



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA PETROLERA

**“EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DE LA SUSCEPTIBILIDAD AL
AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN Y ESFUERZO (SCC) DE
LOS DUCTOS DE ACERO USADOS POR PEMEX EN
CONTACTO CON CRUDOS PESADOS”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO

PRESENTA:

Verónica Monserrat Camarena Del Valle

Dr. Diego Israel Rivas López

Asesor interno

Dr. Antonio Contreras Cuevas

Asesor externo

**CIUDAD DE MEXICO, MEXICO.
SEPTIEMBRE 2016**



T-095-16

Ciudad de México, 21 de junio del 2016.


A la C. Pasante: **VERÓNICA MONSERRAT CAMARENA DEL VALLE** Boleta: **2011321050** Carrera: **IQP** Generación: **2010-2015**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. Diego Israel Rivas López** y el **Dr. Antonio Contreras Cuevas**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


"Evaluación y análisis de la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC) de los ductos de acero usados por PEMEX en contacto con crudos pesados".


Resumen.
Introducción.
I- Antecedentes.
II- Desarrollo Experimental.
III- Resultados y Discusión.
Conclusiones.
Referencias Bibliográficas.

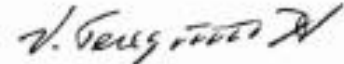
Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. José Felipe Sánchez Minero
Presidente de la Academia de
Conocimientos Científicos.


Dr. Diego Israel Rivas López
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 7442788


Dr. Antonio Contreras Cuevas
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 3630854


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de
Evaluación y Seguimiento
Académico


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

T-095-16

Ciudad de México, a 2 de septiembre de 2016

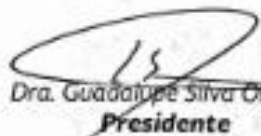
A la C. Pasante:
VERÓNICA MONSERRAT CAMARENA DEL VALLE Boleta: **2011321050** Carrera: **IQP** Generación: **2010-2015**
PRESENTE

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Evaluación y análisis de la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC) de los ductos de acero usados por PEMEX en contacto con crudos pesados".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO



Dra. Guadalupe Silva Oliver
Presidente



Dr. José Felipe Sánchez Minero
Secretario



Dr. Diego Israel Rivas López
1er. Vocal



Ing. Roberto Casillas Muñoz
2º Vocal



Dr. Antonio Contreras Cuevas
3er. Vocal

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, que siempre me incito a dar lo mejor de mí, resaltando el apoyo y las asesorías del Dr. Diego Rivas, quien me brindó sus atinadas sugerencias constructivas.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por la beca otorgada para la realización de esta tesis, así como al grupo de Ductos y Materiales (A. Contreras, L. Quej, C. Ángeles, H. Liu, J. Alamilla, E. Sosa), por su apoyo incondicional y la asesoría desinteresada durante el desarrollo y terminación de esta tesis. Especialmente al Dr. Antonio Contreras Cuevas, por la paciencia y consejos brindados, además de la confianza que puso en mí y por brindarme tan solo un poco de toda la experiencia que tiene.

A mis padres Rafael Camarena y Verónica Del Valle, por darme la vida y convertirme en lo que soy ahora, por apoyarme a pesar de la distancia y las dificultades que encontramos para estar juntos. A ustedes por su arduo esfuerzo para sacar adelante nuestra familia.

A mi hermano, Miguel Ángel Camarena por compartir conmigo momentos imborrables e importantes en mi vida, por este gran amor que tengo hacia ti, por compartir la dicha de tener a nuestros padres, por esto y mucho más, es que contarás conmigo y estaré a tu lado siempre.

A toda mi familia, por compartir tristezas y alegrías, éxitos y fracasos, por todo el apoyo incondicional que me brindaron durante mi vida como estudiante.

A Dios, por darme la fortaleza que siempre necesite, por acompañarme siempre en mis fracasos, haciéndome ver que todo es posible al tomar su mano y que todo se cumple en su tiempo. Ahora sé que cuando sentía que no tocaba el suelo era porque me habías levantado para guiarme y protegerme hasta culminar esta etapa de mi vida.

GRACIAS

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación y análisis de la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo, identificado por sus siglas en inglés como SCC (Stress Corrosion Cracking), de cuatro aceros especificación API 5L, empleados comúnmente para la fabricación de tubería para el transporte de hidrocarburos. La experimentación para la evaluación del SCC se realizó mediante la aplicación de pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta en presencia de un ambiente corrosivo, denominadas SSRT, por sus siglas en inglés (Slow Strain Rate Test); es importante señalar, que como aportación de este trabajo, durante las pruebas SSRT se realizaron de manera paralela mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), con la finalidad de monitorear y modelar el comportamiento electroquímico de los aceros. Así mismo, previo a las pruebas SSRT, se realizó la caracterización metalúrgica y mecánica de los aceros de prueba para poder establecer una relación directa entre las características de fabricación de los aceros y su microestructura con la susceptibilidad al SCC.

Las pruebas SSRT, permitieron determinar índices de susceptibilidad al SCC mediante la variación de los valores de reducción de área (RA), elongación plástica (EP) y tiempo de falla (TF), de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 expuestos en agua congénita a 20 y 40°C, tomando como referencia los valores obtenidos de pruebas SSRT en aire. Los resultados del monitoreo EIS se utilizaron para corroborar la susceptibilidad de los aceros al SCC, con la variación de la resistencia a la transferencia de carga.

Las pruebas cualitativas de la susceptibilidad al SCC se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), donde si bien no se encontraron grietas, los aceros identificados con susceptibilidad al SCC

presentaron un patrón de corrosión por picaduras; a partir de las cuales típicamente se genera el SCC.

Los aceros más susceptibles muestran picaduras con mayores profundidades, mientras que los menos susceptibles muestran un producto de corrosión más uniforme sobre su superficie, con picaduras menos profundas.

Es importante mencionar que, con base en los resultados obtenidos en este estudio, éstos podrán ser de gran utilidad para el diseño y selección de las características preferenciales del acero de ducto que esté en contacto con crudos pesados que contienen agua congénita.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	i
Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	ix
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1 ANTECEDENTES	3
1.1 ¿Qué es el agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC)?	3
1.2 Etapas del agrietamiento por corrosión y esfuerzo	4
1.3 Tipos de agrietamiento por corrosión y esfuerzo	7
1.3.1 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo de pH alto (clásico)	7
1.3.2. Agrietamiento por corrosión y esfuerzo de pH bajo (neutro)	8
1.4 Análisis de las consideraciones para el diseño de ductos respecto al SCC	9
1.5 Efecto de la metalurgia de los aceros en el SCC	10
1.6 Agua congénita	11
1.7 Efecto de la resistividad y el contenido de iones en el SCC	13
1.8 Efecto de la temperatura en el SCC	16
1.9 Métodos de prueba para evaluar el SCC	18
1.9.1. Pruebas en muestras con carga estática	18
1.9.2. Ensayo miniatura de punzonamiento (Small Punch Test)	20
1.9.3. Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT)	21
1.10 Técnicas de monitoreo electroquímico de SCC	22
1.10.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica	22
1.10.2. Curvas de polarización	24
Capítulo 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1 Aceros utilizados	31
2.2 Metodología para la caracterización de los aceros	31
2.2.1. Caracterización microestructural	31
2.2.1.1. Metalografía	32
2.2.1.2. Tamaño de grano	32

2.2.2.	Caracterización mecánica	33
2.2.2.1.	Dureza	33
2.2.2.2.	Resistencia al impacto	34
2.2.2.3.	Resistencia a la tensión	35
2.3	Agua congénita (solución de prueba)	35
2.4	Equipo experimental	36
2.5	Metodología para realizar pruebas para la evaluación del SCC	38
2.5.1.	Pruebas SSRT	38
2.5.2.	Espectroscopia de impedancia electroquímica EIS (adaptación)	42
2.5.3.	Curvas de polarización	44
2.6	Metodología para el análisis de las probetas SSRT	44
2.6.1.	Reducción de área	44
2.6.2.	Superficie de fractura	45
2.6.3.	Grietas secundarias en la sección longitudinal	46
2.7	Evaluación de la susceptibilidad al SCC	46
Capítulo 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
3.1	Caracterización de los aceros	51
3.1.1.	Caracterización microestructural	51
3.1.2.	Caracterización mecánica	56
3.1.2.1.	Dureza	56
3.1.2.2.	Pruebas de impacto	56
3.1.2.3.	Resistencia a la tensión	57
3.2	Pruebas para evaluar SCC	58
3.2.1.	Pruebas SSRT	58
3.2.1.1.	Efecto del agua congénita	61
3.2.1.2.	Efecto de la temperatura	61
3.2.1.3.	Efecto del grado de acero	62
3.2.2.	Monitoreo electroquímico mediante EIS de pruebas	66

SSRT	
3.2.3. Curvas de polarización	76
3.3 Análisis de las probetas SSRT por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB)	81
3.3.1. Reducción de área	81
3.3.2. Superficie de fractura	83
3.3.3. Grietas secundarias en la sección longitudinal	90
3.3.4. Productos de corrosión	96
CONCLUSIONES	103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXO	108

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Factores para que ocurra SCC.	3
1.2	Modelo de crecimiento de grietas.	5
1.3	Ejemplo de SCC intergranular.	8
1.4	Ejemplo de SCC transgranular.	9
1.5	Estructura típica de yacimiento petrolero.	12
1.6	Formación de grietas a partir de corrosión por picaduras.	16
1.7	Equipo para pruebas con carga estática.	19
1.8	Equipo para ensayos "Small Punch Test".	21
1.9	Máquina M-CERT empleada para pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT).	22
1.10	Relación de ecuación de Tafel con la ecuación de una línea recta.	25
1.11	Reacción anódica y catódica: Relación E vs log i.	25
1.12	Diagrama de Evans.	26
1.13	Desviaciones de la conducta de Tafel.	27
1.14	Curvas de polarización (extrapolación de Tafel).	27
2.1	Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	30
2.2	Equipo para corte.	32
2.3	Máquinas para realizar ensayos de dureza: a) dureza Vickers, b) dureza Rockwell.	34
2.4	Máquina tipo péndulo para ensayos de resistencia al impacto.	35
2.5	Equipo utilizado para pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta.	37
2.6	Arreglo electroquímico para el monitoreo EIS.	38
2.7	Dimensiones de las probetas.	39
2.8	Probeta maquinada.	39
2.9	Montaje de probeta y celda en máquina M-CERT para pruebas SSRT.	40
2.10	a) Celda y accesorios para realizar prueba SSRT, b) Prueba SSRT en la solución de trabajo y c) Prueba SSRT en aire.	40
2.11	Imagen de la configuración en pantalla del programa CERT.	41
2.12	Arreglo experimental para monitoreo EIS.	42
2.13	Imagen de la configuración en pantalla del monitoreo electroquímico (EIS).	43
2.14	Monitoreo electroquímico para el cálculo de velocidad de corrosión	44
2.15	Medición del diámetro de fractura de una probeta SSRT.	45
2.16	Gráfico de Nyquist.	48
2.17	Gráfico de Bode de $ Z $ vs f	49
2.18	Gráfico de Bode de $-\theta$ vs f	49
3.1	Microestructura de acero API 5L X52 por microscopía óptica.	51
3.2	Microestructura de acero API 5L X60 por microscopía óptica.	52
3.3	Microestructura de acero API 5L X65 por microscopía óptica.	52
3.4	Microestructura de acero API 5L X70 por microscopía óptica.	53
3.5	Micrografías con presencia de inclusiones y porosidad de los aceros: a) X52, b) X60, c) X65 y d) X70.	55

