material donado por la empresa TUBACERO S.A de CV en Torreón Coahuila, el material empleado para esta experimentación fue un acero API X70, utilizado para tubería de conducción de hidrocarburos en Pemex. De esta tubería se cortaron placas de acero API X70 con las siguientes dimensiones; placa de 10 mm de espesor con una longitud promedio de 25.5 cm y de ancho 20 cm ranura en V a 45° , se aplicaron dos tipos de soldadura el proceso MMA (proceso manual por arco) esta soldadura fue aplicada a una profundidad de 5 metros bajo el mar en el puerto de Veracruz y el proceso 2 proceso SMAW (Electrodo revestido) aplicado a temperatura ambiente con los parámetros establecidos en el diagrama de flujo de la figura 1.1 para ambos procesos.

Esta investigación se llevo acabo bajo el diagrama de flujo de la figura 1.1 el cual está comprendido en 7 etapas las cuales se enumeran a continuación:

1. Estudio del estado del arte.
2. Análisis de las variables del proceso MM y SMAW aplicación de soldadura:
3. Parte exploratoria.
4. Realización de pruebas mecánicas y pruebas mecanicas.
5. Caracterización microestructural
6. pruebas de corrosión.

A continuación de muestra el diagrama de flujo con sus etapas y sub etapas definidas.

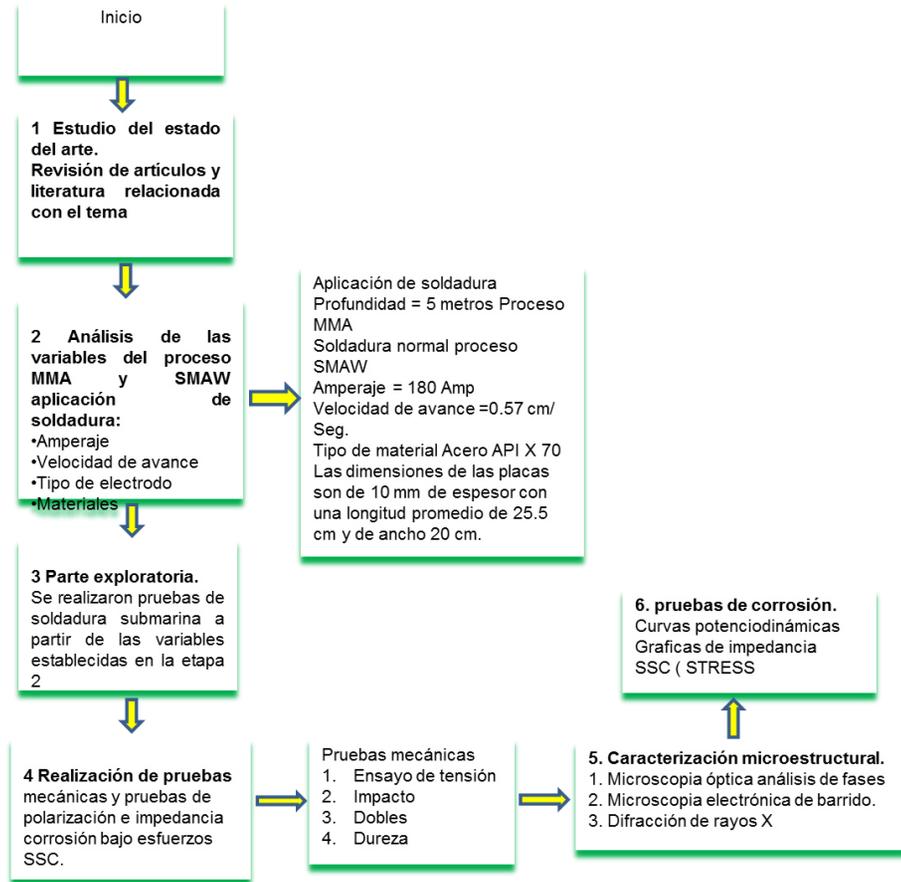


Figura 1.1 Diagrama de flujo que muestra la secuencia a la cual se llevo acabo esta experimentación.

# Capítulo II

## Marco teórico

### 2.1 Procesos de soldadura por fusión.

La soldadura por fusión es un proceso de unión que provoca la fusión del metal base y un metal de aporte, para realizar la soldadura, en el proceso de fusión se requiere la generación de un arco eléctrico formado entre el metal base y el metal de aporte, que genera calor necesario para realizar la fusión. Los tres tipos de soldadura y sus procesos de fusión más importantes son los siguientes y se muestran en la tabla 2.1 [11]:

Tabla 2.1 Tipos de procesos de soldadura.

<b>Método</b>	<b>Proceso</b>	<b>Técnica</b>
<b>Soldadura por gas</b>	- Oxiacetileno (OAW)	<p>Son los procesos de unión más comúnmente empleados:</p> <p>Funde y une metales calentándolos con una flama causada por la reacción del flujo de gas y del oxígeno</p>
<b>Soldadura de arco</b>	- Metálico protegido (SMAW)	<p>Funde y une metales calentándolos con un arco establecido entre un electrodo recubierto y el metal.</p>
	- Gas de Tungsteno	<p>Funde y une metales calentándolos con un arco establecido</p>

	(GTAW)	entre un electrodo de tungsteno no consumible y el metal.
	- De plasma (PAW)	Funde y une metales calentándolos con un arco restringido establecido entre el electrodo de tungsteno y el metal.
	- Metálico por gas (GMAW)	Funde y une metales calentándolos con un arco establecido entre un electrodo de alambre alimentado continuamente de metal de relleno y el metal.
	- Con flujo central (FCAW)	Es similar al proceso GMAW, pero el alambre del electrodo es interno.
	- Sumergido	Funde y une metales calentándolos con un arco establecido

	(SAW)	entre un electrodo de alambre consumible y el metal.
	- Electroescoria (ESW)	Funde y une metales calentándolos con un charco de escoria fundida situado entre el metal y el electrodo alimentado continuamente del metal de relleno.
<b>Soldadura por haz de alta energía</b>	- Haz de electrones (EBW)	Funde y une metales calentándolos con un haz de electrones.
	- Rayo láser (LBW)	Funde y une metales calentándolos con un rayo láser.

Las tres características más importantes de una soldadura por fusión son:

1. Intensidad de la fuente de calor.
2. Rango de entrada de calor por unidad de longitud de soldadura.
3. Efectividad del mecanismo para proteger la soldadura de la atmósfera.

Es necesario cuidar los puntos anteriores ya que son de gran importancia para obtener una soldadura lo más satisfactoria posible.

### **2.1.1 Métodos de protección para la soldadura**

Durante la aplicación del proceso de soldadura se deberá alcanzar el punto de fusión del metal base y, el centro del charco de la soldadura, que aunque este está relativamente muy frío, aun así está muy por arriba del punto de fusión del metal base. Sin embargo, a tales rangos de temperaturas (aprox. 1400°C, punto de fusión del acero), la reacción con el oxígeno y el nitrógeno proveniente de la atmósfera es muy rápida y para evitar la fragilización por estos elementos se requiere una protección, lo que evita a su vez la oxidación y/o formación de escorias.

En la soldadura MMA se provee el flujo de un gas de protección, pero los gases generados por vaporización y reacción química en la punta del electrodo también funcionan como protección. Esta protección se puede obtener por medio del flujo, gas o la combinación de los dos, puede resultar de la protección física (como en la soldadura por puntos), o de evacuación de la atmósfera (como en la soldadura por haz de electrones). El único proceso en el cual el flujo solo provee protección, es ESW [12].

### **2.1.2 Defectos de soldadura**

Una consecuencia indeseada de la soldadura es la presencia, en ocasiones de defectos en la zona de fusión. Esto puede tomar forma de discontinuidades tales como grietas, carencia de fusión, porosidad e inclusiones de escoria o irregularidades en el perfil soldado, es decir, falta de penetración y corte inferior. Algunos de estos defectos se ilustran en la figura 2.1.

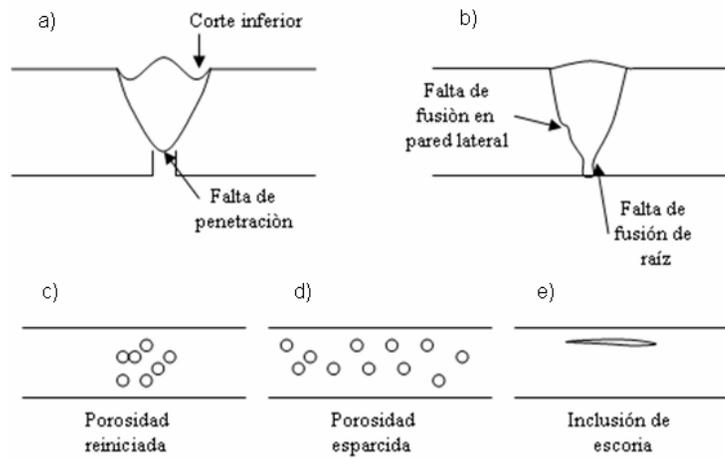


Figura 2.1. Defectos de soldadura [12].

Algunos defectos, por ejemplo la porosidad, resultan comúnmente durante la fusión y la solidificación, otros como agrietamiento laminar, se deben al metal base defectuoso.

La mayoría de los defectos de soldadura, son causados por una mala manipulación o por errores operacionales. El agrietamiento es el defecto más serio y en el acero es regularmente causado por el hidrógeno.

### **2.1.3 Clasificación de los defectos en soldaduras del Instituto Internacional de Soldadura (IIW)**

Esta clasificación menciona los defectos de la siguiente forma [13]:

**Serie 100** –Fracturas longitudinales, transversales, radiales y en cráter.

**Serie 200** –Cavidades como bolsas de gas, porosidad interna o porosidad

Superficial

**Serie 300** –Inclusiones sólidas, escoria, fundente, óxidos metálicos y

materiales extraños.

**Serie 400** –Penetración o fusión incompleta.

**Serie 500** –Forma imperfecta o contorno inaceptable, socavado, refuerzo

excesivo, falta de llenado, forma del chaflán.

**Serie 600** –Defectos varios no incluidos anteriormente: Golpes de arco,

salpicadura excesiva, superficie áspera.

La figura 2.2, muestra los defectos mencionados, donde en la serie 100 se muestran roturas en el área del cordón de la soldadura, la serie 200 muestra porosidades dentro de la soldadura, la serie 300 muestra cómo se presentan las inclusiones de escoria en una soldadura con ranura, en la serie 400 se observa una fusión incompleta, la serie 500 es un traslape en la soldadura y por último, la serie 600 muestra una soldadura con mal aspecto, la cual se da por una falta de uniformidad en el manejo del electrodo y la velocidad con que se suelda no es uniforme [13].

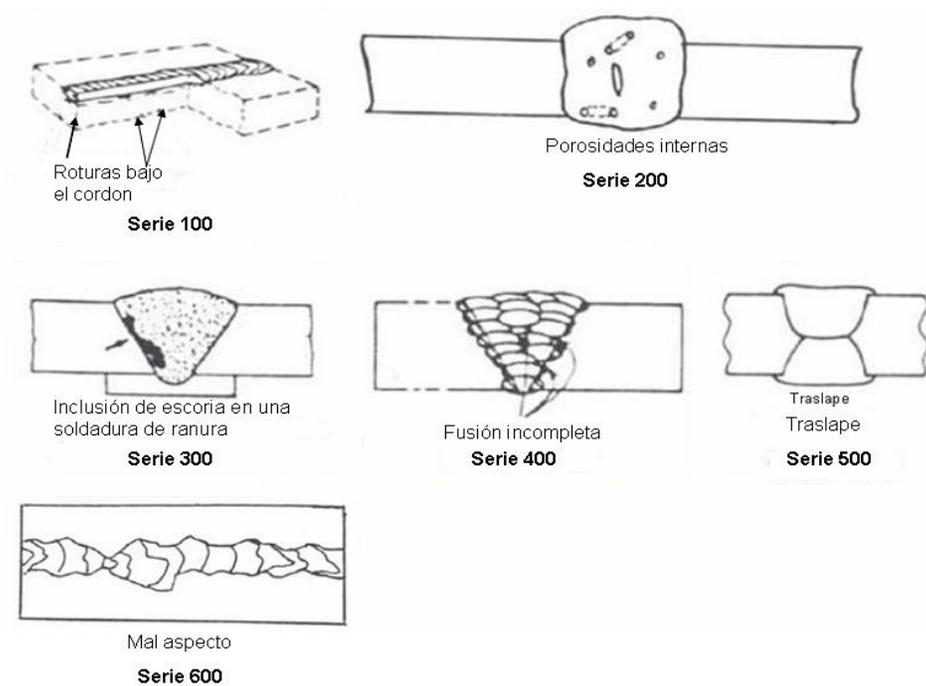


Figura 2.2. Clasificación de los defectos en las soldaduras según IIW [13].

Los defectos se pueden clasificar de acuerdo a su naturaleza de la forma siguiente como se muestra en la tabla 2.2 [4]:

Tabla 2.2. Clasificación de los defectos en las soldaduras según IIW

1. Socavado
2. Inclusiones de escoria
3. Porosidad
4. Traslape
5. Inclusiones de Tungsteno
6. Placa de respaldo
7. Cavidades por rechupes
8. Inclusiones de óxido
9. Falta de fusión
10. Cráter
11. Chisporroteo
12. Golpe de arco
13. Falta de metal de aporte

Durante el proceso térmico de soldadura se llevan a cabo algunas reacciones metalúrgicas, primero en el metal líquido y en la inclinación del electrodo; segundo, durante la transferencia del electrodo al charco de soldadura; y tercero en el mismo contenedor.

Estas reacciones incluyen:

a) Solución de gas, que causa reacciones gas-metal o reacción con elementos disueltos en el metal líquido.

b) Evolución del gas.

c) Reacción con el flujo o la escoria.

El oxígeno se combina exotérmicamente con el hierro para formar FeO y su solubilidad en el hierro líquido está gobernada por la reacción  $\text{FeO}(1)=\text{Fe}(1)+\text{O}_D$ , donde: D indica que el gas está disuelto.

Regularmente, pero no siempre, los gases, tienen un efecto inconveniente en las propiedades del metal soldado y el objetivo de los métodos de protección es minimizar el daño metalúrgico de esta causa. Las reacciones metal-escoria, ocurren principalmente durante la soldadura del acero [12]. Durante el proceso de soldadura debe existir un equilibrio entre el gas y el metal líquido, los gases que se usan como escudo protector en la soldadura de arco son el Argón, Helio, Hidrógeno, vapor de agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono, éste último es formado por la descomposición de  $\text{CO}_2$  del flujo o del corte de electrodo y también se forma por

descomposición de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en el arco. Para estabilizar el arco, el oxígeno se mezcla con el Argón en la soldadura de arco metálica de acero. El Nitrógeno se utiliza como gas protector en la soldadura de arco de tungsteno de cobre. El Argón y el Helio no se disuelven o reaccionan con los metales líquidos, aunque pueden sufrir oclusión. El Argón también puede estar en el acero expuesto a un alto flujo de neutrones y esto puede causar problemas en la reparación de la soldadura de reactores de fusión nucleares. La solubilidad del equilibrio de los gases biatómicos está gobernada por la Ley de Sievert, tal como se muestra en la ecuación 2.1.

$$S = A p_g^{1/2} \quad 2.1$$

Donde:

S= solubilidad, A=constante, p<sub>g</sub>=presión parcial .

Cuando un metal fundido está expuesto a un gas diatómico tal como el hidrógeno, la concentración de equilibrio del gas en el metal líquido puede determinarse de la Ley de Sievert. La reacción de disolución del gas diatómico G<sub>2</sub>, se muestra en la ecuación 2.2. Esta ley señala que la concentración de equilibrio del gas en el metal fundido a una temperatura constante, es proporcional a la raíz de la

presión parcial del gas diatómico sobre el metal fundido, como se puede observar en la ecuación 2.3 [14].



$$\underline{G} \text{ (wt\%)} = K_{eq} \sqrt{P_{G_2}} = \sqrt{P_{G_2}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad 2.3$$

Donde  $\Delta G^\circ$  es la energía libre estándar para la reacción,  $G \text{ (wt\%)}$  es la concentración del gas disuelto en equilibrio con el gas diatómico,  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio para la reacción,  $P_{G_2}$  es la presión parcial de  $G_2$ ,  $R$  es la constante universal de los gases, y  $T$  es la temperatura del metal líquido. Recientes investigaciones, de ésta manera, han indicado que la solubilidad de los gases biatómicos en las soldaduras por arco, no siguen la Ley de Sievert [15].

#### **2.1.4 Agrietamiento por solidificación**

La estructura primaria de un acero al carbono y de baja aleación que es soldado, es similar a la de otros metales; es epitaxial con granos columnares alargados que se extienden desde la frontera de fusión hasta la superficie soldada.

La subestructura es celular a bajos rangos de solidificación y a altos rangos es dendrítica. La estructura de las fases depende en gran parte de los contenidos de carbono y nitrógeno.

Cuando el contenido de carbono es menor de 0.10%, el metal solidifica como  $\delta$  ferrita. A cantidades mayores de carbono, los cristales primarios son  $\delta$ , pero justo debajo de 1500°C una reacción peritética toma lugar y el exceso de la soldadura solidifica como austenita, en el diagrama de la figura 2.3 se muestran las principales regiones de solidificación.

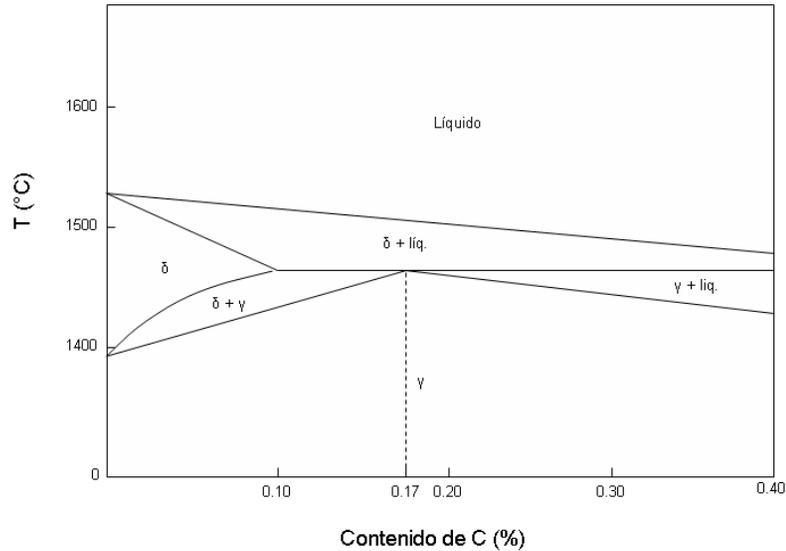


Figura 2.3. Diagrama de equilibrio hierro-carbono mostrando la reacción peritética [2].

En el agrietamiento en caliente de la zona afectada por el calor (ZAC) durante la soldadura en algunas ocasiones las grietas aparecen en el metal base cerca del límite de la soldadura, inmediatamente después de soldar. Este tipo de defecto es mucho menos común que el agrietamiento del metal soldado y es más problemático bajo condiciones severas de limitación, o cuando se está soldando en secciones relativamente delgadas (de más de 18 mm aproximadamente), de ciertos grados de aceros inoxidable, particularmente del tipo austenítico 18Cr-13Ni-1Nb.

El agrietamiento es intergranular y regularmente comienza en la placa superficial inmediatamente adyacente al límite de la soldadura y se propaga desde adentro, también en ángulos rectos hacia la superficie o seguido al límite del perfil de la soldadura. El riesgo de agrietamiento por solidificación es minimizado por los siguientes efectos:

Mantener los contenidos de sulfuro y fosforo tan bajos como sea posible.

Asegurar que el contenido de manganeso sea el suficiente para poder tener disolución (e ingreso de sulfuro) del material. La teoría Griffith de la fractura frágil, se basa en el postulado de una grieta preexistente que se extenderá, cuando el rango del esfuerzo de energía que se libera del campo de esfuerzo alrededor de la grieta, es al menos igual al rango al cual se absorbe por la extensión de la grieta. Es necesaria la ductilidad para poder obtener una buena unión en la soldadura. Se sabe que la ductilidad es importante para mantener la integridad de las estructuras, acomodando concentraciones de esfuerzos locales sin fracturas. La presencia de una grieta reduce el contenido de esfuerzos de energía en una cantidad. Al mismo tiempo hay una contribución positiva debido a la energía superficial. Se puede decir que la grieta se extenderá si la energía total del sistema se reduce.

### **2.1.5 Transformación y microestructura del acero soldado**

La microestructura del acero soldado depende principalmente del contenido de la composición química de la aleación, por ejemplo: en un acero de baja aleación Cr-Mo, el metal soldado transforma uniformemente de bainita a martensita.

Después de realizar la soldadura se recomienda dar un tratamiento térmico posterior a la soldadura, el cual mitiga el esfuerzo de la unión como un todo. Depende del medio en que se encuentre el acero se puede obtener martensita o bainita, según el contenido de carbono que tenga el material, si por ejemplo el acero tiene un contenido de carbono alto entonces transformará a martensita y si el contenido de carbono es menor, entonces transformará a bainita.

En los aceros al carbono, carbono-manganeso y microaleados, la microestructura y propiedades del metal soldado son muy afectadas por detalles del proceso de soldadura y la composición. En el caso del grupo de aceros al carbono-manganeso, se tiene composición básica de carbono-manganeso.

Los factores que afectan la microestructura del tipo de acero API 5L X70 incluyen el rango de enfriamiento, composición química, presencia de nucleación no metálica y esfuerzo plástico.

Los rangos de enfriamiento cerrados de aproximadamente 1400°C para el metal soldado son generalmente tales que la difusión está limitada. El tamaño de grano depende de la entrada de energía calorífica y la composición, las estructuras más finas correspondientes a los rangos menores de entrada de energía. La mejora de productividad se logra a través de rangos de entrada de energía calorífica y se debe al logro de la combinación de estructuras de granos finos con altos rangos de entrada de calor con un control de la composición. Los no metales como lo son los elementos de los grupos 1A, 4A, 5A, 6A y 7A son importantes ya que actúan como nucleantes para los productos de transformación.

El titanio promueve la formación de ferrita acicular posiblemente a través de la formación de núcleos de  $TiN$  ó  $TiO_2$ , mientras el boro inhibe la formación de ferrita en los bordes de grano austeníticos.

Desde el punto de vista metalúrgico, la zona afectada por el calor de una soldadura por fusión en el acero se divide en tres zonas: supercrítica, intercrítica y subcrítica. La región supercrítica debe dividirse en dos partes: la región de crecimiento de grano y la región de refinamiento de grano tal como se puede observar en la figura 2.4 [12].

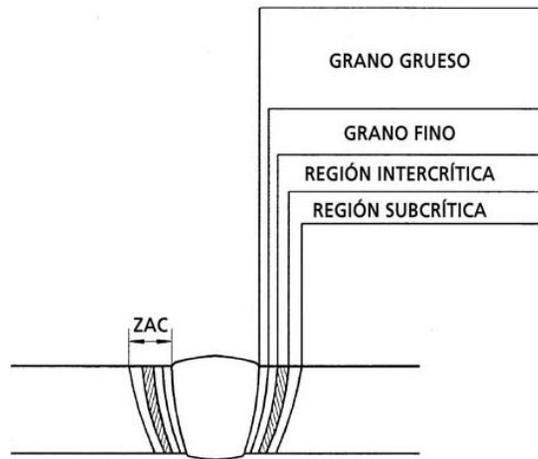


Figura 2.4. Imagen que ilustra la zona afectada por el calor en una soldadura

La región de grano grueso se da entre las temperaturas  $1100^{\circ}\text{C} < T_p < 1450^{\circ}\text{C}$ , la cual es una línea próxima a la zona de fusión y forma parte de la zona supercrítica de la ZAC y es la zona que tiene más baja tenacidad [6]. La región de grano fino se ubica entre las temperaturas  $Ac_3 < T_p < 1100^{\circ}\text{C}$  o bien  $900^{\circ}\text{C}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$  y el tamaño de grano es más fino que el del material base aunque la microestructura es semejante. La zona intercrítica de la ZAC se ubica entre  $Ac_1 < T_p < Ac_3$  ó bien  $720^{\circ}\text{C}$  a  $900^{\circ}\text{C}$ , las zonas ricas en C son transformadas en austenita, ésta zona es parecida al material base. Pueden haber islas martensíticas por lo tanto hay fragilidad. La zona subcrítica de la ZAC es  $T_p < Ac_1$ , es la zona de menor calentamiento aproximadamente  $720^{\circ}\text{C}$ ,

con esta temperatura se puede esferoidizar la perlita, la estructura se parece al metal base.

Por otro lado, cuando el acero se está soldando bajo el agua ocurre un mecanismo de temple, el cual es un tratamiento térmico que se aplica a los aceros y consiste en calentar durante un tiempo el material por encima de la temperatura  $A_{c3}$  -  $A_{cm}$ , y durante la cual el material se transforma en austenita (o  $Fe-\gamma$ , el carbono se difunde), seguido de un enfriamiento muy rápido en un medio adecuado (agua, aceite o salmuera) para evitar la difusión del carbono y la formación de ferrita y perlita.

Cuando la temperatura desciende hasta el valor de  $M_s$ , se inicia la transformación de la austenita en martensita (la cual es una estructura tetragonal de cuerpo centrado, muy distorsionada, donde el C está distribuido), que progresa a medida que disminuye la temperatura. En el estado de temple, la martensita es enormemente dura pero muy frágil, lo cual limita muchas aplicaciones (excepto en herramientas de corte). Para mejorar la ductilidad y la tenacidad del material, la martensita se somete a un tratamiento térmico de revenido posterior al temple a una temperatura más moderada, por ejemplo, a una temperatura de  $200^{\circ}C$  da lugar solo a una liberación de tensiones, mientras que si se realiza a temperaturas más elevadas ( $250 - 650^{\circ}C$ ), mediante un proceso de difusión, la martensita se transforma en martensita revenida (pequeñas partículas de cementita uniformemente dispersas en una matriz de ferrita), que conserva la mayor parte de la resistencia y la dureza de la

martensita, pero mejora sensiblemente su ductilidad y su tenacidad. El proceso completo de temple y revenido recibe el nombre de bonificado [13-17]. El bonificado sirve para mejorar los defectos del temple, llevando al acero a un estado de mínima fragilidad, disminuir las tensiones internas de transformación, originadas durante el temple, modifica las características mecánicas, en las piezas templadas produciendo los siguientes efectos: Disminuir la resistencia a la rotura por tracción, el límite elástico y la dureza, aumentar las características de ductilidad, alargamiento estiramiento, tenacidad y resiliencia.

### **2.1.6 Transformaciones de fase del acero durante el proceso de soldadura**

Las regiones de la zona afectada por el calor (ZAC) en los aceros que se endurecen por transformaciones de fase durante la soldadura, así como, su relación con las temperaturas pico alcanzadas y con el diagrama Fe-C, se muestran en la figura 2.5. La región 1 de la ZAC de la figura 2.5, es la más próxima a la línea de fusión y contiene un grano grueso que creció rápidamente, debido al calentamiento a temperaturas cercanas a la de fusión; el tamaño de grano grueso aumenta la templabilidad, de manera que esta región puede transformarse rápidamente en martensita durante el enfriamiento.

La región 2 se austenitiza, pero la temperatura que alcanza es demasiado baja para producir crecimiento de grano, por lo que su templabilidad no se incrementa

significativamente, pero aun puede transformarse en martensita, si la velocidad de enfriamiento es suficientemente rápida o si el contenido de aleación es suficientemente alto. En la región 3, algunos granos se transforman a austenita y el tamaño de grano es muy fino.

En la región 4 no ocurre transformación a austenita, pero los granos de ferrita se ven sometidos a un efecto de revenido por el calor de soldadura. El calor aportado por paso influye en forma directa en la velocidad de enfriamiento, por lo que determina los productos finales de transformación y en el ancho de cada región de la ZAC [12].

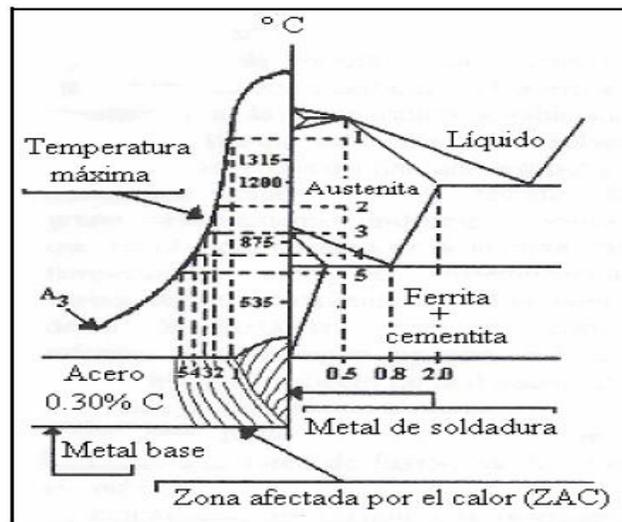


Figura 2.5. Relación aproximada de las temperaturas de las juntas soldadas [8].

Debido a que la martensita de alto contenido de carbono es dura y frágil, puede crear problemas de alta dureza y agrietamiento en la ZAC. La martensita por sí sola, generalmente no provoca agrietamiento, pero si contiene hidrógeno disuelto o está sometida a esfuerzos residuales altos y por ello es probable la aparición de grietas [18].

### **2.1.7 Proceso de soldadura por Arco Manual Metálico (MMA)**

Es un proceso que funde y une metales calentándolos con un arco establecido entre un electrodo recubierto en forma de varilla y la unión se realiza bajo el agua, éste proceso es similar al SMAW, la diferencia es que éste es a temperatura ambiente, la figura 2.6 de la siguiente página muestra el esquema del proceso de unión.

El soporte del electrodo se conecta a través de un alambre a la terminal de una fuente de poder y la pieza de trabajo se conecta a través de un segundo cable a la otra terminal de fuente de poder. La esencia del electrodo recubierto del cable, conduce la corriente eléctrica al arco y provee el metal de relleno para la unión. Para el contacto eléctrico, la parte superior del alambre de núcleo del cable es de 1.5 cm y

está sostenido por el soporte del electrodo. El soporte del electrodo es esencialmente un conjunto de metal con un núcleo aislado eléctricamente del soldador para mantener seguridad.

El calor del arco causa que el interior del cable y la cubierta del flujo en la punta del electrodo se fundan como gotitas. El metal fundido se recolecta en el charco de la soldadura y solidifica en el metal soldado. Por otro lado, el flujo más ligero del metal fundido, flota en la superficie del charco y solidifica en una capa de escoria en la parte superior del metal soldado.

El proceso MMA puede servir para unir la mayor parte de los metales y aleaciones comunes. La lista incluye aceros al carbono, aceros de baja aleación, aceros inoxidables y hierro colado, así como cobre, níquel, aluminio y sus aleaciones. La soldadura por MMA también se usa para unir una amplia gama de materiales químicamente disímiles.

Este proceso es en el cual, la coalescencia de los metales es producida por calentamiento del arco eléctrico, que se genera entre la punta de un electrodo revestido y la superficie del metal base. El núcleo del electrodo revestido consiste en una varilla de metal sólido o material vaciado. Este material conduce la corriente eléctrica hacia el arco y provee el llenado de material para la junta. La primera función del revestimiento es proveer estabilidad del arco y proteger el metal fundido

de la atmósfera, con gases, los cuales sirven como compuestos de cobertura resultantes del calor del arco eléctrico [11].

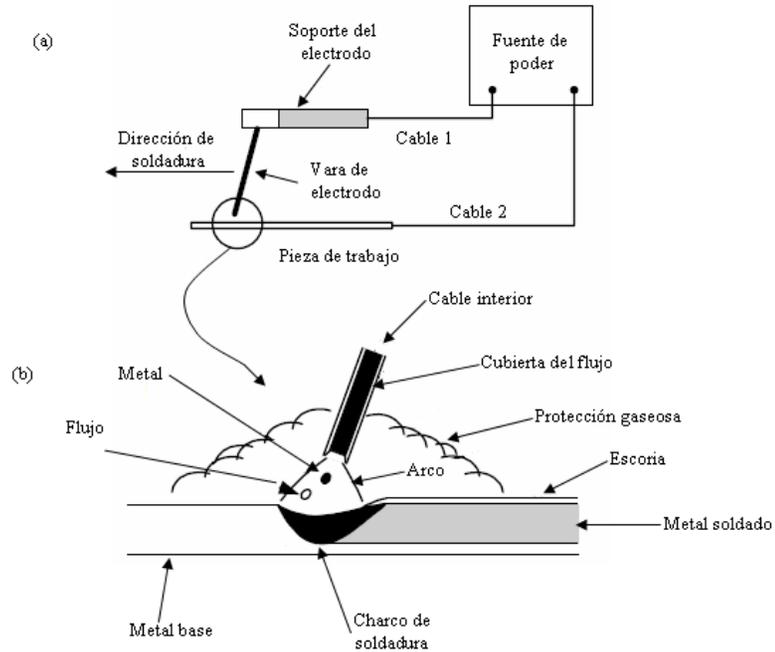


Figura 2.6. Soldadura MMA: (a) proceso total y (b) área de soldadura alargada [1].

## 2.1.8 Tipos de uniones y posiciones de soldadura

La figura 2.7 muestra los diseños básicos de uniones soldadas en la soldadura por fusión: por extremos, por vuelta, forma de T, y uniones por esquinas. La figura 2.8 muestra la sección transversal de algunas variaciones típicas de soldadura. La superficie de la soldadura se nombra cara, las dos uniones entre la cara y la superficie de la pieza de trabajo se nombran pie de soldadura, y la porción de la soldadura más allá de la superficie de la pieza de trabajo se nombra refuerzo. La figura 2.9 muestra las cuatro posiciones de soldadura que existen.

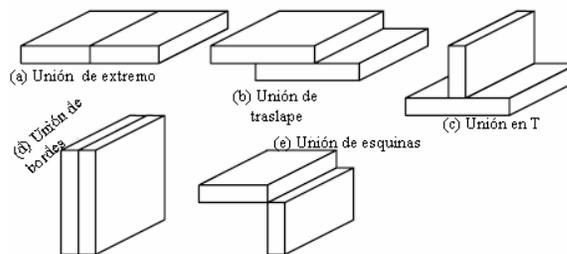


Figura 2.7 Tipos básicos de diseño de uniones soldadas: a) por extremos, b) por traslape, c) en T, d) por bordes, d) por esquinas [11].

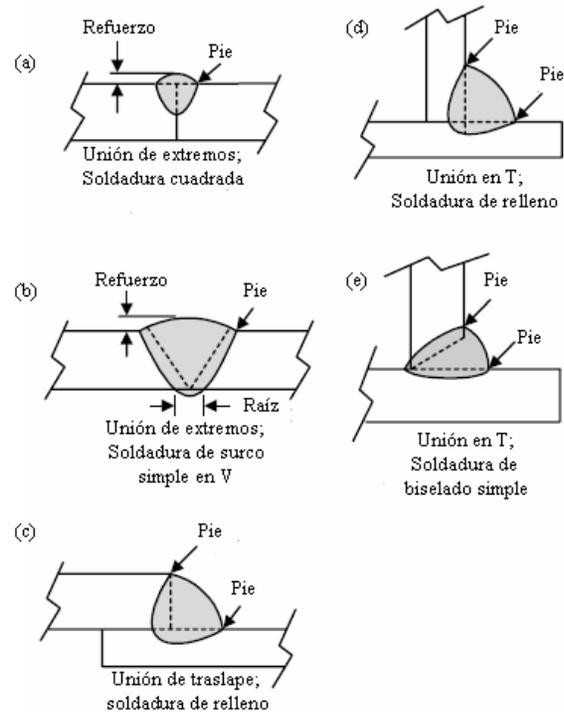


Figura 2.8. Variaciones típicas de uniones soldadas: a) soldadura cuadrada, b) de ranura simple en V, c) de relleno, d) de relleno, e) biselado simple [11].

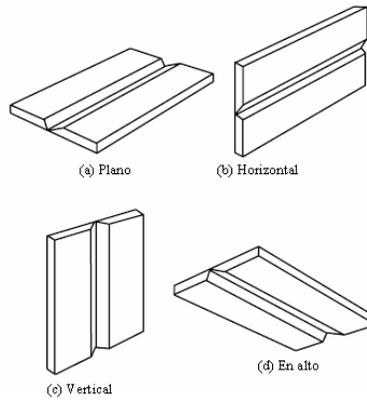


Figura 2.9. Posiciones de ranura en V: a) Plana, b) Horizontal, c) Vertical, d) En alto [11].

En la ranura en V, las dos partes se biselan y el ángulo que se forma puede variar desde los  $15^\circ$  hasta los  $60^\circ$ , tal como se muestra en la figura 2.10.

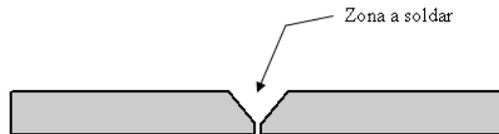


Figura 2.10 Probeta para soldar de Ranura en V.

Para que las juntas puedan ser soldadas, deben prepararse realizando una limpieza a fin de que las partes a soldar queden libres de suciedad y así obtener mejores resultados.

### **2.1.9 Función del recubrimiento de los electrodos**

El recubrimiento del electrodo contiene varios químicos y también polvo metálico para tener las siguientes funciones:

**Protección.** Provee un escudo gaseoso para proteger al metal fundido del aire. Para un electrodo del tipo celulosa, el recubrimiento contiene celulosa  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . Una cantidad grande de mezcla de gas de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$  se produce cuando la celulosa en el recubrimiento del electrodo es calentado y se descompone. Para un electrodo del tipo de piedra caliza ( $CaCO_3$ ), por otro lado, la escoria de  $CaO$  cuando la piedra caliza se descompone y se forma el gas  $CO_2$ .

**El electrodo del tipo de piedra caliza.** Es un electrodo de bajo hidrógeno porque produce una protección gaseosa baja en hidrógeno. A menudo se usa para soldar

metales que son susceptibles al agrietamiento por hidrógeno, tal como los aceros de alta resistencia.

**Desoxidación.** Provee desoxidantes y agentes fundentes para desoxidar y limpiar el metal de soldadura. La escoria sólida formada también protege al metal ya solidificado pero aún caliente de la oxidación. La escoria sólida que se forma también protege al metal de la oxidación cuando éste solidifica, pero cuando aún sigue caliente.

**Estabilización del arco.** Provee estabilizadores de arco para ayudar a mantener un arco estable. El arco es un gas iónico (un plasma) que provee la corriente eléctrica. Los estabilizadores de arco son compuestos que se descomponen fácilmente en iones en el arco, tales como oxalato de potasio y carbonato de litio. Éstos incrementan la conductividad eléctrica del arco y ayudan a que conduzcan la corriente eléctrica más uniformemente.

**Adición del metal.** Provee elementos aleantes y/o polvo metálico al charco de soldadura. Esto ayuda a controlar la composición del metal soldado mientras que este último se deposita rápidamente. Algunas ventajas y desventajas que existen en la soldadura son que el equipo de soldadura es relativamente simple, portátil, y barato en comparación a otros procesos de soldadura por arco, esto se clasifica como ventaja. Por esta razón, la soldadura de arco metálico protegido es a menudo usada

para mantenimiento, reparación y sector de la construcción. De esta manera, el gas protector en la soldadura de arco metálico con gas protector, no está suficientemente limpia para los metales reactivos tales como el aluminio y el titanio, lo cual es una desventaja.

El rango de deposición está limitado por el hecho de que el recubrimiento del electrodo tiende a sobrecalentarse y enfriarse cuando se usan corrientes excesivas de soldadura. La longitud limitada del electrodo (aproximadamente 35 cm) requiere un cambio de electrodos, y esto además reduce el rango de producción total, esto es una desventaja [11].

### 2.1.10 Características fundamentales del proceso MMA

A continuación se presentan las características más importantes del proceso de soldadura MMA en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Características del proceso MMA.

Proceso	Fuente de calor	Fuente de poder y polaridad	Mecánica	Agente protector o de corte	Aplicaciones típicas		
					Metales	Rango de espesor	Usos industriales
Soldadura por arco manual metálico (electrodos recubiertos) MMA.	Arco	Corriente alterna o directa; electrodo positivo o negativo.	Longitudes cortas de alambres recubiertos con flujo; operación manual.	Escoria y gas autogenerado.	Para todos los metales ingenieriles aleaciones excepto para el cobre puro, metales preciosos, metales de baja fusión y reactivos.	Más de 1 mm.	Todos los campos de ingeniería.

Existen tres cambios dimensionales fundamentales que ocurren durante la soldadura, que causan la distorsión y son encontrados en la fabricación de estructuras:

1. Agrietamiento transversal que ocurre paralelo a la interfase soldada
2. Agrietamiento longitudinal que ocurre paralelo a la interfase soldada
3. Un cambio angular que consiste de la rotación alrededor de la interfase soldada.

Los tres puntos anteriores indican, que esto ocurre en el proceso de la soldadura, lo cual sucede en un solo pase o cordón sencillo, para placas delgadas, lo cual se hace regularmente en varios pasos, esto se realiza cuando se acumulan placas delgadas con agrietamientos.

Existen dos maneras en que las partes a unir sean seguras:

El primer método emplea técnicas mecánicas tales como cerrojos o remaches por ejemplo la resistencia de la unión se obtiene de las fuerzas de fricción que mantienen la cáscara en su lugar y desde el corte y la resistencia tensil del cerrojo. El segundo método, es formar una unión entre las superficies a enlazar. Las uniones incluyen aquellas entre los metales y los cerámicos.

### **2.1.11 Soldadura marina**

La soldadura marina, provee reparación dentro del agua y sobre ésta. Esto incluye alternativas para abrazaderas y reparaciones de cementado (lo cual puede introducir inaceptabilidad en estructuras costeras muy pesadas), y el uso de bridas atornilladas no son siempre satisfactorias del todo.

Para las personas involucradas, hay un riesgo potencial de impacto eléctrico, esto es debido a que al estar utilizando la electricidad como fuente principal de energía, ésta incrementa los riesgos, ya que, el agua es un buen conductor de energía. Las precauciones incluyen, primero, lograr aislamiento eléctrico adecuado del equipo de soldadura, apagando el suministro de electricidad inmediatamente el arco sea extinguido, y limitando el voltaje de circuito abierto las posiciones de soldadura del MMA; segundo, el hidrógeno y el oxígeno son producidos por el arco en la soldadura húmeda y en el corte. Las precauciones deben ser tomadas para evitar que se originen pequeños incrementos de gas lo cual es potencialmente explosivo. La otra área principal de riesgo es de vida o muerte para el buzo/soldador, debido al nitrógeno introducido en el torrente sanguíneo durante la exposición al aire a presión alta. Las precauciones incluyen la provisión de aire de emergencia o suministro de gas, buzos asistentes y cámaras de descompresión para evitar enfermedades por la descompresión, después sigue una saturación de buceo o un regreso rápido a la superficie desde un buceo profundo [19]. Durante la solidificación de la soldadura se

puede dar atrapamiento de escoria, esto se debe a la movilidad y fluidez que tiene el charco en la soldadura. El oxígeno e hidrógeno de la atmósfera, dan lugar a la formación de inclusiones en la soldadura. Es necesario controlar parámetros de la soldadura como lo es minimizar el enfriamiento rápido, controlar la forma de solidificación del electrodo, mantener una energía suficiente en el arco y la entrada de calor, y garantizar una deposición adecuada del metal en la soldadura así como su ejecución.

Para las estructuras que son soldadas bajo el agua, una inspección seguida de la soldadura es más difícil que para las depositadas en aire. Se debe asegurar la integridad de dichas soldaduras y hay un riesgo de que algunos defectos no se puedan detectar.

Actualmente existen 5 métodos básicos para realizar soldadura submarina [19]:

Soldadura en un ambiente seco a una atmósfera de presión

Soldadura en un ambiente seco en un hábitat.

Soldadura en un ambiente seco en una cámara.

Soldadura en un ambiente seco en boquillas especiales.

Soldadura en un ambiente húmedo.

a) La zona de unión debe estar limpia de pinturas, óxidos y cualquier otra suciedad. Sujetar la prensilla de masa lo más cerca de la zona a soldar.

b) Precaución: la toma de masa debe situarse de forma que el soldador trabaje siempre de cara a la misma.

c) Para realizar una soldadura en horizontal apoyar la punta del electrodo sobre el extremo izquierdo de la junta, formando un ángulo de 15 a 45° con la vertical y avisar a la superficie que encienda o apague el interruptor de seguridad. Cuando la pieza está muy oxidada puede ser necesario raspar o golpear con el electrodo para desprender el óxido.

d) Para soldar bajo el agua no hay que imitar la posición y movimientos de la soldadura al aire. El electrodo se mantiene apoyado sobre la pieza y con el mismo ángulo recomendado para la ubicación de la zona a soldar. Al acabar un electrodo avisar a la superficie para que corten la corriente.

e) Antes de comenzar a soldar con un nuevo electrodo limpiar cuidadosamente el extremo del cordón previamente depositado. La inclinación del nuevo cordón debe solaparse con el final del anterior.

f) Cuando se suelde en varias capas hay que limpiar perfectamente cada una de ellas antes de depositar la siguiente.

Para soldar en vertical se utiliza la misma técnica comenzando en el extremo superior, con el electrodo dirigido hacia arriba.

La soldadura en techo requiere mayor habilidad y una manipulación más precisa, pero también puede realizarse de manera correcta. Aumentando el ángulo de inclinación del electrodo a unos  $55^\circ$  se mejora el contorno del cordón [19].

### **2.1.12 Métodos básicos para soldadura submarina**

El proceso de soldadura bajo el agua se utiliza principalmente para la reparación en líneas de tuberías, mantenimiento fuera del agua, así como, en reparaciones para las industrias de gas y reparaciones localizadas en barcos.

La norma AWS D3.6M [20], específica para la soldadura bajo el agua los siguientes cinco métodos para la soldadura más usada recientemente:

- Soldar en contenedores a presión, en los cuales la presión es reducida a aproximadamente 1 atm, independientemente de la profundidad (soldadura en seco a 1 atm).
- Soldar a presión atmosférica en una cámara grande de la cual el agua ha sido desplazada a 1 atm, en la que el buzo/soldador no trabaja con equipo de buceo (soldadura en un hábitat en seco).
- Soldar a presión atmosférica en una cámara en seco con fondo abierto que se acomoda como mínimo en la cabeza y hombros del buzo/soldador en un cuerpo completo de buceo (cuerpo de soldadura en seco).
- Soldar a presión atmosférica en un aislamiento pequeño, transparente, lleno de gas, con el buzo/soldador fuera del agua (soldadura situada en seco).
- Soldar a presión atmosférica con el buzo/soldador en el agua sin ninguna barrera física entre el agua y la soldadura de arco (soldadura submarina) [19].

### **2.1.13 Ventajas y desventajas de la soldadura submarina**

Las ventajas que tiene el proceso MMA que ha sido utilizado por muchos años, para la reparación de estructuras de plataformas son las siguientes [19]:

- Versatilidad y bajo costo.
- La velocidad con la que pueden ser movilizadas los sistemas.
- Menor costo en comparación con la soldadura bajo el agua en un ambiente seco.
- El buzo/soldador puede alcanzar a lugares o partes de la estructura que con otros métodos no se podría soldar.
- El trabajo de movilización de equipo es mínimo.

Como en todo proceso, también existen algunas desventajas, algunas de ellas son las siguientes [19]:

- El material es templado debido al ambiente acuoso.
- Aumenta la dureza y la porosidad, y disminuye la ductilidad del material.
- Fragilización por hidrógeno. El hidrógeno disuelto en la ZAC y en el cordón de la soldadura causa fragilización, provocando fracturas y fisuras microscópicas. Al crecer las fracturas, pueden causar fallas catastróficas en la estructuras.
- La visibilidad del buzo-soldador es limitada.
- El soldador muchas veces no puede realizar la soldadura de una forma apropiada debido a los efectos de las corrientes marinas.

### 2.1.14 Aceros API 5L X70

El uso de este tipo de aceros se aplica para tuberías submarinas, tuberías de alta presión y ductos de alta resistencia. El acero de importancia en esta investigación es el API 5L X70. De modo general los aceros para tubos podemos dividirlos en cuatro grupos como se puede observar en la tabla 2.4 [21].

Tabla 2.4. Clase, grado y uso de tubos.

Clase (LE)	Grado típico	Uso
Min 217 MPa	API 5L A/ B/ X42/ X46/ X52/ X56	Productos no sometidos a la presión
Min 453 Mpa	API 5L X60/ X65	Tuberías sometidas a presión media y alta
Min 522 MPa	API 5L X70	Tuberías a alta presión
Min 551 MPa	API 5L X80	Tuberías a alta presión

El coeficiente de dilatación lineal de aceros al carbón es de 0.000012 (1/°C).

LE: Límite Elástico mínimo [21].

### 2.1.15 Especificación API 5L

Por sus siglas en inglés API se refiere a American Petroleum Institute (Instituto Americano del Petróleo). Los tubos que se utilizan en la industria petrolera son clasificados de acuerdo a la norma API, la cual se basa en aplicación y resistencia mecánica. La especificación para tubería es API 5L, la cual está especificada para los tubos de acero y se refiere a tubos con y sin costura que estén soldados. Esta especificación API 5L se adapta para tubos de acero X70 y se usa para

transportar hidrocarburos no amargos (HNA), para este servicio se adaptan los requisitos establecidos en ISO 3183-2 para grados L 290 hasta L485 (X42 hasta X70). Esta especificación establece normas para la transportación apropiada, para la fabricación de tubería usada para el transporte de agua, gas y petróleo.

El acero API 5L X70 presenta buenas propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, a la fluencia y menor temperatura de transición, este comportamiento se puede atribuir al tipo de procesamiento de este acero, obtenido por laminación controlada y consecuentemente la reducción del tamaño de grano. También presenta propiedades de resistencia al gas amargo, el cual es gas natural u otro gas que contenga cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno. El gas natural generalmente se considera amargo y tiene un contenido de 5.7 mg de H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> de gas natural, que equivale a aproximadamente 4 ppm por volumen.

Los tubos deben de cumplir con los requisitos de propiedades mecánicas, composición química, dimensiones y peso, además de otros. Existen algunos defectos que se presentan en los tubos, los principales son: defectos propios de la placa, defectos de la soldadura y defectos de fabricación, éstos deben ser revisados cuidadosamente.

Los grados X cubiertos por la norma API 5L son X42, X46, X52, X52, X56, X60, X65, X70 y X80, y algunos grados intermedios. Los tubos utilizados en líneas

de producción se fabrican de acuerdo a la norma API. El proceso de fabricación inicial se llama UOE, se nombra así por los pasos en que consiste la elaboración de los tubos.

La figura 2.12 de la siguiente página, muestra un esquema del proceso para la fabricación de tubos; primero está la inspección de la materia prima cuando se recibe la lámina, se revisa que no tenga defectos como ralladuras o relieves, enseguida se procede a los cortes de la lámina y predobleces para iniciar con la preforma del tubo, después se hace una forma en U a la lámina y se cierra formando una O, hecha esta forma, se inspecciona visualmente para comprobar que la forma en O esté completamente redondeada, se hace inspección visual en los bordes del tubo y se cortan los filos, después se aplica la soldadura por puntos longitudinalmente a lo largo de la placa y finalmente se realiza el proceso de soldadura por arco sumergido, realizando un pase interno y uno externo a lo largo del tubo, para garantizar ausencia de defectos en la soldadura, se realizan pruebas de ensayos no destructivos y se hace una limpieza del flux (desoxidantes), esto es para reducir los óxidos presentes en todas las superficies involucradas en la unión de la soldadura y reducir las tensiones superficiales de la soldadura fundida, así como la prevención de la reoxidación de la superficie durante la soldadura y ayuda a la transferencia de calor entre las superficies a soldar. La inspección final general se realiza con ultrasonido que es una prueba no destructiva, es decir, no daña ni altera el material final, de manera que se puede observar el tubo en aquellas partes donde no se alcance a inspeccionar. A continuación el tubo se somete a una expansión E en frío del tubo,

por presión hidrostática interna en dados cerrados o por medios de expansión mecánicos, La prueba hidrostática, consiste en sumergir el tubo en un recipiente que contiene un fluido y se colocan elastómeros en ambos extremos del tubo, donde se aplica una presión interna de un 80% de su capacidad, esto se hace con un tiempo de cinco segundos, con la finalidad de ajustar el tubo a las normas de diámetro API 5L CT.

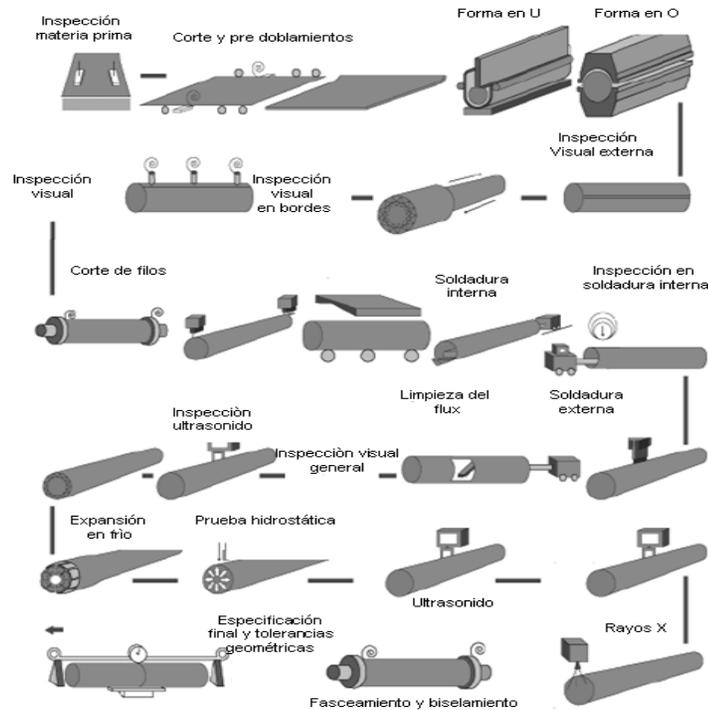


Figura 2.11 Control de calidad de fabricación de tubería para la industria petrolera por procesos de soldadura SAW y ERW [18].

### **2.1.16 Especificación API SPEC 5L para líneas de tubería**

Esta especificación se aplica para tuberías que transportan gas, agua y petróleo, para tubería de acero soldada o sin costura en dos tipos (PSL 1 y PSL2). PSL 1 tiene más requerimientos (CE, tenacidad máximo esfuerzo de fluencia y tensión), por lo que es de mayor calidad, los grados de tubería que cubre son A25 hasta X70 y para tubería PSL 2 son grados B hasta X80. PSL 2 requiere menor contenido de azufre y fósforo que el grado PSL 1, no permite ningún tipo de reparaciones en toda la tubería, los grados que cubre son A25, A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X60, X65, X70 y X80 y algunos grados intermedios.

La tubería PSL 1 puede suministrarse en tamaños de 0.405 hasta 80 en metros. La tubería PSL 2 puede suministrarse desde 4½ hasta 80 en metros. El grado A25 ( $F_y=25$  ksi), el grado A ( $F_y=30$  ksi), y el grado B ( $F_y=35$  ksi). Los tubos deben de cumplir los requisitos de propiedades mecánicas, composición química, dimensiones y peso.

En esta investigación el acero en estudio se clasifica de grado B debido a que tiene un esfuerzo de cedencia  $F_y=35$ ksi, es del tipo PSL 1, lo cual requiere un contenido de CE (Carbono Equivalente) mayor, así como de una alta tenacidad a fin de que el material de este tipo tenga una alta resistencia a ser roto, doblado o desgarrado, un límite de fluencia alto ya que se requiere que éste acero se deforme

plásticamente en la menor medida posible y además de una alta resistencia a la tensión [18].

## **2.2 CORROSION**

### **2.2.1 Definición de corrosión**

La corrosión puede ser definida de diferentes formas:

- a) Destrucción o deterioración de un material debido a la reacción con su ambiente.
  
- b) Destrucción de un material por medios diferentes a los mecánicos.
  
- c) Metalurgia extractiva en reversa.

Las definiciones (a) y (b) se prefieren, ya que en ellas se involucren cerámicos, plásticos, cauchos y otros materiales no metálicos. Por ejemplo la deterioración de una pintura por exposición a la luz solar o agentes químicos, el ataque de un metal por otro metal pero fundido, se consideran daños por corrosión.

En algunos casos la corrosión ha sido restringida para metales solamente la figura 2.12 muestra el esquema practico de la definición de corrosión [22].

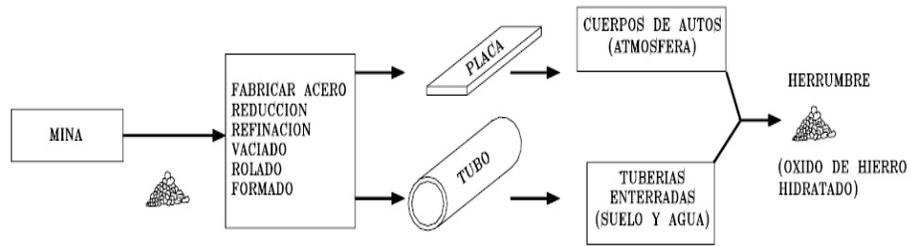


Figura 2.12 Definición de corrosión (c) concerniente a la metalurgia extractiva

### **2.2.2 Costos por corrosión.**

El costo anual por corrosión y por protección contra la corrosión en los Estados Unidos, se estima en 8 billones de dólares (\$8,000,000,000). Estos altos costos son menos sorprendentes cuando tomamos en cuenta a la corrosión, con diferentes grados de severidad. Por ejemplo, una planta gasta 2 millones de dólares al año para pintar las estructuras de acero y prevenir su oxidación. Una compañía química destina más de 400,000 dólares por año para mantenimiento por corrosión en una planta que produce ácido sulfúrico, aún que las condiciones de corrosión no se consideren severas. La corrosión en los sistemas de combustible de los automóviles cuesta 100 millones de dólares por año. Los daños por corrosión en los radiadores de los autos cuestan 52 millones de dólares. El costo estimado de daños por corrosión en sistemas automotores, se estima en 500 millones de dólares. Aproximadamente 3 millones de calentadores de agua para uso doméstico, son reemplazados cada año. Dado lo anterior, nuestra economía podría sufrir cambios drásticos si no existiera la corrosión. Por ejemplo los automóviles, barcos, tuberías enterradas y sumergidas no requerirían recubrimientos. La industria de los aceros inoxidable esencialmente desaparecería, y el cobre sería utilizado solamente para propósitos eléctricos. Muchas plantas metálicas, así como sus productos de consumo, serían fabricados de acero al carbono o hierro vaciado. La corrosión toca todo, dentro y fuera de la casa, en la carretera, en el mar, en la industria, en los vehículos aeroespaciales, etc. Pero como la corrosión es inevitable, estos costos pueden reducirse considerablemente. Por

ejemplo, un ánodo de magnesio, el cual es muy barato, puede duplicar la vida útil de un calentador de agua para uso domestico. Lavando el automóvil para eliminar el lodo y las sales impregnadas, ayuda a retardar la corrosión. Un buen programa de mantenimiento de pintura, se paga por sí solo, y por varias veces su precio. Aquí es donde el Ingeniero de Corrosión entra en acción, siendo su función principal el combate a la corrosión [22].

### **2.2.3 Ingeniería de Corrosión.**

La ingeniería de corrosión es la aplicación de la ciencia y el arte para prevenir o controlar los daños por corrosión, en forma económica y segura. Con el fin de desarrollar su función eficientemente, el ingeniero de corrosión debe tener conocimientos de las prácticas y principios de corrosión; química, metalurgia, física y propiedades mecánicas de los materiales; ensayos de corrosión; la naturaleza de los ambientes corrosivos; disponibilidad y fabricación de los materiales; y diseño. También debe contar con las cualidades normales de un ingeniero – sentido de las relaciones humanas, integridad, habilidad para pensar y analizar, consciencia de la seguridad, sentido común, sentido de la organización, y un sólido sentido de la economía. Relativamente pocos ingenieros reciben educación formal en corrosión. Mucha de la gente que labora en este campo, tienen preparación como químicos, eléctricos o metalúrgicos [22].

#### **2.2.4 La corrosión a nuestro alrededor.**

Todos los metales y las aleaciones pueden (y generalmente lo hacen) corroerse. Si observamos a nuestro alrededor es fácil encontrar la corrosión, así como encontrar algunos metales que no aparentan estar corroídos en su totalidad. Los siguientes son algunos ejemplos de objetos comunes y áreas susceptibles a la corrosión: Los automóviles, cuando se examinan después de cinco años en uso, no es necesario observar bajo de él para observar partes dañadas por corrosión, solamente al observar el cuerpo del carro para revelar que la corrosión se encuentra en muchas zonas de él. Si observamos las tuberías de una casa vieja, se puede detectar que la corrosión está presente, principalmente aquellas tuberías que son de acero tanto negro como galvanizado, y que se encuentran expuestas al medio ambiente, particularmente en las uniones donde el galvanizado se ha perdido, o en las uniones en donde alguna válvula de cobre a causado corrosión en las áreas adyacentes. Los utensilios de cocina, que están brillosos y limpios, en las orillas o esquicios se pueden encontrar picaduras así como oxidación en las líneas de escurrimiento del agua. La apariencia verde en los acabados de cobre de las iglesias o en las estatuas de bronce, se desarrollan como efecto de la corrosión. Varias industrias, particularmente la petrolera y la química, tienen numerosos problemas de corrosión particulares de acuerdo a los procesos que utilizan [23].

Los metales expuestos al agua de mar se corroen rápidamente, tal como los cascos de los barcos, los pilotes de los puentes y plataformas, equipos expuestos a agua dulce, así como en otros ambientes de alta conductividad. La degradación del concreto de los puentes, autopistas, edificios y tuberías de drenaje, es una causa de la corrosión en las estructuras metálicas, y no de esfuerzos mecánicos. Los anteriores son solo algunos ejemplos de los lugares en donde nos podemos encontrar la corrosión.

La resistencia química o a la corrosión depende de muchos factores. Un estudio completo y comprensivo requiere del conocimiento de varias disciplinas del conocimiento científico, como se muestra en la figura 2.13. La termodinámica y electroquímica son las disciplinas más importantes para entender y controlar la corrosión. La termodinámica estudia e indica los cálculos para indicar la espontaneidad de una reacción. En el caso de la corrosión, los cálculos termodinámicos pueden determinar si es posible o no que, teóricamente, la corrosión se lleve a cabo. Los factores metalúrgicos tienen una influencia pronunciada en la resistencia a la corrosión esquematizado en la figura 2.14. En muchos casos la estructura metalúrgica de las aleaciones puede ser controlada para reducir el ataque por corrosión [23].

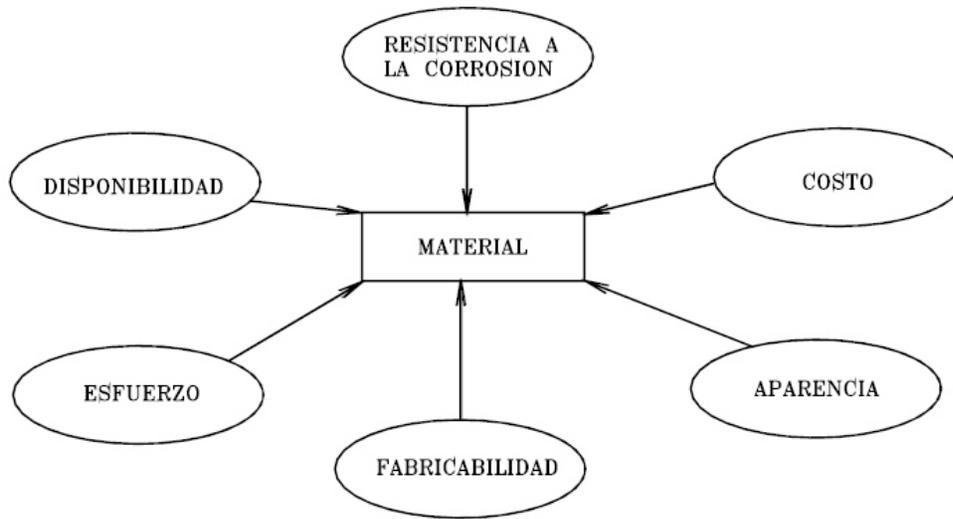
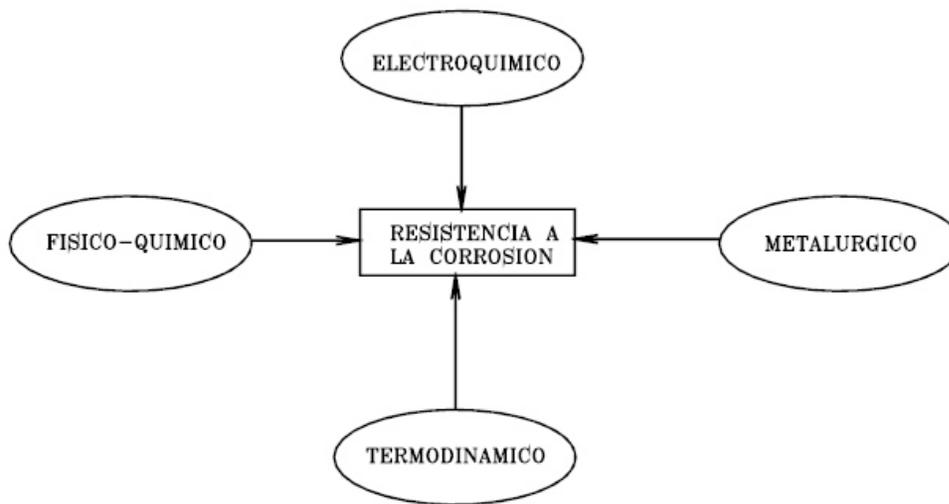


Figura 2.13 Factores que afectan la selección de un material ingenieril



**Figura 2.14** Factores que afectan la resistencia a la corrosión del metal.

### 2.2.5 Expresiones de velocidad de corrosión.

Para poder llevar a cabo una comparación entre los materiales, acerca de su resistencia a la corrosión, se requiere de unidades adecuadas, para medir la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión se ha expresado de diferentes maneras en la literatura, algunos ejemplos se presentan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Comparación de las expresiones de la relación de corrosión para aplicaciones ingenieriles.

Expresión	Comentario
Perdida de peso, g o mg Cambio en el peso por ciento	Pobre - El tipo de la forma y el tiempo de Exposición influyen en los resultados
Miligramos por decímetro cuadrado por día Gramos por decímetro cuadrado por día Gramos por centímetro cuadrado por hora Gramos por metro cuadrado por hora Gramos por pulgada cuadrada por hora Moles por centímetro cuadrado por hora	Bueno - Pero las expresiones no nos dan una relación de penetración
Pulgadas por año Pulgadas por mes Milímetros por año	Mejor - Las expresiones nos dan relaciones de penetración
Milésimas por año (mpa)	Lo mejor - Las expresiones de penetración están sin decimales o números largos

La pérdida en peso en gramos o miligramos, y la diferencia de peso en por ciento de los materiales que han sido expuestos a un ambiente corrosivo, son formas muy pobres de expresar la resistencia a la corrosión. Es obvio que estas dos expresiones han sido influenciadas por el tiempo de exposición, el cual no se toma en cuenta para el cálculo. Así mismo, la geometría de la pieza tiene influencia en los resultados finales. El siguiente grupo de expresiones son meramente variaciones de la expresión generalizada de la pérdida en peso por unidad de área por unidad de tiempo. Los miligramos por milímetro cuadrado por día (mmd) se utilizan principalmente en la literatura Inglesa y Americana. Estas expresiones involucran el área en contacto con el ambiente corrosivo, así como el tiempo de exposición, sin embargo tienen algunas desventajas, por ejemplo no expresan la resistencia a la corrosión por penetración. Desde un punto de vista ingenieril, la velocidad de penetración, o de pérdida de espesor de la pieza, puede utilizarse directamente para predecir el tiempo de vida de un componente. Las siguientes cuatro expresiones, las cuales incluyen penetración en pulgadas por año, pulgadas por mes, milímetros por año y milésimas de pulgada por año, expresan directamente la resistencia a la corrosión en términos de la penetración. Las unidades que se utiliza preferentemente son las milésimas de pulgada por año, ya que la gran mayoría de los materiales de mayor uso presentan velocidades de corrosión de entre 1 y 200 milésimas por año. De esta manera, utilizando estas unidades, es posible presentar los datos de velocidad de corrosión utilizando números cortos y evitando decimales [24]. La expresión de milésimas de pulgada por año, se calcula fácilmente con la pérdida en peso de la muestra durante el ensayo de corrosión, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$M_{py} = 534W/(DAT) \quad (1)$$

Donde W = pérdida en peso, mg

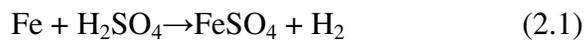
D = densidad de la muestra, g/cm<sup>3</sup>

A = área de la muestra, plg<sup>2</sup>

T = tiempo de exposición, hr.

### **2.2.6 Corrosión Electroquímica.**

La naturaleza electroquímica de la corrosión se supone que es de interés académico solamente, para proveer al ingeniero de corrosión de un método adicional para medir velocidades de corrosión promedio. El método gravimétrico estándar, el cual se basa en el peso del metal que reaccionó durante un tiempo específico, puede utilizarse cuando se cuenta con un proceso de limpieza efectivo para desprender el óxido del metal. El método gravimétrico se utiliza satisfactoriamente en investigaciones de importancia industrial. La determinación de la velocidad de corrosión por el método de pérdida en peso, es un valor promedio sobre un tiempo de reacción relativamente largo. La naturaleza electroquímica de la corrosión provee los medios para determinar la velocidad de corrosión en forma instantánea. Durante el tiempo en que se lleva a cabo el ensayo de la velocidad de corrosión por pérdida en peso, es posible monitorear eléctricamente cómo la velocidad de corrosión varía con el tiempo. La velocidad promedio, obtenida por la integración de la curva velocidad/tiempo, es igual a la velocidad obtenida por medio de la pérdida en peso [25]. Considere la reacción del hierro en ácido sulfúrico, para formar sulfato de ferroso;



Esta reacción es electroquímica por naturaleza, por lo que es regido por la velocidad de un proceso anódico:



O por la velocidad de un proceso catódico:



De esta manera, cualquier proceso electroquímico tiene una corriente eléctrica equivalente  $I$  en ampers dado por:

$$I = F \eta \quad (2.4)$$

Donde  $F$  es el número de Faraday (96487 Coulombios/equivalente), y  $\eta$  es el número de pesos equivalentes que reaccionan por segundo. Si  $dm$  es la velocidad de

corrosión del metal en gramos por segundo, y M es el peso equivalente, entonces la ecuación (2.4) puede escribirse como:

$$D_m = IM/F \quad (2.5)$$

Las unidades de mayor familiaridad para los ingenieros de corrosión, son I en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , por lo que la ecuación (2.4) se escribe:

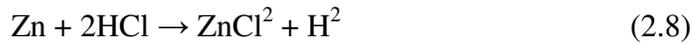
$$\text{Velocidad} = 0.0895iM \text{ en mg/dm}^2 \quad (2.6)$$

$$\text{Velocidad} = 0.129iM/D \text{ en mils/año} \quad (2.7)$$

Donde D es la densidad del metal en  $\text{gr}/\text{cm}^3$  y d es día.

### 2.2.7 Reacciones electroquímicas.

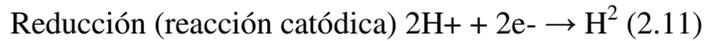
La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ilustrarse por el ataque que sufre el zinc por ácido clorhídrico. Cuando el zinc se pone en contacto con ácido clorhídrico, ocurre una reacción vigorosa, se genera hidrógeno gas y se disuelve el zinc formando una solución de cloruro de zinc. La reacción que se lleva a cabo es:



Nótese que el ion cloruro no se involucra en la reacción, esta ecuación puede escribirse en una forma simplificada:



Como se muestra en esta reacción, el zinc reacciona con los iones hidrógeno de la solución ácida para formar iones zinc e hidrógeno gas. Examinando la reacción anterior, se puede observar que el zinc se oxida para formar iones zinc, y los iones hidrógeno se reducen para formar hidrógeno gas. De esta manera, la ecuación (2.9) puede dividirse en dos reacciones, la reacción de oxidación del zinc, y la reacción de reducción del hidrógeno:



Una reacción de oxidación o anódica se caracteriza por un aumento en la valencia o una producción de electrones. Una disminución en la carga de valencia o consumo de electrones, significa una reacción de reducción o catódica. Las ecuaciones (2.10) y (2.11) son reacciones parciales, ambas ocurren simultáneamente y a la misma velocidad en la superficie del metal, si esto no sucediera así, entonces el metal se cargaría eléctricamente, lo cual es claramente imposible. De aquí se deriva una de las reglas más importantes de los principios básicos de la corrosión: durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción (en términos de producción y consumo de electrones). El concepto anterior se ilustra en la figura 2.15.

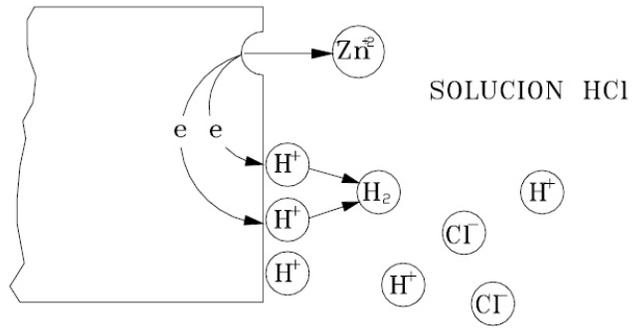


Figura 2.15 Muestra la producción y consumo de electrones en un sistema HCl-Zn.

Un átomo de zinc ha sido transformado a un ion de zinc y dos electrones. Estos electrones, los cuales están en la superficie del metal, se consumen inmediatamente durante la reducción de los iones hidrógeno. La figura 2.16 presenta estos dos procesos por separado para su mejor entendimiento. Ambas reacciones pueden ocurrir separadamente o en el mismo punto de la superficie, y no se afecta el principio de la conservación de carga. En algunas reacciones de corrosión la reacción de oxidación ocurre uniformemente en la superficie, mientras que en otros casos es localizada y ocurre en áreas específicas [25].

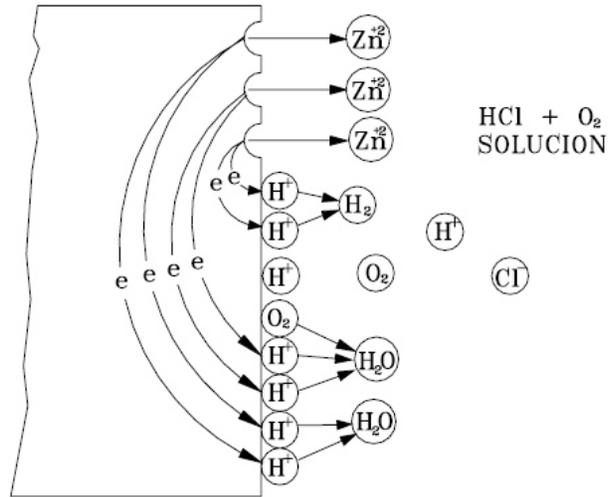
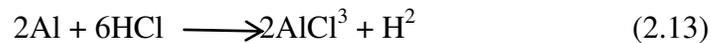
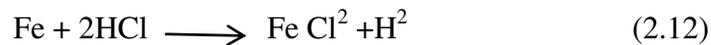


Figura 2.16 muestra las reacciones de oxidación reducción para que se lleve a cabo la corrosión.