Figura	Descripción	Página
3.6	Curva esfuerzo vs deformación del acero API 5L X52 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.	59
3.7	Curva Esfuerzo vs Deformación del acero API 5L X60 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.	59
3.8	Curva Esfuerzo vs Deformación del acero API 5L X65 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.	60
3.9	Curva Esfuerzo vs Deformación del acero API 5L X70 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.	60
3.10	Curvas esfuerzo vs deformación de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 a) en aire, b) en agua congénita a 20°C y c) en agua congénita a 40°C.	63
3.11	Puntos de las pruebas SSRT utilizados para análisis del monitoreo EIS.	66
3.12	Resultados de monitoreo EIS de acero X52 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	67
3.13	Resultados de monitoreo EIS de acero X52 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	67
3.14	Resultados de monitoreo EIS de acero X60 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	68
3.15	Resultados de monitoreo EIS de acero X60 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	68
3.16	Resultados de monitoreo EIS de acero X65 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	69
3.17	Resultados de monitoreo EIS de acero X65 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	69
3.18	Resultados de monitoreo EIS de acero X70 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	70
3.19	Resultados de monitoreo EIS de acero X70 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_I$ vs Z_r), b) Bode ($ Z $ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).	70
3.20	Ejemplo de un circuito equivalente y sus valores correspondientes en un gráfico de Nyquist.	71
3.21	Curvas de polarización de los aceros en agua congénita a 20°C.	76
3.22	Curvas de polarización de los aceros en agua congénita a 40°C.	77

Figura	Descripción	Página
3.23	Representación gráfica de la reducción de área en aire y agua congénita a 20 y 40°C.	82
3.24	Micrografías de las superficies de fractura de probetas SSRT en aire : a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.	84
3.25	Micrografías de las superficies de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 20°C : a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.	85
3.26	Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 40°C: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.	86
3.27	Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en aire: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70 (mayor magnificación).	87
3.28	Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 20°C: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70 (mayor magnificación).	88
3.29	Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 40°C: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70 (mayor magnificación).	89
3.30	Sección longitudinal de acero X52 en AC a 20°C por MEB.	91
3.31	Sección longitudinal de acero X52 en AC a 40°C por MEB.	92
3.32	Sección longitudinal de acero X65 en AC a 40°C por MEB.	93
3.33	Sección longitudinal de acero X70 en AC a 20°C por MEB.	94
3.34	EDS del acero X52 en agua congénita en AC a 20°C.	97
3.35	EDS del acero X52 en agua congénita en AC a 40°C.	99
3.36	EDS del acero X65 en agua congénita en AC a 40°C.	100
3.37	EDS del acero X70 en agua congénita en AC a 20°C.	101

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Comportamiento de la resistencia de aceros al carbono respecto al SCC.	9
1.2	Grado de severidad de grietas SCC en tuberías.	10
1.3	Efecto de los cloruros y sulfuros en la corrosión de tuberías de acero	15
2.1	Matriz experimental de las pruebas para evaluar el SCC.	30
2.2	Composición química de los aceros utilizados (% peso).	31
2.3	Diámetro y espesor de las tuberías usadas.	31
2.4	Tabla 4 de la norma ASTM E-112, para la obtención del tamaño de grano de los aceros.	33
2.5	Composición química del agua congénita.	36
2.6	Características del crudo extra pesado del cual se obtuvo el agua congénita para realizar las pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta.	36
3.1	Contenido de perlita de los aceros API 5L (% peso).	54
3.2	Durezas Vickers y Rockwell.	56
3.3	Energía absorbida de las pruebas de impacto.	57
3.4	Valores mínimos requeridos de energía absorbida de acuerdo al API 5L.	57
3.5	Resultados de ensayo de Tensión.	58
3.6	Valores mínimos requeridos de esfuerzo de tensión y de cedencia establecidos por API 5L.	58
3.7	Propiedades mecánicas de los aceros obtenidas de pruebas SSRT en aire y en agua congénita a 20 y 40°C.	62
3.8	Relaciones de las propiedades mecánicas de aceros en contacto con agua congénita a 20°C.	65
3.9	Relaciones de las propiedades mecánicas de aceros en contacto con agua congénita a 40°C.	65
3.10	Resultados de monitoreo EIS de pruebas SSRT en contacto con agua congénita a 20°C (ajuste con circuito equivalente).	72
3.11	Resultados de monitoreo EIS de pruebas SSRT en contacto con agua congénita a 40°C (ajuste con circuito equivalente).	73
3.12	Valores obtenidos mediante extrapolación de Tafel y velocidades de corrosión.	78
3.13	Diámetro final y reducciones de área de las probetas SSRT en aire y en agua congénita a 20 y 40°C.	81
3.14	Velocidad de las picaduras observadas por MEB.	96

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diversos factores que contribuyen a las fallas de las tuberías. Aunque la corrosión es identificada como la causa más común de estos problemas, el SCC también se ha considerado un fenómeno importante en las fugas y rupturas de los ductos con consecuencias catastróficas [1].

El SCC es un problema que afecta la integridad de los ductos enterrados cuando pequeñas grietas comienzan a desarrollarse a lo largo de la tubería, las cuales no se pueden visualizar tan fácilmente. Con el paso del tiempo se forman más grietas las cuales se alargan y se profundizan, formando grietas más grandes. Cuando una grieta alcanza un tamaño crítico, el ducto falla mecánicamente dando lugar a una ruptura con dimensiones catastróficas.

Se ha demostrado por numerosas referencias que existe una amplia variedad de factores que afectan y contribuyen a que inicie SCC, entre ellos: la metalurgia del acero (composición química, grado, microestructura, tratamiento térmico, elementos de aleación, impurezas y soldadura), parámetros ambientales (la química del medio ambiente, conductividad, temperatura, humedad, etc.), el recubrimiento (tipo, compatibilidad), la protección catódica (compatibilidad del recubrimiento con la protección catódica y nivel de potencial) y el efecto corrosivo del medio ambiente (que genera picaduras por corrosión, evolución de hidrógeno, pasividad, formación de óxidos, transferencia de masa, crecimiento de grietas, etc.) [2]. Sin embargo, hoy en día en nuestro país no se encuentran bien establecidas las condiciones y mecanismos que dan origen al SCC.

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo fue realizar una evaluación y análisis de la susceptibilidad al SCC de ductos de acero usados en el transporte de hidrocarburos, en contacto con agua congénita extraída de crudos pesados, debido a que la mayoría de los crudos de Pemex contienen agua congénita con alto contenido de sales disueltas (cloruros, carbonatos y sulfuros), la cual se cree que en contacto con los aceros puede generar corrosión y posiblemente SCC.

Para la evaluación y análisis de la susceptibilidad al SCC, se planteó, la caracterización microestructural y mecánica de los aceros para establecer una relación con pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT) monitoreadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Mediante microscopía óptica de barrido se realizó un análisis para determinar si existen grietas en la sección longitudinal.

En conjunto, este trabajo se realizó con el fin de proporcionar información útil en el diseño y selección de acero de ductos utilizados para transportar hidrocarburos que los hacen altamente susceptibles tanto a fallas por corrosión como a SCC.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 ¿Qué es el agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC)?

El SCC se produce por la combinación de un material susceptible, un ambiente corrosivo y un esfuerzo de tensión (**Figura 1.1**).

Las tensiones que causan el SCC, se generan ya sea como resultado del uso de componentes metálicos en servicio o un esfuerzo residual, un esfuerzo residual será aquella tensión que existe en el material cuando no hay cargas externas y es introducido durante la fabricación, tales como soldadura y doblado. El esfuerzo requerido para causar SCC es pequeño, por lo general por debajo del límite elástico de un metal.

El ambiente corrosivo, puede ser un entorno de servicio permanente, como el agua de mar para una estructura de plataforma en alta mar, o ambientes temporales causados por una operación en particular. Por otra parte, los ambientes que causan SCC son usualmente ambientes acuosos y pueden ser condensados. Generalmente, el SCC se observa en la interacción entre el metal y el medio ambiente que resulta en la superficie metálica.

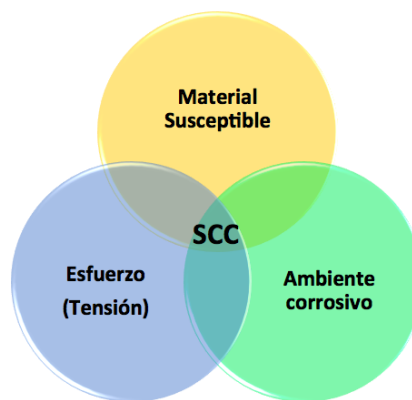


Figura 1.1. Factores para que ocurra SCC [1].

Existen dos modos de SCC en metales: el transgranular en el cual el crecimiento de las grietas es a través de los granos y el intergranular donde las grietas crecen a lo largo de los límites de grano [1].

1.2 Etapas del agrietamiento por corrosión y esfuerzo

El SCC constituye un peligroso mecanismo de degradación, puesto que, una vez iniciado el agrietamiento, las grietas pueden iniciar y permanecer en un estado relativamente estable dependiendo de la velocidad de crecimiento y posteriormente en cualquier momento pueden extenderse rápidamente produciendo la falla del ducto, dicha falla ocurrirá cuando el factor entre la velocidad de crecimiento de la grieta y la intensidad del esfuerzo alcance un valor crítico.

El SCC generalmente inicia en la superficie de la tubería y crece en la profundidad del ducto y a lo largo de su superficie, este crecimiento es perpendicular a la tensión principal, resultando grietas alineadas a lo largo del eje longitudinal de la tubería.

La CEPA (Canadian Energy Pipeline Association), expresa el crecimiento de SCC en términos de un modelo llamado “Bathtub Model” el cual se divide en 4 etapas, que indican el modelo de crecimiento de las grietas como se muestra en la **Figura 1.2** [2].

La **Figura 1.2** describe las etapas del crecimiento de grietas. La primera etapa, muestra el periodo en el cual aún no existen condiciones de SCC (etapa 1). Este período se asocia a menudo con el tiempo para que el electrolito o medio corrosivo alcance la superficie de la tubería.

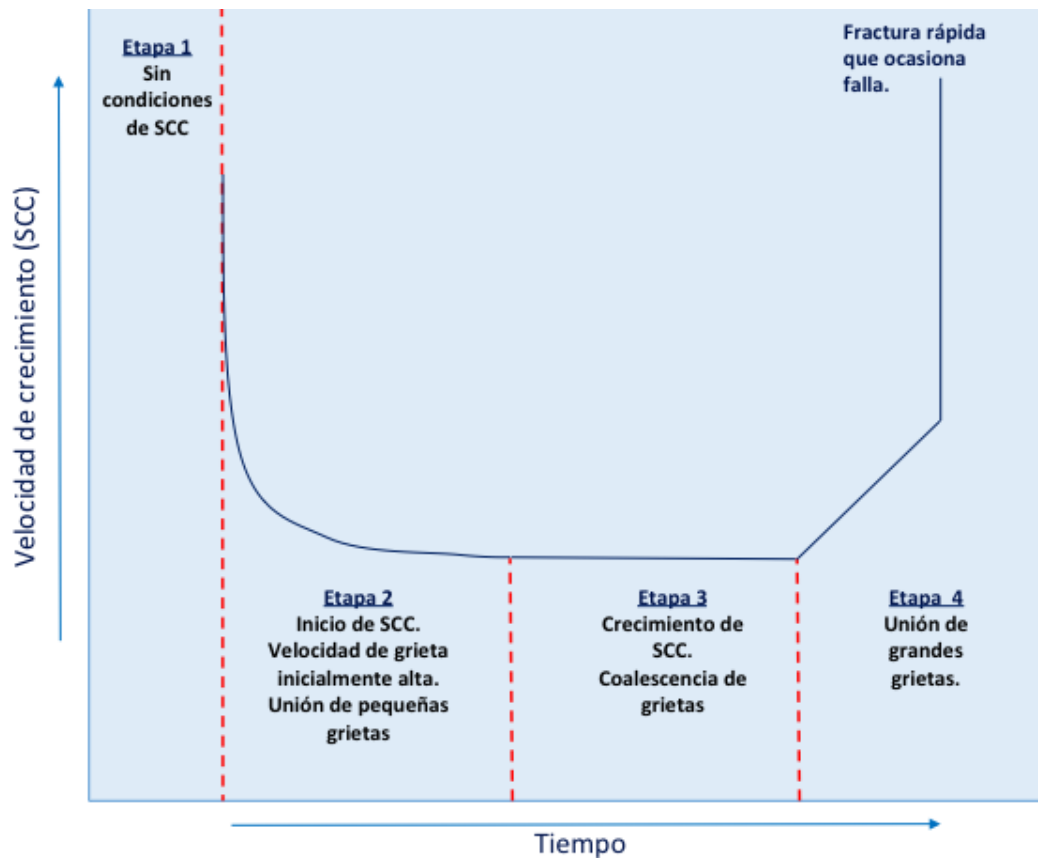


Figura 1.2. Modelo de crecimiento de grietas [2].

El periodo de iniciación de SCC, es comúnmente difícil de evaluar y es importante considerar que, si el recubrimiento se aplicó de forma inadecuada, se puede presentar la falla cuando actúen las propiedades químicas del ambiente corrosivo o cuando interfiera la temperatura.

Después de la falla del recubrimiento, los electrolitos llegan a la superficie de la tubería y puede iniciar el SCC como consecuencia de las tensiones superficiales residuales, imperfecciones metálicas, la intensidad de los esfuerzos o una combinación de estos (etapa 2).

La velocidad de la grieta que inicialmente es parcialmente alta, disminuye cuando se inicia el SCC. El SCC continúa creciendo mediante un mecanismo ambiental a una velocidad relativamente baja (etapa 3). Este período puede extenderse durante años o incluso décadas, pero un pequeño porcentaje de SCC continuará creciendo y una parte más pequeña de este tendrá alineación en la longitud de la tubería que será suficiente

para coalescer y formar una grieta mucho más grande, que posteriormente perjudicará al ducto debido a que la velocidad de crecimiento de SCC aumenta.

Este aumento debido al crecimiento mecánico depende principalmente de las tuberías que operan con carga cíclica, de la forma y tamaño de la grieta y especialmente la relación entre la longitud y la profundidad. La fractura del ducto ocurre en la etapa final (etapa 4) donde solo existe crecimiento mecánico.

Con el paso de los años, los datos de campo indican una serie de observaciones que, cuando se combinan, el SCC transgranular no suele ser tan confiable en comparación con otros tipos de SCC. Algunas de estas observaciones incluyen:

- 1.- El SCC se produce debido a que el recubrimiento falló por la ausencia de una corriente de protección catódica adecuada, o cuando el recubrimiento permite la entrada de un electrolito hacia la superficie.
- 2.- El SCC es capaz de formarse debido a picaduras formadas por corrosión, en el cuerpo de la tubería.
- 3.- Aparición de colonias a lo largo de la tubería que contienen un número de grietas poco profundas (<10% de la pared de la tubería). En general este SCC tiene velocidades de crecimiento muy pequeñas inclusive no detectables.
- 4.- Pérdida del metal en la superficie asociada con las colonias de SCC y que por lo general no son visibles. Por estas razones, una simple inspección y un programa de excavación no son suficientes para localizar SCC.
- 5.- El SCC a menudo presenta evidencias de corrosión de las paredes de la grieta, dando lugar a grietas relativamente anchas (secundarias) de manera transgranular.
- 6.- Las fracturas se componen típicamente de varias grietas coalescidas.
- 7.- Alta relación de longitud y profundidad.

8.- El pH de la solución en contacto con el metal es casi neutro.

1.3 Tipos de agrietamiento por corrosión y esfuerzo

Generalmente, existen dos tipos de SCC relacionados con el pH, el cual se mide desde el ambiente en contacto con la superficie de la tubería: SCC de pH alto (clásico) y pH bajo (neutro). Este pH se refiere al pH del ambiente en donde se encuentra la grieta [1].

1.3.1 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo de pH alto (clásico)

El SCC de pH alto es un tipo de SCC clásico en tuberías, reconocido principalmente en tuberías que transportan gas. Desde que se reconocieron casos de SCC de pH alto, se ha considerado que el ambiente responsable para su origen es un electrolito de carbonato-bicarbonato generado en la superficie de la tubería.

Reacciones catódicas, hacen que el pH del electrolito desprendido que está atrapado debajo del recubrimiento aumente y se disuelva fácilmente dióxido de carbono en el electrolito de pH alto lo que resulta la aparición del electrolito de carbonato-bicarbonato. El pH de este electrolito en relación a la concentración de carbonato y bicarbonato es generalmente entre 9 y 11.

A través de simulaciones hechas a nivel laboratorio con muestras pequeñas, es posible señalar que el SCC de pH alto en tuberías es sensible a la temperatura y ocurre con más frecuencia en lugares con temperaturas por encima de 40°C y el mecanismo implica una disolución anódica en la iniciación y propagación de la grieta.

Una metalografía de una sección de la tubería con grietas muestra la trayectoria de la fractura, que a menudo es intergranular donde el crecimiento de la grieta ocurre en el borde de los granos (ver **Figura 1.3**).



Figura 1.3. Ejemplo de SCC intergranular (generalmente SCC de pH alto) [3].

1.3.2 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo de pH bajo (neutro)

Este tipo de SCC fue identificado por primera vez a mediados de 1980 en las tuberías de Canadá. SCC de pH bajo, lleva este nombre porque el pH del electrolito atrapado debajo del recubrimiento (lugar de la grieta) está entre 5.5 y 7.5.

Las grietas por SCC de pH bajo son generalmente transgranulares como se muestra en la **Figura 1.4** (grietas que cruzan los granos). Estas grietas son usualmente más amplias que las que se forman en SCC de pH alto. Sin embargo, los lados de las grietas son cubiertos con trazas de productos de corrosión.

Generalmente, colonias de múltiples grietas son observadas perpendicularmente a la dirección del esfuerzo más alto sobre la superficie externa de la tubería. Estas grietas pueden variar en longitud y profundidad en 2 direcciones: a lo largo de la dirección de la pared de la tubería y a lo largo de la dirección de la superficie axial de la tubería. Aproximadamente 2 de cada 3 accidentes en tuberías atribuidos a SCC de pH bajo son grietas axiales, que indican que lo más importante cuando inicia el agrietamiento es la presión interna de la tubería.



Figura 1.4. Ejemplo de SCC transgranular (generalmente pH bajo o neutro) [4].

1.4 Análisis de las consideraciones para el diseño de ductos respecto al SCC

Es importante conocer los criterios y consideraciones que son usados en la selección de materiales para el diseño de tuberías con el fin de prevenir la falla de los ductos por SCC. Algunos criterios son los siguientes:

- Orientación de grano: las zonas en la soldadura generalmente son más susceptibles al SCC [5].
- Esfuerzo: Aceros al carbón que posean un esfuerzo de tensión máximo (UTS) menor a 1225 MPa (180 ksi), poseen alta resistencia al SCC y estos tendrán preferencia para la selección de materiales en el diseño de tuberías. La **Tabla 1.1** muestra el comportamiento en la resistencia al SCC de aceros al carbono.

Tabla 1.1 Comportamiento de la resistencia de aceros al carbono respecto al SCC [5].

Esfuerzo de tensión máximo	Grado de resistencia al SCC
Menor a 1225 MPa (180 ksi)	Alto
1225-1370 MPa	Moderado
Mayor a 1370 MPa	Bajo

- Tiempo de operación de la tubería mayor a 10 años [6].
- Tipo de recubrimiento y tiempo en servicio [6].

- Nivel operacional de esfuerzo > 60% del SMYS (%SMYS: resistencia a la cedencia mínima, generalmente esta propiedad es considerada una de las más importantes dentro del análisis de SCC. Ya que algunas investigaciones indican que un aumento en la resistencia a la cedencia del material, lo convierte en más susceptible al SCC) [6].
- Distancia del segmento aguas abajo a la estación de compresión \leq 20 mi (32 Km) [6].
- Temperatura de operación >100°F (38 °C) [6].
- Información hidrostática: Puntos altos de presión equivalentes a un mínimo de 100 % SMYS [6].
- Severidad de grietas (**Tabla 1.2**).

Tabla 1.2. Grado de severidad de grietas SCC en tuberías [6].

Categoría	Condición	Vida remanente de la tubería
0	Grietas con profundidad menor que 30 % del espesor de la tubería y longitud máxima de 2 in (51 mm)	Excede los 15 años
1	Presión de fractura prevista > 110% SMYS	Excede los 10 años
2	110% SMYS \geq presión de fractura prevista > 125% MAOP (máximo valor de presión de operación permitida)	Excede los 5 años
3	125% SMYS \geq presión de fractura prevista > 110% MAOP	Excede los 2 años
4	Presión de fractura prevista \leq 110% MAOP	Menor a 2 años

1.5 Efecto de la metalurgia de los aceros en el SCC

La composición exacta de la aleación, la microestructura y los tratamientos térmicos pueden tener efectos notables sobre el desarrollo del SCC en un acero. Los aceros varían en su susceptibilidad dependiendo de la composición debido a que son muy sensibles a tratamientos térmicos.

Actualmente, es común que el SCC inicie en los defectos metalúrgicos contenidos en los aceros, los cuales también afectan el mecanismo y cinética de la propagación de las grietas y generalmente se encuentran en lugares donde existen más esfuerzos internos en el material.

Desde que el hidrógeno está relacionado con procesos de SCC de pH bajo, se asume que las características metalúrgicas de los aceros, afectan la

penetración y absorción de hidrógeno, pudiendo afectar el comportamiento de SCC. En soluciones de bicarbonato de pH bajo, la resistencia a la absorción de hidrógeno disminuye cuando la resistencia del acero también disminuye (esfuerzo de cedencia), debido a las diferentes microestructuras en los aceros. Por ejemplo, la resistencia a la eficiencia del atrapamiento de hidrógeno, es la más baja para una microestructura ferrítica, la cual es típica para tuberías de acero de bajo grado como X52 y X65 y para una microestructura de ferrita-bainita típica en aceros X70 y X80 es más alta. La difusión de hidrógeno se da preferencialmente en los granos de ferrita. Además, los aceros que tienen granos de ferrita alternados con granos de perlita, muestran alta susceptibilidad al SCC, pero esto puede cambiar con las condiciones ambientales a las que se encuentren expuestos los materiales. Los aceros templados tienen una estructura típica de martensita y son los más susceptibles al SCC en soluciones de bicarbonato diluido. Además, en los aceros pueden existir inclusiones no metálicas que podrían efectivamente atrapar hidrógeno e iniciar SCC localmente [1].

Los aceros de especificación API, son conocidos como aceros con buena resistencia al SCC debido a que se caracterizan por poseer un tamaño de grano fino, lo que les otorga buenas propiedades mecánicas en cuanto a resistencia y tenacidad. Estos aceros se caracterizan por tener bajo contenido de C y alto contenido de Mn y elementos microaleantes como Nb, V y Ti los cuales actúan como elementos endurecedores.

Recientemente, la microestructura de aceros de alta resistencia, como acero X100 ha sido estudiada en términos de la susceptibilidad al SCC en soluciones de carbonato-bicarbonato de pH alto. La susceptibilidad para SCC intergranular del acero, es afectada significativamente por la microestructura como resultado de tratamientos térmicos [1].

1.6 Agua congénita

Los yacimientos petrolíferos contienen arenas bituminosas que son compuestos de una especie de betún con sales y agua, los cuales deben ser removidos para realizar posteriormente el proceso de refinación. En

México, PEMEX-Extracción realiza la desalación y deshidratación del crudo mediante la separación del agua por campo eléctrico, que debilita la barrera interfacial agua-aceite. En este proceso se genera un efluente de agua residual llamado “agua congénita” [7].

Definición:

- El agua congénita o de formación, es agua salada que se encuentra dentro de las rocas, asociada a la presencia de hidrocarburos (**Figura 1.5**). Contiene sales disueltas, como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodios, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario; puede incluso contener algunos metales y surge durante la extracción del petróleo [8].

La composición del agua congénita depende del tipo de petróleo que se extrae y se procesa, así como las técnicas de extracción: ascenso por bombeo o por inyección de gases, inundación con vapor, deshidratación con el uso de polímeros, etc.