Presenta estos dos procesos por separado para su mejor entendimiento. Ambas reacciones pueden ocurrir separadamente o en el mismo punto de la superficie, y no se afecta el principio de la conservación de carga. En algunas reacciones de corrosión la reacción de oxidación ocurre uniformemente en la

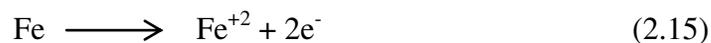
superficie, mientras que en otros casos es localizada y ocurre en áreas específicas [23].

La reacción del zinc en ácido clorhídrico es un proceso electroquímico, ya que por definición, cualquier reacción que pueda ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción se le aplica el término de electroquímica. Dividiendo las reacciones de corrosión o electroquímicas en reacciones parciales se pueden entender fácilmente. El fierro y el aluminio, al igual que el zinc, también se corroen rápidamente en el ácido clorhídrico. Las reacciones son:



Aun que a primera vista, este proceso parece ser diferente al del zinc, comparando el proceso parcial de oxidación y reducción indicado en las reacciones (2.8) , (2.12) y (2.13), se aprecia que son similares. Todas involucran la reducción del ion hidrógeno y difieren solamente en sus reacciones anódicas o de oxidación:





De esta forma, el problema de la corrosión por el ácido clorhídrico se simplifica de tal forma que en cualquier caso la reacción catódica es la evolución de gas hidrógeno de acuerdo a la reacción (2.11). Este concepto también aplica a la corrosión en otros ácidos tales como el sulfúrico, fosfórico, fluorhídrico, y ácidos orgánicos solubles en agua tales como el fórmico y el acético. En cada caso, solamente el ion hidrógeno es activo, los otros iones como el sulfato, fosfato y acetato no participan en la reacción electroquímica. Viendo el caso desde un punto estándar de proceso parcial de oxidación y reducción, la corrosión puede ser clasificada en algunas reacciones generalizadas. La reacción anódica, en cualquier reacción de corrosión, es la oxidación del metal para formar iones [24,25]

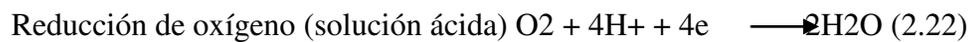
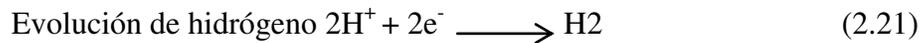
Esto puede escribirse en forma general:



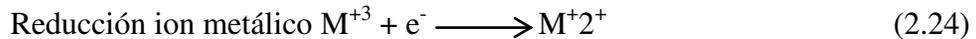
Algunos ejemplos de la reacción anterior son:



En cada caso, el número de electrones que se produce es igual a la valencia del ion. Durante la corrosión metálica, con frecuencia se encuentran diferentes tipos de reacciones catódicas. Las reacciones catódicas más comunes son:



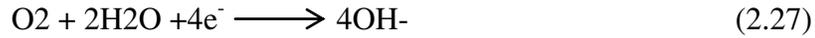
Reducción de oxígeno (soluciones básicas



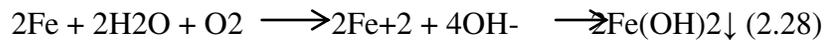
La evolución de hidrógeno es la reacción catódica más común cuando el medio es ácido. Reducción de oxígeno es común cuando una solución acuosa en contacto con aire es capaz de producir esta reacción. La reducción del ion metálico y la deposición metálica son reacciones menos comunes y se encuentran en procesos químicos de vapor. Todas las reacciones anteriores son similares, ya que consumen electrones. Las reacciones parciales anteriores pueden utilizarse para interpretar virtualmente todos los problemas de corrosión. Por ejemplo considere que pasa cuando se sumerge fierro en agua o agua salada y esta expuesto a la atmósfera. Ocurre la corrosión, y la reacción anódica es:



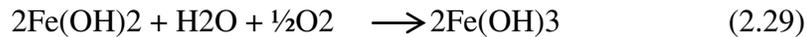
Como el medio está expuesto a la atmósfera, contiene oxígeno disuelto. El agua y el agua de mar son casi neutras, de tal forma que la reacción catódica es.



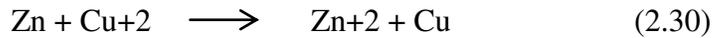
Recordando que el sodio y el cloruro no participan en la reacción, la reacción total puede obtenerse sumando las reacciones (2.26) y (2.27):



El hidróxido ferroso precipita a partir de la solución. Sin embargo, este compuesto es inestable en soluciones oxigenadas y se oxida para obtener la sal férrica:



El producto es el conocido óxido rojo. Un ejemplo clásico de reacción de sustitución, es la interacción del zinc con solución de sulfato de cobre, de acuerdo a la siguiente reacción [25].



O visto como reacciones parciales:



Durante la corrosión, ocurre más de una reacción de oxidación y de reducción. Cuando una aleación se corroe, sus componentes metálicos entran en solución como sus iones respectivos. Más importante, puede llevarse a cabo más de una reacción de reducción durante la corrosión. Por ejemplo considere la reacción del zinc en ácido clorhídrico aireado; aquí son posibles dos reacciones catódicas: la evolución del hidrógeno y la reducción del oxígeno. Este ejemplo se ilustra en la figura 2.15. En la superficie del zinc existen dos reacciones que consumen electrones. Dado que las velocidades de oxidación y reducción deben ser iguales, cuando se incrementa la velocidad se incrementa la velocidad a la que el zinc entra en solución. Debido a lo anterior, las soluciones ácidas que contienen oxígeno disuelto son más corrosivas que las soluciones ácidas libres de oxígeno.

### 2.2.8 Ecuación de Tafel.

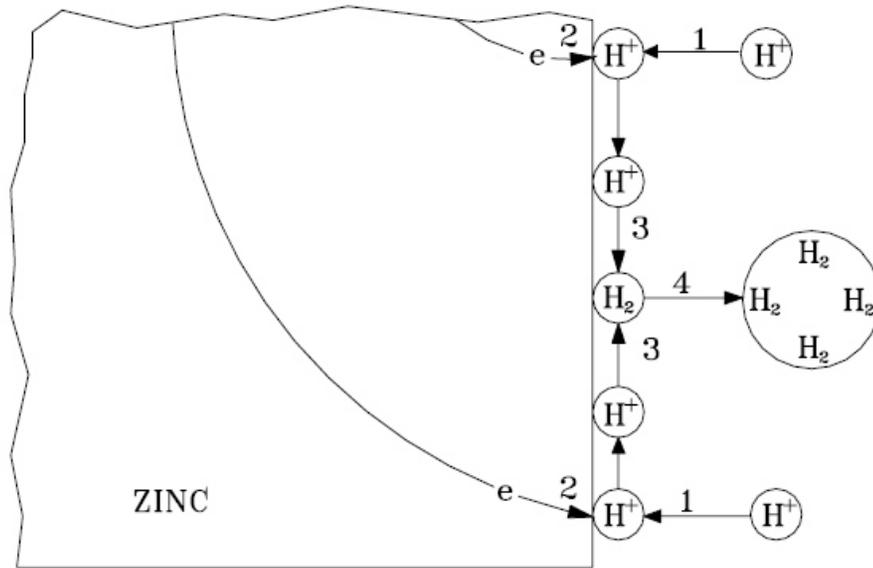
En 1905, Tafel encontró que la corriente equivalente  $I$  para la velocidad de reacción de un electrodo simple en la superficie de un metal, está relacionada con el potencial del mismo metal. De acuerdo a la ecuación:

$$E = a + b \log I \quad (2.33)$$

Donde  $E$  es el potencial medido con respecto a un electrodo de referencia seleccionado,  $a$  y  $b$  son constantes. La ecuación de Tafel ha sido confirmada experimentalmente mediante una gran variedad de reacciones anódicas y catódicas individuales. Las constantes  $a$  y  $b$  pueden predecirse teóricamente mediante diferentes mecanismos. Para nuestros propósitos, la pendiente de Tafel, se considera una cantidad experimental característica de un proceso anódico particular ( $ba$ ) o una catódica en particular ( $bc$ ), y no una cantidad teórica calculada a partir de la reacción modelo.

### **2.2.9 Polarización.**

El concepto de polarización se discute aquí muy brevemente, debido a la importancia que tiene para entender el comportamiento y las reacciones de corrosión. La velocidad de una reacción electroquímica está limitada por factores de variación físicos y químicos. De esta manera, se dice que una reacción electroquímica se polariza o se retarda por estos factores. La polarización puede dividirse en dos tipos: por activación y por concentración. La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico el cual está controlado por la secuencia de reacciones que suceden en la interface del metal y el electrólito. Este proceso se ilustra fácilmente considerando el ejemplo de la reacción de evolución de hidrógeno durante la corrosión del zinc en ácido clorhídrico. La figura 2.17 presenta esquemáticamente algunos de los pasos posibles durante la reducción de hidrógeno en la superficie del zinc. El hidrógeno atómico primero se adsorbe o se pone en contacto con la superficie antes de que inicie la reacción, esto es el paso 1. El siguiente paso, el 2, debe existir como resultado del hidrógeno. Como se presenta en el paso 3, dos átomos de hidrógeno se combinan para formar una molécula. Estas moléculas de hidrógeno se combinan para formar una burbuja de hidrógeno gas (paso 4). Como en todo proceso, la velocidad de reducción de los iones de hidrógeno se controla por la etapa más lenta [25].



La figura 2.17 presenta esquemáticamente algunos de los pasos posibles durante la reducción de hidrógeno en la superficie del zinc [25].

La polarización por concentración se refiere a las reacciones electroquímicas las cuales están controladas por la difusión en el electrolito. Este mecanismo se ilustra en la figura 2.17 para el caso de la evolución de hidrógeno. Aquí el número de iones hidrógeno en solución es pequeño, y la velocidad de reducción está controlada por la difusión de los iones hidrógeno hacia la superficie del metal. Nótese que en este proceso la velocidad de reducción está controlada por el proceso que ocurre en el seno de la solución más que en la superficie del metal.

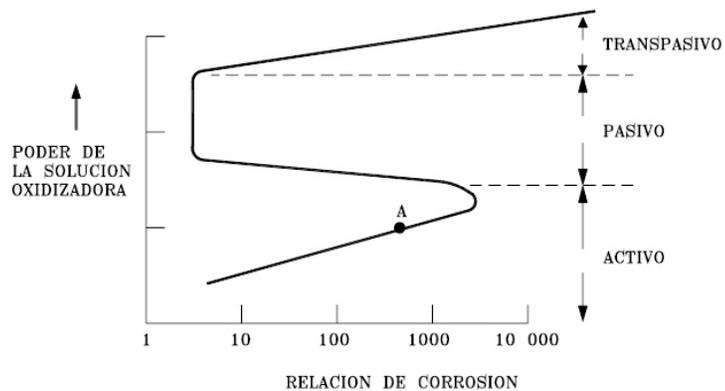


Figura 2.18 .Relación de corrosión de un metal en función del poder deLa solución del electrolito (potencial de electrodo) [26].

La figura 2.18 ilustra el comportamiento típico de un metal el cual muestra efectos de pasividad. El comportamiento de este metal o aleación puede dividirse en tres regiones, la activa, la pasiva y la transpasiva. En la región activa el comportamiento de este material es idéntico al del metal normal. Un pequeño incremento en el poder oxidante de la solución causa un incremento rápido en la velocidad de corrosión. Si se agrega más agente oxidante, la velocidad de corrosión sufre una disminución repentina. Esto corresponde al inicio de la región pasiva. Los incrementos subsecuentes de agentes oxidantes ya no provocan cambios

significativos en la velocidad de corrosión del material. Finalmente, a muy altas concentraciones de oxidante o en presencia de oxidantes fuertes, la velocidad de corrosión se incrementa de nuevo con el incremento del poder oxidante. Esta es la región transpasiva. Es importante notar que durante la transición de la región activa a la pasiva, la reducción de la velocidad de corrosión es de  $10^3$  a  $10^6$ . La causa precisa de esta transición inusual activo-pasivo-transpasivo, no se ha entendido completamente. Es un caso especial de polarización por activación debido a la formación de una película superficial o barrera protectora la cual es estable en un rango considerable el poder oxidante y eventualmente se destruye en soluciones oxidantes fuertes. El fenómeno de pasividad en los metales se ha utilizado para desarrollar nuevos métodos de prevención contra la corrosión.

#### **2.2.10 Pasividad.**

El fenómeno de pasividad metálica ha fascinado a científicos e ingenieros por más de 120 años, desde los tiempos de Faraday. El fenómeno es difícil de definir debido a la Complejidad de su naturaleza y a las condiciones específicas a la cual se lleva a cabo. Esencialmente la pasividad se refiere a la pérdida de reactividad química experimentada por ciertos metales y aleaciones bajo condiciones ambientales específicas. Esto es, ciertos metales y aleaciones se comportan esencialmente inertes y actúan como metales nobles como el platino y el oro. Afortunadamente desde el punto de vista ingenieril, los metales más susceptibles a

esta clase de comportamiento son los materiales estructurales e ingenieriles más comunes, incluyendo fierro, níquel, silicio, cromo, titanio y las aleaciones que los contienen. La pasividad, aunque es difícil definir, puede ser descrita cuantitativamente mediante la caracterización del comportamiento de metales que presentan este fenómeno. Primero, considere el comportamiento de lo que se llama un metal normal, esto es, un metal que no presenta los efectos de pasividad. En la figura 2.18 se ilustra el comportamiento de este metal. Asumamos ahora que tenemos un metal inmerso en una solución ácida libre de aire, la cual tiene un poder oxidante correspondiente al punto A y una velocidad de corrosión correspondiente a este punto. Si el poder oxidante de esta solución se incrementa, es decir, se adiciona oxígeno o iones férricos, la velocidad de corrosión se incrementa rápidamente. La velocidad de corrosión del metal se incrementa a medida que se incrementa el poder oxidante de la solución. Este incremento en la velocidad es exponencial y se comporta como una línea cuando se gráfica en escala semilogarítmica como se ve en la figura 2.19. El poder oxidante de la solución se controla tanto por el poder oxidante específico de los reactivos como por su concentración [27].

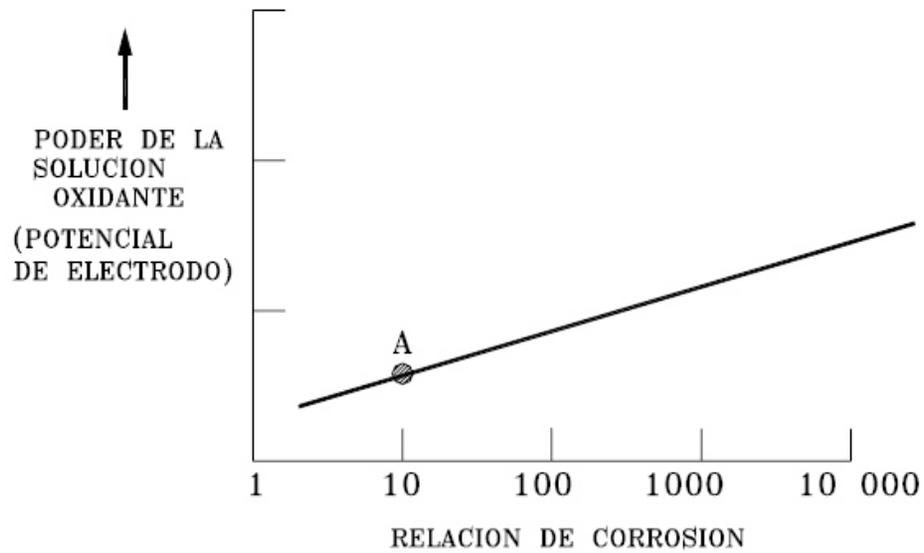


Figura 2.19. Grafica que ilustra el poder de oxidación de una solución contra la relación de corrosión [27].

### **2.2.11 Corrosión bajo esfuerzos en ambiente de sulfhídrico (SSC).**

Es el término aplicado de acuerdo a la norma NACE TM-01-77, cuando un espécimen o probeta de ensayo es sumergido en una solución que contiene 5 % de una solución saturada de cloruro de sodio con sulfuro de hidrogeno a temperatura ambiente y presión constante. La solución es acidificada con la adición de un 5 % de ácido acético, obteniendo un pH inicial aproximado de 3. Aplicando Esfuerzo en incrementos convenientes de la resistencia a la fluencia, se utiliza para obtener datos de agrietamiento como los que se muestran en la figura 2.20. Un período de prueba de 30-días se considera suficiente para revelar la susceptibilidad a la falla. Esta prueba nos sirve para conocer solamente el tiempo a la falla del material sometido a un ambiente ácido bajo un esfuerzo aplicado. A este mecanismo se le relaciona con el fenómeno de fractura por corrosión bajo esfuerzos (SCC) la diferencia de un proceso y otro es el incremento de temperatura en la prueba a realizar el proceso SCC se lleva a temperaturas de 40 °C mientras que para el proceso SSC se lleva a temperatura ambiente [28].

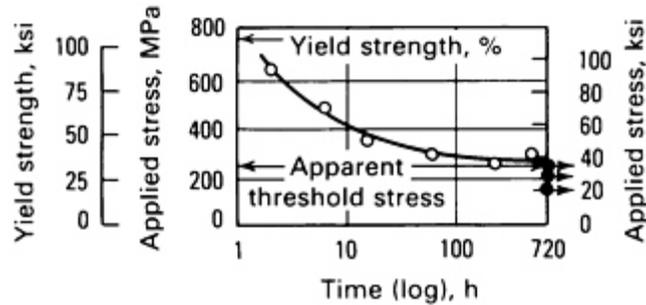


Figure 2.20 Método para graficar los resultados en la prueba Corrosión bajo esfuerzos en ambiente de sulfhídrico. Los círculos indican la falla, los círculos negros indican el alargamiento del material bajo prueba [29].

### 2.2.11.1 Factores que contribuyen al SSC.

Los principales factores que contribuyen al SSC pueden separarse en dos categorías:

- 1) Ambiente: concentración de  $H_2S$  (fluido interno),  $CO_2$ , carbonatos,
- 2) agua, pH, temperatura y esfuerzo aplicado.

3) Material: esfuerzo de cedencia, microestructura, tratamientos térmicos y aleación. La resistencia a la cedencia es posiblemente el factor más importante que gobierna la resistencia de los materiales al SSC. El incremento de la resistencia a la cedencia disminuye seriamente la resistencia de las aleaciones al SSC. En algunos casos la resistencia de los materiales al SSC es medida por sus durezas [29].

#### **2.2.11.2 Tipo de fractura.**

El modo de fractura de un material que presenta SSC generalmente pasa de una transición que va de una fractura predominante intergranular para materiales con alta resistencia a la cedencia, a una fractura transgranular para materiales con baja resistencia a la cedencia. La corrosión bajo esfuerzo puede ser intergranular o transgranular [30]. Las fallas transgranulares son menos comunes que las intergranulares, aunque ambos modos de agrietamiento pueden estar presentes en la misma zona de falla, dependiendo de las condiciones de operación. Hay circunstancias frecuentes que pueden cambiar el modo de fractura inicial, como ejemplo, el SSC por cloruros de los aceros inoxidable austeníticos sensibilizados, pueden presentar agrietamiento intergranular. A temperaturas muy altas (>200°C), los ambientes acuosos son muy agresivos y pueden causar el SCC en un rango amplio de materiales.

# Capítulo III.

## **Antecedentes del estudio de la cinética de corrosión sobre aceros API X 70 y la susceptibilidad a la falla por (SSC).**

A través de los años se ha estudiado el comportamiento electroquímico y la susceptibilidad a la falla en la presencia de ácido sulfhídrico de los diferentes aceros y aleaciones, principalmente para la industria petrolera en aceros que cumpla con su normativa para el transporte de hidrocarburos. Los aceros API X 70 generalmente son utilizados para la transportación de gases a alta presión, debido a su resistencia de 70 Ksi es el uso que se le da en la industria petrolera.

### **3.1 Evaluación de la cinética de corrosión (polarización e impedancia electroquímica)**

El comportamiento electroquímico de hierro y muchos grados de acero en soluciones de H<sub>2</sub>S se ha investigado a través de los años por muchos investigadores [30-

42], por la simulación de las condiciones de campo en el laboratorio. La mayoría de ellos proponen como el producto de la corrosión primario formado en la superficie de acero una fase de sulfuro ferroso conocido como mackinawite [43], sin embargo, la formación de otras fases también es termodinámicamente posible con los cambios en la presión y/o la temperatura de las condiciones de ensayo. Pound et.al [44] reportaron la formación de tres fases de hierro monosulfuro: mackinawite, y troilite y sulfuro de hierro, a 21 °C, sin agitación y en soluciones saturadas acuosas de H<sub>2</sub>S. Vedage et al. [45] propone que el acero sumergido en soluciones que contienen H<sub>2</sub>S se corroe, conduciendo a la formación de una serie de fases de sulfuro de hierro, como mackinawite conocida como el producto de la corrosión primario.

Otros autores prestaron atención a la cinética de formación mackinawite. L. Niu et al. [46] han investigado el comportamiento anódico de hierro en la solución de H<sub>2</sub>S. Vedage et al. [45-47] se describe la corrosión de acero 4130 en una solución al 3% en peso de cloruro de sodio en H<sub>2</sub>S en términos de dos procesos diferentes: transferencia de carga en las frecuencias altas y unos procesos de difusión a bajas frecuencias. Ma et al. [40] han investigado el comportamiento de protección / no protectora de la película FeS formado en una superficie de acero por medio de impedancia de corriente alterna y señaló que el H<sub>2</sub>S puede tener un efecto inhibidor sobre la corrosión.

Varios proyectos de investigación se han realizado para investigar la corrosión del acero grado API X70, así como la degradación de la capa asociado en los ambientes

de suelos diferentes [48-52], estos aceros se han utilizado ampliamente en la transmisión de gas de alta presión natural, donde la soldadura es el método principal para la conexión de tuberías y reparación. Generalmente, la soldadura se traduciría en cambios en la microestructura y resistencia mecánica de la zona soldada en comparación con el acero de la matriz, originando también susceptibilidad a la corrosión.

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento electroquímico de la unión de un acero API X70 grado B en ambiente amargo, estas uniones fueron a través de procesos de soldadura SMAW (en seco) y MMA (submarina).

Diferentes investigadores como Zhang Liang [53], estudiaron principalmente el comportamiento electroquímico del acero API X 70, para determinar la cinética de corrosión de estos aceros, utilizaron las curvas de polarización para investigar los efectos de la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto, el pH sobre el comportamiento electroquímico de una tubería de acero API X70 soldado, estos estudios se realizaron en la solución mostrada en la tabla 3.1, de una simulación de la solución del suelo de Ku'Enrie con un pH de 8.9 (casi neutro). Ellos determinaron que las propiedades mecánicas de la tubería de acero X70 fabricada en China, fueron medidas y presentaron una resistencia a la tracción de 675 MPa, límite elástico de 592 MPa y un alargamiento con una proporción de 26%. Los valores de pH de la solución se controlan mediante ácido acético y la solución diluida de hidróxido de

sodio con un Ph de 4 . La temperatura de la solución era controlada mediante el uso de un baño de agua termostática HHS11-Ni2 y se utilizó N2 para eliminar el oxígeno disuelto .Las concentraciones de oxígeno se ajustaron controlando el tiempo de aireación con un analizador de oxígeno UnisensePA2000. Se utilizó un sistema convencional de tres electrodos donde el platino actuaba como el contra electrodo y el electrodo de calomel saturado como el electrodo de referencia [53].

La prueba electroquímica de polarización se llevó a cabo con un potenciostato GE & G Modelo 273A. Las muestras fueron polarizadas a una velocidad de barrido de 0.5 mV / s desde 1000 mV a 500mV. Existen varias condiciones para el ensayo de polarización potencia dinámica de acuerdo con la prueba ortogonal se muestran en la Tabla 2. Todo el potencial se refiere al electrodo de calomel saturado (SCE), el acero X70 del oleoducto fue sumergido en la solución a 25°C con una deficiencia de oxígeno y pH de 7.0 y otra muestra a 40°C en oxígeno disuelto y pH de 9.0 después de 30 días las muestras sumergidas se pesaron. Durante la medición de EIS, una señal de perturbación de AC de 10 mV se aplicó sobre el electrodo en la apertura potencial del circuito en las soluciones anteriores. La medición de la frecuencia osciló entre 0.01 a 100000 Hz.

Tabla 3.1 Varias condiciones para la prueba de polarización potencia dinámica de acuerdo con la prueba ortogonal.

No.	T/°C	pH	DO/(mg · L <sup>-1</sup> )
1	20	6.5	3.0
2	20	9.0	0.5
3	20	11.5	1.3
4	30	6.5	1.3
5	30	9.0	3.0
6	30	11.5	0.5
7	40	6.5	0.5
8	40	9.0	1.3
9	40	11.5	3.0

En la figura 3.1 se puede ver que cuando la temperatura se incrementó desde 20°C a 30°C y luego a 40°C, el icorr promedio de lacero X70 se incrementó desde 10.0879  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 11.3766  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y 14.8814  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente. Y entre 30°C y 40 °C el icorr tenía una diferencia definitiva.

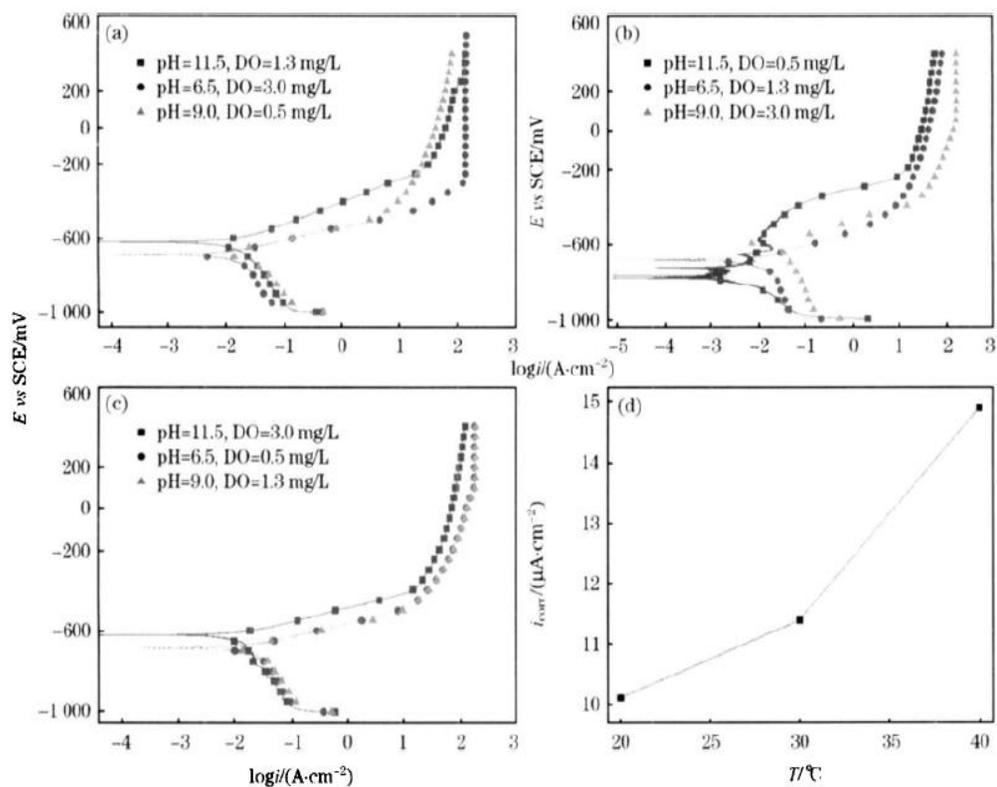


Figura 3.1 Curvas de polarización potenciodinamicasdel acero X70 en una solución simulada a una  $T= 20C$  (a),  $30C$  (b) y  $40C$  (c) con diferente pH y concentración de oxígeno, y un resultado accesorio (d).

Los efectos del pH de la solución sobre el comportamiento electroquímico del acero X70 en solución simulada se muestran en la figura 3.2. Según el análisis visualizado cuando el pH se aumentó de 6.5 a 9.0 después a 11.5 donde incrementó la corrosión y las densidades de corriente de  $9,0306 \mu A/cm^2$  a  $15.0309 \mu A/cm^2$  y

disminuyó a  $12.2696 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente, cuando la solución era ácida débil ( $\text{pH} = 6.5$ ) el icorr de acero X70 era lo más mínimo. Cuando el valor de  $\text{pH}$  se incrementó a 9.0 la fuerza impulsora de la reacción fue más grande. Cuando la solución era fuertemente alcalina ( $\text{pH} = 11.5$ ) la concentración de  $\text{OH}^-$  había aumentado.

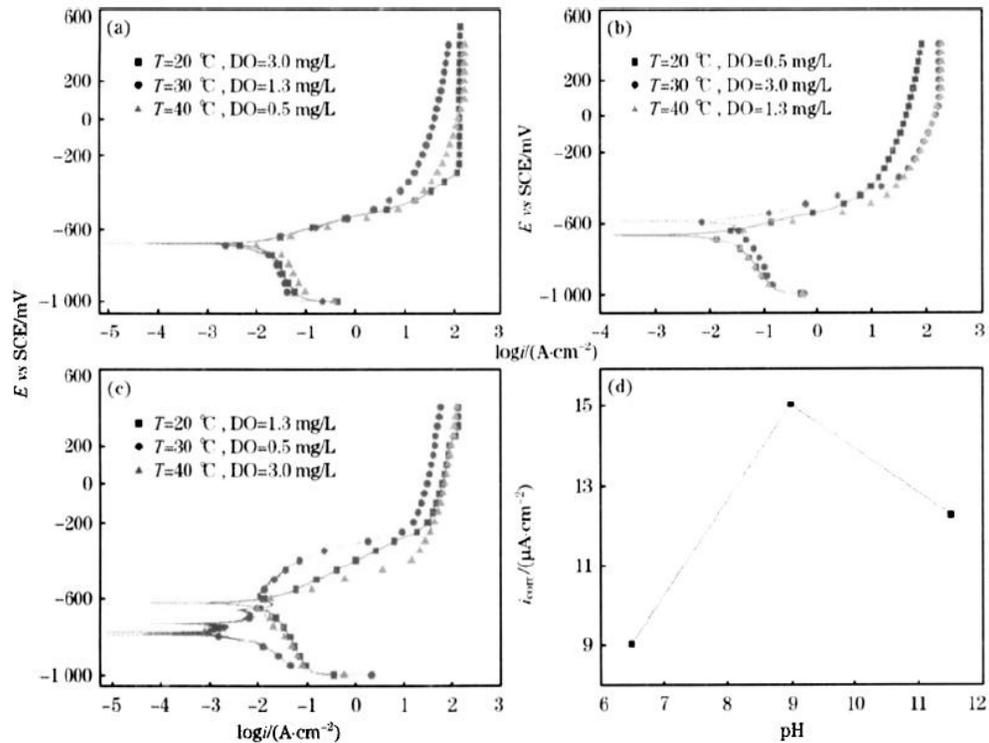


Figura 3.2 Curvas de polarización potenciodinámica para un X70 acero en una solución simulada de  $\text{pH} = 6.5$  (a), 9,0 (b), y 11,5 (c) con diferentes temperaturas y concentraciones de oxígeno y el resultado de montaje (d)

En la Figura 3.3 muestra que los efectos de la concentración oxígeno disuelto en el comportamiento electroquímico de un acero X70 en una solución simulada. La visualización del método de análisis cuando la concentración de oxígeno disuelto se aumentó de 0.5 mg / L a 3.0 mg / L, el acero X70 exhibió disolución activa en la solución simulada con una excepción de que la pasivación producida cuando la solución se disolvió como la concentración de oxígeno es 0.5 mg / L y el pH es 11.5 la disminución de las concentraciones de oxígeno mejoro la resistencia a la polarización y la densidad de corriente de corrosión se redujo.

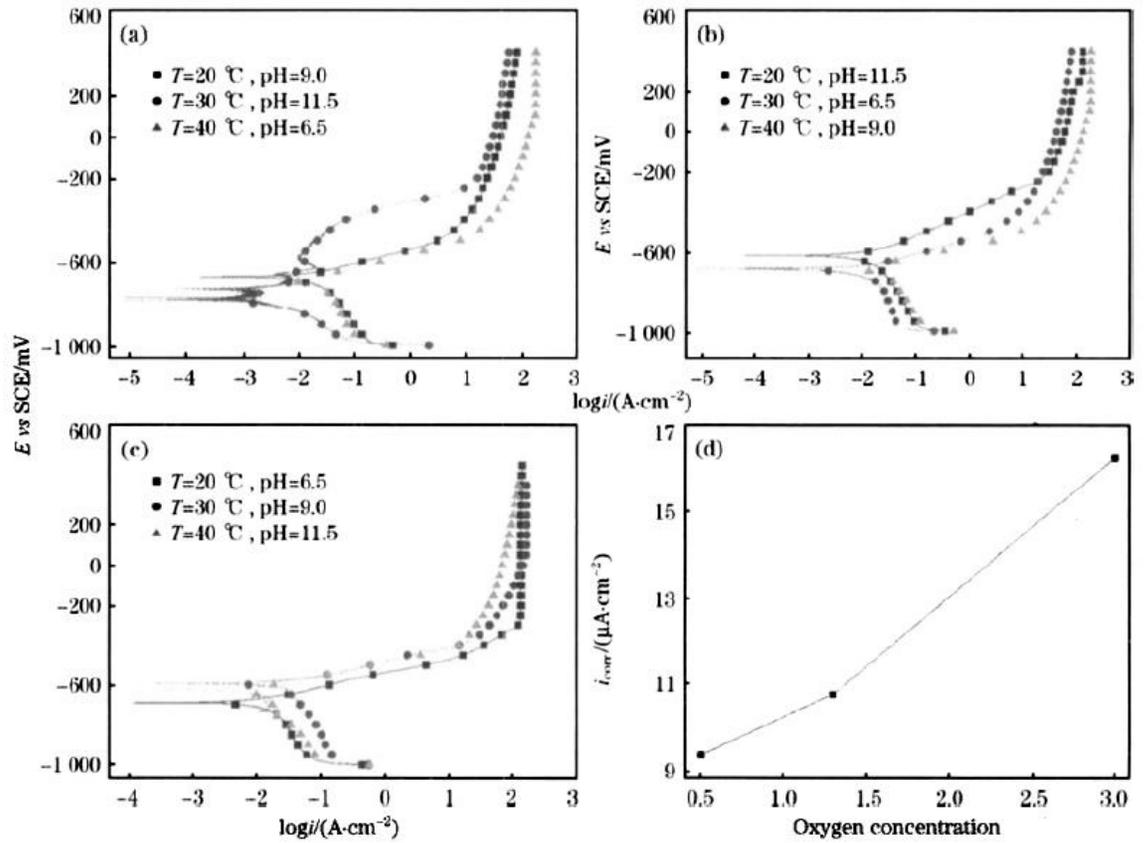


Figura 3.3 El efecto correlativo entre los tres parámetros era obvio, se concluyó que en el entorno de baja temperatura, deficiente en oxígeno y ácido débil, la tasa de corrosión de una tubería de acero X70 disminuyó en la solución simulada.

Y Chu y LU informaron de que este entorno fácilmente podría causar la corrosión localizada para iniciarla corrosión bajo tensión. Sin embargo, en la condición

de la alta temperatura, rica en oxígeno y débil alcalino la corrosión fue más severa en este entorno comúnmente inicia la corrosión general [54,55]

✓ ZHANG Liang y colaboradores concluyeron Excepto para la solución alcalina fuerte. El comportamiento potenciodinámico y de polarización del acero X70 en solución simulada pertenecía al ánodo activo de disolución.

✓ Con el aumento de la temperatura y concentración del oxígeno las curvas de polarización potenciodinámica indicaron que la densidad de corriente de corrosión aumento en el acero X70 en solución simulada.

✓ El efecto del pH sobre el comportamiento electroquímico del acero X70 era considerablemente influenciado por la acción correlativa de la temperatura y la concentración de oxígeno.

✓ Entre la concentración de oxígeno, el pH y parámetros de temperatura en esta concentración de ensayo de oxígeno, parecía tener el mayor efecto sobre el comportamiento la electroquímica del acero X70 en Erie Ku 'la solución simulada del suelo.

✓ En las condiciones del presente experimento, a partir de los resultados del análisis de rango, se concluyó que bajo el entorno de baja temperatura, deficiencia de oxígeno y ácido débil, la corrosión del acero X70 en una simulación de la solución fue mínima. Este entorno podría iniciar la corrosión

localizada. Sin embargo, en la alta temperatura, rica en oxígeno y solución alcalina débil, la corrosión fue la más severa.

En otros estudios realizados el investigador Y.F. Cheng estudiaron el comportamiento de la corrosión en una tubería de acero X70 soldado en una solución casi neutra por medio de mediciones micro-electroquímicas, incluyendo electrodo de vibración exploración y espectroscopia electroquímica de impedancia, también observaron su micrografía por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido [56].

La corrosión bajo tensión (SCC) constituye un riesgo potencial resultante de las fugas y rupturas de larga distancia en los gasoductos de conducción de hidrocarburos. En la tubería el fenómeno del SCC a menudo se produce por debajo del límite elástico del acero y típicamente por debajo del esfuerzo de tensión a el cual está diseñada la tubería, esto presenta amenaza potencial para la seguridad de las industrias de tuberías [56]. Existen dos formas principales de SCC, es decir, pH alto y cerca de pH neutro SCC con un alto pH, generalmente da por resultando en un agrietamiento intergranular, que se produce en presencia de un concentrado de carbonato o bicarbonato en ambientes de un pH mayor que 9. Se ha aceptado que la SCC a alto pH se atribuye a la disolución anódica en los límites de grano y la ruptura repetida de películas pasivas que se forman sobre la punta. Las muestras fueron mecanizadas a partir del cilindro que se muestra en la figura 3.5 y las siguientes dimensiones como se muestra en el esquema de la figura 3.5 [57-65].