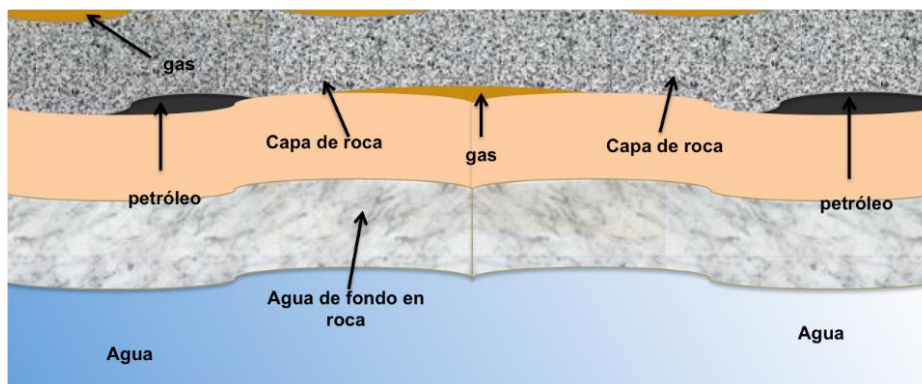


Figura 1.5. Estructura típica de yacimiento petrolero (presencia de agua) [8].

Las aguas congénitas, representan entre el 80% y el 95% de los residuos líquidos de los campos petrolíferos (relación crudo/agua es de 1:3) [9].

El agua congénita es tratada para separar las grasas, aceites y sales que pudiese contener aún, las cuales pueden ser agresivas y causar daños a los materiales utilizados para sus aplicaciones, todos estos compuestos indeseados, se separaran mediante separadores gravimétricos tipo API y

se envían a grandes presas antes de su descarga a los cuerpos receptores.

En algunas instalaciones el agua congénita, después de recibir el tratamiento adecuado, es utilizada para la producción secundaria mediante la reinyección a pozos, o bien se inyectan en los mismos como método de disposición final.

1.7 Efecto de la resistividad y contenido de iones en el SCC

La conductividad, es una medida de la capacidad de una solución acuosa para transmitir una corriente eléctrica y es igual al recíproco de la resistividad de la solución. Dicha capacidad depende de la presencia de iones; de su concentración, movilidad y valencia y de la temperatura. Las soluciones de la mayoría de los compuestos inorgánicos (ej. aniones de cloruro, nitrato, sulfato y fosfato) son relativamente buenos conductores. Por el contrario, moléculas de compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas (ej. aceites, fenoles, alcoholes y azúcares) son pobres conductores de una corriente eléctrica. Cuando elevamos la temperatura de un material, los átomos ganan energía interna (energía cinética) lo que produce una mayor probabilidad de choques entre ellas y un aumento en la resistencia.

La resistividad y la cantidad de iones presentes tienen una importante relación. La cantidad de sales contenidas en las soluciones las hará más conductoras, lo que indica menor resistencia, sin embargo, puede que existan otros iones que indiquen lo contrario. Es importante conocer la acción que genera cada ion, por ejemplo: los iones de calcio y magnesio generan carbonatos no solubles los cuales se depositan en la superficie del metal y provocan una velocidad de corrosión baja y esta puede ser relacionada con el SCC, pero es importante considerar que estas incrustaciones, pueden generar corrosión diferencial debido a la dificultad que tiene el oxígeno para llegar al metal en las partes donde se incrustan estos carbonatos.

Algunos estudios indican que las posibles dos circunstancias que pueden provocar daños por corrosión en los aceros es la presencia de iones del

medio al que este expuesto o la carbonatación del material por reacción con el CO₂ atmosférico [10].

Tanto la carbonatación como cuando los cloruros penetran, en la vida útil de una estructura que se corroe, se distinguen dos períodos:

a) un período de iniciación que comprende el tiempo que tarda el ambiente agresivo en llegar hasta el metal, momento en que el acero se despasiva.

b) un período de propagación en que el acero se corroe activamente.

Se han realizado evaluaciones que indican que existe una relación lineal entre la resistividad y el pH dependiendo de las concentraciones de los iones (OH⁻¹) y (Cl⁻). A pH altos prevalecerá la conductividad del ion (OH⁻¹) sobre el (Cl⁻) en el valor global de la conductividad específica (o su inversa la resistividad), esto debido a que el ion (OH⁻¹) tiene un valor de conductividad equivalente a dilución infinita de 198 en comparación con 78.4 del ion (Cl⁻). Tanto el carácter agresivo de los iones (Cl⁻), como el protector de los (OH⁻¹) disminuyen a medida que aumenta la fuerza iónica, debido a la movilidad de los iones que disminuye su actividad agresiva o protectora frente a la corrosión.

En cuanto a la relación de intensidad de corrosión (I_{corr}) con la resistividad, para un pH dado, la I_{corr} disminuye al aumentar su resistividad (por una disminución de la concentración de ion (Cl⁻)). Para una concentración de (Cl⁻) fija, la I_{corr} aumenta con la resistividad (disminución del pH). Altos valores de fuerza iónica disminuyen la movilidad de los iones y, por lo tanto, su actividad agresiva o inhibidora a la corrosión. El efecto de la conductividad del ion (Cl⁻), en el valor global de la conductividad específica, va disminuyendo a medida que aumenta el pH.

El efecto de otros iones como por ejemplo Na (sodio), a medida que aumenta la concentración de NaCl, los valores de I_{corr} (intensidad de corriente de corrosión) también lo hacen. Por el contrario, los E_{corr} (potencial en que la velocidad de oxidación es exactamente igual a la de reducción) evolucionan hacia valores más negativos. En el caso de Ca (calcio), los pH bajan considerablemente en función de la concentración

debido a la reacción de precipitación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alcanzándose por lo tanto I_{corr} más elevados que con NaCl . Asimismo los valores de E_{corr} se desplazan hacia zonas más negativas [11].

En aguas congénitas es muy común que existan sales como cloruros y sulfatos de sodio, carbonatos de calcio y magnesio, entre otras. Los aniones de cloruro y sulfatos, son capaces de romper las películas activas, facilitando la aparición de la corrosión por picaduras en el caso de los cloruros y por su posible partición de reacciones biológicas con bacterias sulfatoreductoras en el caso de los sulfatos. La **Tabla 1.3** nos muestra una estimación de los grados de corrosión asociados a la concentración de los cloruros y sulfatos. En algunos lugares, como las filtraciones salinas se pueden encontrar que son altamente concentradas en iones de sodio, cloruro y sulfato. Estas filtraciones tienen muy baja resistividad y pueden ser potencialmente muy agresivos con respecto a la corrosión metálica en superficies de acero desprotegidas.

Tabla 1.3. Efecto de los cloruros y sulfuros en la corrosión de tuberías de acero [11].

Cloruros		Sulfuros	
Concentración (ppm)	Grado de corrosividad	Concentración (ppm)	Grado de corrosividad
>5000	Severo	>10000	Severo
1500-5000	Considerable	1500-10000	Considerable
500-1500	Corrosivo	150-1500	Corrosivo
<500	Leve	<150	Insignificante

El grado de corrosividad se puede relacionar con la susceptibilidad al SCC, debido a que, la corrosión que inicia en la superficie de la tubería debido a la disolución del material puede convertirse en corrosión por picaduras, estas picaduras pueden crecer en su profundidad y longitud, ocasionando posiblemente la nucleación y crecimiento de grietas (ver **Figura 1.6**).

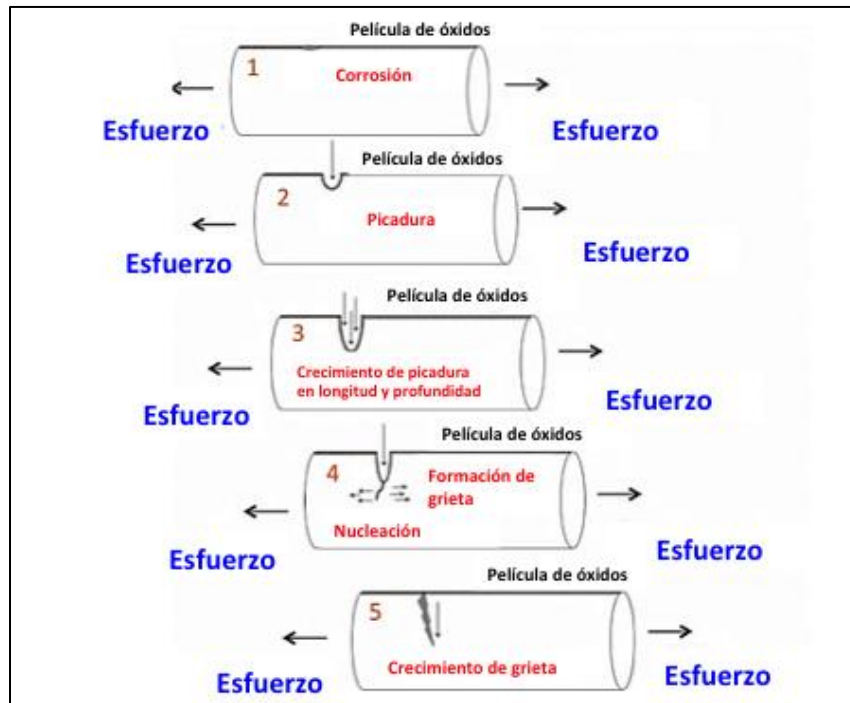


Figura 1.6. Formación de grietas a partir de corrosión por picaduras.

1.8 Efecto de la temperatura en el SCC

La temperatura es un factor importante para el origen de SCC, ya que altas temperaturas de operación (superiores a 40°C aproximadamente) pueden causar degradación del material, estas condiciones se utilizan a menudo en las estaciones de compresión en los sistemas de gasoductos.

Existen diversos estudios e investigaciones que se han realizado para evaluar el efecto que tiene la temperatura en el SCC y ha sido demostrado que el efecto de la temperatura en SCC de pH alto, es evidente. Una reducción de la temperatura en la tubería podría reducir la probabilidad de que se presente SCC por disminución de la velocidad de agrietamiento, reduciendo la posibilidad de iniciación de grietas o mejorando el rendimiento del recubrimiento. Más del 90% de SCC de pH alto y 60% de SCC de pH bajo ocurren cerca de estaciones de bombeo donde las altas temperaturas están presentes [1].

Según la ISO 75-39 [12], un aumento en la temperatura, junto con un aumento correspondiente en la velocidad de reacción, puede resultar la formación más rápida de las películas protectoras.

Del mismo modo, la reducción en la solubilidad del oxígeno en soluciones acuosas, puede provocar un aumento en la temperatura y también una velocidad de corrosión más baja. Tales efectos pueden ser relevantes en el caso SCC, como se mencionó anteriormente, se produce en condiciones más específicas que implican a menudo un equilibrio entre la corrosión activa y comportamiento pasivo.

Para los aceros inoxidable austeníticos, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la susceptibilidad al agrietamiento debido a la importante contribución de los procesos anódicos. Los aceros inoxidable dúplex tienen un comportamiento mixto, con máxima susceptibilidad al agrietamiento en un intervalo medio de temperaturas. Cada material presenta una temperatura máxima para la propagación de las grietas y es importante saber que la velocidad de agrietamiento no se incrementará hasta que una temperatura en particular es excedida [11] .

Contreras y colaboradores [13] realizaron estudios sobre el efecto de la temperatura en la susceptibilidad al SCC de aceros SMSS (por sus siglas en inglés “supermartensitic stainless steels”) en comparación con una aleación Hastelloy C-22 en contacto con una solución clorada (sustituta de agua de mar).

Los aceros SMSS contienen aleaciones de Ni y Mo y debido a que son más baratos se han utilizado para sustituir a los aceros inoxidable dúplex (DSS). Hastelloy C-22 es una versátil aleación de Ni, Cr y Mo con una mejor resistencia a la corrosión que otras aleaciones disponibles en la actualidad.

Los aceros SMSS presentan una mejor resistencia a la cedencia que Hastelloy C-22 y disminuye en función de que la temperatura aumenta. En cuanto a reducción de área, el valor más bajo fue a temperaturas más bajas (5°C), por lo tanto, a bajas temperaturas, se consiguen fracturas

frágiles y los SMSS son más susceptibles al SCC.