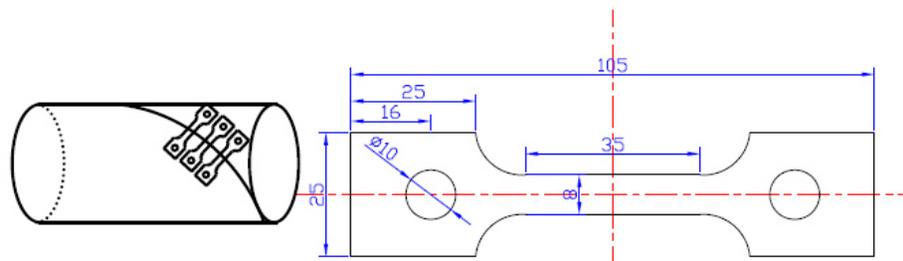


Figura 3.5 muestra un diagrama que muestra las medidas para las pruebas microelectroquímica (unidades es mm).

La solución de ensayo, que ha sido ampliamente utilizado para simular el electrolito diluido atrapado entre el recubrimiento y la tubería tiene composición química de 0,483 g / l de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,122 g / l de  $\text{KCl}$ , 0,181 g / l de  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 0,131 g / l de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  la solución se hizo de reactivos de grado analítico (Fisher Scientific) y el agua ultra-pura (18  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ ). Antes de cada ensayo, la solución se purgó con  $\text{CO}_2$  al 5% en equilibrio con el gas  $\text{N}_2$  durante 2 h para alcanzar anaeróbico y un pH casi neutro, condiciones (pH 6,8). El flujo de gas se mantuvo durante toda la prueba. Todas las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente de trabajo de exploración M370 electroquímico para LEIS y mediciones SVET. Las mediciones LEIS se realizaron en la tracción plana de la muestra a través de un modelo electroquímico PAR 370, que se compone de una unidad de exploración 370 de control, un potenciostato M263A, un M5210 amplificador lock-in y un sistema de video cámara. El esfuerzo de tracción se aplicó sobre la muestra a través de un resorte de compresión instalado en cada lado de la celda electroquímica como se muestra en el esquema de la figura 3.6

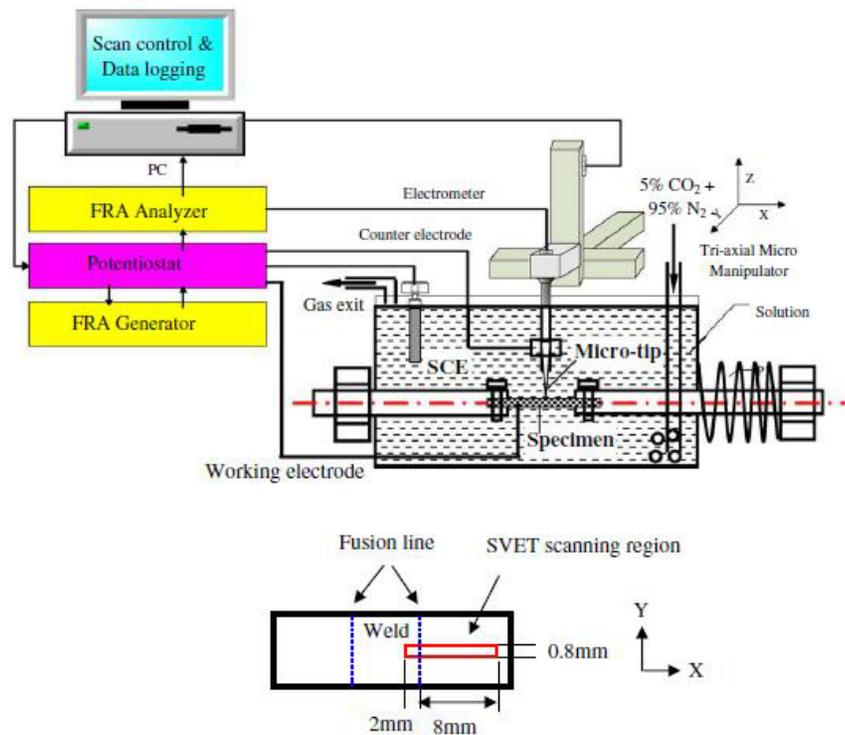


Figura 3.6 Diagrama esquemático de la instalación experimental de la estación

El estrés aplicado a las probetas a ensayar se ha calculado de acuerdo con el coeficiente de resorte elástico y su longitud de cambio. La configuración detallada del sistema de electrodos se describió por otros autores [66]. La impedancia local específicamente en el punto individual se determinó por las señales de corriente y potencial a través de la respuesta del analizador (potenciostato) y frecuencia incorporada en M370. Una SCE fue utilizada como electrodo de referencia y un

electrodo de platino como contra electrodo. Una señal de perturbación de CA de 10mV se aplicó al electrodo al potencial de corrosión y la frecuencia varió de 12.500 a 0,5 Hz. SVET se midió a través del sistema M370, donde un micro electrodo Pt-Ircon una micropunta de 10  $\mu\text{m}$  vibra por encima de la superficie de tracción de la muestra. La amplitud vibratoria, del micro-electrodo de 30  $\mu\text{m}$  y la frecuencia de vibración de 300 Hz en la dirección normal a la superficie. Durante la medición ETVS, la microsonda se sumergió en la dirección perpendicular a la solución trabajando en la superficie del electrodo. Esta sonda se hizo vibrar verticalmente, el potencial de la microsonda era directamente proporcional a su posición en el plano de vibración. La diferencia de potencial E, cuando la microsonda se encuentra en el pico de vibración y el valle se midió por un electrómetro incorporado en M370. La microestructura del metal de soldadura consiste ferrita acicular y ferrita en el límite de grano, mientras que la zona afectada por el calor es una mezcla de ferrita acicular, ferrita bainítica y algún micro elementos poca martensita-austenita. La microestructura del acero base es típicamente ferrita y perlita. Como se muestra en la figura 3.7.

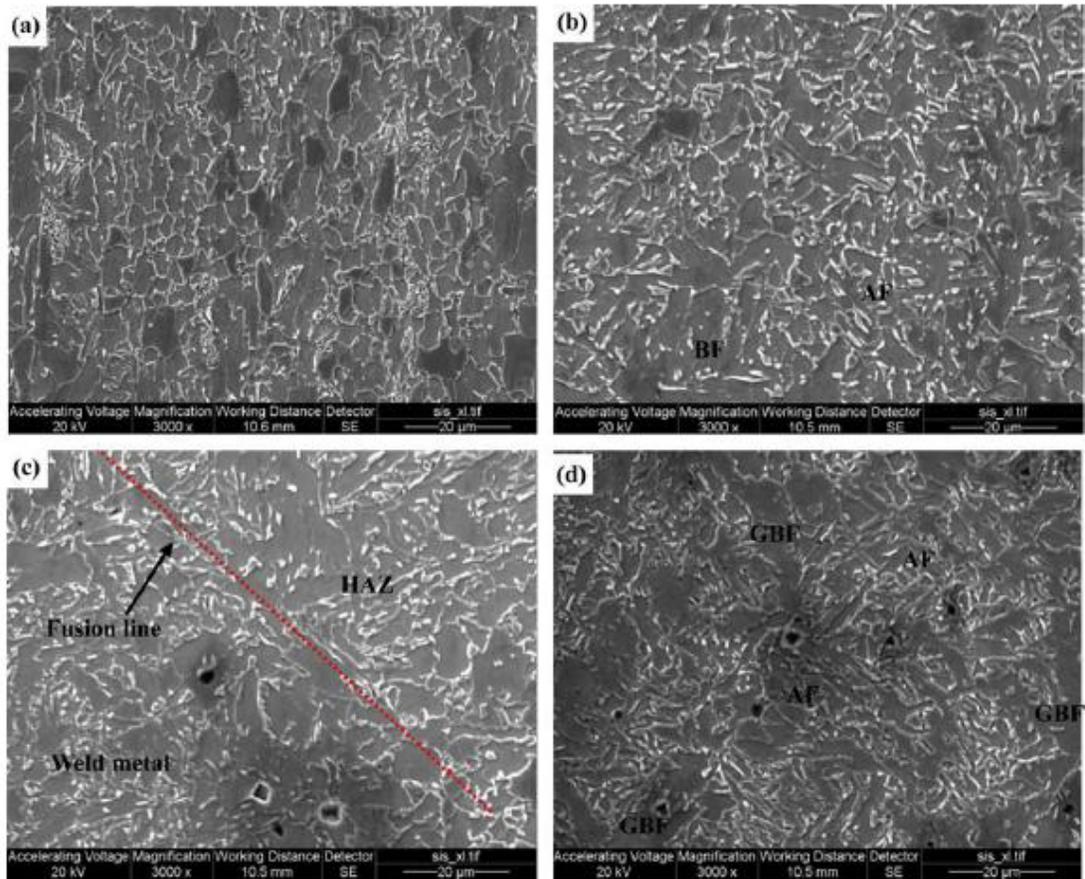


Figura 3.7. Muestra la imagen echa en SEM de un acero X70 en el cual se le aplico soldadura, (a) metal base, (b) ZAC, (c) ZAC y soldadura (d) soldadura.

La carga de hidrógeno es capaz de aumentar la disolución anódica local del acero. La resistencia de la capa del producto de corrosión disminuye con la carga de hidrogeno, y la zona afectada por el calor cuenta con la mayor corriente de disolución sobre la carga de hidrógeno. El aumento de tensión aplicada mejora la disolución anódica del acero soldado X70, especialmente la zona afectada por el calor, en una solución de pH casi neutro. La corriente máxima se observa en la zona afectada por el calor, y aumenta con el incremento de las tensiones aplicadas. El efecto total de la carga de hidrógeno ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ) y el estrés aplicado (550 MPa) sobre la disolución anódica del acero soldado X70 en solución de pH casi neutro se determina a estar dentro del rango de 5,7 y 6,5, con un valor máximo encontrarse en la zona afectada por el calor [67]. El mecanismo electroquímico de corrosión del acero soldado X70 no experimenta cambios en la carga de hidrógeno. Hay una resistencia similar de capas de productos de corrosión formó sobre varias zonas, mientras que hay una mayor disolución anódica en la ZAC. La carga de hidrogeno es capaz de aumentar la disolución anódica local del acero. La resistencia de la capa del producto de corrosión disminuye con la carga de hidrogeno y la ZAC tiene la mayor corriente de disolución de hidrogeno. El aumento de la tensión aplicada mejora la disolución anódica del acero X70 soldado, especialmente la ZAC, en solución de pH casi neutro. La corriente máxima se observa en ZAC, y con aumentos de las tensiones aplicadas. Simultáneamente, la resistencia de producto de la corrosión disminuye significativamente. Las observaciones de campo encontraron [38] que la SCC de la tubería ocurre con frecuencia en la soldadura y la zona adyacente con un pH alto. Se propuso [69-71] que la soldadura aumentaría

la susceptibilidad a la SCC de acero tubería debido a los cambios metalúrgicos y tensiones residuales introducidas. Una pequeña diferencia en la composición y microestructura entre el metal de aporte, zona afectada por el calor (ZAC) y el metal base podría resultar en un efecto electroquímico galvánico, que afecté a la reacción de corrosión del acero. Se demuestra que la ZAC es más sensible a la mejora de la reacción de disolución de hidrogeno, esfuerzo aplicado y su efecto sinérgico. Se proporciona un información fundamental sobre el sitio preferencial para la iniciación y propagación de grietas por corrosión bajo tensión de en el acero. Los informes de campo muestran que la mayoría de las grietas se concentran alrededor de la soldadura, especialmente en la ZAC. En un tercer estudio realizado por el investigador G.M. Omweg realizó un estudio comparativo para determinar la susceptibilidad al SSC entre un acero API X 70 y un acero API X80, ellos en su investigación atribuyen la susceptibilidad al agrietamiento por SSC a la dureza de 22 HRC en las regiones cercanas a la soldadura en este caso la ZAC (Zona Afectada por el Calor). La experimentación se llevó a cabo bajo la norma NACE MR0175, utilizada especialmente para condiciones de soldadura en aceros HSLA (high Steel lowalloy ) aceros baja aleación .En su experimentación utilizaron un acero API X70 y un acero API X80 cuya composición se da en la Tabla 3.2 [67,68].

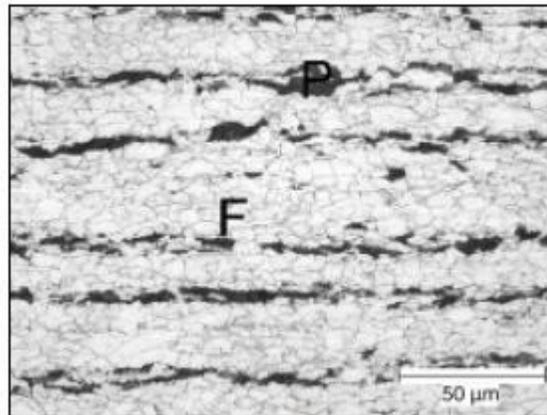
Tabla 3.2. composición química nominal de acero API X70.

API 5L Steel Pipeline Compositions (wt%) and Dimensions																	
Alloy	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Al	Ti	Nb	CE <sub>EW</sub>	Pcm	OD <sup>(A)</sup>	t <sup>(A)</sup>
X70	0.16	1.6	0.013	<0.003	0.32	<0.01	0.02	<0.01	0.01	0.08	0.03	0.01	0.04	0.47	0.26	34.75	0.75
X80	0.029	1.86	0.008	0.003	0.35	0.11	0.06	0.25	0.22	<0.005	0.03	0.02	0.10	0.45	0.170	42	0.55

<sup>(A)</sup> Measurements in inches.

(A) Medida en pulgadas

(B) La composición química del metal de aporte es 0.08 % de C , 1.1 % Mn y 0.6 % de Si. La microestructura inicial del material consiste en ferrita fina y perlita como se muestra en el corte transversal de la figura 3.8.



(a)

Figura 3.8 (a) Ferrita fina F y bandas de Perlita

Mientras que para el acero API X70 se encontró, ferrita fina y ferrita secundaria larga a través del grano y vainita granular como se observa en la figura 3.9.

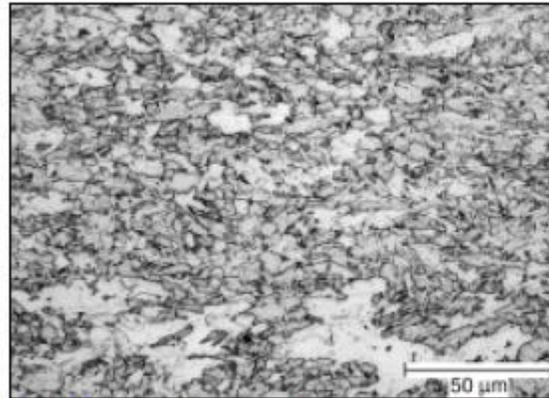
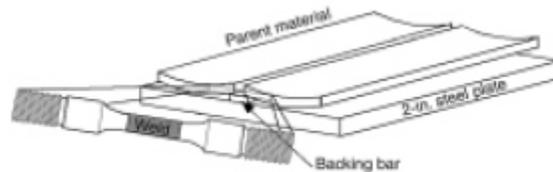


FIGURE 2. X80 long transverse section, 2% nital etch.

Figura 3.9. Microestructura del acero API X80.

Las probetas fueron cortadas de tubería API X70 y API X80 como se muestra en la siguiente figura 3.10.



**FIGURE 3.** Schematic of setup for welding of plates to simulate girth welds.

Figura 3.10. Esquema de la placa don se tomaron las probetas para las pruebas [.

El proceso utilizado en esta experimentación fue el GMAW (Gas Metal ArcWelding ) Soldadura de arco por gas. Se utilizó una solución A de acuerdo a la norma TM0177-A al 5 % de NaCl + 0.5 % de ácido glacial acético (CH<sub>3</sub>COOH) disuelto en agua des-ionizada el rango de saturación de H<sub>2</sub>S fue alcanzado con una mezcla de gases de 100 %, 30 %, o 10 % H<sub>2</sub>S balanceado con nitrógeno. La prueba se llevó acabo a las 720 horas correspondiente a un mes o la prueba concluye cuando se dé la falla del material los materiales fueron expuestos a un 100 y 80 % de la resistencia total del material.

Omweg [67] determino que la doble fracturase da sobre los dos extremos del material a través de la interface entre la soldadura y la zona afectada por el calor, mostrando una fractura dúctil mostrando micro - hoyuelos en la superficie con una fractura intergranular los demás detalles de la fractura no se pudieron observar debido a la aparición de sulfuros en la superficie haciendo imposible la determinación del tipo de

fractura. Como se observa en la figura 3.11, para el material x70 se observó dos tipos de fractura dúctil y frágil. La fractura frágil se observó en la dirección del metal base hacia la zona afectada por el calor mientras que la fractura dúctil se observó en la zona afectada por el calor hacia el metal de aporte como se muestra en la figura 3.11.

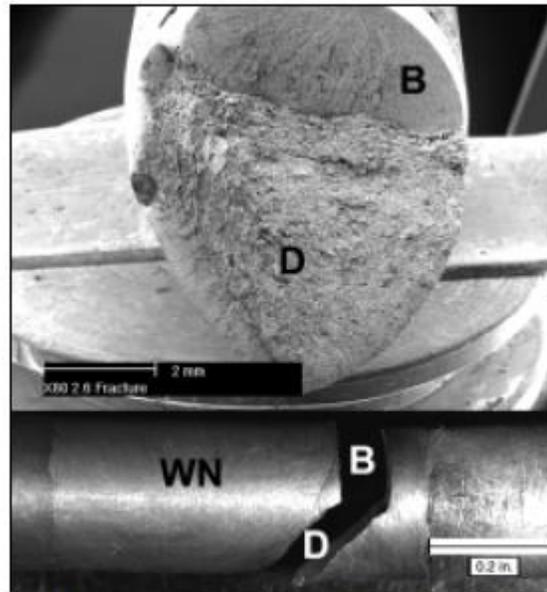


Figura 3.11. Muestra la Morfología de la fractura completa (b) fractura frágil, (d) fractura dúctil en un acero API X70.

G.M. Omweg y colaboradores determinaron que la dureza en la interface de la zona afectada por el calor y el metal base es mayor originando este tipo de fractura. En la evaluación de los productos de corrosión se determinó que el producto de corrosión es una picadura ocasionada por el ambiente agresivo y el tiempo que estuvieron expuestas las probetas a este medio como se muestra en la figura 3.12 [67].

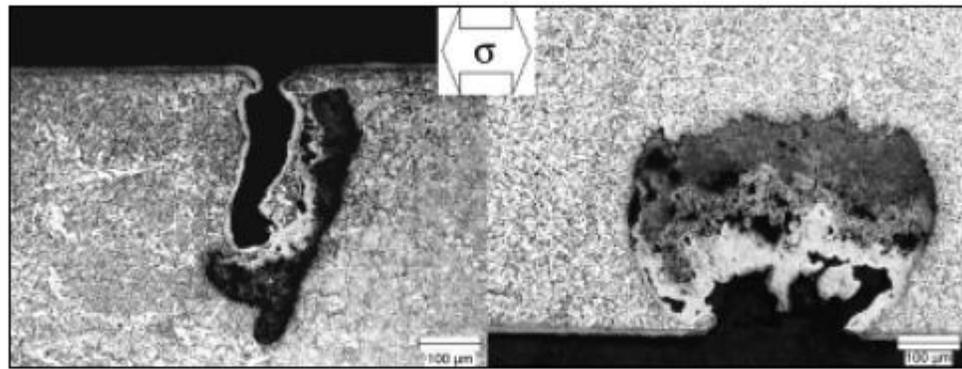


FIGURE 8. Examples of pit-like attack revealed by metallographic sectioning.

Figura 3.12. Morfología típica de una picadura.

Una de sus conclusiones que determinaron la susceptibilidad al SSC fue atribuido principalmente al aumento de dureza en la ZAC, siendo esta zona de mayor dureza con 248 Hv, siendo la zona de mayor concentración de esfuerzos en la probetas ensayas, ocasionando una susceptibilidad al SSC ocasionando la fractura o los diferentes tipos de fractura en la probeta. Otra de las causas y fallas de este material es

que la presencia de un medio ácido como el  $H_2S$  aumenta la carga de hidrógeno y la susceptibilidad al SSC debido a las marcas que el rolado ocasiona durante el proceso de manufactura de estos aceros [68].

### **3.2 Alcance de la Presente Investigación**

Con base en los antecedentes antes descritos, en esta investigación se estudiará el efecto de la aplicación de la soldadura en ambiente marino bajo condiciones de operación, con el objetivo de evaluar la resistencia mecánica y la cinética de corrosión de la unión soldada sometidos a un ambiente agresivo y determinar cuál de las zonas de la unión es la más susceptible a corroerse en este caso de estudio es la (ZAC (Zona afectada por el calor) , MB (Metal Base) y SOL (soldadura) del mismo modo comprender el comportamiento de las uniones sometidos a la prueba SSC, bajo diferentes condiciones de carga.

Para esta lograr el objetivo de estas investigaciones utilizarán técnicas como:

1. Determinación de la velocidad de corrosión mediante la utilización de impedancia electroquímica y curvas de polarización.
2. Pruebas de SSC (Stress sulfide corrosion).
3. Evaluación microestructural para determinar las fases que son más susceptibles a corroerse ( ZAC, MB, SOL) mediante microscopía óptica de barrido y convencional.

4. Determinación de fases presentes mediante analizador de imágenes(Imagpro)

5. Determinación de compuestos presentes que influyen en la formación de picaduras o favorecen la formación de la capa pasiva mediante la utilización de difracción de rayos.

# Capítulo IV

## Procedimiento Experimental

En este capítulo se describe la siguiente metodología de investigación, la primera etapa fue realizar un análisis de diseño de experimentos con el objetivo de considerar los parámetros clave de los dos procesos de soldadura: el proceso MMA y el proceso SMAW. Las variables de respuesta son las propiedades mecánicas y cinéticas de corrosión. La segunda etapa de la investigación fue realizar la evaluación microestructural de las soldaduras y su efecto en la respuesta a la corrosión bajo esfuerzos, específicamente al SSC (Sulfide Stress Cracking) y HIC (Hydrogen Included Cracking).

En esta investigación se llevo a cabo un análisis de varianza anova one way con 6 replicas, en el cual se tiene un factor que es el cambio de proceso con dos niveles, proceso MMA y SMAW, a continuación se muestra la tabla 4.1 como llevara a cabo el diseño del experimento, donde los parámetros de corriente, Velocidad de avance y tipo de soldadura dieron las combinaciones posibles para llevar a cabo la experimentación, de igual manera se muestra el número de muestras y la nomenclatura de identificación, así como el proceso por el cual fueron soldadas los resultados se muestran en el capítulo V.

Los parámetros utilizados para llevar a cabo las soldaduras se hacen referencia en el diagrama de flujo del capítulo I figura 1.1, los cuales se utilizaron para ambos

procesos y se muestran en la siguiente tabla 4.1, los parámetros de amperaje de 180 y velocidad de avance de 0.57 Cm/Seg, se dejaron fijos para ambos procesos, debido a que se intentó realizar soldaduras con parámetros de valores menores de amperaje y velocidad de avance, pero estos no funcionaron para el proceso de soldadura MMA debido al ambiente en que se llevaron a cabo las soldaduras y no se pudo obtener resultados comparativos contra el proceso SMAW.

Tabla 4.1 DOE para evaluación de pruebas mecánicas

Número de identificación de probeta	Proceso	Amperaje	Vel. Avance
10	SMAW	180	0.57 Cm/Seg
11	SMAW	180	0.57 Cm/Seg
9	MMA	180	0.57 Cm/Seg
1	MMA	180	0.57 Cm/Seg
3	MMA	180	0.57 Cm/Seg
6	SMAW	180	0.57 Cm/Seg
12	SMAW	180	0.57 Cm/Seg
4	SMAW	180	0.57 Cm/Seg
5	SMAW	180	0.57 Cm/Seg
7	MMA	180	0.57 Cm/Seg
8	MMA	180	0.57 Cm/Seg
2	MMA	180	0.57 Cm/Seg

Número de identificación de las probetas = Orden en el cual las probetas están marcadas

Proceso = MMA: Proceso Manual por Arco, SMAW : soldadura por arco protegido

#### 4.1 Materiales

Se recibieron seis placas de tubería de acero API 5L X70 grado B de bajo carbono. Las dimensiones de las placas son de 10 mm de espesor con una longitud promedio de 25.5 cm y de ancho 20 cm. La composición química de las placas de acero se muestra a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 4.2 Composición química del acero API 5L X70.

% C	% S	% Mn	% P	% Si	% Cr	% Ni	% Mo	% Cu	% V	% Nb	% Ti	% W
0.06	<0.002	1.56	0.008	0.27	0.11	0.11	0.02	0.234	0.030	0.041	0.012	<0.002

De igual manera se determinó la composición química del electrodo E70XX UW-CS-1 por medio de un espectrómetro (LECO GDS-750 QDP) y su composición química se muestra en la tabla 4.3

Tabla 4.3 composición química del electrodo.

% peso	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Co
Elemeto	0.112	0.041	0.488	0.004	0.011	0.043	0.019	0.069	0.007	0.068	0.008	0.004	0.03

#### 4.2 Proceso de soldadura y electrodo utilizado.

Las placas fueron unidas por el proceso MMA, a una profundidad de 5 metros en el puerto de Veracruz a aguas abiertas , para el proceso SMASW y MMA se les maquina una ranura en V, con una abertura de raíz de 3.32 mm y un ángulo de bisel de 60° de ángulo de apertura, se utilizó electrodo de la marca Broco Underwater AWS E70XX UW-CS-1 de 3 mm de espesor y un equipo para soldadura modelo Miller Syncrowave 250, con una corriente eléctrica ajustable de hasta 175 A, con una corriente CD negativa, un voltaje de 23 V y alambre de refuerzo de 2 mm. La figura 4.1 muestra las placas antes y después de ser soldadas. La velocidad con la que fueron soldadas cada una de las placas fue de 3 mm/seg.

La fórmula que se utiliza para calcular el calor de entrada en una soldadura es la siguiente ecuación 3.1:

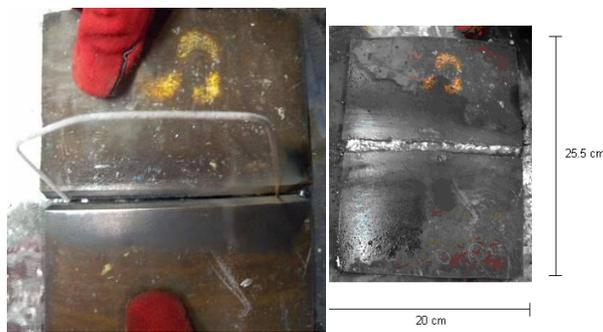
$$Q = \frac{vI}{S} \quad 3.1$$

Donde  $Q$  es la entrada de calor,  $v$  es el voltaje (23 V),  $I$  es la corriente (175 A) y  $S$  es la velocidad de soldadura (3 mm/seg.).

De esta manera  $\frac{23 \times 175}{3} = 1345.83 \text{ W mm/seg.}$

El tipo de electrodo que se utilizó para soldar cada una de las placas es de material de acero dulce [20]. La composición del recubrimiento es de polvo de hierro de bajo hidrógeno. Son electrodos con elongación suplementaria, tenacidad al impacto, humedad absorbida y requerimientos de hidrogeno difusible [20].

La imagen 4.1 muestra las placas antes y después de ser soldadas, así como también las medidas de éstas cuando finalmente quedan unidas.



a)

b)

Figura 4.1. Imágenes de placas; a) antes de soldar; b) después de soldar.

### 4.3 Condiciones y procesamiento de las placas

Las placas fueron maquinadas de acuerdo a la norma AWS 3.2, para obtener de cada placa, dos probetas de tensión, dos de dobléz, dos para impacto y dos macroataques, dando un total de 48 probetas para ambos procesos.

### 4.3.1 Probetas para tensión

Las medidas de las probetas para tensión se muestran en la figura 4.2, según la norma ASTM E8 [23], ésta norma especifica las medidas a fin de que la probeta pueda acoplarse en el equipo para realizar el ensayo, las zonas señaladas con la letra B, se ajustan en unas mordazas que tiene el equipo, éstas son estiradas, una hacia abajo y la otra hacia arriba, hasta que la probeta, finalmente se rompe en la parte de la zona A, entonces se proporcionan los datos para saber la resistencia que tiene la probeta.

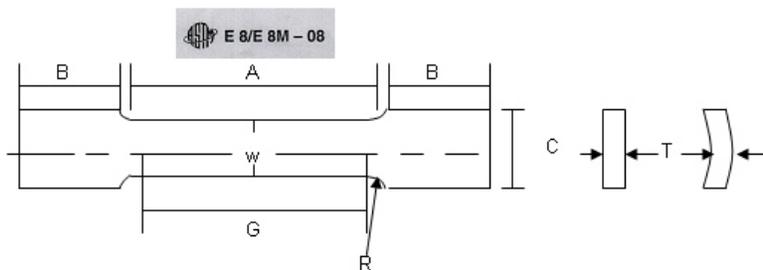


Figura 4.2. Medidas de probetas para tensión [71]70.

1: Al final de los extremos de la sección reducida deben diferir de cada uno de la zona de anchura a no más del 5%. Se puede hacer un afilamiento en la zona más gruesa, desde los extremos hasta el centro, pero la zona más gruesa a cada extremo debe ser de no más de 1% mayor que la zona más gruesa en el centro.

2: Los extremos del espécimen deben ser simétricos con la línea central de la sección reducida dentro de 1 mm.

Tabla 4.3. Dimensiones para probetas de tensión.

Espécimen	Dimensiones cm
G=Longitud de agarre	5(+/-)0.1
W=Ancho (Nota 1)	1.25(+/-)0.2
T= Grosor	1
R= Radio de relleno, Min	1.25
A=Longitud de seccion reducida, Min	6
B= Longitud de seccion de agarre, Min (Nota 2)	7.5
C= Grosor de seccion de agarre, aproximada, Min (Nota2)	2

Las Figuras 4.3 a), b) y c), muestran las probetas de tensión con las medidas que especifica la norma ASTM E8 [23], también se puede observar el área de la soldadura.

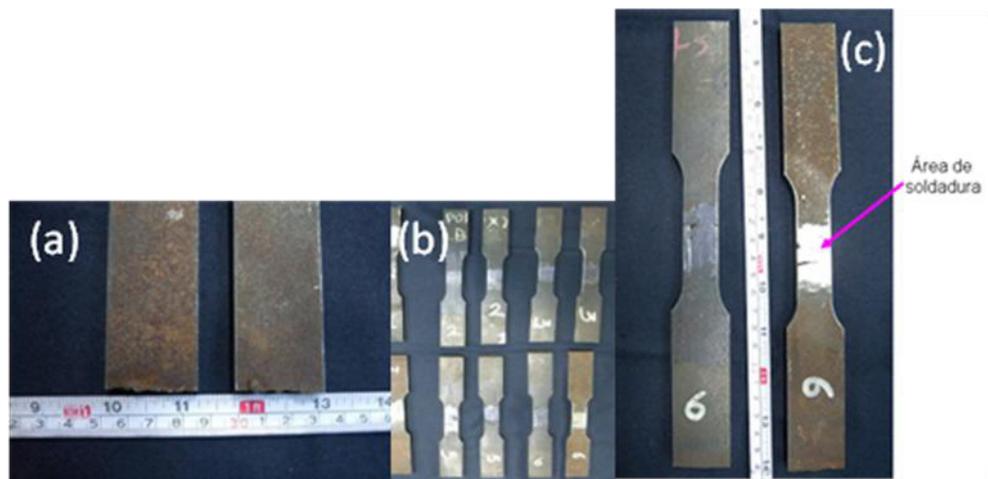


Figura 4.3 a) Total de probetas, b) Medida lateral, c) Longitud total.

### 3.3.2 Ensayo de resistencia a la tensión

Los ensayos de tensión se realizaron bajo la norma AWS D3.6M [20]. En la figura 4.4, muestra la imagen del equipo que se utilizó para realizar las pruebas de resistencia a la tensión, se pueden también distinguir las mordazas en las cuales se coloca la probeta para estirarse y finalmente romperse. El equipo utilizado fue una máquina de tensión Tinius-Olsen 100 TON.



Figura 4.4. Equipo para realizar pruebas de tensión.

### 4.3.3 Probetas para el ensayo de doblez

La figura 4.5 muestra las medidas para una probeta para ensayo de doblez, ésta prueba se realiza colocando la probeta en el equipo TINIUS-OLSEN 60 TON con un punzón de 63,5 mm, éste punzón hace presión sobre la parte central de la probeta, hasta que ésta se doble o se rompa, dependiendo su resistencia; el diámetro del punzón depende de la longitud que tenga la probeta, si es una probeta larga se utiliza un punzón de diámetro grueso, y si la probeta es de menor longitud el punzón será de diámetro menor. Este ensayo nos proporciona la información necesaria para saber la resistencia que tiene el material al ser doblado mediante la aplicación de una fuerza constante [69].

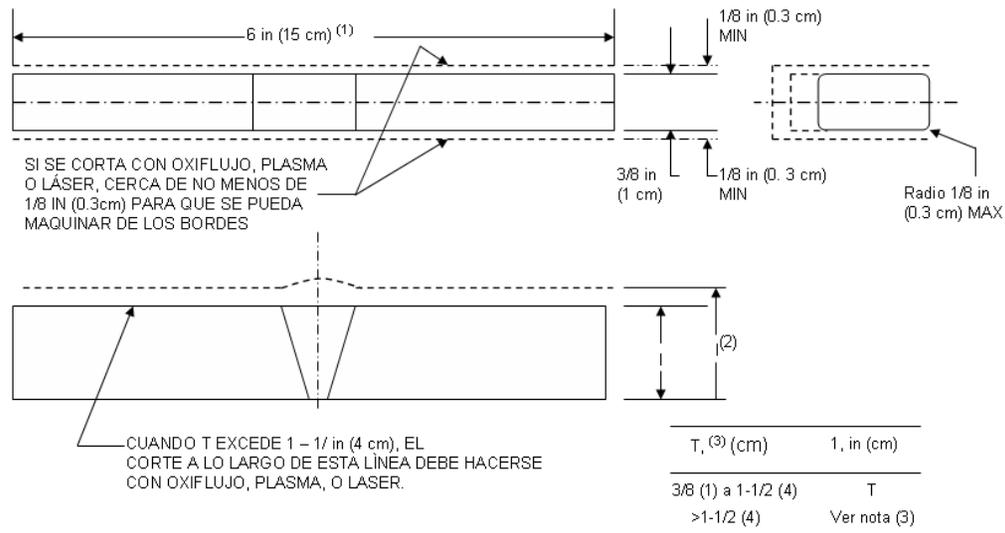


Figura 4.5. Medidas de probetas para doblez [73]72.

1: Una longitud mayor del espécimen debe ser necesaria usando un accesorio del tipo envolvente flexible o cuando se prueba el acero con un esfuerzo de cedencia de 90 ksi o mayor.

2: T= grosor de la placa o tubo

3: Para placas mayores a 2.5-1.25 cm (de grosor, el espécimen no debe de cortarse en tiras con la dimensión t entre 0.2 cm y 4 cm) y cada tira debe de ser inspeccionada.

Las figuras 4.6 a, b y c muestran las doce probetas para la prueba de doblez, en la parte media central de cada una de ellas se encuentra el área de la soldadura.



Figura 4.6. a) Totalidad de probetas, b) Medida lateral y ancho, c) Medida longitudinal.

#### 4.3.4 Ensayo de resistencia al dobléz

El ensayo de resistencia al dobléz se realizó siguiendo los parámetros establecidos en la norma AWS D3.6M [20]. En la Figura 4.7 a), se observa el equipo donde se colocan las probetas para dobléz, la Figura 4.7 b) ilustra el punzón que se utilizó para aplicar la carga, la probeta se coloca debajo de éste, para someterla a una carga y la Figura 4.7 c) muestra el regulador de carga, se observan las manivelas que regulan la carga que se aplica.



a)

b)

c)

Figura 4.7 a) Equipo a usar para pruebas de dobles, b) Punzón de carga, c) Regulador de carga.

### 4.3.5 Probetas para el ensayo de impacto

La figura 4.8 muestra las medidas correspondientes para maquinarse las probetas de impacto de acuerdo a la norma ASTM E 3 . Esta prueba se lleva a cabo colocando la probeta en el equipo TINIUS-OLSEN de 358 Joules, en la parte baja de éste, la probeta es golpeada con el peso de un péndulo que se deja caer y la rompe y de ésta manera, se calcula la resistencia que tuvo la probeta al ser golpeada, las medidas de la probeta, facilitan la colocación en el área baja del equipo. Las Figuras 4.9 a) y b) muestran las probetas reales para impacto, el área de la soldadura se localiza en la parte media central de cada probeta.

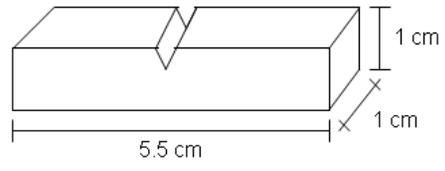
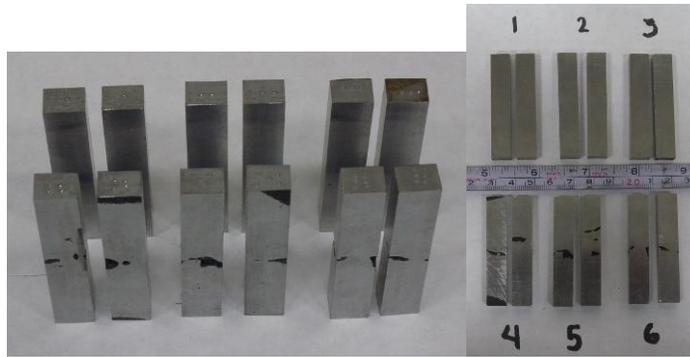


Figura 4.8 Medidas para probetas de impacto.



a)

b)

Figura 4.9. a) Totalidad de probetas, b) Medidas de probetas.