En general, los resultados de este estudio, revelan que a bajas temperaturas (5°C), la susceptibilidad al SCC incrementa ligeramente comparada con otras temperaturas, aunque no existe evidencia de productos de corrosión. Se observa un incremento en la velocidad de corrosión en función de la temperatura de acuerdo a las evaluaciones por EIS, la cual promueve un incremento en la susceptibilidad al SCC a bajas temperaturas.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de la susceptibilidad al SCC en aceros API 5L en aire como referencia y en una solución saturada de H₂S a temperatura ambiente y a 50°C, el cual indica que los aceros API 5L X52 y X70 presentan mayor susceptibilidad al SCC en las pruebas realizadas en la solución saturada de H₂S a temperatura ambiente, reflejada en la degradación de las propiedades mecánicas del material. Ambos aceros presentan ataque corrosivo en forma de disolución anódica del material, pero el acero X52 mostro mejor resistencia al SCC. Los resultados de pruebas SSRT en aceros API X60 y X65 indican que la velocidad de la corrosión y el índice de SCC tomado como I_{corr} para piezas soldadas, aumenta con el aumento de temperatura, así como la cantidad de absorción de hidrógeno. La fragilización por hidrogeno parece ser el mecanismo más probable de SCC para piezas soldadas de estos aceros [14].

1.9 Métodos de prueba para evaluar el SCC

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo puede ser evaluado mediante diversas pruebas, por ejemplo:

1. Pruebas en muestras con carga estática.
2. Ensayo miniatura de punzonamiento (Small Punch Test).
3. Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT).

1.9.1 Pruebas en muestras con carga estática

Este tipo de prueba permite determinar el esfuerzo máximo que puede ser aplicado a una probeta para que no ocurra SCC, también determina los intervalos de inspección para confirmar la ausencia de propagación de

grietas y permite evaluar la influencia metalúrgica así como los cambios ambientales en el SCC [11].

Estas pruebas son usualmente manejadas a diferentes niveles de esfuerzos o también se pueden manejar muestras preagrietadas a un rango óptimo para la propagación de la grieta. La NACE TM 177 [15], indica que la magnitud de la distribución de los esfuerzos en la punta de la grieta (fuerza mecánica para la propagación de la grieta) es cuantificada por el factor de intensidad de SCC.

Una aproximación de un sistema de carga constante, se puede lograr por el uso de muelles con un anillo (proof ring) tal como se muestra en la **Figura 1.7.**



Figura 1.7. Equipo (anillos) para pruebas con carga estática [15].

El uso del anillo, como se usa en la calibración de máquinas de pruebas de tensión, también se ha adaptado a la prueba de corrosión-esfuerzo para proporcionar un dispositivo simple, compacto y de fácil manejo para aplicar la carga axial. La carga se aplica apretando una tuerca en uno de los pernos y se determina midiendo cuidadosamente el cambio en el diámetro del anillo.

La NACE TM-177 [15], especifica el equipo de prueba a utilizar para realizar este tipo de ensayos, todos los dispositivos de carga deben ser calibrados para asegurar la aplicación exacta de la carga. Para lograr una

carga constante, debe utilizarse peso muerto que es colgado en un extremo de la probeta, por otro lado, el diseño de la probeta a la que se le aplicará la carga y el tipo de carga pueden influenciar en los resultados de la prueba de corrosión y esfuerzo, por lo tanto, la carga debe ser bien seleccionada para la finalidad de la investigación. Es conveniente considerar que la ventaja de cualquier dispositivo de carga de peso muerto es la constancia de la carga aplicada.

1.9.2 Ensayo miniatura de punzonamiento (Small Punch Test).

El ensayo EMP (Ensayo miniatura de punzonamiento), ha sido utilizado para evaluar la susceptibilidad al SCC mediante la determinación de las propiedades mecánicas de tensión, la temperatura de transición dúctil-frágil, el comportamiento de la fractura y fluencia, así como para estudiar cualquier fenómeno de fragilización, incluida la fragilización asistida por el medio ambiente.

El EMP es un ensayo que puede considerarse prácticamente no destructivo, en virtud del tamaño tan reducido de las probetas que utiliza.

Las probetas que normalmente se utilizan en este tipo de ensayos son cuadradas, de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de sección y 0.5 mm de espesor, o bien discos de 3 mm de diámetro y 0.25 mm de espesor. El ensayo consiste en fijar la periferia de la probeta, empotrándola entre dos brazos (ver **Figura 1.8**), para posteriormente deformar la probeta hasta su fractura utilizando un punzón de cabeza semiesférica [11].

Este ensayo permite valorar directamente las propiedades mecánicas de los materiales, en contraste con otra técnica no destructiva como rayos X, ultrasonido o técnicas magnéticas, que se basan en medidas indirectas para estimar algunas de estas propiedades.

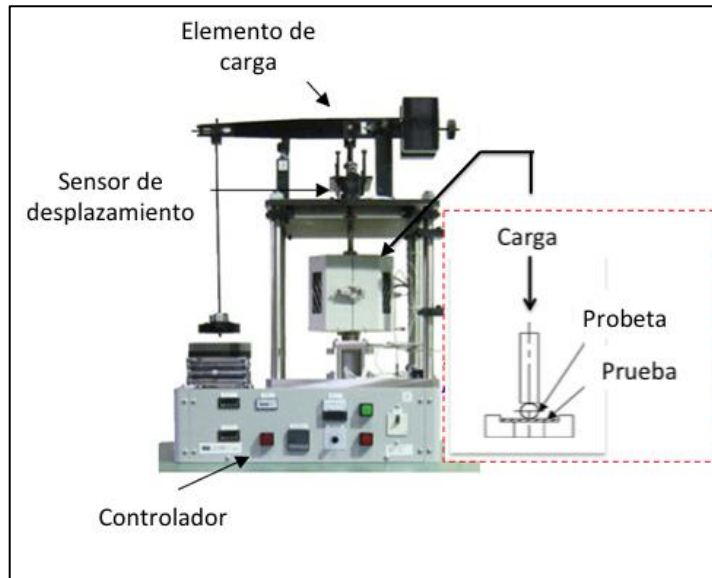


Figura 1.8. Equipo para ensayos “Small Punch Test” [16].

1.9.3 Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT)

La NACE TM-198 [17], establece un método de prueba para pruebas SSRT que son utilizadas para evaluar la resistencia al SCC de aceros. Esta norma especifica el equipo para llevar a cabo la prueba, así como las probetas y el ambiente de prueba, condiciones mecánicas, procedimiento, análisis y la presentación de resultados.

El procedimiento de la norma básicamente consiste en que una probeta fabricada del material de interés, es sometida continuamente a un esfuerzo creciente de tensión impuesto por una velocidad de deformación lenta, la cual es de $1 \times 10^{-6} s^{-1}$ para los aceros de acuerdo a la ISO 7539 [12]. La **Figura 1.9** muestra una representación gráfica de una máquina para pruebas SSRT.



Figura 1.9. Máquina M-CERT empleada para pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT).

Estas pruebas proporcionan propiedades mecánicas del material como el esfuerzo de cedencia, el esfuerzo máximo, tiempo de fractura, elongación, reducción de área, entre otras. Los resultados obtenidos de las pruebas SSRT, son utilizados para evaluar la susceptibilidad al SCC de los aceros.

Una de las ventajas de utilizar estas pruebas es el tiempo de las mismas (alrededor de 2 o 3 días), condiciones como pH, temperatura, presión, esfuerzo, entre otras; las cuales son las más similares a las condiciones reales.

1.10 Técnicas de monitoreo electroquímico de SCC

1.10.1 Espectroscopia de Impedancia electroquímica

La corrosión de los aceros en tuberías generalmente implica reacciones electroquímicas. Por lo tanto, los métodos electroquímicos se pueden usar para caracterizar las reacciones de SCC y son muy populares en investigaciones de este tipo ya que proporcionan resultados a corto plazo.

Dentro de todos los métodos electroquímicos, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, identificada por sus siglas en inglés EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) toma un lugar especial, ya que las clásicas técnicas electroquímicas presentan mediciones de corrientes, cargas eléctricas o potenciales del electrodo en función del tiempo. Por su parte, EIS presenta la señal de impedancia en función de la frecuencia a un potencial constante [18].

EIS es un método electroquímico ampliamente utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo (acero en corrosión) y a su vez determina la respuesta correspondiente.

Generalmente, en el procedimiento experimental más común, se aplica una señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una señal de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denominan “espectros de impedancia”. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencias, capacitancias, inductancias, entre otros, combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, utilizado en circuitos de corriente alterna y la impedancia de un circuito de corriente alterna depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia de un sistema de corriente alterna, se expresa en unidades de Hertz o un número de ciclos por segundo.

Así mismo, la impedancia de un sistema a cada frecuencia, está definida por, la razón entre la amplitud de una señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Esta

resistencia (impedancia) se describe en términos de un componente real y un imaginario [19].

1.10.2 Curvas de polarización

La aplicación de las técnicas de polarización, ha mostrado mucho éxito en la evaluación de la velocidad de corrosión. Un investigador llamado Tafel halló que, a menudo, el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio η , a través de la siguiente relación:

$$\eta = a + b (\log i_{neta}) = E \quad (1.1)$$

En donde E (η) se conoce como sobrepotencial y se le define como:

$$E = E \text{ (aplicado)} - E \text{ (equilíbrio)} \quad (1.2)$$

Es decir, E es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación a partir de su valor de equilibrio original, i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica y a y b son constantes. La relación de Tafel es la de una ecuación de una recta, en donde la variable independiente es la corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobrepotencial (ver **Figura 1.10**).

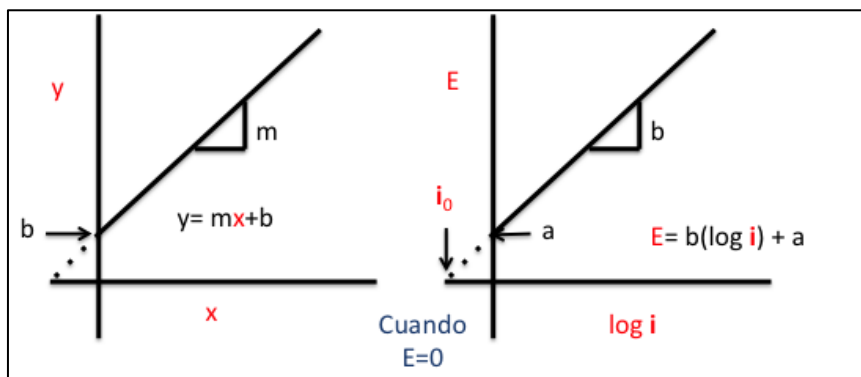


Figura 1.10. Relación de ecuación de Tafel con la ecuación de una línea recta [20].

La **Figura 1.11** representa la relación de E vs ($\log i$) para la reacción anódica de disolución (corrosión) del metal cuando su potencial de equilibrio sufre una desviación positiva ($+E$, cuadrante superior derecho). Así mismo, se observa la conducta que sucedería en el caso de que el metal hubiera sido alejado del equilibrio, pero ahora en la dirección negativa o catódica ($-E$, cuadrante inferior izquierdo).

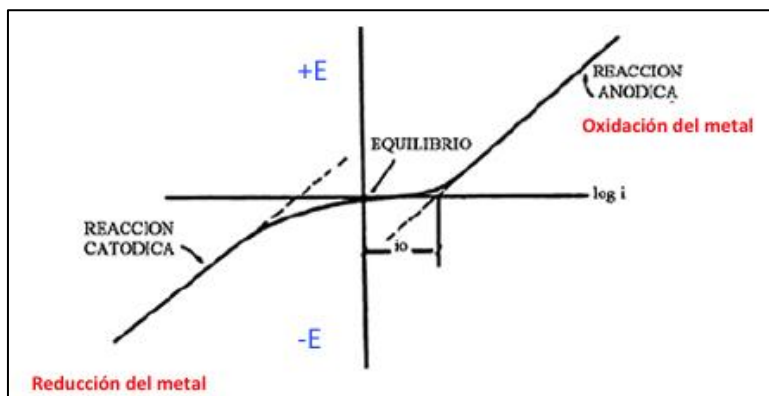


Figura 1.11. Reacción anódica y catódica: Relación E vs $\log i$ [20].

Una manera más familiar y fácil de ver esta relación es como la que se representa en la **Figura 1.12**, a este tipo de diagramas se les conoce con el nombre de diagramas de Evans, donde se aprecian las dos reacciones (anódica y catódica).

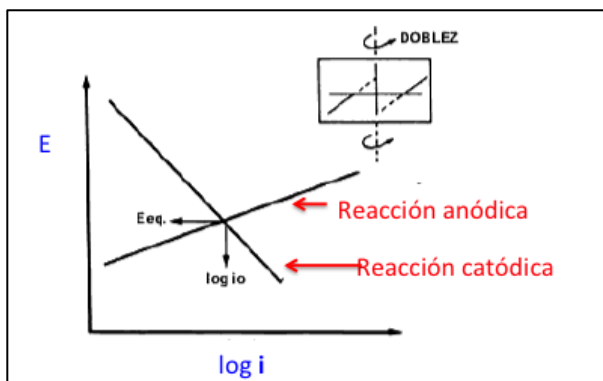


Figura 1.12. Diagrama de Evans [20].

Para obtener i_{corr} y E_{corr} de una curva de polarización es necesario determinar las pendientes de Tafel β_a y β_c .

La relación de estas dos variables se expresa en la siguiente ecuación:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \right] \quad (1.3)$$

Donde:

i = Corriente

i_{corr} = Densidad de corriente

E_{corr} = Potencial de corrosión

E = Potencial aplicado

β_a y β_c = Constantes de Tafel, las cuales corresponden a las pendientes anódicas y catódicas de la gráfica E vs $\log i$.

Es importante considerar que la velocidad de la reacción se verá limitada a menudo al aumentar E , debido a la poca rapidez con que los reactivos llegan a la superficie del electrodo o bien a la velocidad con que se difunden hacia el seno de la solución los productos de la reacción. Entonces, la velocidad ya no es controlada por un paso lento de transferencia de carga y por consiguiente habrá desviaciones a la conducta de Tafel como se observa en la **Figura 1.13**, donde se llega a un

corriente límite. Esto quiere decir que el proceso no puede ir más rápido que la velocidad que impone el transporte de las especies hacia el electrodo [20].

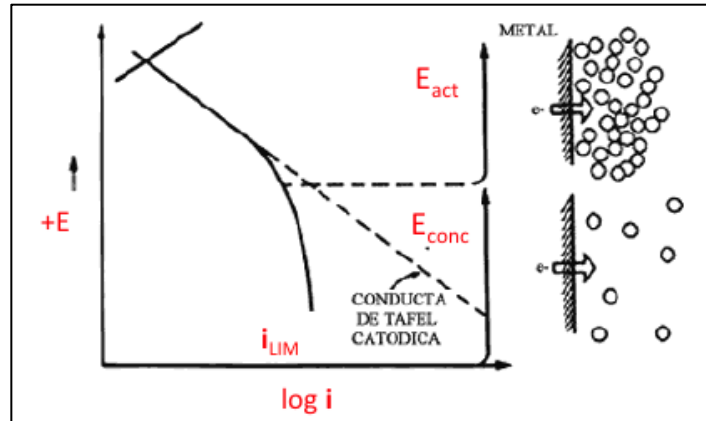


Figura 1.13. Desviaciones de la conducta de Tafel.

Por tales razones la ecuación 1.4 solo aplica para procesos en los cuales la velocidad de reacción está controlada por la transferencia de carga.

La **Figura 1.14** representa el comportamiento de corrosión de un metal mediante la técnica de curvas de polarización. Donde los valores de I_{corr} y E_{corr} se obtienen por una extrapolación.

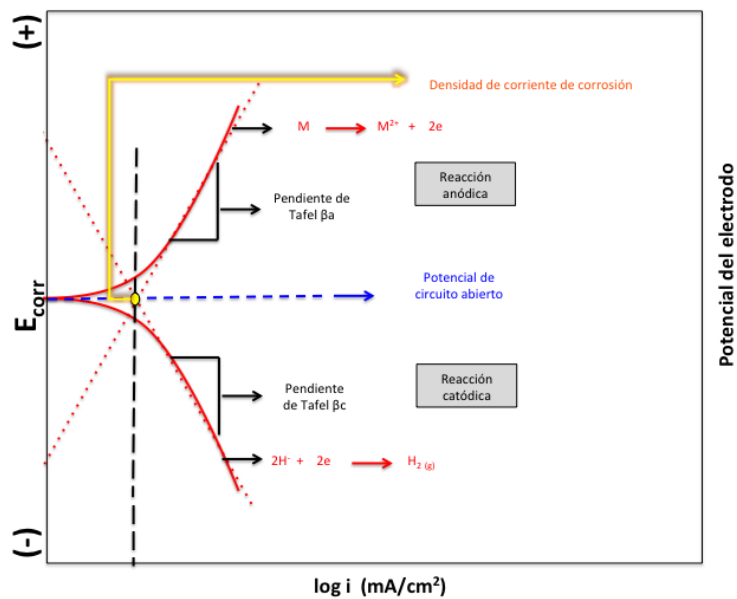


Figura 1.14. Curvas de polarización (extrapolación de Tafel) [21].

La zona lineal en la cual se realiza la extrapolación debe presentar mínimo dos décadas de corriente de linealidad [15]. Entonces la velocidad de corrosión (VC) se calcula a partir de la siguiente ecuación, conforme lo indica la ASTM G102 [22]:

$$VC = k \frac{I_{corr}}{\rho} EW \quad (1.4)$$

Donde:

k= Constante expresada en diferentes sistemas de unidades.

ρ = Densidad del metal o aleación utilizado.

I_{corr} = Densidad de corriente.

EW= Peso equivalente del metal o aleación utilizado.

Los estudios enfocados al entendimiento y comprensión del agrietamiento por corrosión y esfuerzo, son de gran interés tanto industrial como científico y envuelven lo descrito en este capítulo. En la actualidad, el SCC, ha tomado importancia y se ha considerado un fenómeno que puede contribuir a la falla de tuberías. Por esta razón, este trabajo propone una metodología para la evaluación y análisis de la susceptibilidad al SCC de aceros especificación API 5L en contacto con agua congénita presente en crudos pesados, utilizando pruebas SSRT monitoreadas por EIS, las cuales se asemejan a las condiciones de operación real. Dicha evaluación y análisis es importante para poder establecer un modelo que permita estimar daños causados por corrosión y SCC en aceros de ducto utilizados en el transporte de hidrocarburos.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo con la metodología propuesta para la evaluación y análisis del SCC. De manera general, los materiales empleados fueron aceros especificación API 5L X52, X60, X65 y X70.

La caracterización microestructural de los materiales se realizó mediante un estudio metalográfico para identificar las fases presentes en cada uno de ellos, así como su tamaño de grano.

La caracterización mecánica consistió en realizar ensayos de dureza, pruebas de impacto y pruebas de tensión. La caracterización de los aceros se realizó con el fin de establecer una relación con los resultados de pruebas SSRT, monitoreadas por EIS.

Las pruebas SSRT se realizaron en aire y en agua congelada a 20 y 40°C a presión atmosférica, con una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. El monitoreo electroquímico (EIS) de las pruebas SSRT, se ejecutó con una señal de corriente alterna a un potencial de circuito abierto y con un rango de frecuencia de 0.1 a 10000 Hz.

Mediante microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se analizó el tipo de fractura, así como el agrietamiento secundario y los productos de corrosión adheridos a la superficie metálica. La tabla 2.1 muestra la matriz de experimentos. Posteriormente en este capítulo se describe a detalle cada actividad.

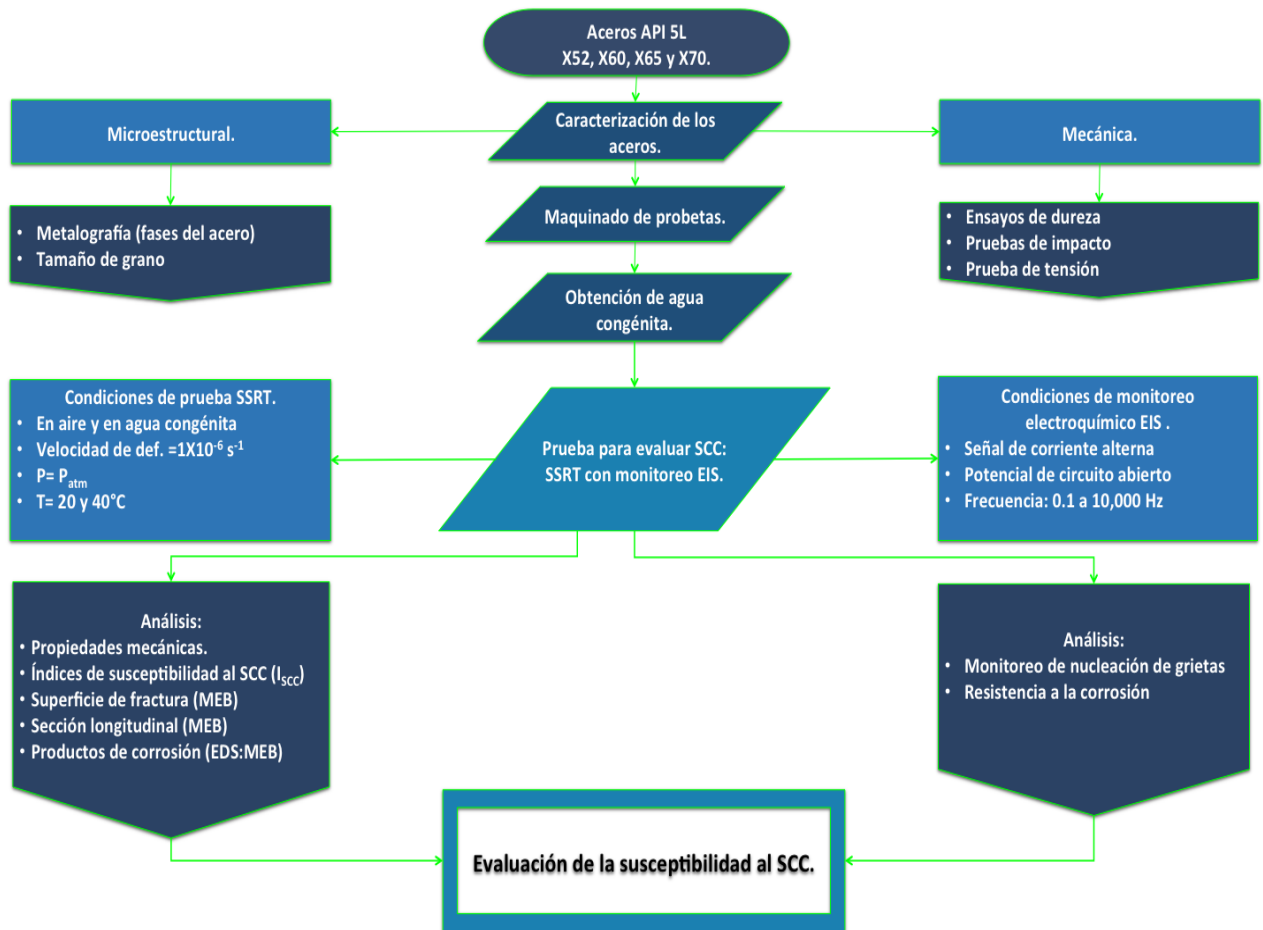


Figura 2.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

Tabla 2.1. Matriz experimental de las pruebas para evaluar el SCC.