#### 4.3.6 Ensayo de resistencia al impacto

La figura 4.10 muestra el equipo utilizado para realizar las pruebas de impacto es un equipo TINIUS OLSEN de 358 joules, mientras que las dimensiones de las probetas son de 10 X 7.5 mm, las figuras 4.11 a) y b) muestran el equipo para hacer la muesca en V a las probetas y la figura 4.11 c) ilustra la probeta con la muesca en V Las probetas se introducen en un baño de alcohol por un tiempo de 30 minutos, hasta alcanzar una temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una vez alcanzada la temperatura, la probeta rápidamente se coloca en el equipo para ser seccionada mediante el impacto del péndulo. Este ensayo nos proporciona datos con la finalidad de saber la tenacidad que tiene el material a ser roto mediante la aplicación de un impacto de una carga. La zona de análisis fue en la soldadura.



Figura 4.10. Equipo para pruebas de impacto.

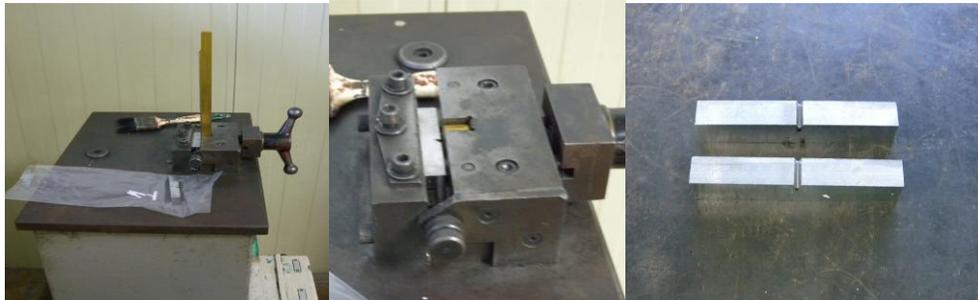


Figura 4.11. a) Elaboración de muesca en V, b) Muesca elaborada, c) Probetafinal.

Las probetas se colocan en el equipo para realizar las pruebas de impacto una por una, lo más rápido posible, para evitar que suba su temperatura.

#### **4.3.7 Probetas para macroataque**

Las probetas para macroataque se maquinan con las medidas que se ilustran en la figura 4.12, éstas medidas se especifican en la norma ASTM E3 [70]. La figura 4.13 a) muestra los doce macroataques, el área de la soldadura se encuentra en la parte media de las probetas y la figura 4.13 b) muestra dos macroataques con sus respectivas medidas señaladas por un flexómetro.

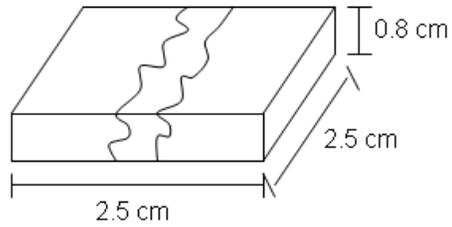


Figura 4.12. Medidas para probetas de macroataque.

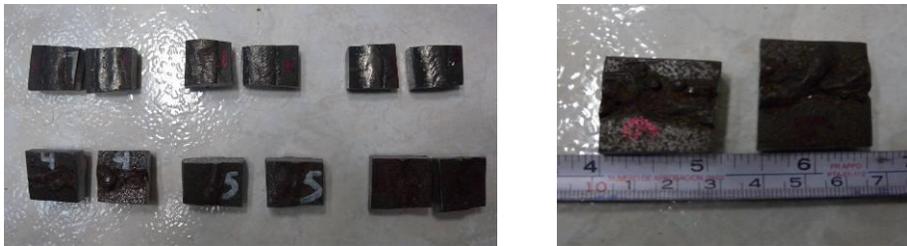


Figura 3.13. Figuras de probetas para macroataque.

#### 4.4 Ensayos de microdureza

A continuación se muestra, donde se observan las microdurezas obtenidas, las cuales fueron tomadas con un microdurómetro marca FutureTechCorp, Modelo FM7123, con un indentador de punta de diamante.

La figura 4.14 muestra un mapeo de la localización de cada una de las indentaciones.

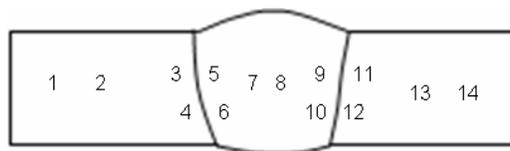


Figura 4.14. Esquema de las indentaciones realizadas en los ensayos de microdureza.

#### **4.5 Caracterización microestructural (metalográfica)**

La preparación para las probetas metalográficas se realizó de acuerdo a la norma ASTM E407 [71]. En la cual las probetas de macroataque se someten a un proceso de preparación que incluye un desbaste, pulido, ataque químico y observación en microscopio óptico y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

El proceso metalográfico se realiza en pulidoras giratorias de modelo DAP-V y Knuth-Rotor 2, las cuales utilizan lijas de carburo de silicio de granulometría 240 a la 1200.

Posteriormente la etapa de pulido de los macroataques se realizó manualmente en una máquina pulidora giratoria modelo Planopol, marca Struers con paño Alfaclloth de 20.32 cm de diámetro. Se utilizó pasta abrasiva de diamante, utilizando alcohol etílico como agente lubricante a fin de facilitar el proceso de pulido, esto se hace con una velocidad de 150 rpm, hasta lograr un acabado espejo superficial libre de ralladuras.

La preparación del reactivo para ataque químico para revelar la microestructura, se realizó conforme al procedimiento interno 1272-ME/PO-07, el cual se referencia en la norma ASTM E407 [71], siendo éste reactivo designado como N° 74, y que comúnmente se denomina Nital, consiste de una mezcla de Etanol ,Metanol + Ácido Nítrico grado reactivo (5 ml de HNO<sub>3</sub> + 95 ml de Etanol ó Metanol).

La superficie pulida de las probetas se sumerge durante 8 segundos en el reactivo, enjuagando de inmediato con un chorro de agua, posteriormente con alcohol, y finalmente se secan con aire caliente [71].

#### **4.5.1 Microscopia óptica**

La evaluación de los especímenes se realizó en un microscopio óptico metalográfico de platina invertida marca Olympus modelo PMG-3, tomando fotomicrografías a una magnificación de 100 X. De las 12 probetas para macroataque, se toman dos muestras representativas, una soldada en ambiente seco y la otra soldada bajo el agua. Las imágenes que se obtienen de las microestructuras del acero API 5L X70 se toman con una magnificación de 100X, en las zonas del metal base, la ZAC y el área del metal depositado o soldadura.

#### **4.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La evaluación se realizó en un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido marca JEOL – SEM Control User Interface Versión 8.14, Modelo J5M6490LV y el software que utiliza para tomar las fotomicrografías es un INCA Oxford.

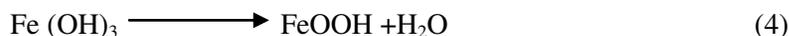
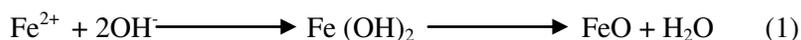
#### **4.5.3 Difracción de Rayos X (DRX)**

Para el análisis de Difracción de Rayos X, se utilizó un equipo Phillips Ex Pert de 40 Kv y 35 mA, y utiliza un software analizador marca X Pert, el cual proporciona información acerca de los resultados de las fases presentes en las muestras a analizar, mediante la dispersión de electrones sobre un área determinada, la cual origina un patrón de difracción definido que consiste de haces difractados en direcciones definidas.

Las muestras a analizar son representativas, una de soldadura en ambiente seco y la otra de soldadura submarina, de los macroataques correspondientes, se cortó una pequeña sección de 3 mm de espesor, después se volvieron a cortar para obtener solo el área de la soldadura, por lo tanto la muestra quedó de 1 por 1 cm de área por 3 mm de espesor. De igual manera se analizaron los productos de corrosión resultantes de las probetas sometidas al ensayo de SSC, mediante la técnica de difracción de rayos X.

#### 4.6 Montaje de la celda electroquímica y preparación de la solución

Se montó una celda electroquímica de tres electrodos usando un electrodo de platino como electrodo auxiliar; un electrodo calomel ( $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$ ) como electrodo de referencia, conectado a la celda por medio de un puente salino, y el espécimen como electrodo de trabajo, en una solución de 9.62 %  $\text{NaCl}$ , 0.305%  $\text{CaCl}$ , 0.18%  $\text{MgCl}$  y 89.89 %  $\text{H}_2\text{O}$  [72] la representación de la celda se ilustra en la figura 4.15 . Se debe de aclarar que se tomó la decisión de no utilizar petróleo en la solución electrolítica, puesto a como lo comentan K. Efirid y R. Jasinsk distintos tipos de crudo en una misma solución de salmuera, generarían distintos resultados, y puesto que en este estudio buscamos el análisis y comparación del comportamiento electroquímico de las zonas de uniones soldadas ante presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , no es conveniente la utilización de algún tipo de crudo[9]. Para asegurar un ambiente amargo se generó, in situ,  $\text{H}_2\text{S}$  por medio de la adición de 3.53 g de sulfuro de sodio y 1.7 g de ácido acético, además, se adicionó sulfito de sodio (0.004g) para eliminar cualquier residuo de oxígeno después de la purga. La presencia de oxígeno es probablemente la causa de muchas inconsistencias en este tipo de pruebas. En el proceso anódico del API X70 se obtienen las siguientes reacciones formadoras de óxidos [73]:



Razón por la que se debe mantener aislada la celda y purgar con un gas inerte lo mayor posible la presencia de oxígeno. Se purgo entonces la celda aislada durante 30 minutos con N<sub>2</sub> a 2 L/min [75], para garantizar que la reacción involucrada en la corrosión del material, sea en la que se involucra el H<sub>2</sub>S [73]



Las primeras 4 reacciones no provocan una capa pasiva en el material, más bien una capa de depósitos en la superficie del material que protegen al material creando una barrera física en contra de la corrosión, esta capa al ser inestable se hará cada vez más delgada con el tiempo afectando su efectividad[9], mientras que por otro lado, la reacción 5 si provoca una capa pasiva que como reportan Smith [74], Arzola y Genesca [75-77], será la primera capa en formarse, esto se verá reflejado en las pruebas potenciodinámicas. En las condiciones antes descritas se realizaron las curvas de polarización y las pruebas de impedancia a las distintas zonas de las uniones soldadas por proceso SMAW y MMA. Las pruebas se realizaron con una interface electroquímica marca SOLARTRON, Modelo 1287 A y Medidor de impedancia, ganancia y fase, sobre un canal o entre canales de 10 μHz a 32 MHz. El análisis de los resultados y el control de los equipos se realizó por medio del software Coreware y Corewreview, para las curvas potenciodinámicas, el software Zview y Zplot para las pruebas de impedancia. Las curvas de polarización se realizaron desde (-1000mV hasta + 700 mV) con respecto al potencial de circuito abierto a una velocidad de escaneo de 0.1667 mV/s, antes de realizar las pruebas se dejó estabilizar el potencial durante 30 minutos.

Las pruebas de impedancia se realizaron con la frecuencia inicial de 1000Hz y frecuencia final de 10000Hz. Para obtener el área de los diferentes especímenes se utilizó el programa Mat lab, para el conteo de los pixeles de fotos tomadas al área de las muestras montadas en baquelita, y se utilizó un centímetro cubico de papel blanco

como referencia de área (las piezas fueron pulidas antes de tomarles fotos para obtener el área real expuesta en la solución).

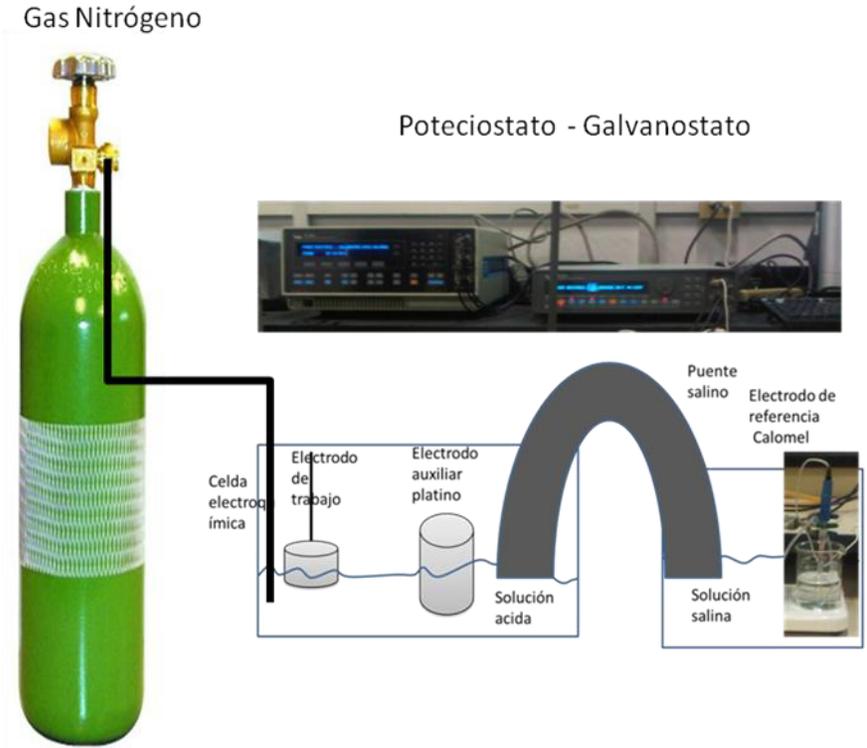


Figura 4.15. Representación de la celda electroquímica utilizada en esta experimentación

#### 4.6.1 Corte y Montaje de las muestras

Para realizar las pruebas potenciodinámicas, las muestras de las diferentes zonas de la soldadura se montaron en lusita (resina translúcida), esto con la finalidad eliminar ruido en las gráficas e identificar mejor las zonas en las curvas de polarización, los cortes se realizaron con disco de diamante tanto para la ZAC, MB y SOL, la imagen 4.16 muestra la representación de un macroataque donde muestra las diferentes zonas de la soldadura y su respectivo corte. Para asegurar la continuidad de la señal del electrodo de trabajo al potenciostato se unió un cable de cobre soldado con estaño al electrodo de trabajo, sellando la soldadura con silicón al momento de sumergir la superficie de contacto para evitar ruido a la prueba y tener mayor confiabilidad en los resultados, en la figura 4.17 se muestra el electrodo de trabajo montada en lusita con su respectiva conexión, se aseguró que solo el metal de análisis o electrodo de trabajo estuviera en contacto con el electrólito. Nota cada una de las pruebas se corrió 3 veces por zona (ZAC, MB, SOL) para obtener reproducibilidad en los resultados los cuales se muestran en la tabla I.

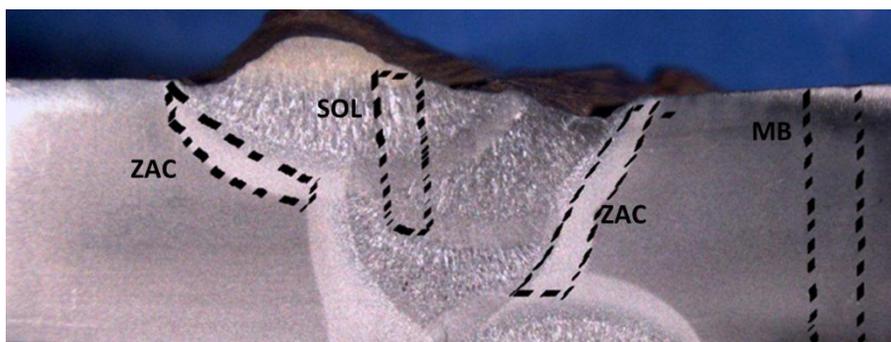


Figura 4.16 muestra las diferentes zonas (ZAC, MB, SOL) de los cortes realizados para obtener el electrodo de trabajo.

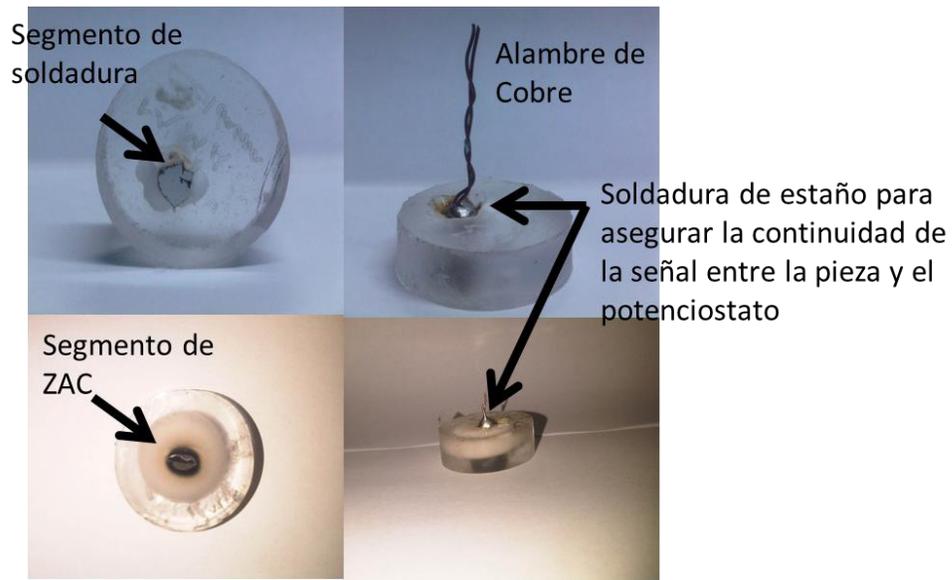


Figura 4.17. Montaje del electrodo de trabajo.

#### 4.7 Evaluación de pruebas de corrosión bajo esfuerzos (SSC)

Las pruebas de Stress Sulfide Cracking (SSC) generalmente se utilizan para determinar el tiempo a la fractura de la probeta bajo condiciones de tensión y un ambiente agresivo. Las pruebas se llevaron a cabo bajo la norma NACE TM 0177.

Las muestras fueron sometidas a las 720 horas como lo indica la norma, estas pruebas se llevaron a cabo de acuerdo a las condiciones específicas que se muestran en la tabla 4.4. El esfuerzo total se determinó con el esfuerzo máximo de una probeta de tensión fabricada con el metal base acero API X70. El cual fue de 70,000 Psi. Las probetas se fabricaron de acuerdo a las siguientes mediciones de acuerdo a la norma NACE TM0177 y se describe en la figura 4.18.

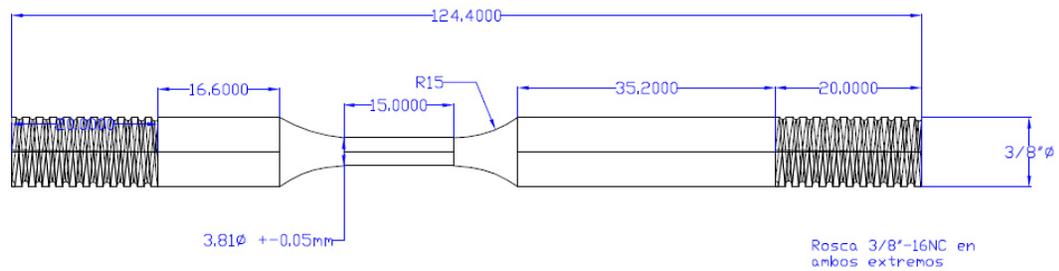


Figura 4.18 Dimensiones de la probeta de tensión de acuerdo a la norma NACE TM0177.

Se utilizaron en total seis probetas de tensión con su respectiva replica dando un total de 12 probetas maquinadas para las pruebas SSC. Cada una de las probetas debió ser previamente pulida hasta llegar a una rugosidad de  $0.81\ \mu\text{m}$ , con la finalidad de eliminar los esfuerzos residuales en la superficie de las probetas y que estos no intervengan en los [77,78].

Tabla 4.4. Diseño de experimentos para pruebas SSC

Probeta y proceso (2 repeticiones)	% de esfuerzo
SMAW	100
SMAW	75
SMAW	50
MMA	100
MMA	75
MMA	50

En esta experimentación se utilizó el método para la aplicación de carga uniaxial y se utilizó un anillo de deflexión como se muestra en la figura 4.19, la figura muestra el anillo de deflexión como lo describe la norma.



Figura 4.19. Anillos de deflexión para prueba SSC de acuerdo a la norma NACE TM 0177.

En la siguiente figura 4.20, se observa los anillos de deflexión utilizados en esta experimentación.

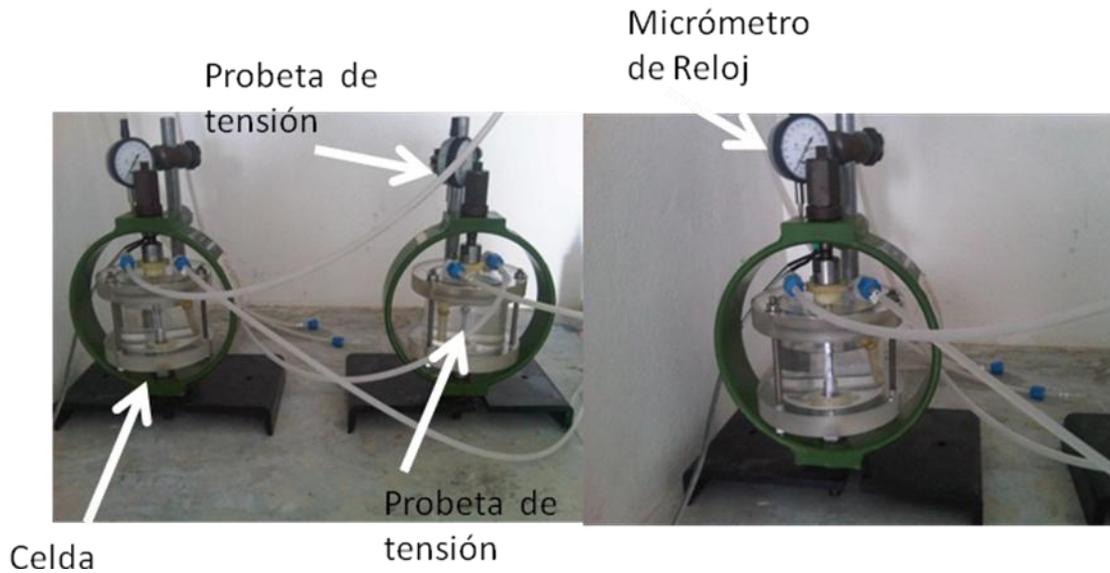


Figura 4.20. Muestra los anillos de deflexión utilizados en esta investigación.

En esta experimentación se utilizó el método A y solución B, el cual describe la utilización de anillos de deflexión o la utilización de un sujetador por medio de resorte, la composición química de la solución B se describe a continuación.

5.0 % cloruro de sodio, 50 gramos de NaCl

5% ácido Acético glacial, 25 g de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

0.41 % de acetato de sodio disuelto en agua desionizada, 4.1 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Para el cálculo del porcentaje de deflexión requerido para cada probeta se utilizaron las siguientes ecuaciones y tabla utilizando en Excel como se describe en la siguiente figura 4.21. La cual es una imagen representativa de los datos que se adquieren en las tablas de Excel. Cabe mencionar que cada anillo de deflexión tiene su

respectiva calibración la ecuación descrita varia en las magnitudes de torque para aplicar la carga.

Identificación  
del anillo

↓

DETERMINACION DE LA DEFLEXION EN ANILLOS PARA PRUEBA SCC

Anillo 3054		Anillo 3055	
REGISTRO	LC012009	REGISTRO	LC022009
MATERIAL	17-4PH	MATERIAL	17-4PH
CEDENCIA PROBADA (psi)	70000	CEDENCIA PROBADA (psi)	70000
DIAMETRO PROBETA (in)	0.1495	DIAMETRO PROBETA (in)	0.1494
% DE CARGA DE PRUEBA (%)	50	% DE CARGA DE PRUEBA (%)	50
CARGA A APLICAR (lb)	614	CARGA A APLICAR (lb)	614
DEFLEXION REQUERIDA (in)	0.009	DEFLEXION REQUERIDA (in)	0.009
micras	235.2912394	micras	218.3966126
$y = 1.198535E - 5X + 0.0019$ Y= Deflexion µin    X= Carga lb		$y = 1.148776E - 5X + 0.00155$ Y= Deflexion µin    X= Carga lb	

← Ecuación

Figura 4.21. Imagen representativa del cálculo empleado usando Excel para determinar la deflexión de los anillos.

# Capítulo V

## Resultados y Discusión

### 5.1 Evaluación de propiedades mecánicas

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las pruebas que se realizaron a cada una de las probetas de tensión, doblez, impacto y dureza. Además se discuten los resultados obtenidos después de realizar las pruebas potenciodinámicas a las diferentes zonas de la soldadura (ZAC,MB,SOL), de igual manera se evaluaron las pruebas de SSC para los diferentes procesos de soldadura proceso MMA y SMAW.

#### 5.1.1 Ensayo de resistencia a la tensión

La tabla 5.1 muestra la identificación de las probetas de tensión, con los datos obtenidos de carga y esfuerzo máximo alcanzados, también se muestra el área de las probetas, para todas las muestras la ruptura fue en el área de la soldadura, ubicada en la parte media central de las probetas. Esto fue debido a la baja resistencia a la carga aplicada a cada una y por las condiciones en las que se realizó la soldadura, como corriente de voltaje, corriente marina o temperaturas de trabajo. Las pruebas de tensión proveen información de la resistencia y ductilidad de los materiales bajo esfuerzos de tensión uniaxiales. Los resultados de las pruebas de tensión de las probetas maquinadas en dimensiones estandarizadas de porciones seleccionadas de una parte o material no representan totalmente la resistencia y ductilidad de las propiedades del producto total

final del comportamiento en servicio en diferentes ambientes de acuerdo a la norma ASTM E8 [20].

Tabla 5.1. Resultados de ensayo de tensión.

Identificación de muestra	Probeta #	Área mm	Carga máx. kgf	Esfuerzo máx. (MPa)	Zona de ruptura
SMAW - A	1	169.4775	10700	619	Soldadura
	2	167.4346	10500	615	Soldadura
SMAW - B	1	168.8296	9900	575	Soldadura
	2	170.2828	9810	565	Soldadura
SMAW - C	1	167.1858	8550	502	Soldadura
	2	168.0332	10600	618	Soldadura
MMA - A	1	166.17	3910	213	Soldadura
	2	168.8556	8720	507	Soldadura
MMA - B	1	168.858	2960	172	Soldadura
	2	169.669	7700	445	Soldadura
MMA - C	1	167.9091	4000	233	Soldadura
	2	166.4648	4200	248	Soldadura

Los resultados de las pruebas realizadas, muestran que las probetas de la uno a la tres, soldadas a temperatura ambiente, tienen mayor resistencia a la tensión, debido a que es más sencillo realizar la soldadura e influyen factores como la atmósfera en la que se encuentran las placas o la temperatura. Respecto a las probetas de la cuatro a la seis, se obtienen resultados de tensión con menor resistencia, debido a que las placas son soldadas en un ambiente de medio acuoso salino, lo cual es la gran diferencia de soldar en un ambiente seco, ya que se ocasionan defectos tales como una porosidad, agrietamiento y no uniformidad en el cordón de la soldadura.

Las probetas al romperse en la zona de la soldadura indica que son frágiles y no tienen resistencia, ya que la ruptura debe de ser en el área del metal base, debido a que el metal base debe de tener una menor resistencia ya que no hubo una transformación, y en la zona de fusión si, por el calor aplicado y tipo de metal de aporte. De acuerdo a la

norma AWS D3.6M [20], se deben tomar en cuenta varios puntos, como medidas de espesor de probetas, dureza, energía absorbida, entre otros. En las últimas tres probetas, se presentó porosidad, debido a esto, la ruptura fue inmediata. A continuación en la ecuación 5.1 se muestran los cálculos para determinar el esfuerzo máximo que se presentó en las seis probetas.

Fórmula para calcular esfuerzo máximo de pruebas de tensión

$$Esf. Máx = \frac{Carga(kg)}{Área(mm^2)} \quad 5.1$$

Los cálculos se realizan a partir de los datos de la tabla 5.2 valores de carga aplicada, utilizando la carga en Kg y el área, la cual se calcula mediante la multiplicación de las medidas en milímetros del espesor y ancho de cada una de las probetas. El resultado se multiplica por 9.81 para obtener megapascuales (MPa) y se observa en la tabla 5.3.

Tabla 5.2 carga aplicada para los diferentes procesos SMAW y MMA.

	Carga Mpa					
Factor	1	2	3	4	5	6
<b>SMAW</b>	10700	10500	10600	3610	8720	2960
<b>MMA</b>	9900	9810	8550	7700	4000	4200

Los resultados de la carga aplicada se graficaron en MINITAB para analizar la diferencia significativa del proceso la tabla de los valores obtenidos sobre el P value igual a 0.795 no demuestra una diferencia debido a que este valor debe de ser menor a 0.05 el valor de P se define como el nivel de significación menor que llevaría a rechazar

una hipótesis nula  $H_0$  con  $\alpha=0.05$  [79]. La grafica de la figura 5.1 muestra la grafica de caja que demuestra que la carga no tiene inferencia en el resultado de resistencia a la tención de las probetas soldadas por ambos procesos, como se explico en el capítulo 4 se utilizaron los mismos parámetros de amperaje y velocidad de avance para los diferentes procesos de soldadura. (C= carga) figura 5.1.

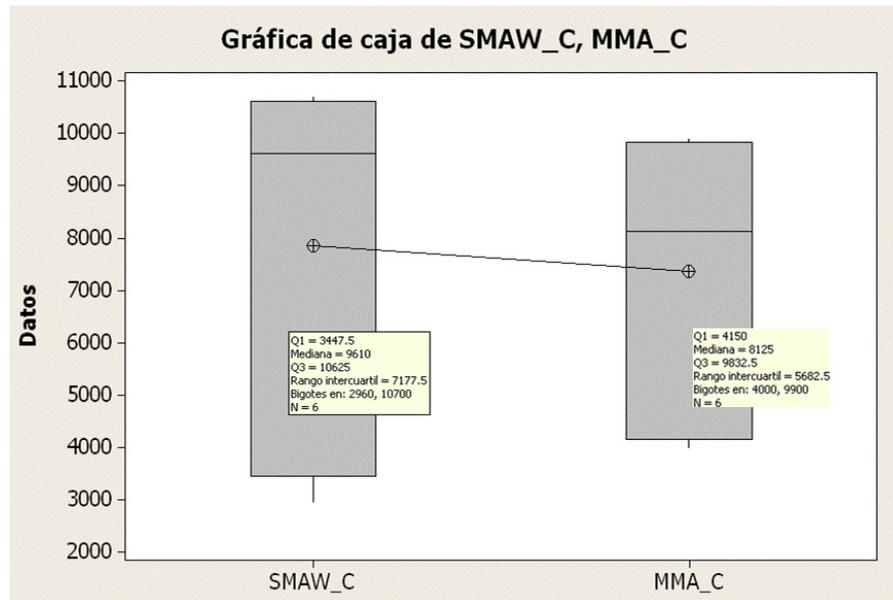


Figura 5.1. Grafica de caja de la carga aplicada a los procesos MMA y SMAW

Como se observa en la grafica de la figura 5.1 los valores de carga son mayores para el proceso SMAW que para el proceso MMA, siendo los defectos de soldadura como poricidas y fracturas los que hacen que el valor de la carga para el proceso MMA sea menor.

Tabla 5.3. Resultados del esfuerzo máximo de cada probeta

Esfuerzo Max (Resistencia a la tensión MPa)						
Factor	1	2	3	4	5	6
<b>SMAW</b>	619	615	575	565	502	618
<b>MMA</b>	213	507	233	172	445	248

Al realizar el análisis de varianza se determino que el proceso SMAW de determino un valor de P Value de 0.005 existiendo diferencia significativa en cada proceso el diagrama de caja de la figura 5.2 muestra que la resistencia es mayor para el proceso SMAW contra el proceso MMA.

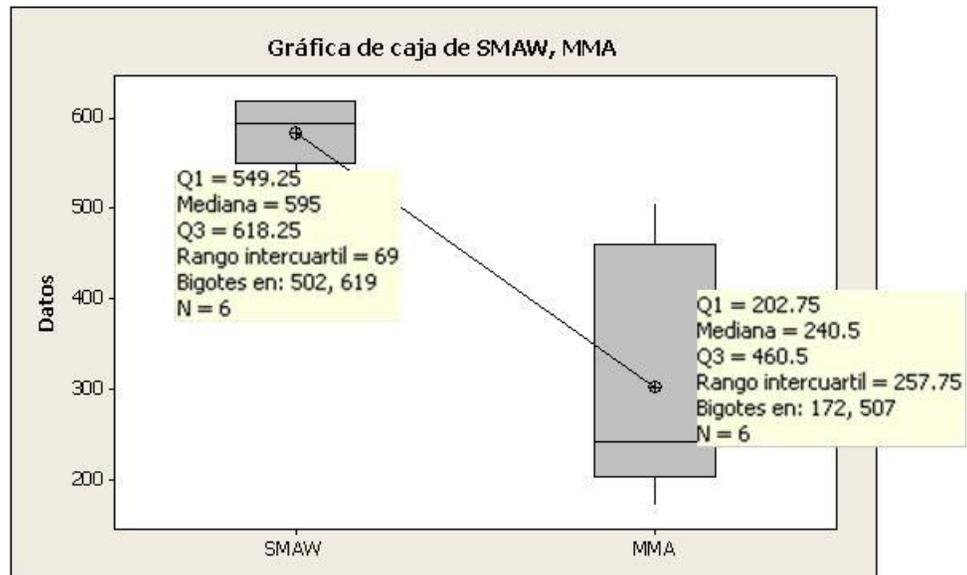


Figura 5.2. Grafica de caja que demuestra la variabilidad de ambos procesos

El valor de la desviación estándar para el proceso MMA es de 137.8 mayor que la desviación estándar para los datos obtenidos por el proceso SMAW que tiene un valor de 45.8. la variabilidad en cuanto a la desviación estándar en el proceso MMA, se atribuye a la sanidad de la soldadura, en la cual se encontraron porosidades y falta de penetración, debido a las condiciones en la que fue realizada la soldadura bajo el agua a 5 metros de profundidad. En la grafica de la figura 5.2 se muestran los resultados apilados de los diferentes valores de resistencia a la tensión obtenidos para cada proceso.

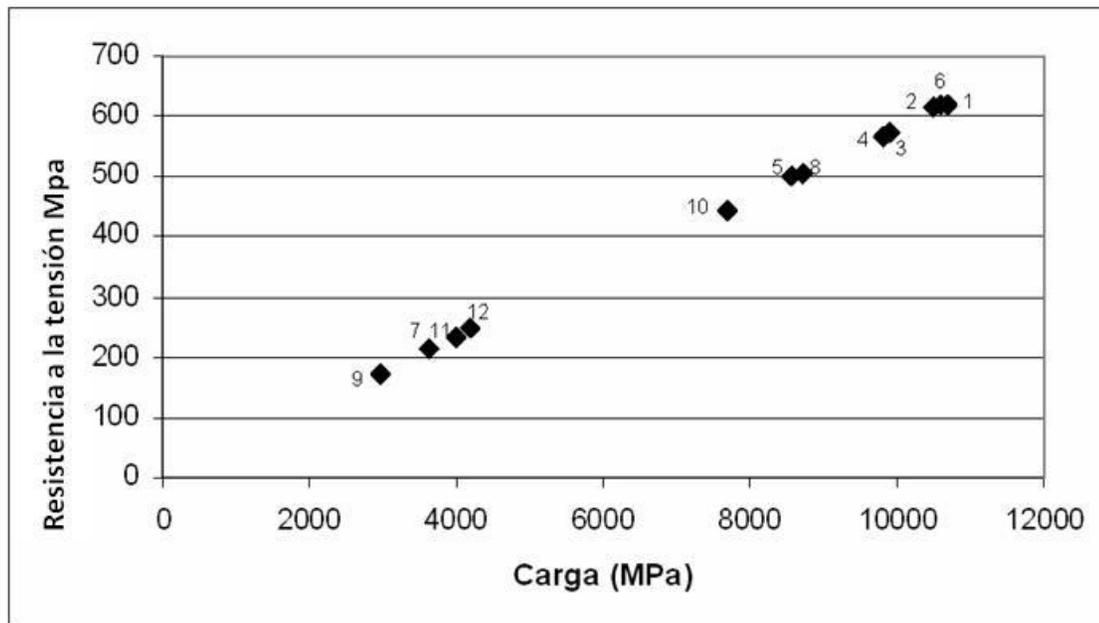


Figura 5.3 Gráfica que esquematiza la resistencia a la tensión de cada una de las 12 placas.

La Figura 5.3 muestra la resistencia a la tensión de cada probeta, de la 1 a la 6 se obtuvo una buena resistencia, ya que la norma AWS D3.6M especifica que el valor mínimo aceptado es de 485 MPa y el máximo es de 550MPa, lo cual indica que los resultados están dentro del rango aceptable de resistencia [20].

La Figura 5.3 muestra la resistencia a la tensión de cada probeta, de la 1 a la 6 se obtuvo una buena resistencia, ya que la norma AWS D3.6M especifica que el valor

mínimo aceptado es de 485 MPa y el máximo es de 550MPa, lo cual indica que los resultados están dentro del rango aceptable de resistencia [20]. Debido a que fueron soldadas en ambiente seco, y no influyeron factores tales como en el caso de la soldadura bajo el agua, por ello se obtuvieron resultados favorables, además de que el cordón de soldadura era más uniforme y tenía menos defectos que las probetas de la 7 a la 12. Otro factor importante es la microestructura obtenida, ya que es de granos equiaxiales lo cual da una microestructura más uniforme y resistente.

### **5.1.2 Ensayo de resistencia al dobléz**

Por el contrario las probetas de la 7 a la 12, se nota una disminución significativa de la resistencia a la tensión, esto es debido a que la soldadura no fue satisfactoria, además había porosidad e influyeron factores como corrientes marinas, manipulación del electrodo en contacto con el metal, y la temperatura del agua, ya que ésta es más fría que la del metal al ser soldado. En trabajos realizados por otros investigadores [2,7], se logran diferentes resultados ya que se realizan pruebas experimentales, las cuales incluyen variaciones en corriente de voltaje, temperaturas de área de trabajo, otros tipos de electrodo, en esta investigación solo se realizó experimentación con parámetros fijos, es decir, una sola temperatura, corriente voltaica y tipo de electrodo.