Aceros API 5L	Pruebas SSRT	Pruebas SSRT y monitoreo EIS	
	AIRE	20 °C	40°C
		AGUA CONGÉNITA	AGUA CONGÉNITA
X52	✓	✓	✓
X60	✓	✓	✓
X65	✓	✓	✓
X70	✓	✓	✓

2.1 Aceros utilizados

La empresa Productora Mexicana de Tubería (PMT) S.A de C.V., proporcionó las tuberías de acero al carbón (API 5L X52, X60, X65 y X70) con costura longitudinal por arco sumergido para realizar el desarrollo experimental de este trabajo, así como su composición química, la cual se muestra en la **Tabla 2.2**. La **Tabla 2.3** muestra las características geométricas de la tubería (espesor y diámetro).

Tabla 2.2. Composición química de los aceros utilizados (%peso).

		X60	X65	X70
C	0.08	0.03	0.07	0.031
Mn	1.06	1.57	1.46	1.48
Si	0.26	0.14	0.25	0.13
P	0.019	0.011	0.012	0.012
S	0.003	0.002	0.002	0.002
Al	0.039	0.043	0.042	0.033
Nb	0.041	0.099	0.051	0.1
Cu	0.018	0.32	0.1	0.29
Cr	0.02	0.32	0.002	0.27
Ni	0.019	0.17	0.1	0.16
V	0.054	0.004	0.07	0.004
Ti	0.003	0.015	0.018	0.012
N	-	-	0.004	0.0027
Ca	0.0002	0.0005	0.0015	0.0011
B	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003

Tabla 2.3. Diámetro y espesor de las tuberías usadas.

Acero	Diámetro exterior (pulg.)	Espesor (pulg.)
X52	36	0.375
X60	42	0.500
X65	24	0.562
X70	36	0.902

2.2 Metodología para la caracterización de los aceros

2.2.1 Caracterización microestructural

Primeramente, con oxiacetileno se efectuaron cortes longitudinales y transversales de las tuberías proporcionadas por la empresa Productora Mexicana de Tubería (PMT) S.A de C.V. Posteriormente, se realizaron cortes mecánicos con un equipo de lenta velocidad de corte (**Figura 2.2a**)

y con un disco de diamante (**Figura 2.2b**) para realizar una metalografía y observar la microestructura de los 4 aceros (API 5L X52, X60, X65 y X70).

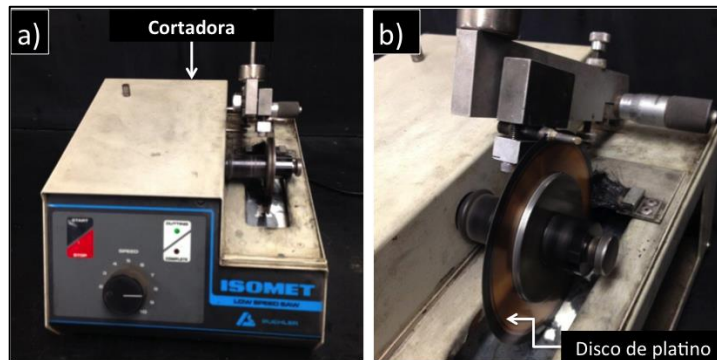


Figura 2.2. Equipo para corte con disco de diamante.

2.2.1.1 Metalografía


Con la finalidad de identificar la microestructura de los aceros, se realizó una metalografía a cada una de sus caras (externa, interna, longitudinal y transversal) bajo las especificaciones de la norma ASTM-E3 [23]. La norma muestra una metodología adecuada para el corte, montaje, desbaste, pulido, ataque y observación de la muestra a analizar.

2.2.1.2 Tamaño de grano

Las micrografías obtenidas de las metalografías, fueron utilizadas para el cálculo del tamaño de grano de los aceros a través del método de intercepción lineal, que estima el tamaño medio de grano contando el número de granos interceptados por una o más líneas rectas suficientemente largas dibujadas sobre una plantilla con las mismas dimensiones que las micrografías obtenidas.

Con base a las formulas de la norma ASTM E-112 [24], se obtuvo el valor de \bar{p} (intercepción promedio) el cual se compara con los valores de la **Tabla 4** de la ASTM E-112 [24] (**Tabla 2.4** de este trabajo), para conocer el tamaño de grano.

Tabla 2.4. Tabla 4 de la norma ASTM E-112 para la obtención del tamaño de grano de los aceros [24].

 E112 – 13									
TABLE 4 Grain Size Relationships Computed for Uniform, Randomly Oriented, Equiaxed Grains									
Grain Size No. G	N_A Grains/Unit Area		\bar{A} Average Grain Area		\bar{d} Average Diameter		\bar{r} Mean Intercept		N_L No./mm
	No./in. ² at 100X	No./mm ² at 1X	mm ²	μm ²	mm	μm	mm	μm	
00	0.25	3.88	0.2581	258064	0.5080	508.0	0.4525	452.5	2.21
0	0.50	7.75	0.1290	129032	0.3592	359.2	0.3200	320.0	3.12
0.5	0.71	10.96	0.0912	91239	0.3021	302.1	0.2691	269.1	3.72
1.0	1.00	15.50	0.0645	64516	0.2540	254.0	0.2263	226.3	4.42
1.5	1.41	21.92	0.0456	45620	0.2136	213.6	0.1903	190.3	5.26
2.0	2.00	31.00	0.0323	32258	0.1796	179.6	0.1600	160.0	6.25
2.5	2.83	43.84	0.0228	22810	0.1510	151.0	0.1345	134.5	7.43
3.0	4.00	62.00	0.0161	16129	0.1270	127.0	0.1131	113.1	8.84
3.5	5.66	87.68	0.0114	11405	0.1068	106.8	0.0951	95.1	10.51
4.0	8.00	124.00	0.00806	8065	0.0898	89.8	0.0800	80.0	12.50
4.5	11.31	175.36	0.00570	5703	0.0755	75.5	0.0673	67.3	14.87
5.0	16.00	248.00	0.00403	4032	0.0635	63.5	0.0566	56.6	17.68
5.5	22.63	350.73	0.00285	2851	0.0534	53.4	0.0476	47.6	21.02
6.0	32.00	496.00	0.00202	2016	0.0449	44.9	0.0400	40.0	25.00
6.5	45.25	701.45	0.00143	1426	0.0378	37.8	0.0336	33.6	29.73
7.0	64.00	992.00	0.00101	1008	0.0318	31.8	0.0283	28.3	35.36
7.5	90.51	1402.9	0.00071	713	0.0267	26.7	0.0238	23.8	42.04
8.0	128.00	1984.0	0.00050	504	0.0225	22.5	0.0200	20.0	50.00
8.5	181.02	2805.8	0.00036	356	0.0189	18.9	0.0168	16.8	59.46
9.0	256.00	3968.0	0.00025	252	0.0159	15.9	0.0141	14.1	70.71
9.5	362.04	5611.6	0.00018	178	0.0133	13.3	0.0119	11.9	84.09
10.0	512.00	7936.0	0.00013	126	0.0112	11.2	0.0100	10.0	100.00
10.5	724.08	11223.2	0.000089	89.1	0.0094	9.4	0.0084	8.4	118.9
11.0	1024.00	15872.0	0.000063	63.0	0.0079	7.9	0.0071	7.1	141.4
11.5	1448.15	22446.4	0.000045	44.6	0.0067	6.7	0.0060	5.9	168.2
12.0	2048.00	31744.1	0.000032	31.5	0.0056	5.6	0.0050	5.0	200.0
12.5	2896.31	44892.9	0.000022	22.3	0.0047	4.7	0.0042	4.2	237.8
13.0	4096.00	63488.1	0.000016	15.8	0.0040	4.0	0.0035	3.5	282.8
13.5	5792.62	89785.8	0.000011	11.1	0.0033	3.3	0.0030	3.0	336.4
14.0	8192.00	126976.3	0.000008	7.9	0.0028	2.8	0.0025	2.5	400.0

2.2.2 Caracterización mecánica

2.2.2.1 Dureza

Se realizaron mediciones de dureza Vickers y Rockwell a los aceros de acuerdo a las normas ASTM E-92 [25] y ASTM E-18 [26] respectivamente.

La ASTM E-92 [25] define la dureza Vickers como un método de ensayo por indentación por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se forzó un indentador piramidal de diamante (**Figura 2.3a**) que tiene un ángulo entre caras de $\alpha = 136^\circ$, bajo una carga predeterminada (P), contra la superficie del material a ser ensayado.

Luego de remover la carga se miden las dos diagonales de la impronta, con ayuda de un microscopio. El valor medio de las diagonales (d) y el valor de la carga se sustituyen en la fórmula de trabajo (ecuación 2.1) para obtener el valor de la dureza Vickers. En las mismas condiciones se realizan varias indentaciones más. Para obtener un dato consolidado se promedian las durezas obtenidas en todas las indentaciones de cada probeta.

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (2.1)$$

Por otro lado la ASTM E-18 [26], define la dureza Rockwell como un método de ensayo por indentación por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se fuerza un indentador cónico-esferoidal de diamante (**Figura 2.3b**), o una bola de acero endurecido (acero o carburo de tungsteno), bajo condiciones específicas contra la superficie del material a ser ensayado, se mide la profundidad permanente de la impresión bajo condiciones específicas de carga.

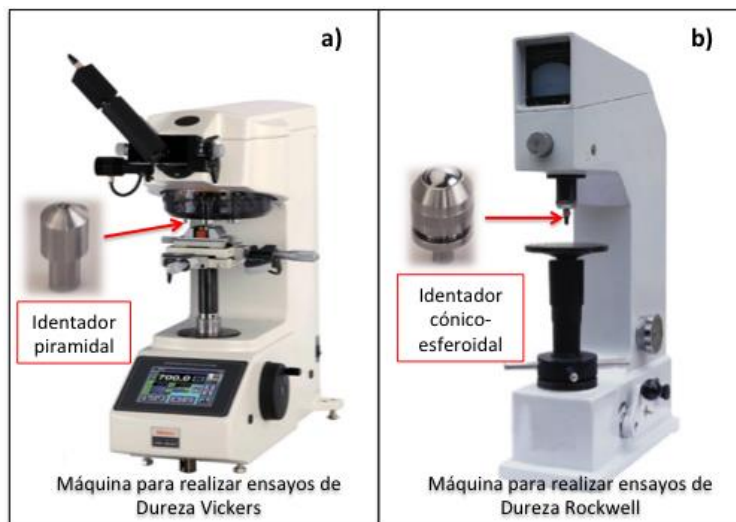


Figura 2.3. Máquinas para realizar ensayos de dureza: a) dureza Vickers, b) dureza Rockwell [28,29].

2.2.2.2 Resistencia al impacto

Se realizaron pruebas de impacto tipo Charpy-V, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM-E23 [27] en probetas rectangulares de tamaño estándar, con una máquina de impacto tipo péndulo (**Figura 2.4**).

La energía absorbida por la probeta (E_{α}), para producir su fractura, se determina a través de la diferencia de energía potencial del péndulo antes y después del impacto.

Una vez conocido el ángulo inicial de aplicación de la carga (α) y el ángulo final (β) al que se eleva el péndulo después de la rotura completa de la probeta, se puede calcular la energía E_{α} mediante la siguiente expresión:

$$E_{\alpha} = MgL[\cos(\beta) - \cos(\alpha)] \quad (2.2)$$

Donde g representa la aceleración de la gravedad. De acuerdo con la ecuación 2.2, dos de los factores que determinan la energía máxima que se puede suministrar en el momento del impacto son los valores de la masa (M) y la longitud del brazo (L).

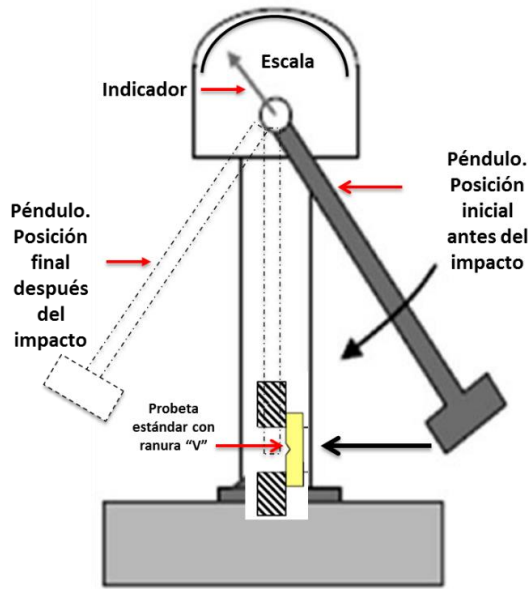


Figura 2.4. Máquina tipo péndulo para ensayos de resistencia al impacto [30].