Tabla 5.4. Resultados de la prueba de dobles

Identificación de muestra	Tipo de doblez	Probeta #	Observaciones
1	Lateral	1	Sin discontinuidad superficial
	Lateral	2	Sin discontinuidad superficial
2	Lateral	1	Presenta una discontinuidad superficial de 2,29 mm (0,090")
	Lateral	2	Presenta una discontinuidad superficial de 0,74 mm (0,029")
	3	1	Sin discontinuidad superficial
	Lateral	2	Sin discontinuidad superficial
4	Lateral	1	Ruptura total en dos partes
	Lateral	2	Ruptura total en dos partes
5	Lateral	1	Ruptura total en dos partes
	Lateral	2	Ruptura total en dos partes
6	Lateral	1	Ruptura total en dos partes
	Lateral	2	Ruptura total en dos partes

Las pruebas de doblez proveen una manera simple de evaluar la calidad de los materiales mediante su habilidad de resistencia al agrietamiento u otras irregularidades superficiales durante un doblamiento continuo.

### 5.1.3 Resultados de Resistencia al impacto.

La tabla 5.5 muestra los resultados del ensayo de resistencia al impacto, se puede observar la energía absorbida en Joules, además se muestra la temperatura a la que fueron sometidas todas las probetas a -20°C.

Tabla 5.5. Resultados para pruebas de impacto.

Identificación de probeta	Resultados		
	Energía (Joules)	Promedio de energía (Joules)	Temperatura de ensayo °C
1	7	12	-20
	16		
2	14	12	-20
	9		
3	5	6	-20
	6		
4	5	9	-20
	13		
5	11	11	-20
	11		
6	9	8	-20
	7		

Las pruebas de impacto se refieren al comportamiento del metal cuando está sujeto a una aplicación sencilla de fuerza resultante de esfuerzos multiaxiales asociados con un impacto, combinado con altos rangos de carga y en algunos casos con altas o bajas temperaturas. Para algunos materiales y temperaturas los resultados de pruebas de impacto cuando se relacionan con el uso experimental, se ha encontrado que predice con precisión la probabilidad de la fragilidad a la fractura [80]. De la tabla 5.5, se grafican los datos de cada una de las 12 probetas y así poder observar el comportamiento de los resultados de éstas, lo cual se ilustra en la gráfica de la figura 5.2 de la siguiente página.

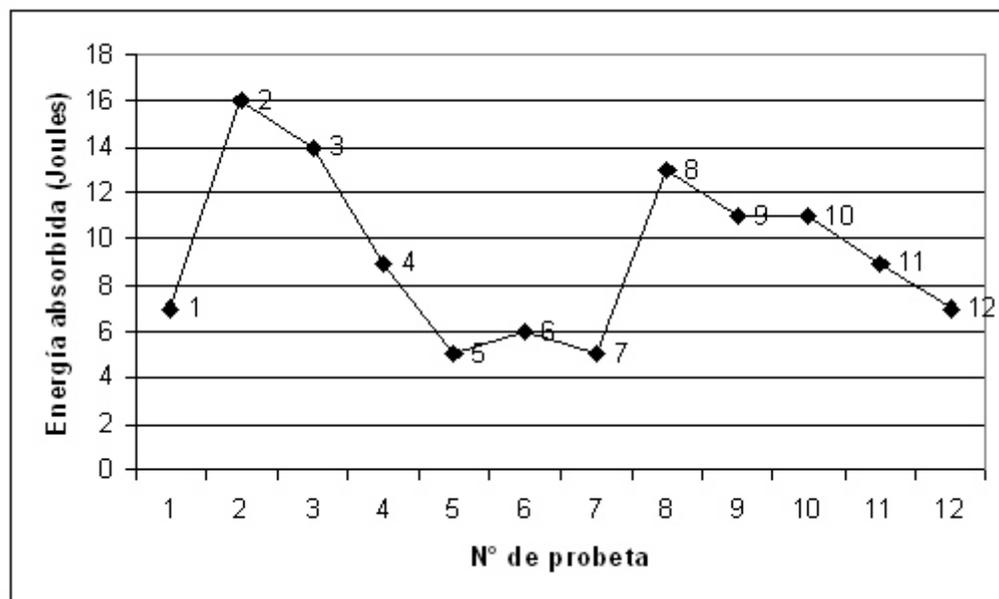


Figura 5.4. Gráfica de resultados de ensayo de impacto.

La figura 5.4 muestra el comportamiento de la resistencia al impacto de cada una de las probetas, se puede observar que en las probetas de la uno a la seis hay un comportamiento ascendente y luego descendente en la resistencia a la carga del impacto aplicado, en las probetas de la siete a la doce se observa un mismo comportamiento pero a diferencia de las primeras probetas, éstas no tienen descenso tan pronunciado. Esto se presenta debido a que las probetas que fueron soldadas a temperatura ambiente, tienen

una microestructura más homogénea, dúctil y más resistente, a diferencia de las probetas con soldadura submarina, en las cuales el enfriamiento es rápido y la microestructura es ferrita acicular por lo tanto se presenta más fragilidad.

Al realizar el análisis de varianza para determinar la diferencia entre los procesos, el valor de P value fue igual a 0.023 y nos dice que si existe diferencia significativa entre ambos procesos en el diagrama de caja de igual manera como se determinó la diferencia entre la carga y el esfuerzo máximo se determinó que el proceso SMAW tiene una mayor resistencia al impacto que el proceso MMA, como se explicó anteriormente y repetidamente el proceso MMA es llevado a cabo bajo el agua y condiciones de turbulencia, la aparición de porosidades en la soldadura disminuyendo sus propiedades mecánicas y por lo tanto fue determinante en la disminución de la resistencia al impacto del proceso MMA. La figura 5.5 muestra la gráfica de caja donde se establece claramente la diferencia existente significativa a la resistencia al impacto obtenido mayor variación de resistencia al impacto con una desviación estándar de 3.77 y una media 11.66 en el proceso SMAW mientras que en el proceso MMA se obtuvo una desviación estándar de 1.602 y una media de 7.16 joules.

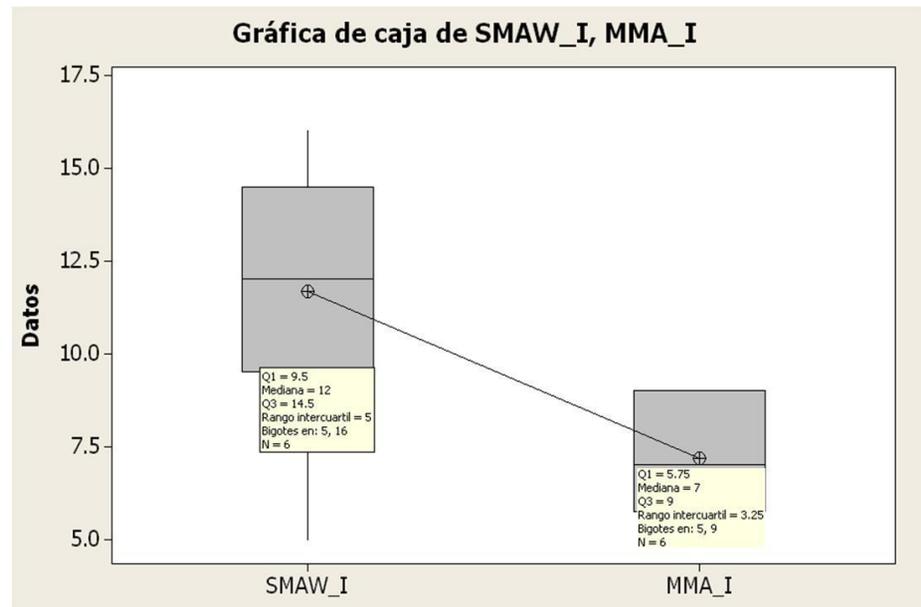


Figura 5.5. Gráfica de caja del proceso SMAW contra el proceso MMA.

## 5.2 Caracterización Microestructural.

Se realizó la caracterización microestructural de las diferentes uniones realizadas con los diferentes procesos; la figura 5.6 muestra un macro ataque realizado a la unión por el proceso SMAW y la figura 5.7 muestra la morfología de la soldadura así como sus diferentes zonas como son la zona afectada por el calor (ZAC), soldadura (SOL) y metal base (MB)

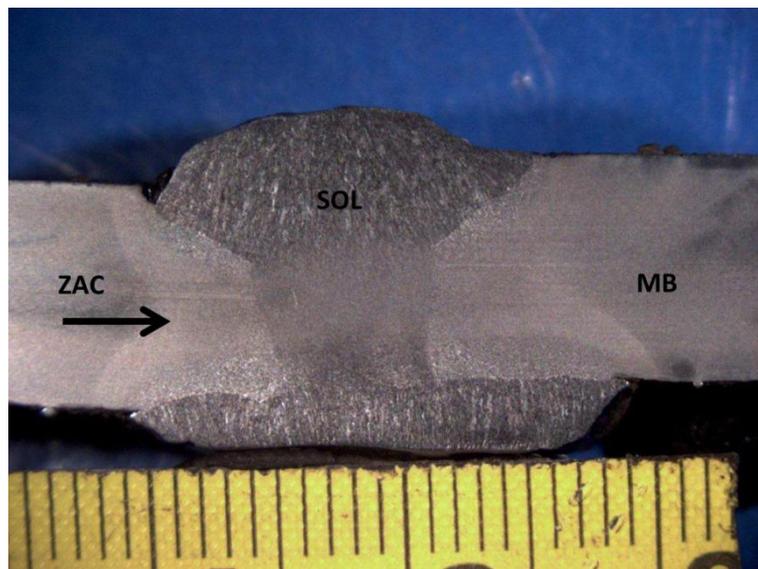


Figura 5.6. Macroataque de la soldadura del proceso SMAW.

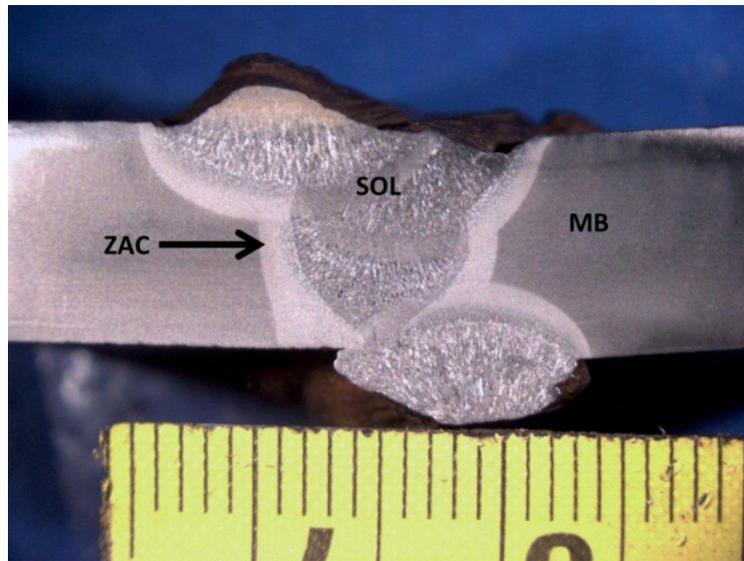


Figura5.7 muestra el macroataque del proceso MMA.

Se tomaron fotomicrografías de un macroataque con soldadura hecha en ambiente seco y otro con soldadura hecha bajo el agua. Las siguientes micrografías son un mapeo de las tres principales áreas presentes en el acero estudiado API 5L X70, primero, se puede observar de izquierda a derecha en la figura 5.8 el metal base, el cual muestra una microestructura básicamente de granos equiaxiales de ferrita y perlita, los granos más claros son la fase ferrítica y los más oscuros son la fase perlítica, éste metal base se encuentra sin transformación, ya que es el acero base.

La ferrita acicular se conoce como morfología intragranular nucleada de ferrita en la cual existen obstáculos entre granos, la ferrita nuclea en inclusiones dentro de bordes de grano austeníticos. Se presenta bajo condiciones de enfriamiento continuo, esto lleva a que pueda presentarse una variedad de formas dependiendo de la composición del acero, rango de enfriamiento y características de las inclusiones.

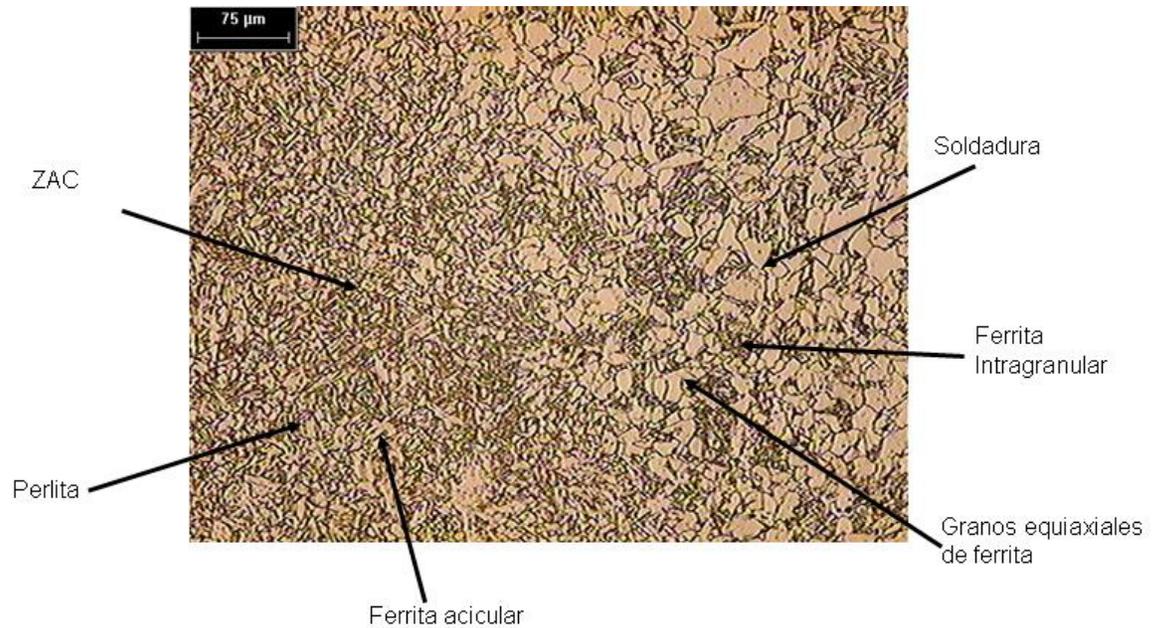
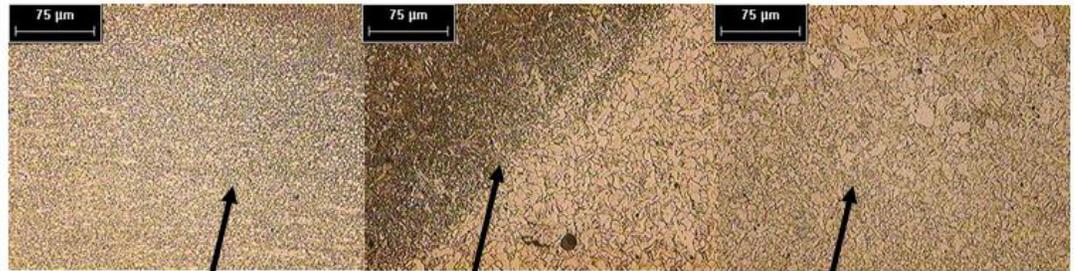


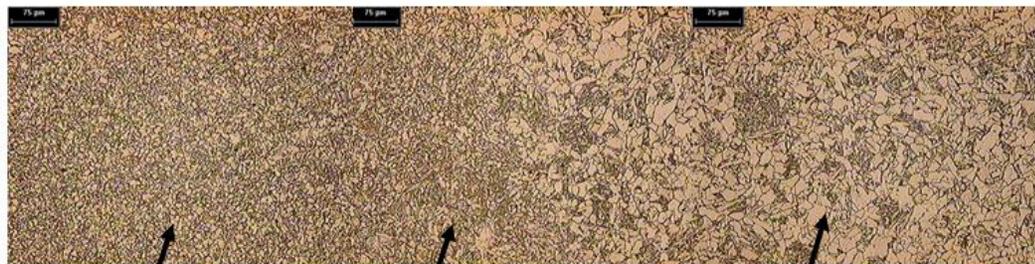
Figura 5.8. ZAC y área de la soldadura, micrografía de macroataque con soldadura SMAW en ambiente seco.

La figura 5.9 muestra un mapeo del área del metal base, área de la ZAC y la soldadura del macroataque con soldadura bajo el agua. Las probetas unidas bajo el agua, obtuvieron una alta porosidad a simple vista en el cordón de la soldadura, debido a las condiciones que existen bajo el agua, principalmente el agua salina, la corriente marina y el tipo de electrodo utilizado para soldar, por lo tanto la manipulación del electrodo durante la soldadura, no fueron del todo uniformes, y no hubo buena soldabilidad, es por ello que el mapeo no se distingue uniformemente y se ven distintas tonalidades en las diferentes áreas que se señalan en las fotomicrografías.



Metal base      Área de la ZAC      Soldadura

Figura 5.9. Mapeo de microestructuras de macroataque con soldadura submarina.



Metal base      Área de la ZAC      Área de la soldadura

Figura 5.10. Probeta soldada en ambiente seco.

Las microestructuras tienen como resultado mejores propiedades mecánicas debido a que hay una mayor homogeneidad, dando granos equiaxiales definidos, esto se presenta debido a que se dio un enfriamiento lento a temperatura ambiente constante, se muestra en la Figura 5.10. En metales soldados, los aceros de partículas estables dispersas y algunos aceros microaleados, la ferrita nuclea no solo en los bordes de grano, sino también en partículas dentro de granos austeníticos [81].

A continuación en la figura 5.11 se observa un cambio de morfologías, esto es en la zona afectada por el calor donde se puede ver un cambio en la fase ferrítica, ya que transformó a ferrita acicular, con una cantidad significativa de perlita, la cual es precipitación de la interfase de cementita y del lado derecho de la figura en el área de la soldadura se observa un crecimiento de grano de la fase ferrita, obteniendo granos equiaxiales ferríticos, además de ferrita intragranular y trazas de perlita, en esta zona hubo solo cambios microestructurales de la ferrita, ya que ésta no transformó a otra fase posterior.

De igual manera que en la microestructura del mapeo de la figura 5.11, la microestructura del metal base es de fase perlítica y de granos equiaxiales de ferrita, el área de la ZAC muestra las fases ferrítica y perlítica, La microestructura resulta más frágil ya que el enfriamiento fue más rápido, también se pueden observar las figuras 5.8 y 5.12 donde se ilustra la transformación que se obtuvo de la fase ferrítica, donde se observan placas laterales que crecen a partir de los bordes de grano austeníticos, los cuales se señalan también con una flecha.



Figura 5.11. Imagen que muestra las diferentes fases presentes en el área de soldadura y ZAC.

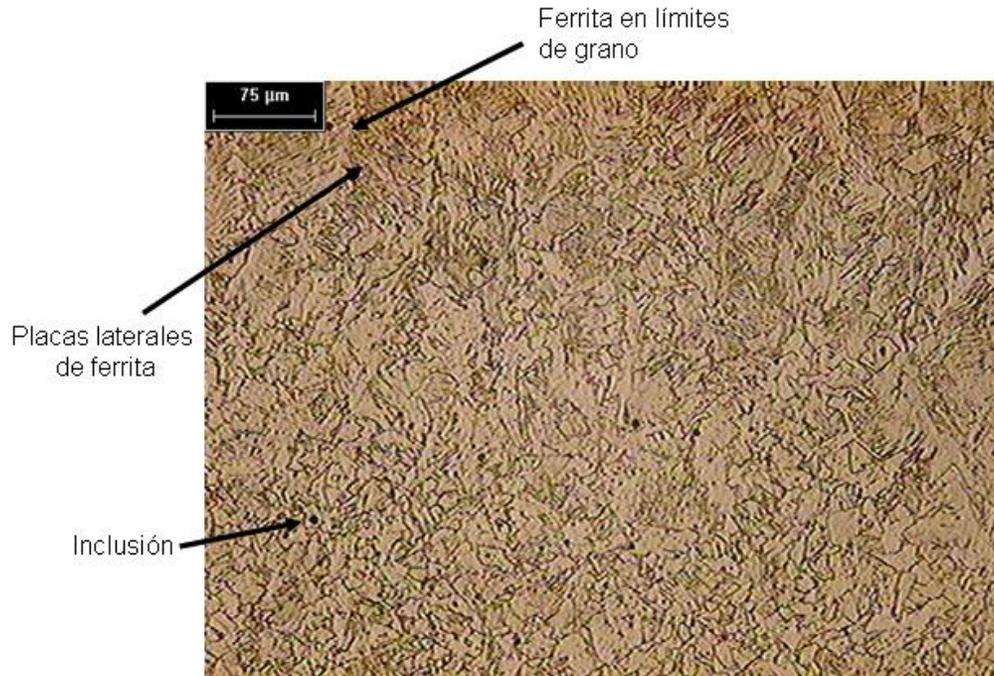


Figura 5.12. Morfologías presentes en área de soldadura.

En la figura 5.12 se observan las morfologías en el área de la soldadura, en la cual se ilustran placas laterales de ferrita además de ferrita presente en los límites de grano, comúnmente en los aceros con un 0.6% de C se presentan estas morfologías, además de tener un porcentaje mayor al 1% de Mn, lo cual en este acero, se muestra en la tabla de elementos presentes en este material. La morfología acicular, ocasiona fragilidad, es por ello que las pruebas mecánicas en el caso de las probetas con soldadura submarina no resistieron la carga aplicada.

### 5.2.1 Cuantificación de fases presentes

Se realizó una cuantificación de fases presentes en las áreas de la ZAC, y de la soldadura, para determinar los porcentajes que se encuentran presentes de cada fase, los resultados se muestran en las siguientes tablas con sus micrografías correspondientes.

### 5.2.1.1 Evaluación de la Zona de Fusión de la soldadura en seco a temperatura ambiente, proceso SMAW.

La figura 5.13 ilustra las fases que fueron cuantificadas, señaladas por las flechas, ésta micrografía es de el área de la soldadura presente en el macroataque con soldadura hecha en seco a temperatura ambiente. La ferrita es la que mayor porcentaje tiene con un total de 71 %, seguida por la perlita con un 29%.

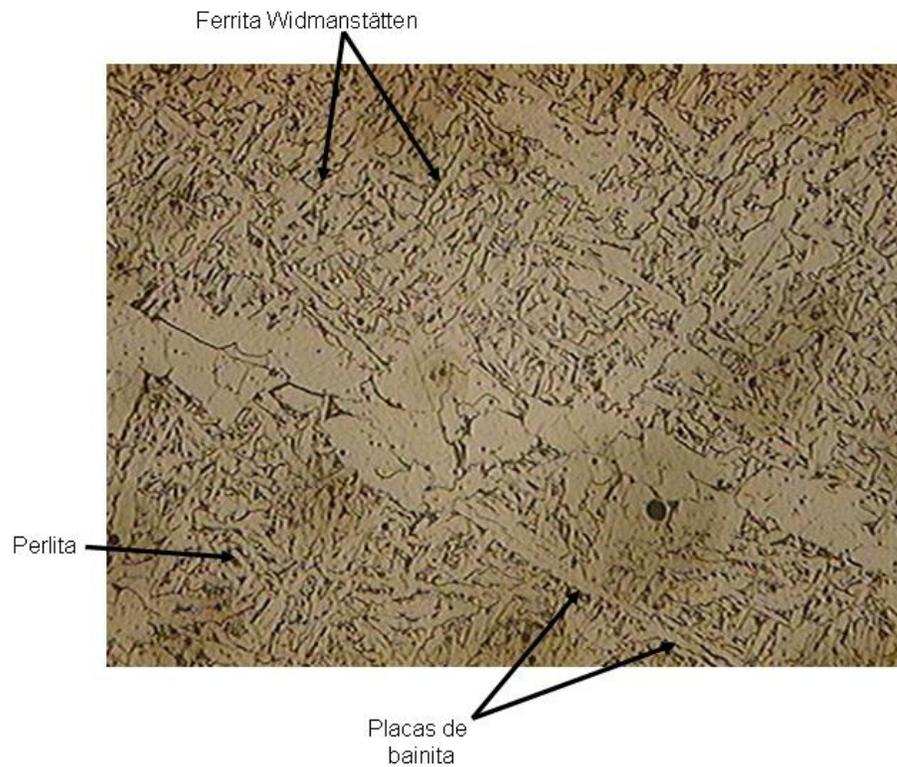


Figura 5.13. Micrografía con fases presentes.

### 5.2.1.2 Evaluación Zona Afectada por el calor soldadura en seco a temperatura ambiente

La figura 5.14 muestra la microestructura que fue cuantificada, así como las fases que en ella se cuantificaron como la ferrita Widmanstätten, la perlita y algunas trazas de bainita. El análisis cuantitativo se determinó que la ferrita es la fase de mayor cantidad con un 60% y la perlita con un 40%.

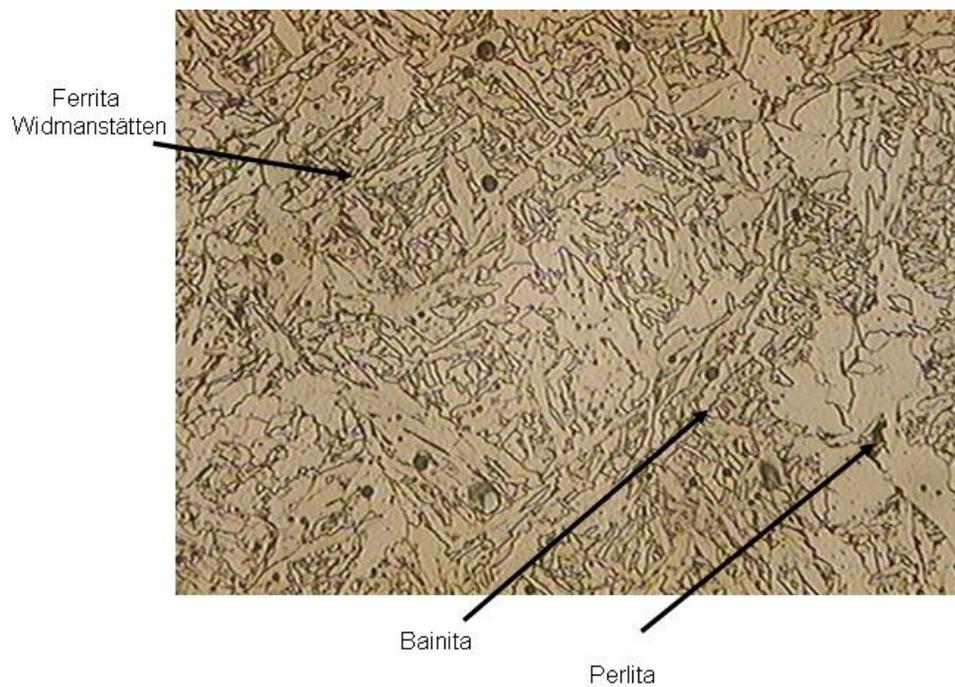


Figura 5.14. Microestructura cuantificada de la ZAC.

### 5.2.1.3 Evaluación Zona de fusión de la soldadura bajo el agua

La micrografía de la figura 5.15 ilustra el área de la soldadura realizada bajo el agua, las fases presentes en ella son la perlita, la ferrita con variación de ferrita Widmanstätten y ferrita en los bordes de grano. De igual manera la fases ferrita en mayor cantidad con un 69%, perlita con 31%.

Placas laterales de ferrita

widmanstätten



Ferrita en los  
bordes de grano

Perlita

Figura 5.15. Microestructura cuantificada del área de la soldadura.

#### 5.1.2.4 Zona afectada por el calor de la soldadura bajo el agua

El área de la ZAC se ilustra en la figura 5.16 con una variación de ferrita intragranular y de granos equiaxiales, y las partes más oscuras son la fase perlítica. En este caso la perlita muestra un mayor porcentaje con un 51% que la ferrita, teniendo ésta un 48%, por lo tanto en el área de la ZAC, existe casi la misma cantidad de las fases ferrítica como perlítica.

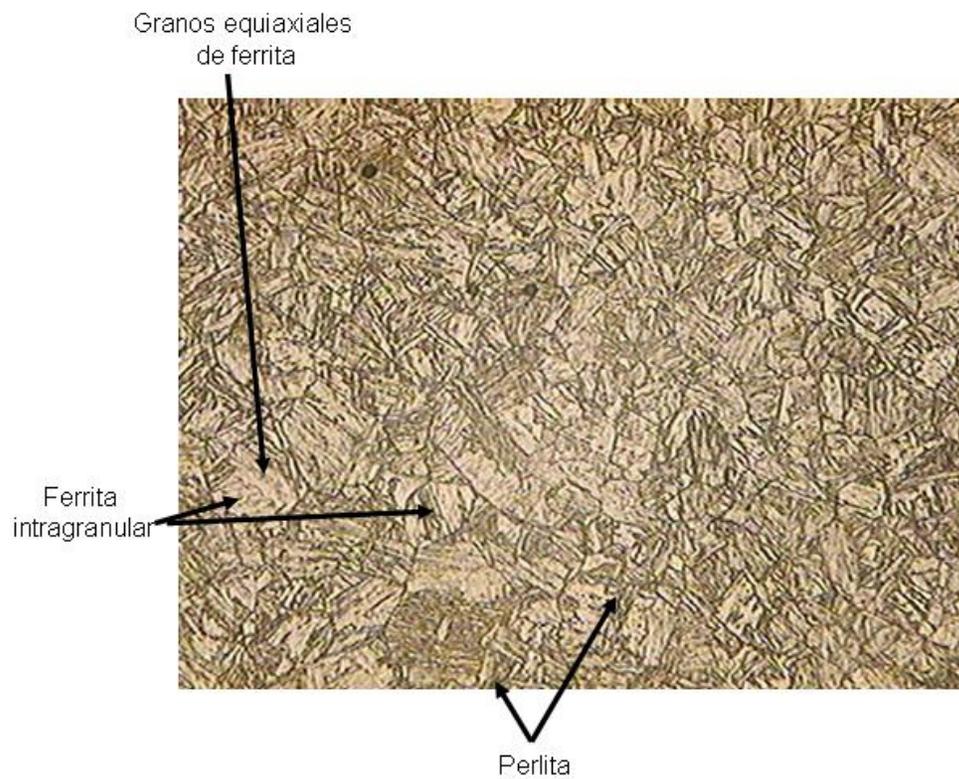


Figura 5.16. Micrografía cuantificada de la ZAC.

### 5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La observación en el microscopio electrónico de barrido se hace igualmente para dos muestras representativas, una unida en medio seco y otra bajo el agua. En la figura 5.17 se muestra la microestructura obtenida en la pieza soldada en seco, donde se aprecia que el metal base consiste de una microestructura de naturaleza ferrítico/perlítica, mientras que la ZAC cosiste de una microestructura ferríticoperlítica con trazas de bainita. En la ZF se observa ferríta Widmanstätten con perlita y trazas de bainita.

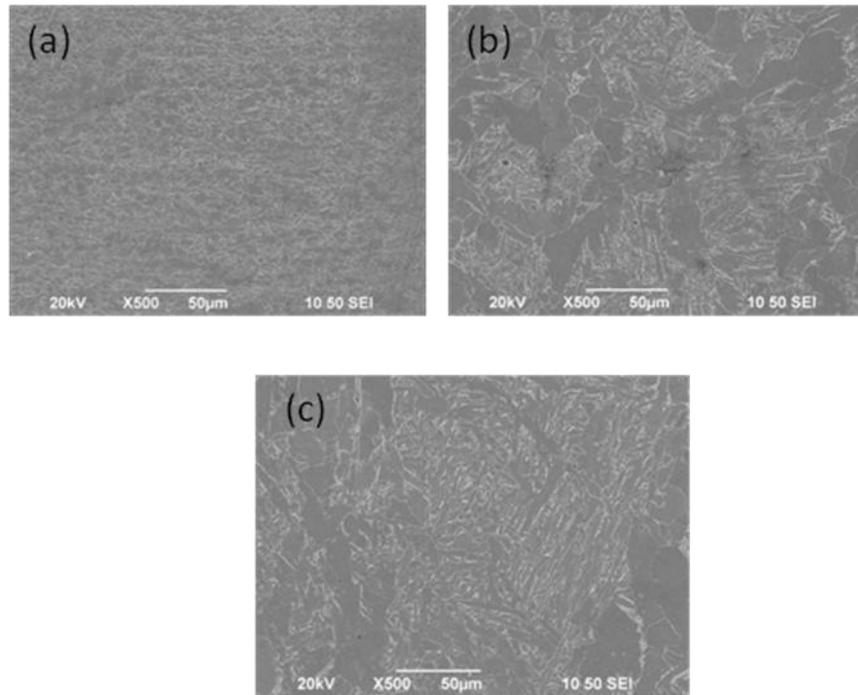


Figura 5.17. Microestructura de la muestra soldada en ambiente seco a) metal base, b) ZAC, c) ZF.

En la figura 5.18 se muestra la microestructura observada en el modo de electrones retrodispersados del metal base de la muestra soldada en seco, en ella se pueden observar granos equiaxiales de ferrita siendo éstos los de tonalidad grisácea, y granos de perlita de color negro.

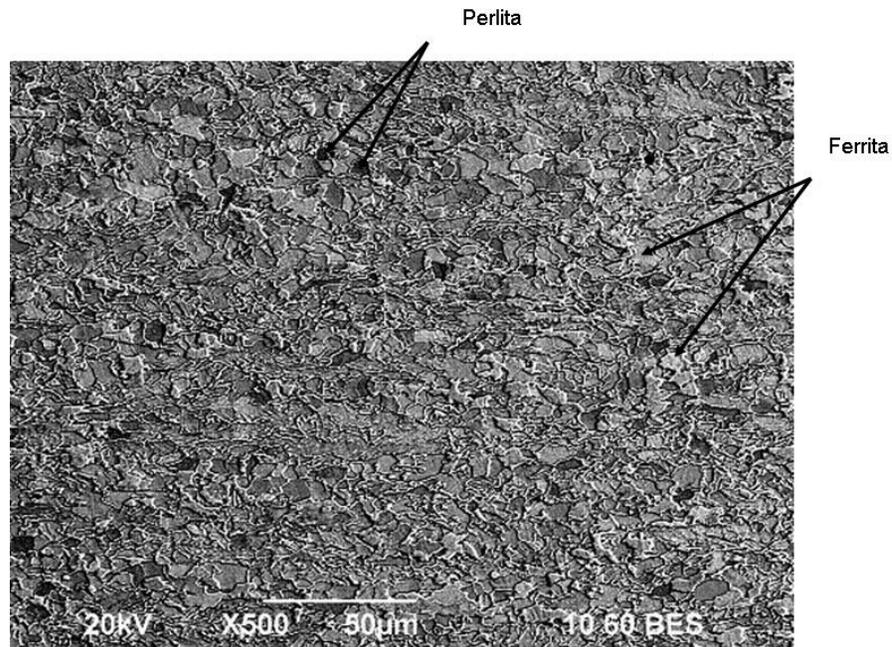


Figura 5.18. Imagen de retrodispersión donde se observa la perlita y los granos de ferrita.

En la figura 5.19 a) muestra el área del metal base de la probeta soldada bajo el agua, se puede observar una microestructura de granos equiaxiales de ferrita y perlita. En el b) se observa la microestructura presente en la zona afectada por el calor donde se observan granos de ferrita intragranular y perlita, mientras que en la figura 5.19 c) muestra microestructura de placas laterales de ferrita, así como ferrita en los bordes de grano austenítico y perlita.

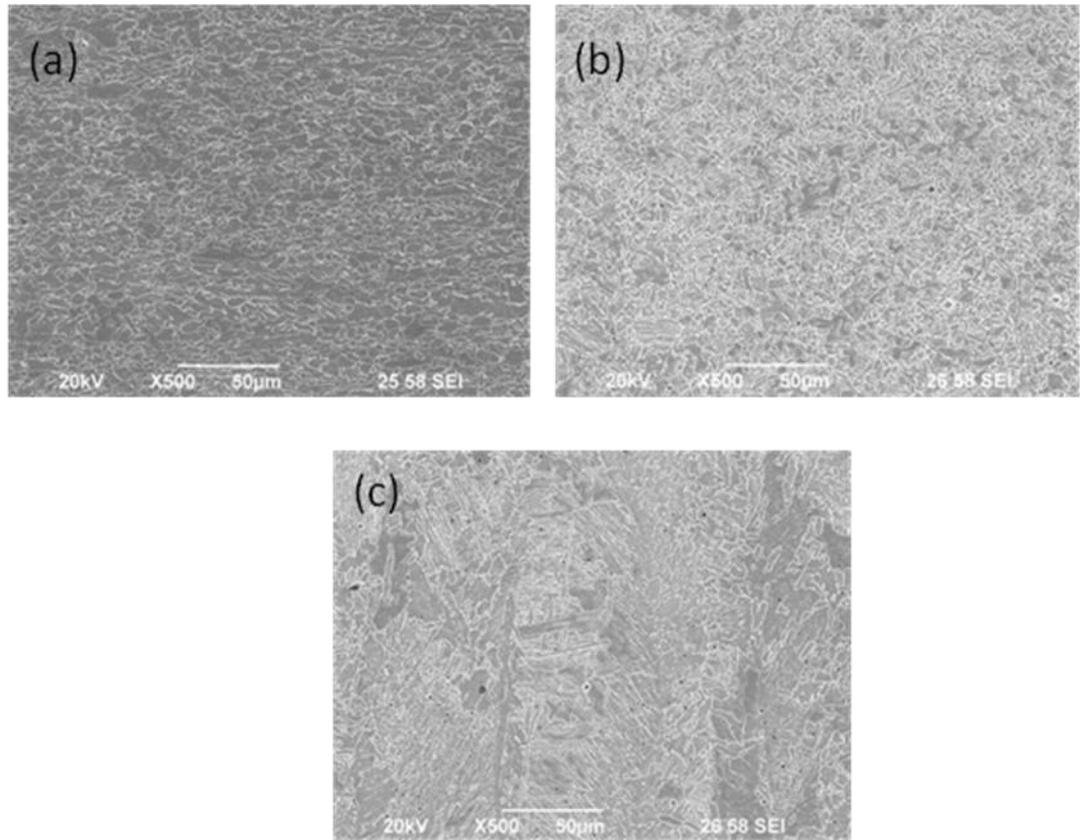


Figura 5.19. Microestructura de soldadura en ambiente húmedo a) metal base, b) ZAC, c) ZF.

#### 5.4 Resultados de Difracción de Rayos X

Se analizaron dos muestras del acero en estudio, una con soldadura submarina y la otra soldada en ambiente seco, de los macroataques, se cortó una sección pequeña de delgado espesor, aproximadamente 3 mm, para poder analizarlas, las muestras se cortaron de la zona que abarca el área de la soldadura, para que el la longitud de onda de los rayos x incidiera en esta área, ya que lo que se quiere analizar es la zona afectada por el calor, y el área de la soldadura, el análisis del espectro detectó las siguientes fases Para ambas muestras en las figuras 5.20 y 5.21

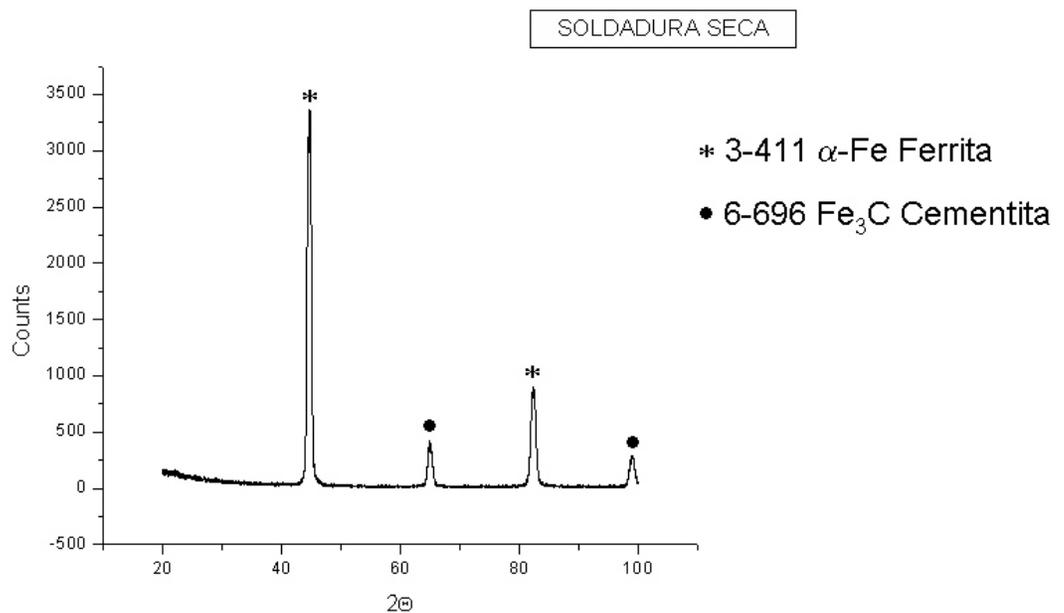
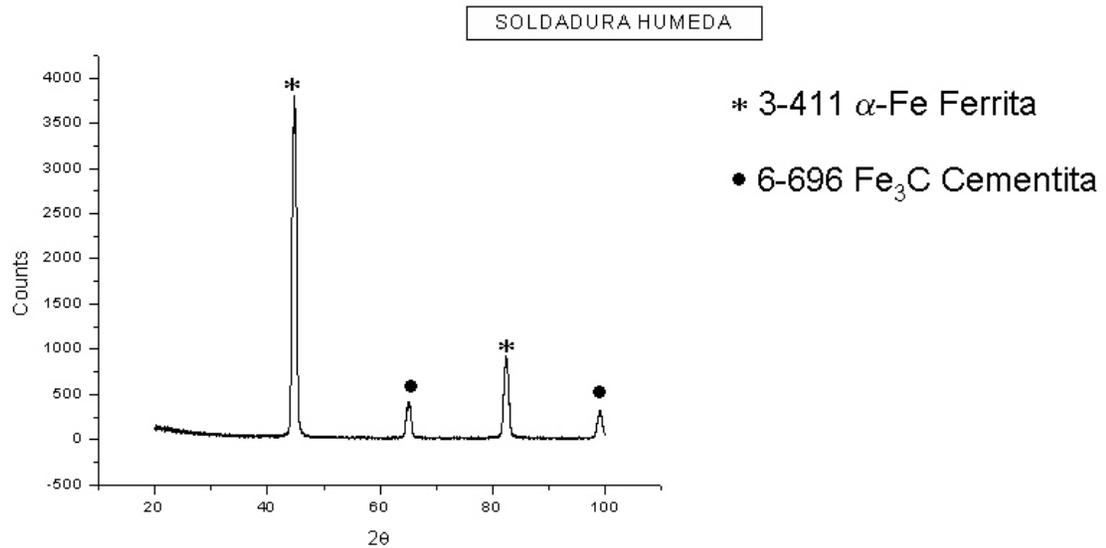


Figura 5.20. DRX de muestra de soldadura en ambiente seco.



### 5.21. DRX para muestra de soldadura submarina.

La figura 5.20 de la muestra con soldadura a temperatura ambiente, muestra los picos difractados, en los cuales se identifican las fases  $\alpha$ -Ferrita y  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Cementita. Se puede observar un cambio de fase de la ferrita la cual estaba en un principio como ferrita de granos equiaxiales y en el pico difractado a los  $45^\circ$  en  $2\theta$  se muestra un cambio en la fase, de tal manera que ésta transformó a una morfología acicular de ferrita y cementita, las siguientes fases de los siguientes tres picos difractados son de ferrita en menor cantidad y también cementita en menor cantidad, el pico de mayor longitud se observa así debido a que el haz de electrones incidió sobre un área determinada y los siguientes tres picos son de las áreas aledañas al área analizada. En la figura 5.21, de la muestra de soldadura MMA, se observan las mismas fases que la muestra de la placa soldada a temperatura ambiente, a diferencia de que en ambiente seco, se obtiene mayor cantidad de ferrita sin transformar, debido a que el enfriamiento es más uniforme y lento.

## 5.5 Análisis de microdurezas

Las microdurezas que fueron tomadas en forma de mapeo, se pueden observar en las tablas 5.6 y 5.7, en ellas se muestra que las muestras con soldadura SMAW en ambiente seco, las microdurezas fueron menores y que van del rango de 176.1 HV siendo el menor hasta el mayor que fue de 207.7 HV.

En el caso de las probetas con soldadura MMA bajo el agua se presentó un índice mayor de microdurezas las cuales van de el rango menor de 182.8 HV hasta el mayor que es de 298.8 HV. En este caso se presentaron mayores rangos de microdureza debido al medio en el cual se realizó la soldadura que es debajo del agua, ya que se da un mecanismo de temple , una observación importante es la disminución de tamaño de grano en la ZAC, del proceso MMA y por lo tanto el tamaño de la ferrita intergranular disminuye aumentando la dureza en comparación de la figura 5.16 del proceso MMA con el proceso SMAW figura 5.14.

Nota: Las abreviaciones para las tablas 5.6 y 5.7 son las siguientes:

MB - Metal Base.

ZAC MB - Zona Afectada por el Calor cercana al Metal Base.

ZAC SOLD - Zona Afectada por el Calor cercana a la soldadura.

SOLDADURA – Área de la soldadura.

HV – Hardness Vickers (ó dureza Vickers)

HRB – Hardness Brinell Number (ó Número de Dureza Brinell)

Tabla 5.6 Microdurezas de macroataque soldadura hecha en ambiente seco

Macroataque soldadura a temperatura ambiente	
Área	Microdureza
MB 1	206.5 HV
MB 2	205.3 HV
ZAC MB 1	197.3 HV
ZAC MB 2	196.1 HV
ZAC SOLD 1	215.7 HV
ZAC SOLD 2	213.1 HV
SOLDADURA 1	197.3 HV
SOLDADURA 2	176.1 HV
ZAC SOLD 3	203.8 HV
ZAC SOLD 4	205.6 HV
ZAC MB 3	215.7 HV
ZAC MB 4	213.8 HV
MB 3	186.2 HV
MB 4	207.7 HV

Tabla 5.7 Microdurezas de macroataque con soldadura hecha en ambiente húmedo.

Macroataque soldadura submarina		
Área	Microdureza	
1	MB 1	213.5 HV
2	MB 2	218.4 HV
3	ZAC MB 1	234.7 HV
4	ZAC MB 2	267.2 HV
5	ZAC SOLD 1	275.6 HV
6	ZAC SOLD 2	298.8 HV
7	SOLDADURA 1	182.8 HV
8	SOLDADURA 2	187.6 HV
9	ZAC SOLD 3	228.5 HV
10	ZAC SOLD 4	225.3 HV
11	ZAC MB 3	234.7 HV
12	ZAC MB 4	267.2 HV
13	MB 3	214.1 HV
14	MB 4	213.5 HV

Las figuras 5.22 muestran las gráficas correspondientes a las tablas 5.6 y 5.7, donde se pueden observar oscilaciones de las microdurezas obtenidas en cada una de las diferentes áreas indentadas por el microdurómetro, en la gráfica de la figura 5.22 del proceso SMAW, se puede observar que la dureza entre cada una de las áreas indentadas no varía en gran medida de la distancia entre mediciones, a diferencia de la gráfica del proceso MMA descrito en línea color rojo, en donde hay una caída significativa de las microdurezas de las áreas 6 (ZAC soldadura 2) y 7 (soldadura 1) .

Éstas diferencias se deben a que el acero soldado, se encuentra en un medio acuoso con algunos factores que intervienen, como la corriente marina, la temperatura y el enfriamiento rápido por el agua, y no se obtiene una buena resistencia en la unión, pero si se obtienen microdurezas mayores que las placas unidas en seco, esto es debido al mecanismo de temple que se lleva a cabo bajo el agua, mientras el metal de aporte va solidificando [80].

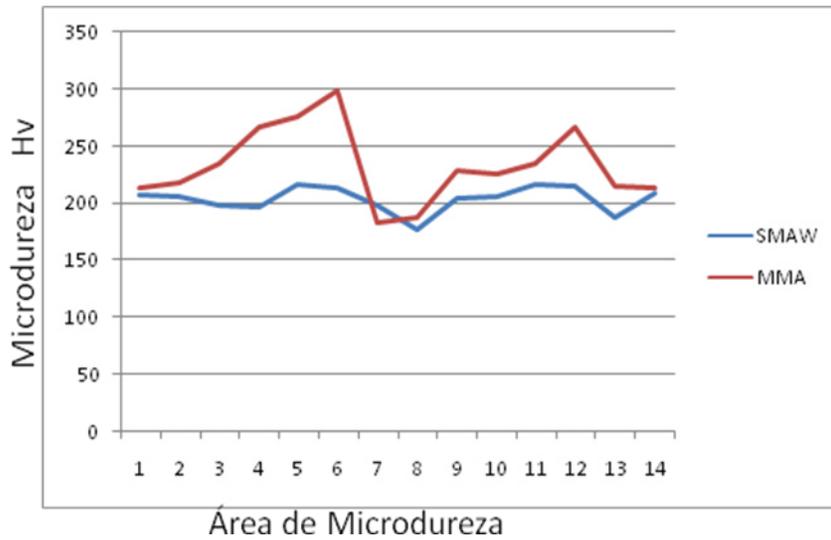


Figura 5.22. Gráfica que compara las microdurezas obtenidas de los procesos MMA y SMAW.

Las placas soldadas en ambiente seco, presentan una dureza más estable, esto es debido a que no existen factores como corrientes de aire, una mala manipulación del electrodo o variaciones en la corriente de voltaje y la temperatura a la cual se realiza la soldadura es constante a temperatura ambiente .

### **5.6 Resultados del estudio de la cinética de corrosión pruebas potencio dinámicas.**

Los resultados que a continuación se discuten y se analizan, son los obtenidos después de realizar las pruebas potenciodinámicas (polarización e impedancia electroquímica) para determinar la cinética a la corrosión de las diferentes zonas de la soldadura de los diferentes procesos de soldadura como los son el proceso MMA y SMAW, estas zonas son la Zona Afectada por el Calor (ZAC), Metal Base (MB) y Soldadura (SOL) y determinar mediante las pruebas antes descritas cuál de estas zonas es mas susceptible a corroerse y sufrir más daño en un ambiente agresivo.

Una vez realizadas las pruebas, como se puede apreciar en la tabla 5.8, los valores más bajos de  $E_{corr}$  se obtuvieron en el espécimen de la zona ZAC del proceso de soldadura MMA y la ZAC del proceso SMAW, las zonas de la unión soldada tienen prácticamente el mismo valor de  $E_{corr}$ , e  $i_{corr}$ , la zona del MB posee casi el mismo  $E_{corr}$  que la ZAC del proceso SMAW pero difieren en  $i_{corr}$ . A partir del análisis de la Tabla 5.7, se puede observar que la muestra que se corroyó más fue la ZAC del proceso MMA.

Tabla 5.8. Datos de Potencial, Corriente y Velocidad de Corrosión

Área $E_{corr}$ (V)		$i_{corr}$ (Amp/cm <sup>2</sup> )	mpy (milésimas de pulgada por año)
ZAC MMA	-1.1094	7.04E-03	8.131
ZAC SMAW	-1.0458	0.0005734	6.6939
MB	-1.097	5.70E-05	0.66556
SOL MMA	-0.9228	1.35E-05	0.15723
SOL SMAW	-0.92109	1.05E-05	0.12287

Las siguientes graficas de la figura 5.23, muestran las curvas potenciodinamicas para las diferentes zonas de la soldadura ZAC, MB, SOL y los diferentes procesos MMA y SMAW. El comportamiento que se observa es totalmente pasivo, para ambos procesos MMA y SMAW, como lo determino ZHANG [83] en su experimentación la zona que más se corroe para ambos procesos SMAW y MMA es la zona afectada por

el calor ZAC, la cual muestra una mayor disolución anódica relacionada con mayores cantidades de perlita y contenidos de carbono en esta zona para ambos procesos.

Durante la aplicación de la soldadura las transformaciones de fases ocurren de la soldadura a la zona afectada por el calor, estas transformaciones de microestructuras puede alterar significativamente el comportamiento intrínseco a la corrosión del acero. Se ha reconocido [83-86], que la corrosión es apreciablemente más grave cuando la composición del material es tal que las estructuras endurecidas se forman, es decir, microestructuras endurecidas sufren una corrosión creciente. Además, debido a la alta velocidad de enfriamiento durante la soldadura, el metal de soldadura y ZAC contendría una alta densidad de defectos en la red, que también dan lugar a una alta actividad en la soldadura de metal y la ZAC. Por otra parte, el gradiente de alta temperatura generado durante el proceso de soldadura aumentaría los esfuerzos en el acero. La alta concentración local de esfuerzos podría activar dislocaciones, resultando en la formación de bandas de deslizamiento permanentes en el acero y la mejora de la actividad de acero alrededor de la soldadura. El presente trabajo confirma que ZAC tiene una mayor actividad y corriente de disolución del metal de soldadura.

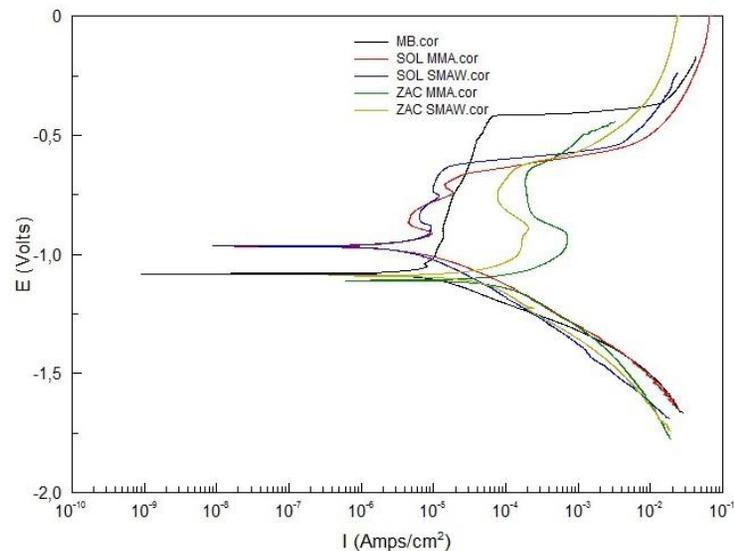


Figura 5.23. Curvas potenciodinámicas de las diferentes zonas ZAC, MB, SOL, de los procesos MMA y SMAW

En las curvas potenciodinámicas figura 5.23, de las uniones soldadas, se pudo encontrar evidencia de la formación de una capa pasiva que conforme aumentaba el voltaje se destruía aumentando la densidad de corriente, pero volviéndose a formar más de una vez.

A este fenómeno se le denomina pitting [87], de igual manera y utilizando el mismo criterio se pudo encontrar evidencia de pitting en el espécimen del metal base. Se ha de destacar también que el potencial del metal base es menor al potencial de la zona de la soldadura. Mientras tanto, en las curvas de la ZAC, se pudo apreciar que se presentó el mismo fenómeno de pitting, pero mientras en las curvas de las uniones soldadas se formó dos veces la capa pasiva, en las curvas de la ZAC solo ocurrió una vez figura 5.23

### **5.7 Resultados de la prueba de Impedancia Electroquímica.**

Los resultados de las pruebas de impedancia que se muestran en la tabla 5.9, nos dieron a conocer que los especímenes que obtuvieron los menores valores de  $R_p$  son las ZAC y por ende son las zonas de menor resistencia a la corrosión [87] obteniendo valores similares a los obtenidos en esta investigación, y que los especímenes con mayor  $R_p$ , son las zonas de la soldadura en los dos procesos, estas dos especímenes son los especímenes con mayor resistencia a la corrosión como lo demostró Liang [87] .

Tabla 5.9. Valores de resistencia obtenidos para las diferentes zonas ZAC, MB, SOL

Zona de análisis	Área Rp resistencia a lapolarización ( $\Omega$ )	[Rs] Resistencia de la solución ( $\Omega$ )	[C] Capacitancia (F)
MB	1131	2.341	0.002
SOL MMA	6373	9.194	0.002
SOL SMAW	3061	4.141	0.002
ZAC MMA	181	2.07	0.014
ZAC SMAW	62.41	0.73876	0.015

Los diagramas de Nyquist muestran también como el material formo una capa pasiva como se aprecia en la figura 5.24

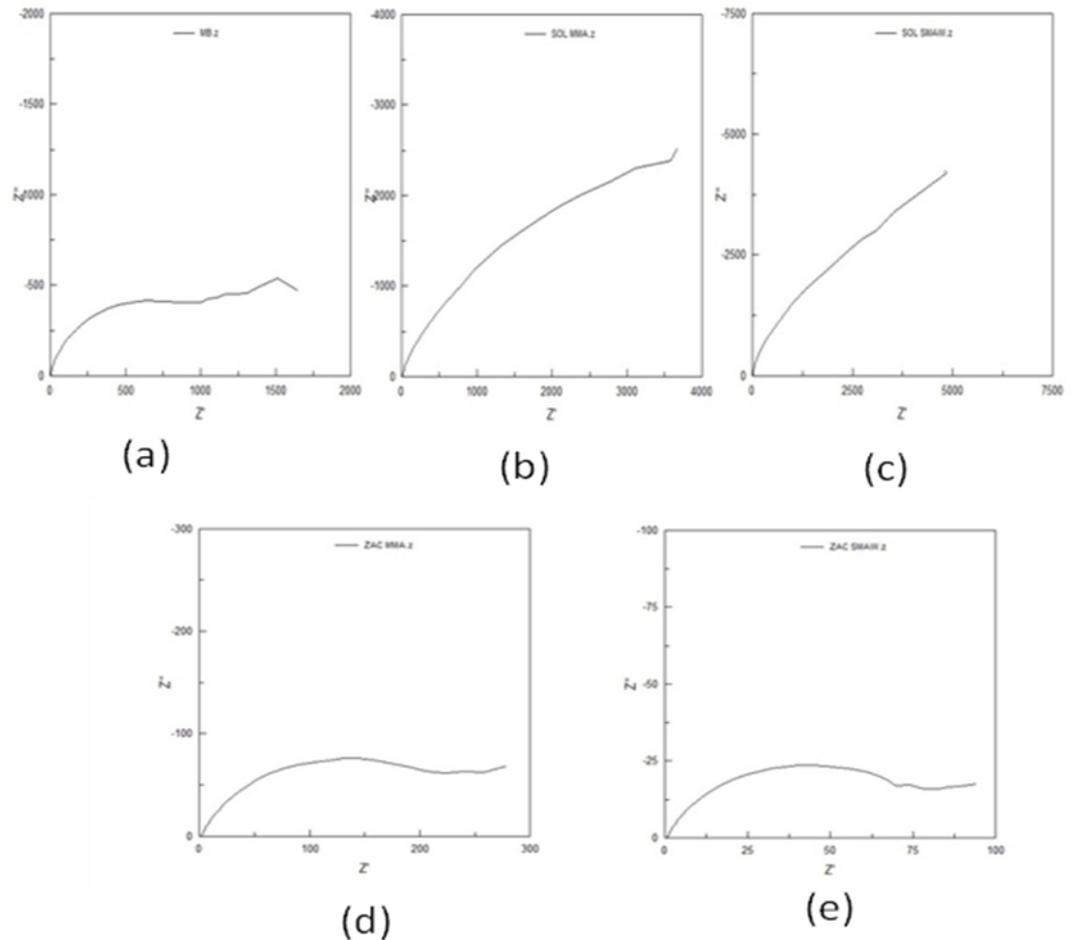


Figura 5.24 . Diagrama de Nyquist, (a) Metal base, (b) área de soldadura para el proceso MMA y (c) área de soldadura para el proceso SMAW, (d) y (e) diagramas del proceso MMA para la Zona Afectada por el Calor.

Los diagramas de Bode de la figura 5.25, muestran la frecuencia más alta para el metal base. El (modulo) de la impedancia  $|Z|$  muestra una frecuencia menor de  $10^{-3}$  Hz, para la ZAC de ambos procesos de soldadura MMA y SMAW , mostrando que la resistividad de la zona afectada por el calor en un medio acuoso agresivo, es mínima en comparación con la resistividad que muestra el metal base formado una capa pasiva y por lo tanto mostrando una mayor resistencia a la corrosión , de igual manera el diagrama del Angulo de la fase  $\theta$  contra la frecuencia muestra que la fase de menor ángulo es la ZAC para los dos procesos MMA y SMAW teniendo ambas curvas un

comportamiento similar siendo esta zona la más susceptible a sufrir daño en un medio acuoso agresivo como se muestra en la tabla 5.9.

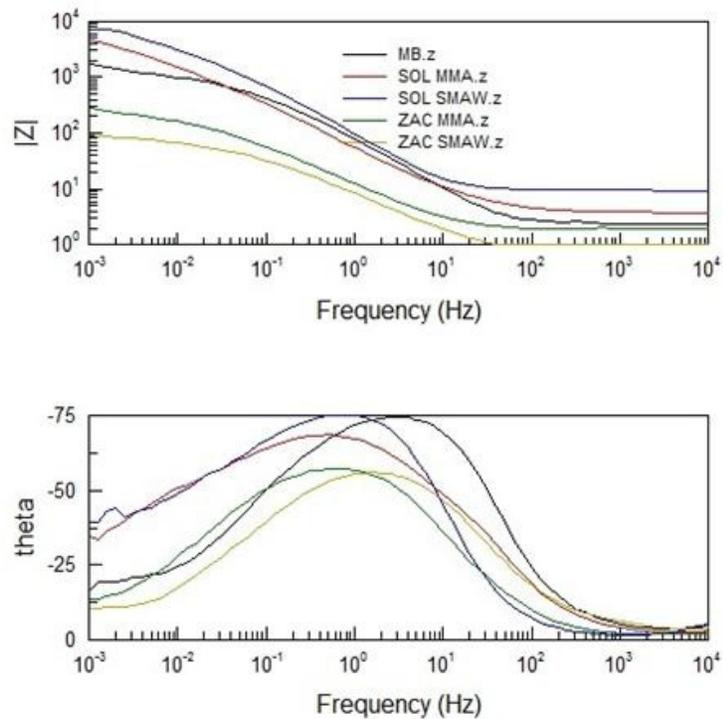


Figura 5.25. Diagrama de Bode para las diferentes zonas en los procesos MMA y SMAW

Al comparar el porcentaje de fases de cada Zona con su  $E_{\text{corr}}$ , queda muy en claro que el  $E_{\text{corr}}$  guarda una relación con la cantidad de fase Perlítica ( $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$ ). Esto es debido a la producción de un par galvánico entre la fase perlítica y la fase ferrítica, pues cada una de ellas tiene diferente potencial, lo que provoca que al estar en contacto con un electrolito se crea un par galvánico entre las misma. En la tesis de Morales. P [88] se menciona como la perlita puede tener un efecto dominante en la velocidad de corrosión en muestras sometidas a envejecido artificial de aceros API 5L. El par galvánico genera que la ferrita se ionice ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y transfiera sus electrones hacia la zona perlítica del material, generando un mayor diferencial de electrones conducidos y una mayor densidad de corriente en la celda, es por eso que los especímenes con mayor

cantidad de fase perlítica son los que presentan un menor potencial de corrosión. No obstante se puede apreciar como el espécimen de MB y de la ZAC del proceso SMAW comparte casi el mismo  $E_{corr}$ , pero difieren en la densidad de corriente.

Tabla 5.10. Muestra los potenciales de corrosión y porcentaje de la fase presente

<b>E<sub>corr</sub>(V)</b>		<b>% Perlita</b>	<b>% Ferrita</b>
ZAC SMAW	-1.0458	40%	60 %
ZAC MMA	-1.1094	51 %	48.49 %
SOL MMA	-0.9228	29%	71%
SOL SMAW	-0.92109	30.88 %	69.12%

Las zonas con mayor cantidad de perlita obtuvieron tanto en las pruebas de impedancia, como en las pruebas potenciodinámicas, los mejores resultados en cuanto a resistencia a la corrosión. Esto se debe a que en estas zonas existía una mayor cantidad de ferrita como se observó en las metalografías. La ferrita al poseer los iones  $Fe^{+2}$  en su superficie, formando sulfuros en la superficie, impidiendo el paso de corriente por la muestra. Esto se ve claramente en que la zona con mayores valores de  $R_p$ , y menores valores de  $I_{corr}$  y por consiguiente mayor resistencia a la corrosión fueron las zonas con soldadura, teniendo una similar proporción de ferrita y perlita y casi los mismos resultados de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ , y pérdida de mpy. Las zonas de las soldaduras, que poseían mayor cantidad de ferrita, formaron una capa pasiva que se destruía y se volvía a formar.

## 5.8 Resultados de los ensayos de corrosión bajo esfuerzos (SSC).

A continuación se muestran los resultados después de llevar a cabo las pruebas de SSC, la siguiente tabla muestra los diferentes procesos de soldadura, el esfuerzo aplicado tiempo a la fractura y zona de fractura.

Tabla 5.11. Resultados de las pruebas SSC para los diferentes procesos

Probeta y proceso	% de Esfuerzo	Tiempo a la fractura en horas	Zona de ruptura
SMAW	100	Instantánea	Soldadura
SMAW	100	Instantánea	Soldadura
SMAW	75	447	ZAC
SMAW	75	449	ZAC
SMAW	50	720	N/A
SMAW	50	720	N/A
MMA	100	Instantánea	Soldadura
MMA	100	Instantánea	Soldadura
MMA	75	456	ZAC
MMA	75	470	ZAC
MMA	50	720	N/A
MMA	50	720	N/A

Para el proceso SMAW y el proceso MMA las zonas de fractura tuvieron un comportamiento similar en cuanto al tiempo de fractura y la zona de ruptura en la figura 5.23 se muestra las diferentes probetas después de llevar a cabo el proceso SSC para los diferentes procesos.

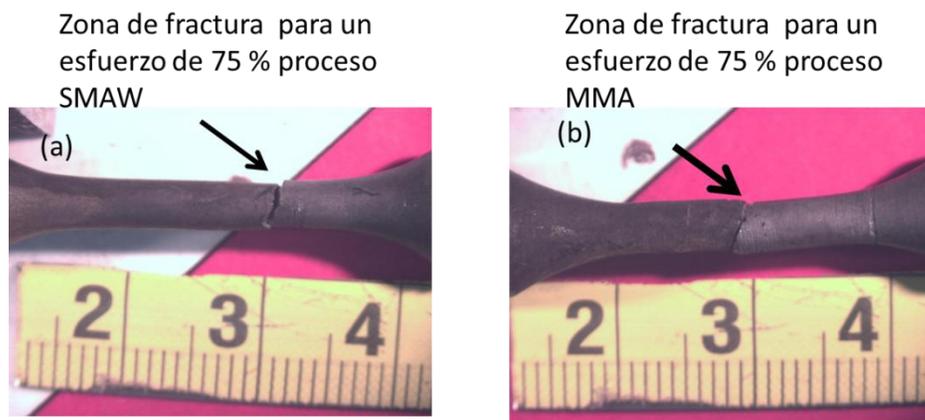


Figura 5.23 Muestra las probetas después de la prueba SSC para (a) 75% de deformación, proceso SMAW y (b) 75% de deformación, proceso MMA.

Cada una de la muestra se analizó por la técnica de microscopia electrónica de barrido y se utilizó EDS (Espectroscopia por dispersión de rayos-X), para determinar o encontrar los diferentes elementos que pudiesen ser factor para que la falla se propague o simplemente ver que tipos de elementos se encuentran presentes y determinar el mecanismo de corrosión.

A continuación se describen los resultados del análisis con microscopia electrónica de barrido y EDS para las pruebas de SSC correspondientes a un 75 y 50 % de deformación, como una descripción de la evaluación, en cada probeta se analizó la superficie para observar los productos de corrosión después se realizaron corte

transversal para ver la profundidad de estos productos de corrosión y determinar que mecanismo o fenómeno de corrosión afecta este proceso.

### 5.8.1 Análisis superficial y productos de corrosión análisis SSC al 50 % de deformación proceso SMAW.

En las imágenes de la figura 5.27 se muestran los resultados y morfología de los compuestos que se formaron en la superficie de las probetas, se aprecia claramente la formación de picaduras a lo largo y ancho de la probeta estos diferentes compuestos se analizaron por medio de EDS y muestran la presencia de elementos tales como el cloro (Cl) y azufre (S) los cuales son los principales indicadores que en la protuberancia se esta dando la presencia del mecanismo de corrosión por picaduras. A continuación las imágenes, generalmente la corrosión por picaduras se da en metales que muestran una gran pasividad tanto en el metal base como en la soldadura [89, 90, 91]. Al 50 % de deformación las probetas no fracturaron.



Figura 5.27 imagen tomada con el MEB que muestra picaduras en superficie del metal.

De igual manera se determinó su respectivo EDS de la picadura superficial y se muestra la presencia de azufre y cloro en los productos de corrosión ver figura 5.28.

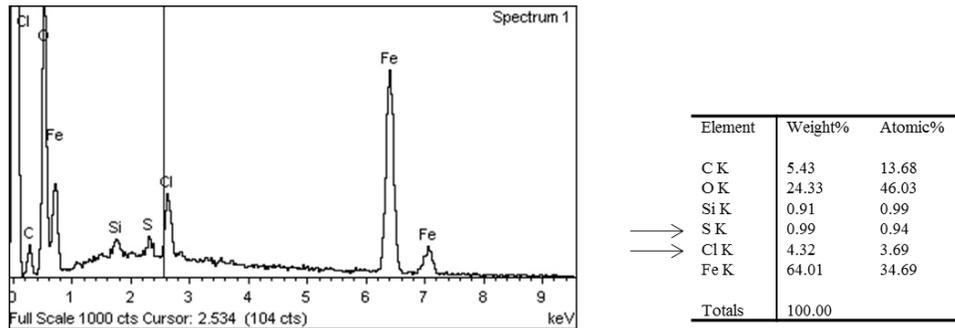


Figura. 5.28 EDS correspondiente a la picadura mostrada en el metal base.

Para un 50% de deformación aplicado a las probetas estas no fracturaron y se observa un ataque en toda la superficie del metal independientemente de la zona ya sea metal base y soldadura se aprecia la presencia de producto de corrosión en este caso picaduras. Se realizó un corte transversal de la probeta sometida a SSC para ver la profundidad promedio de las picaduras la cual fue de 45  $\mu\text{m}$  de la superficie a la interface entre metal base y producto de corrosión. La figura 5.59 muestra las imágenes del corte transversal y la morfología de la picadura que afecta el metal.

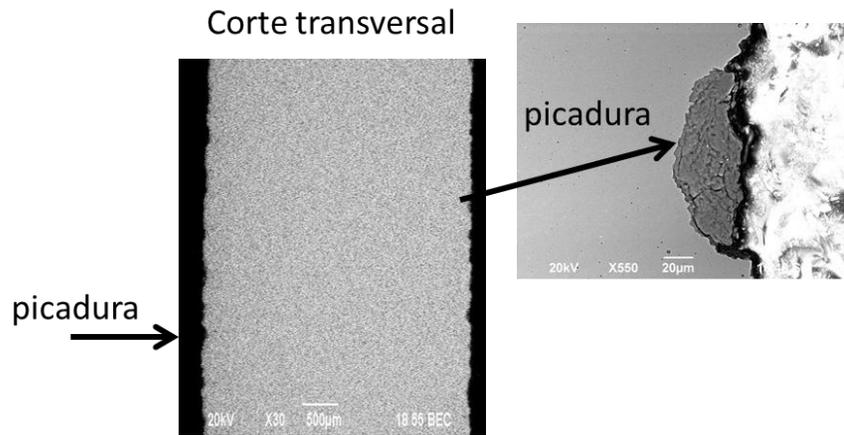


Figura 5.29 Picadura y morfología del producto de corrosión.

Omweg y otros autores [91-93], en sus investigaciones en la susceptibilidad al SSC sobre un acero API X70, determinaron que las picaduras presentes a lo largo de las probetas no son un factor que intervenga en la falla del material y atribuye al incremento de la dureza en la ZAC el principio y propagación de la falla independientemente del porcentaje de deformación que se le aplique a las muestras.

### **5.8.2 Análisis SSC al 50% de deformación proceso MMA.**

De la misma manera que para la probeta del proceso MMA (MB) la deformación aplicada del 50 % de la deformación total no fue suficiente para que las probetas fracturaran al tiempo de las 720 horas, los productos de corrosión que se formaron en la superficie del metal base se observa picadura en la figura 5.30, posteriormente al realizar un corte transversal de la probeta se observó la presencia de picaduras en el material, como se aprecia en la figura 5.31.

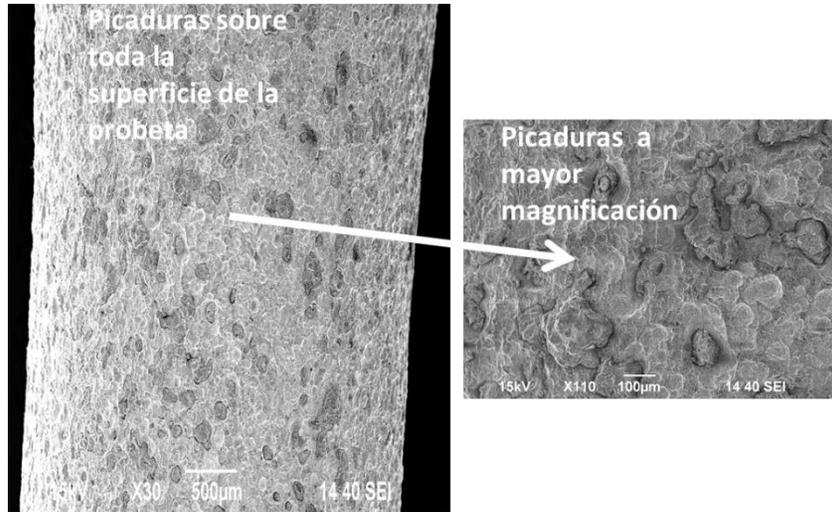


Figura 5.30 Muestra la superficie atacada y la presencia de producto de corrosión.

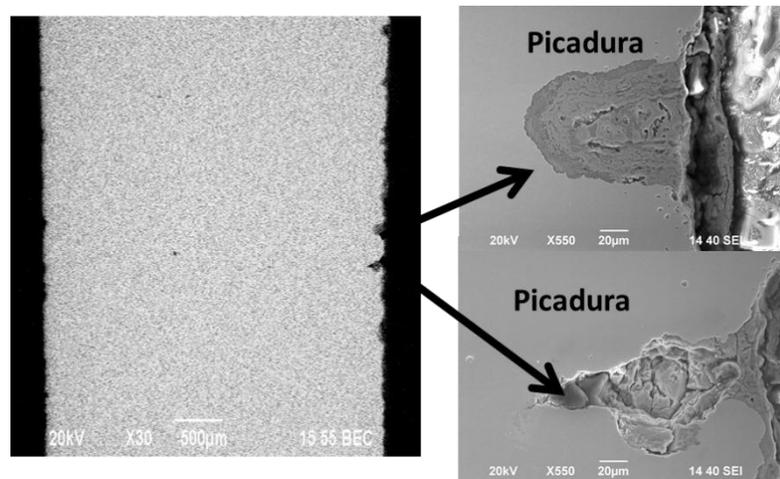


Figura 5.31. Muestra un corte transversal de la probeta de tensión sometida al SSC y picaduras en la superficie.

### 5.8.3 Análisis SSC al 50 % de deformación, Metal Base.

En la figura 5.32, se muestra las probetas ensayadas para un 50 % de deformación en metal base API X70, en la cual se observa al igual que para los MMA y SMAW que estas no fracturaron y tuvieron una resistencia de 720 horas bajo las condiciones ya mencionadas, se observa del lado derecho de la imagen la formación de picaduras, al hacer el análisis EDS correspondiente se encontró la presencia de Cloro y Azufre en la picadura de la superficie del metal clara indicación del daño ocasionado por el ambiente amargo y el tiempo transcurrido. Se ha comprobado que la presencia de azufre forma compuestos con el Manganese (óxidos), los cuales se forman en la picadura y propagan el mecanismo de corrosión en el metal base. La corrosión por picaduras es una forma de corrosión localizada que es a menudo un problema en aplicaciones de pasivaciones de metales y aleaciones en ambientes agresivos, las picaduras pueden ocurrir en metales que tienen nula pasivación o aleaciones con recubrimientos para proteger los materiales bajo condiciones y medios agresivos. [94]

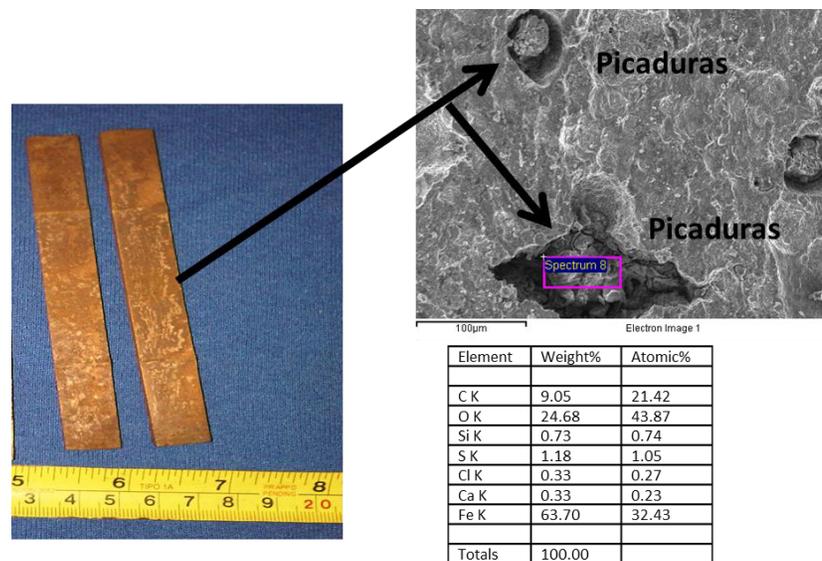


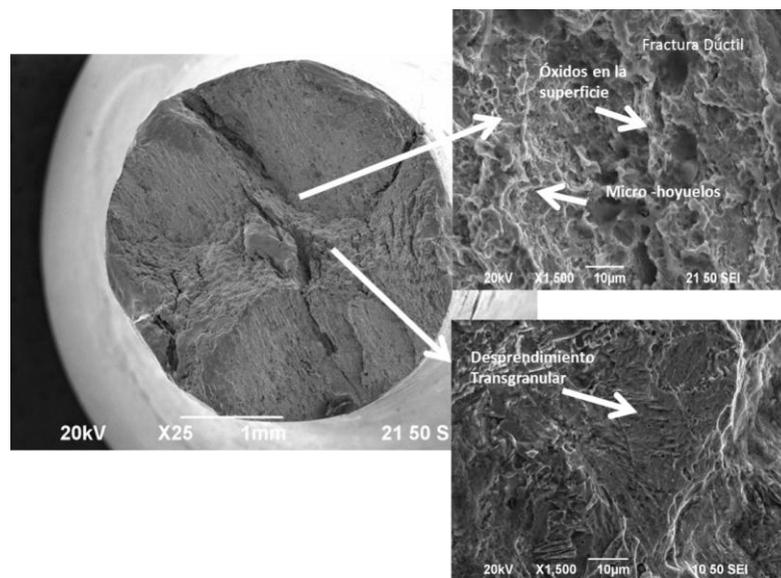
Figura 5.32 Muestra la prueba al 50 % de deformación del metal base y la formación de picaduras en la superficie a un tiempo de prueba de 720 horas

#### 5.8.4 Análisis SSC al 75% de deformación, proceso SMAW.

Al aplicar un esfuerzo mayor de 75 % de deformación al porcentaje total de deformación como se muestra en la imagen de la figura 5.33, las probetas fracturaron en un tiempo promedio de 450 horas equivalente a 18.75 días.

#### 5.9 Análisis de fractura.

Se analizó la superficie de fractura de cada una de las probetas, de las cuales se agregan en esta tesis las más representativas para explicar los fenómenos que intervienen en la fractura de estos materiales bajo las condiciones de carga y sumergido en un ambiente amargo.



La figura 5.33 muestra la morfología típica de una fractura vista superior, imagen tomada en SEM.

Imagen 5.33. Fractura de la probeta ensayada a 75 % de deformación mostrando dos tipos de fractura dúctil y frágil.

De acuerdo a las micrografías obtenidas por medio de microscopia electrónica de barrido la superficie de la fractura aparenta ser una fractura dúctil debido a que se aprecian microporocidades en la misma superficie.

A mayores magnificaciones se observa que el tipo de fractura que muestra los especímenes ensayados es de tipo dúctil, de igual manera en la superficie de la fractura se observa la presencia de sulfuros de hierro lo cual hizo que la identificación, tipo e inicio de la fractura fuera analizado. La figura 5.33 muestra a mayores magnificaciones la superficie de fractura y la presencia de los óxidos antes mencionados en la superficie del material al igual que Omwey [91] y diferentes investigadores se reporta la presencia de óxidos de azufre en la superficie de la fractura debido al tiempo de exposición del material al ambiente agresivo. En ciertas zonas de la fractura se logró observar el tipo de fractura, sin la presencia de óxidos que limitaran el análisis, [95] determinaron que el tipo de fractura de acuerdo al análisis de imágenes deben ser de manera transgranular pero esto aplica solo cuando se realiza un análisis SSC, al metal base en este caso el acero API X70, [96] al analizar las superficie de fractura sobre un acero API X70 unido por el proceso GMAW (proceso manual de arco por gas) determinaron que el tipo de fractura generalmente comienza en la interface MB-ZAC-SOL, resultando no solo en un tipo de fractura, generando dos tipos de fracturas intergranular y transgranular, la fractura intergranular se origina debido al recalentamiento crítico en la zona afectada por el calor, mientras que el crecimiento de grano generado durante la aplicación de los diferentes cordones de soldadura da origen a la fractura transgranular esto se aprecia en la imagen 5.33. Se representa claramente por los distintos tamaños de grano en los mapeos realizados para la sección de caracterización microestructural, en las figuras 5.6 y 5.7 respectivamente para cada uno de los procesos MMA y SMAW, originando dos tipos de fractura dúctil y frágil. En la figura 5.33 se muestra una fractura transgranular,

la cual procede a través del grano no alrededor de los bordes del grano en la figura se observa Clivaje asociado a las altas velocidades de deformación o energía de entrada para generar el rompimiento de los granos y por lo tanto la fractura.

### 5.9.1 Análisis SSC al 75 % de deformación para el proceso MMA.

La figura 5.34. muestra la superficie de la fractura para las probetas sometidas al proceso SSC para el proceso MMA (Proceso manual por arco) una característica importante de este tipo de proceso como se mencionó en la evaluación de propiedades mecánicas en la formación de porosidades en la soldadura lo cual disminuye las propiedades mecánicas de la unión, el tiempo de fractura de este tipo de probetas fue de 139 horas equivalente a 5.14 días bajo las condiciones de un ambiente agresivo y aplicando el 75 % la deformación total del material. La solución agresiva y las porosidades formadas en el área de la soldadura durante el proceso de fabricación de las probetas, dieron lugar a que el tiempo de permanencia de las probetas en la celda para la prueba de SSC, fueran menor en comparación con el proceso SMAW

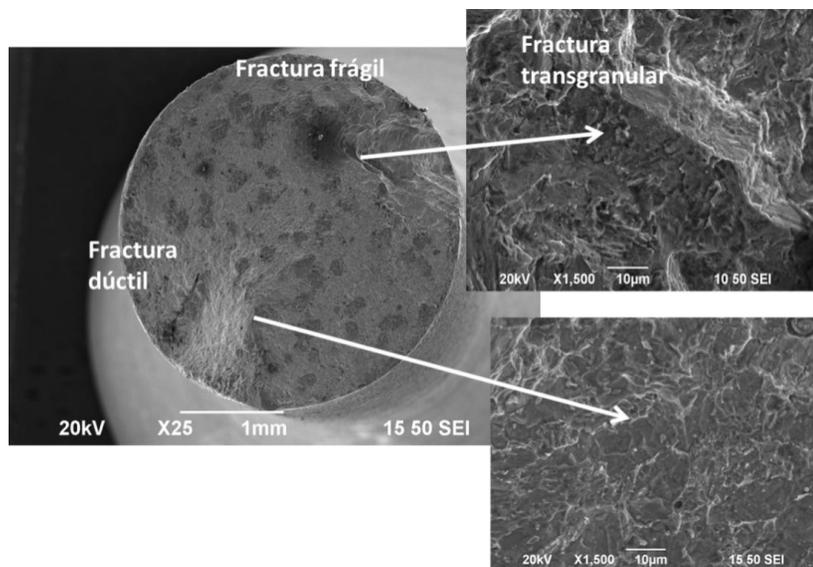


Figura 5.34. Muestra la superficie de fractura del proceso MMA sometida al SSC fractura dúctil y frágil.

Este comportamiento es similar al encontrado en el análisis realizado para el proceso SMAW a 75 % de deformación se aprecian bordes de la fractura y micro-hoyuelos en la superficie de la misma es claro la diferencia en los dos tipos de fractura. En la figura 5.34 se muestra a mayores magnificaciones el tipo de fractura del tipo transgranular,

### **5.9.2 Análisis de fractura al 75 % de deformación para el metal base.**

En la figura 5.35 se muestra la morfología de la fractura después de aplicar un esfuerzo al 75 % del esfuerzo total del metal base. Como se observa en la figura la fractura en el metal base fue del tipo dúctil, y la presencia de micro-hoyuelos y separación de los granos mostrando una fractura intergranular en ciertas zonas, una característica importante que se observa al igual que en las micrografías para el proceso MMA y SMAW, es la disolución de los granos o del metal base a analizar por la solución agresiva, lo que hizo complicado encontrar zonas de referencia para identificar el tipo y mecanismo de fractura esto fue reportado por Frankel y G. Omweg ,[91,95,96]. De igual manera en la imagen de la figura 5.35 se observa en la doble indicación de la flecha de doble sentido la propagación de la fractura en forma de abanico característico del mecanismo de fractura al aplicar un esfuerzo uniaxial.

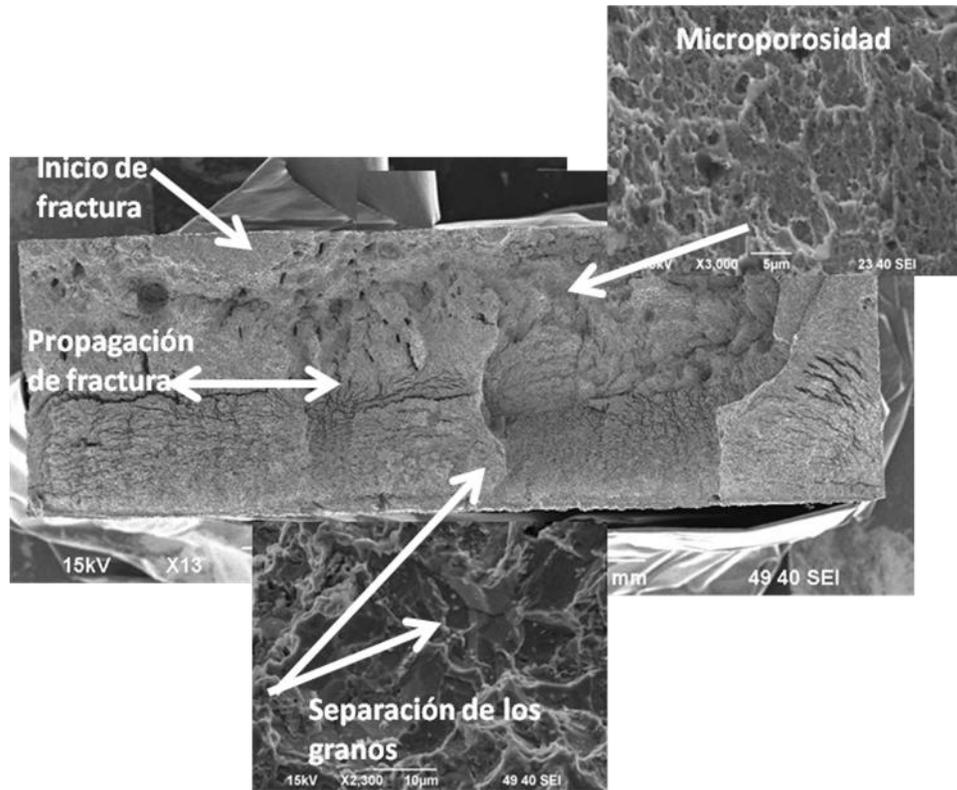


Figura 5.35 Morfología de la fractura y sus diferentes zonas

## 5.10 Análisis de los productos de corrosión por Difracción de rayos x.

Para corroborar la información obtenida mediante las pruebas potenciodinámicas e impedancia electroquímica, se identificaron los compuestos que le dan la condición de pasividad al acero, se procedió a usar la técnica de difracción de rayos-X para determinar el tipo de fase presente en las muestras que influyen en el comportamiento pasivo en las diferentes zonas de la soldadura, de acuerdo a autores como *Pound BG* y *Vedage H, S.N. Smith[44]* manifiestan en sus investigaciones que el comportamiento pasivo de los aceros API y de estas zonas es debido a la formación de sulfuros de hierro, este tipo de sulfuro fueron identificados como mackinawita y troilita, en la superficie del acero, que actúa como una barrera de difusión de estado sólido para las especies de sulfuro involucradas en la reacción de corrosión, esta película continuamente atraviesa un proceso cíclico de crecimiento, fisura y de laminación que genera la capa exterior de mackinawita; esta capa externa aumenta en grosor (típicamente  $> 1 \mu\text{m}$ ) con el tiempo y presenta una barrera de difusión; la capa exterior es muy porosa ; con el tiempo se fisura, se descama y se fragmenta, un proceso agravado por el electrolito. Debido a la presencia de la película interna de mackinawita y la capa externa porosa (si está presente), se supone que la tasa de corrosión del acero en las soluciones de  $\text{H}_2\text{S}$  está siempre bajo el control de la transferencia de la masa más que bajo el control de la cinética química o electromecánica [44].

Para determinar la difracciones de las fases presentes se utilizó la técnica de difracción de rayos -X por medio de polvos, es de suma importancia mencionar que los polvos se recolectaron de la celda electroquímica una vez terminada la prueba de SSC, debido a que el tiempo de permanencia de las muestras dio lugar a la acumulación de partículas suspendidas en el fondo de material desprendido de las probetas sometidas al SSC.

Para identificar los compuestos como la mackinaeita y la troilita se utilizaron los siguientes parámetros Sistema tetragonal:  $P4/nmm$   $a=4$   $b=0$   $c=5$   $\alpha=0^\circ, \beta=0^\circ, \gamma=0^\circ, Z=2$  Difracción 5.03, 2.31, 2.97 Intensidades 1, 0.8, 0.8, mientras que los parámetros para la difracción de la troilita son ; Sistema hexagonal:  $P63/mmc$   $a=3, b=0, c=6, \alpha=0^\circ, \beta=0^\circ, \gamma=0^\circ, Z=2$ . Difracción 2.09, 2.66, 1.72 Intensidades 1, 0.6, 0.5. La figura 5.36 muestra el difractograma representativo del proceso SMAW en el cual se encontró la presencia de sulfuros de hierro en las muestras después de llevar a cabo el proceso SSC, corroborando la información de los diagramas de polarización (ver figura 5.20) que le dan la condición pasiva tanto para el metal base y soldadura independientemente del proceso MMA y SMAW.

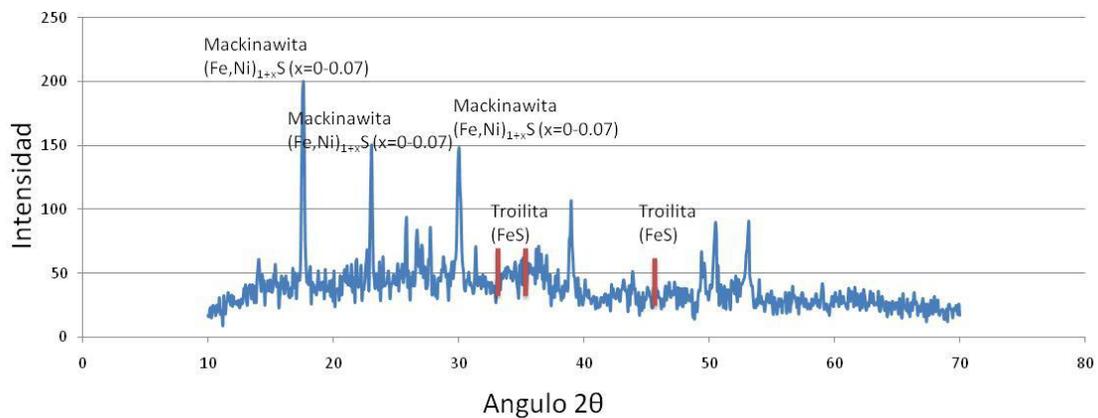


Figura 5.36. Difractograma del proceso de soldaduras SMAW se observa la presencia de sulfuros de Hierro.

En la figura 5.37 se muestra de igual manera en el difractograma para el proceso MMA, se encontró la presencia de mackinawita y troilita para el metal base después de ser sometidas al proceso SSC.

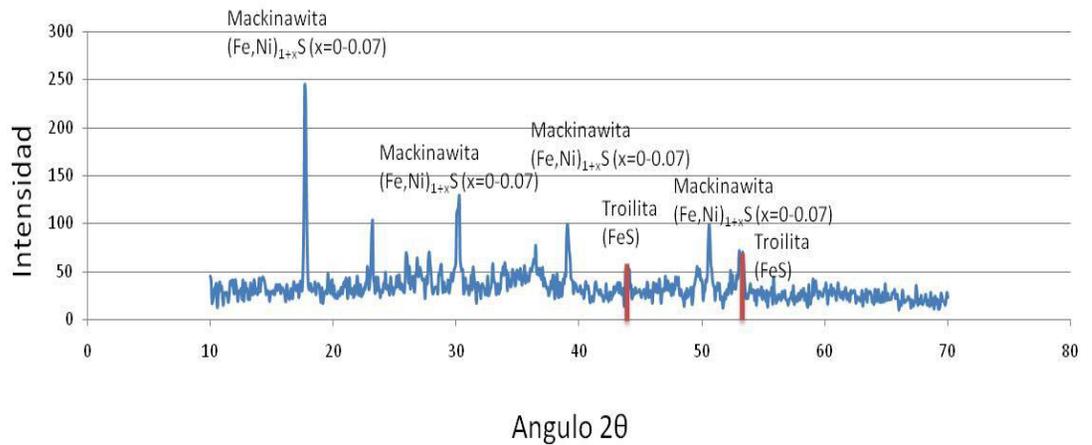


Figura 5.37. Difractograma del proceso de soldaduras MMA se observa la presencia de sulfuros de Hierro.

En la figura 5.37 se muestra de igual manera la presencia de mackinawita y troilita en el metal base como se muestra en las imágenes de soldadura SMAW y MMA después de ser sometidas al proceso SSC. Como se observa y lo reporta Smith [44], en su tesis doctoral la presencia de mayores contenidos de mackinawita que le dan la condición de pasividad a las muestras en el metal base siendo la línea con mayor rango de pasividad.

# Capítulo VI

## Conclusiones y Recomendaciones

### 6.1 Conclusiones.

De acuerdo a los resultados obtenidos después de llevar a cabo las diferentes experimentaciones para saber la resistencia mecánica de los diferentes procesos de soldadura proceso MMA y SMAW, la cinética de corrosión mediante las pruebas de impedancia electroquímica y polarización, pruebas de SSC se llegó a las siguientes conclusiones:

## **Caracterización microestructural y Propiedades mecánicas:**

En las placas de tubería unida bajo el agua, se obtiene porosidad numerosa y de tamaño considerable esto es debido a las dificultades que existen al soldar debajo del agua, por falta de visibilidad y el tipo de electrodo, también puede ser la corriente marina y la corriente eléctrica utilizadas.

Las microestructuras que se obtienen de las probetas de macroataque de las placas soldadas en ambiente seco proceso SMAW resultan con una buena resistencia en la soldadura, encontrando microestructuras de ferrita acicular ferrita intergranular de mayor tamaño dando mayor ductilidad a la zona de la soldadura, en cambio las probetas soldadas bajo el agua dan como resultado una microestructura frágil

Las pruebas mecánicas que se realizan dan como resultado que las probetas tanto como de tensión, doblez e impacto tienen muy baja resistencia mecánica en el área de la soldadura y ninguna de éstas pasa el código de la norma que se aplica para el proceso MMA obteniendo valores mínimos de esfuerzo máximo de 172 a 248 Mpa, en cuanto a la resistencia al impacto se tienen valores mínimos de 6 joules-

En cuanto al proceso SMAW la resistencia mecánica fue mayor esto debido a las condiciones de preparación de las probetas, aun que el amperaje utilizado y para metros fue el mismo que para el proceso MMA, alcanzando valores de esfuerzo máximo a la ruptura de 610 Mpa para el proceso SMAW mientras que los valores mínimos de esfuerzo fueron para el proceso MMA de 445 Mpa de esfuerzo a la tensión.

## **Evaluación cinética de corrosión.**

El comportamiento electroquímico de los especímenes estudiados está fuertemente relacionado con la proporción de las fases perlíticas y ferríticas, el par galvánico formado entre estas dos fases la cantidad de ferrita disminuye

considerablemente en el proceso MMA dando una mayor condición pasiva que para el proceso SMAW,

La formación de sulfuros como una capa pasiva para ambos procesos MMA y SMAW fue evidenciada mediante la aplicación de la técnica de difracción de rayos x comprobándose que de acuerdo a la literatura y lo planteado en la hipótesis de esta investigación que el metal base es la zona de mayor pasivación y resistencia a la corrosión en comparación con la zona afectada por el calor ZAC, que mostro mediante las graficas de impedancia y polarización electroquímica menor pasivación y resistencia a la corrosión siendo esta ultima zona la mas susceptible a sufrir algún daño por este fenomeno. La Icor y la Ecor están relacionados con la cantidad de fase perlítica que posee el material.

Las zonas de la ZAC, fueron las zonas con menor Rp y mayor densidad de corriente, por lo que son las zonas menos resistentes ante el fenómeno de la corrosión, esto es debido a su gran cantidad de perlita y su déficit en ferrita. Las zonas de la Soldadura fueron las Zonas con menor densidad de corriente, y mayor Rp, esto porque al poseer más ferrita que los demás especímenes, crean una capa pasiva en su superficie que disminuye la densidad de corriente.

### **Pruebas de SSC (Stress sulfide corrosión)**

Al realizar las pruebas de SSC se llego a la conclusión que el electrolito afecta directamente las propiedades mecánicas siendo que al aplicar un esfuerzo del 75 % las probetas fracturaron en su mayoría en la soldadura

Encontrando disolución para el 75 y 50 % de deformación aplicado en ambos procesos de soldadura MMA y SMAW, mientras que al aplicar un esfuerzo del 50 % y

un tiempo de 750 horas las probetas no fracturaron , pero fue evidenciada claramente la presencia de picaduras en la superficie del materia.

## **6.2 Recomendaciones**

Debido a que las pruebas mecánicas realizadas no fueron satisfactorias, se recomienda realizar pruebas experimentales variando parámetros como el tipo de electrodo, amperaje y emplear diferentes temperaturas del ambiente donde se realiza la soldadura.

Una opción favorable sería realizar tratamientos térmicos como un revenido o envejecido, esto para mejorar las propiedades mecánicas de la soldadura.

Probar una velocidad de aplicación de la soldadura para así evitar presencia de porosidades.

Realizar las pruebas en una cámara hiperbárica tomando los mismos parámetros de amperaje, velocidad de aplicación de soldadura, y tipo de electrodos que se utilizaron en esta investigación.

Realizar un estudio del arte y experimentación sobre la burbuja protectora formada en el arco de la soldadura.

## Bibliografia

[1] E.C.P. Pessoa, A.Q. Bracarense, S. Liu, F.P. Guerrero, Estudo da Variac, ãoda Porosidade ao Longo do Cord~ao de Soldas Subaquáticas Molhadas, in: XXX CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, Rio de Janeiro – RJ, 2004, p. 8.

[2] Alejandro Duffus Scott<sup>2</sup>; Alexandre Queiroz Bracarense<sup>1</sup>; Lorenzo Perdomo González<sup>3</sup>; Ezequiel Caires Pereira Pessoa<sup>4</sup>, Rafael Quintana Puchol<sup>5</sup>, Manuel Rodríguez Pérez.<sup>6</sup> Caracterización metalográfica de depósitos de soldadura subacuática mojada Prof. Doctor, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas (UCLV) Centro de Investigaciones de Soldadura

[3] S. Ibarra, C.E. Grupps, S. Liu, State-of-the-art and practice of underwater wet welding of steel, in: Proceedings: International Workshop on Underwater Welding of Marine Structures, New Orleans, Louisiana, 1994, pp. 49–67.

[4] N. Christensen, The Metallurgy of MMA Hyperbaric Welding, SINTEF

Report No. STF34 F83032, Trondheim, 1983.

[5] S. Liu, A.M. Pope, R. Daemen, Welding consumables and weldability, in: International Workshop on Underwater Welding of Marine Structures, Louisiana, USA, 1994, pp. 321–350.

[6]. Bond DC, Marsh GA (1950) Corrosion 6:22 ,

[7]. Ewing SP (1955) Corrosion 11:51

[8]. Donald WS, James EB (1959) Corrosion 15:299 .

- [9] Macdonald DD, Bruce R, James BH (1978) CorrosSci18:411 ñ
- [10]. Bruce DC (1979) Corrosion 35:136
- [11]. “Welding Metallurgy” - Sindo Kou - Wiley Interscience, 2003.
- [12]. “Metallurgy of Welding” - J. F. Lancaster - Abington Publishing, 1999.
- [13]. Monografía: “Análisis de defectos y como evitarlos en soldaduras de arco SMAW y SAW longitudinales y circunferenciales en ductos de transporte de hidrocarburos” - Angel Murillo Sigero- COMIMSA, Junio. 2010.
- [14]. “Handbook Welding Brazing and Soldering, Vol. 6” - D.L. Olson, T.A. Siewert, S. Liu, and G.R. Edwards - ASM International, 1993.
- [15]. Tesis: “Control of diffusible weld metal hydrogen through arc chemistry modifications” – John Du Plessis – University of Pretoria, 2006
- [16]. “Procesos metalúrgicos de aceros microaleados de alta resistencia 450 EMZ tipo II en la zona afectada térmicamente debido al efecto multipasada en soldaduras por arco sumergido” – R. González-Palma, J. C. Suárez-Bermejo, F. J. Vicario, A. Muñoz – Revista de Metalurgia, 42(4), jul-ago Año 2006 - Pág. 258.
- [17]. “Selección de materiales en el diseño de máquinas” – Carles Riva Romera – Ediciones UPC, Año 2010.
- [18]. Monografía: “La tecnología de la Soldadura Industrial: Su papel en el diseño de uniones soldadas para tubería de conducción de hidrocarburos API 5L por el proceso SAW” - Adrián Enrique Monroy Madrid – COMIMSA, Junio. 2010.

- [19]. Welding Journal – “Andrew Cullison” – AWS, Junio .2010.
- [20]. Norma: “AWS D3.6M 1999 An American National Standard” – Specification for Underwater Welding – AWS- ANSI, 1999.
- [21]. Norma: “NRF-001-PEMEX-2007; Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos” – Junio. 2007.
- [22]Uhlig, H. H., The Cost of Corrosion in the United States, Chemical and Engineering News, 27:2764 (1949).
- [23]. Norma: “ASTM E8 - Standard Test Methods for Tension of Metallic Materials”, 2004.
- [24] 34. R.P. Wei, P.S. Pao, R.G. Hart, T.W. Weir, and G.W. Simmons, Metall. Trans. A, Vol 11A, 1980, p 151
- [25]. K. Denbigh, Principles of Chemical Equilibrium, 2nd ed., Cambridge Press, 1981, p 133-186
- [26]. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill, 1978, p 297-303
- [27] 8. C. Wagner, Corros. Sci., Vol 5, 1965, p 751–764
- [28] 1. H.H. Uhlig, Passivity of Metals, R.P. Frankenthal and J. Kruger, Ed., Electrochemical Society, 1978, p1–28

- [29] "Test Method for Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking at Ambient Temperatures," TM-01-77, National Association of Corrosion Engineers, 1977, p 77-84
- [30] B.F. Brown, Stress Corrosion Cracking Control Measures, National Bureau of Standards Monograph 156, U.S. Department of Commerce, June 1977.
- [31] Bond DC, Marsh GA (1950) Corrosion 6:22.
- [32] Ewing SP (1955) Corrosion 11:51.
- [33] Donald WS, James EB (1959) Corrosion 15:299.
- [34] Macdonald DD, Bruce R, James BH (1978) CorrosSci18:411 ñ.
- [35] Bruce DC (1979) Corrosion 35:136.
- [36] Param HT, Allan BC (1979) Can J Chem 57:188.
- [37] Morris DR, Sampaleanu LP, Veysey DN (1980) J ElectrochemSoc 127:1228.
- [38] Wikjord AG, Rummery TE, Doern FE, Owen DG (1980) CorrosSci 20:651
- [39] Satyanarayana DV (1981) Corrosion 37:611.
- [40] Ma H, Cheng X, Li G, Chen S, Quan Z, Zhao S, Niu L (2000) CorrosSci 42:1669.
- [41] Saenz de Santa Maria M, Turnbull A (1989) CorrosSci29:69.

- [42] Turnbull A, May A (1990) *CorrosSci* 30:657.
- [43] Param HT, Allan BC (1976) *J PhysChem* 80:1844.
- [44] Pound BG, Wright GA, Sharp RM (1989) *Corrosion* 45:386.
- [45] Vedage H, Ramanarayanan TA, Mumford JD, Smith SN (1993) *Corrosion* 49:114.
- [46] L. Niu and Y.F. Cheng, Corrosion Behavior of X-70 Pipe Steel in Nearneutral pH Solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, p 8626.
- [47] Y.F. Cheng and L. Niu, Mechanism for Hydrogen Evolution Reaction on Pipeline Steel in Near-neutral pH Solution, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, p 558.
- [48] M.C. Li and Y.F. Cheng, Corrosion of the Stressed Pipe Steel in Carbonate-bicarbonate Solution Studied by Scanning Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2008, 53, p 2831.
- [49] B. Fang, E.H. Han, J. Wang, and W. Ke, Mechanical and Environmental Influences on Stress Corrosion Cracking of an X-70 Pipeline Steel in Dilute Near-neutral pH Solutions, *Corrosion*, 2007, 63, p 419.
- [50] M.C. Li and Y.F. Cheng, Mechanistic Investigation of Hydrogenenhanced Anodic Dissolution of X-70 Pipe Steel and its Implication on Near-neutral pH SCC of Pipelines, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, p 8111.
- [51] Nace International Publications ID182 Reaffirmed 1995, tiem No.24007, Wheel test method used for evaluation of film persist corrosion inhibitors for oilfield applications.

[52] K. Eford y R. Jasinski: «Effect of the Crude Oil on Corrosion of Steel in Crude Oil/Brine Production», Corrosion 45 (2) 165-171 (1989).

[53] Zhang Liang, LI Xiao-gang, DU Cui-wei Effect of Environmental Factors on Electrochemical Behavior of X70 Pipeline Steel in Simulated Soil Solution (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China).

[54] R. Chu, W. Chen, S.H. Wang, et al., Microstructure dependence of stress corrosion cracking initiation in X-65 pipeline steel exposed to a near-neutral pH soil environment, Corrosion, 60(2004), No.3, p.275.

[55] Lu B. Luo J L. Relationship Between Yield Strength and NearNeutral pH Stress Corrosion Cracking Resistance of Pipeline

[56] .A. Zhang, Y.F. Cheng Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution G, Corrosion Science 51 (2009) 1714–1724.

[57] R.N. Parkins, Corrosion'2000, NACE, Houston, 2000 (paper no. 363).

[58] M. Baker Jr., Stress Corrosion Cracking Studies, Integrity Management Program

DTRS56-02-D-70036, Department of Transportation, Office and Pipeline Safety,

2004.

[59] A. Torres-Islas, J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu, S. Serna, Corrosion.

[60] J. Sanchez, J. Fulla, C. Andrade, C. Alonso, Corrosion Science 49 (2007) 4069.

Science 50 (2008) 2831.

[61] R.N. Parkins, W.K. Blanchards Jr., B.S. Delanty, Corrosion 55 (1999) 312.

[62] L. Niu, Y.F. Cheng, Applied Surface Science 253 (2007) 8626.

[63] [Peter Kentish, Corrosion Science 49 (2007) 2521.

[64] G. van Boven, W. Chen, R. Rogge, ActaMaterialia 55 (2007) 29.

[65] Y.F. Cheng, L. Niu, Electrochemistry Communication 9 (2007) 558.

[66] X. Tang, Y.F. Cheng, Electrochimica Acta 54 (2009) 1499.

[67] G.M. Omweg, G.S. Frankel, W.A. Bruce, J.E. Ramirez, and G. Koch

Performance of Welded High-Strength Low-Alloy Steels in Sour Environments,  
CORROSION—Vol. 59, No. 7, P 640-653

[68] Sulfide Stress Cracking resistance of pipe welds, Mater Performance, 32, 1 (1993),  
P 58-64.

[69] Norma: “ASTM E290 - Standard Test Methods for Bend Testing of Material for  
Ductility”,

[70] Norma: “ASTM E3 - Standard Guide for Preparation of Metallographic  
Specimens”, 2001. 2004

[71] Norma: "ASTM E407 - Standard Practice for Microetching Metals and Alloys", 1999.

[72] Nace International Publications ID182 Reaffirmed 1995, Item No.24007, Wheel test method used for evaluation of film persist corrosion inhibitors for oilfield applications

[73] K. Efir y R. Jasinski: «Effect of the Crude Oil on Corrosion

of Steel in Crude Oil/Brine Production», Corrosion 45 (2)

165-171 (1989).

[74] C.W. Du, X.G. Li, P. Liang, Z.Y. Liu, G.F. Jia, and Y.F. Cheng, Effects of Microstructure on Corrosion of X70 Pipe Steel in an Alkaline Soil,

[75] A. A.El-Yazgi and D.Hardie, stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steels in sour environments, Corrosion Science\ Vol[ 39\ No[ 5\ pp[ 898\_829\ 0887

[76] I. S.N. Smith, 12 th International Corrosion Congress, Houston, Texas. September 1993.

[77] Sergio Arzola-Peralta and Juan Genesca-Llongueras,, electrochemical study on the corrosion of x70 pipeline steel in h2s containing solutions, paper 03401 , corrosion 2003.

[78] NACE TM0177 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H2S Environments

[79] Douglá C. Montgomery Diseño y análisis de experimentos , , editorial limusa Wiley, segunda edición, 2004 , pag 37.

[80] Norma: “ASTM E23 - Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials International”, 2006.

[81] Clasificación y cuantificación de microestructuras and steels – G. Thewlis, Tecnología y ciencia de los materiales, ProQuest Science Journals, pág. 143, 2004.

[82] Welding Journal – “Andrew Cullison” – AWS, Junio .2010.

[83] G.A. Zhang, Y.F. Cheng Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution. Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of Calgary, 2500 University Drive NW, Calgary, Alta., Canada T2N 1N4.

[83] S.R. Taylor, Progress in Organic Coatings 43 (2001) 141.

[85] J.R. Davis, Corrosion of Weldments, ASM International, 2006.

[86] V.S. Voruganti, H.B. Luft, D. de Geer, S.A. Bradford, Corrosion 47 (1991) 343

[87] Zhang Liang. LI Xiao-gang, DU Cui-wei Effect of Environmental Factors on Electrochemical Behavior of X70 Pipeline Steel in Simulated Soil Solution (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China).

[88] Morales, P (2004) Influencia del envejecimiento artificial de aceros tipo API 5L sobre la susceptibilidad a la corrosión en medios acuosos conteniendo  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{Cl}^-$ , Tesis de maestría, UAM Azcapotzalco, Mexico.

- [89]. H.P. Leckie and H.H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., Vol 113, 1966, p 1262
- [90]. J.R. Galvele, Corros. Sci., Vol 21, 1981, p 551
- [91] G.M. Omweg, G.S. Frankel, W.A. Bruce, J.E. Ramirez, and G. Koch performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments Corrosion vol. 59, no. 7 pag 640-653, (2003)
- [92] Z.Y. Liu , X.G. Li a, C.W. Du , G.L. Zhai , Y.F. Cheng Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment Corrosion Science 50 (2008) 2251–2257
- [93] Seong-UngKoh, Ha Manh Hung, and Kyoo Young Kim dept. of mat. sci. and the efect of chromium and molybdenum on the susceptibility to sulfide stress cracking of api x70 grade line pipe steels Corrosion NACE Vol 4107, pag 1-12, (2004)
- [94] M. Hubbell, C. Price, and R. Heidersbach, Crevice and Pitting Corrosion Tests for Stainless Steels: A Comparison of Short-Term Tests With Longer Exposures, in Laboratory Corrosion Tests and Standards, STP 866, G.S. Haynes and R. Baboian, Ed., American Society for Testing and Materials, 1985, p 324-336]
- [95] G. Omweg, “Sulfide Stress Cracking Resistance of Welded High- Strength Low-Alloy Steels” (MS thesis, Materials Science and Engineering Department, The Ohio State University, 2001).
- [96] G.M. Omweg, G.S. Frankel, W.A. Bruce, G. Koch, Weld J. 82 (2003): p. 136-144S.