2.2.2.3 Resistencia a la tensión

Se determinó a temperatura ambiente el valor de la resistencia a la tensión de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 mediante pruebas de tensión realizadas de acuerdo a la norma ASMT E-8 [28]. El ensayo de tensión consiste en someter la probeta a un esfuerzo axial aplicando tensiones cada vez mayores, hasta alcanzar la fractura. Posteriormente se obtuvieron los datos de la prueba y fueron procesados para elaborar la curva esfuerzo vs deformación y obtener el valor del esfuerzo de cedencia y el esfuerzo de tensión de cada acero.

2.3 Agua congénita (solución de prueba)

La solución utilizada para las pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT), fue agua congénita inicialmente con pH=7.01 y una conductividad= 132 mS (mili-siemens). En la **Tabla 2.5** se muestra la

composición química (ppm, %peso) del agua congénita obtenida de un crudo con las características que se muestran en la **Tabla 2.6**.

Tabla 2.5. Composición química del agua congénita.

Elemento	ppm	%peso
Na	29,780	2.978
K	2,443	0.2443
Ca	2,970	0.2970
Mg	1,589	0.1589
Mn	4.13	0.000413
Sr	1,712	0.1712
Ba	37.1	0.00371
Fe	0.278	0.0000278
Cl	11,622	1.1622
SO ₄	1,950	0.1950
NO ₃	1,211	0.1211
NO ₂	0.01	0.000001
F	189	0.0189

Tabla 2.6. Características del crudo extra-pesado del cual se obtuvo el agua congénita para realizar las pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta.

Propiedades	Valor
Gravedad API	9.1
Densidad	>1 gr/cm ³
Agua	0.1 % volumen
Azufre	1.42% peso
Sal	7.5 lb-sal/1000 barriles crudo
Ácido total (TAN)	325 mg KOH/gr

2.4 Equipo experimental.

Para las pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT), se utilizó un equipo marca INTERCORR que consta de una máquina de tensión M-CERT (movil constant extension rate tests) como se muestra en la **Figura 2.5**.

La máquina M-CERT contiene un elemento de carga de extensión constante, una unidad de control de adquisición de datos (software CERT) y el lugar donde las probetas son montadas. Esta máquina permite realizar 3 tipos de pruebas: 1) rampa (ramp: pruebas estándar SSRT), 2) rampa y carga constante (ramp and hold: pruebas a carga constante) y 3) rampa y carga cíclica (ramp and cyclic: pruebas SSRT cíclicas). La máquina M-

CERT tiene una capacidad de carga de 10000 lb (44kN), una capacidad de extensión total de 50 mm (2 pulg.) y permite realizar pruebas a diferentes condiciones de presión y temperatura. Para realizar las pruebas SSRT a 40°C, se utilizó un controlador de temperatura que está adaptado a la máquina M-CERT como se observa en la **Figura 2.5**. Las pruebas SSRT se realizaron bajo las especificaciones de la norma NACE TM-198 [17].

Durante las pruebas SSRT se monitoreó el proceso de corrosión y SCC por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS utilizando un potenciostato marca ACM Instruments Gill AC. El monitoreo electroquímico se llevó a cabo con un arreglo como el que muestra la **Figura 2.6** que consta de 3 electrodos (electrodo auxiliar, electrodo de referencia y electrodo de trabajo).

Los datos que se obtienen de las pruebas SSRT son utilizados para elaborar las curvas de esfuerzo vs deformación, esfuerzo vs elongación y esfuerzo vs tiempo, mientras que los resultados del monitoreo EIS son usados para generar los gráficos de Nyquist y Bode.

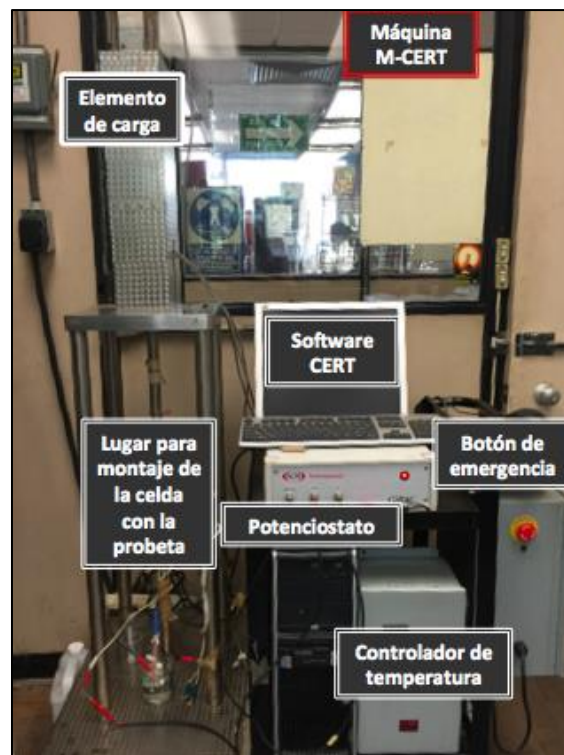


Figura 2.5. Equipo utilizado para pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta.

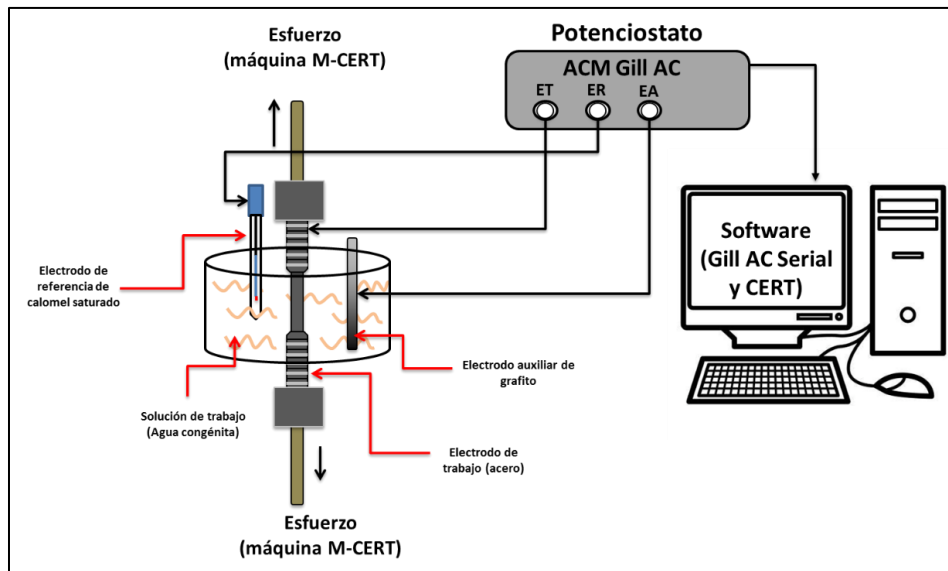


Figura 2.6. Arreglo electroquímico para el monitoreo por EIS.

2.5 Metodología para realizar pruebas para la evaluación del SCC

2.5.1 Pruebas SSRT

Maquinado de probetas

Para realizar las pruebas SSRT, se utilizaron probetas de tensión uniaxial las cuales fueron maquinadas con las dimensiones (**Figura 2.7**) que establece la NACE TM-198 [17]. Las probetas constan de un diámetro de la sección delgada de 3.81 mm (0.15 pulg.), una longitud de la sección delgada de 25.4 mm (1 pulg.) y un diámetro en la sección de las roscas de 6.35 mm (0.25 pulg.). La **Figura 2.8** ilustra una probeta maquinada con las especificaciones mencionadas.

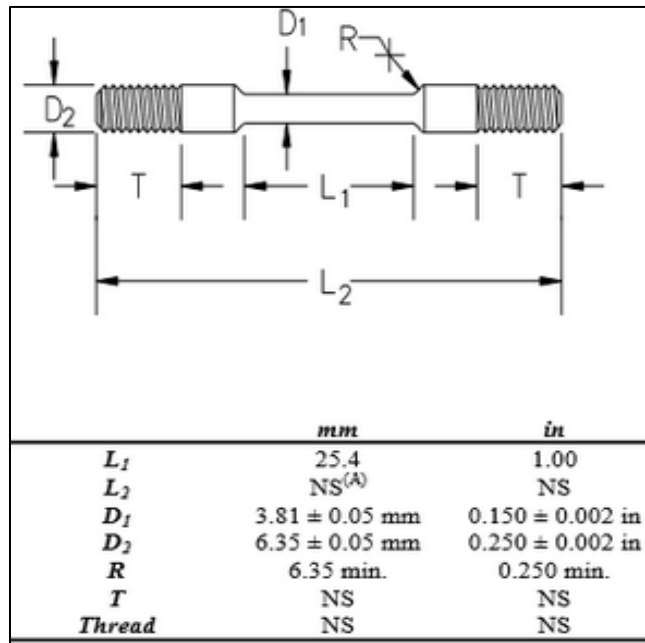


Figura 2.7. Dimensiones de las probetas SSRT [17].



Figura 2.8. Probeta SSRT maquinada.

Montaje de la probeta SSRT.

Una vez obtenidas las probetas de los aceros de prueba, se procedió a realizar las pruebas SSRT y su monitoreo por EIS. Las pruebas SSRT se realizaron en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C. Para las pruebas a 40°C se empleó una celda de vidrio en donde va contenida la probeta y la solución de trabajo, la **Figura 2.9** indica la metodología para colocar la probeta en la máquina M-CERT.

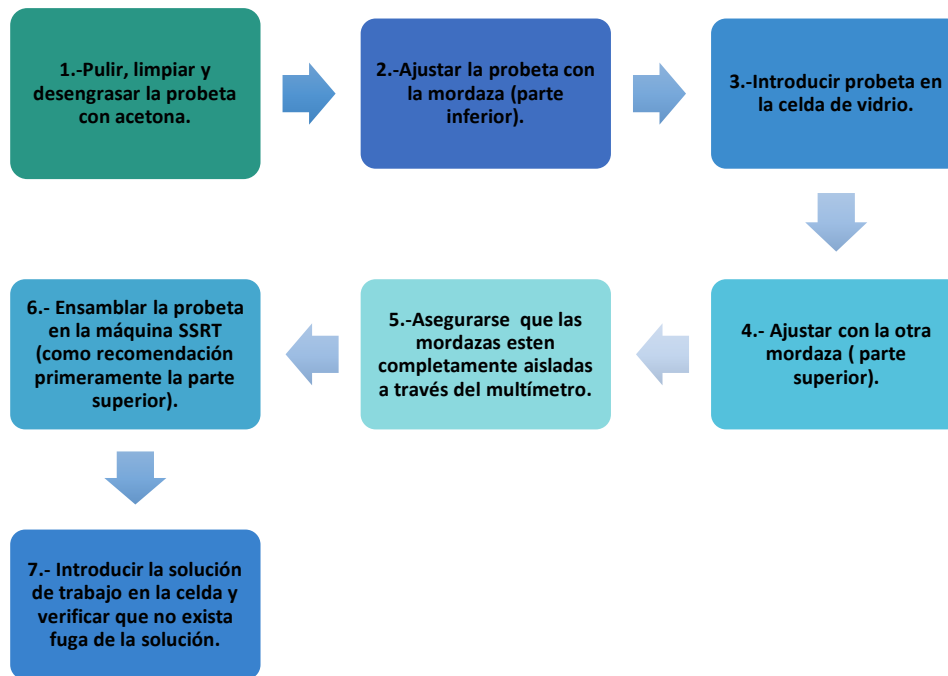


Figura 2.9. Montaje de probeta y celda en máquina M-CERT para pruebas SSRT.

La **Figura 2.10** muestra los accesorios, así como las probetas colocadas en la máquina M-CERT para las pruebas SSRT en aire como referencia y en la solución de agua congénita.

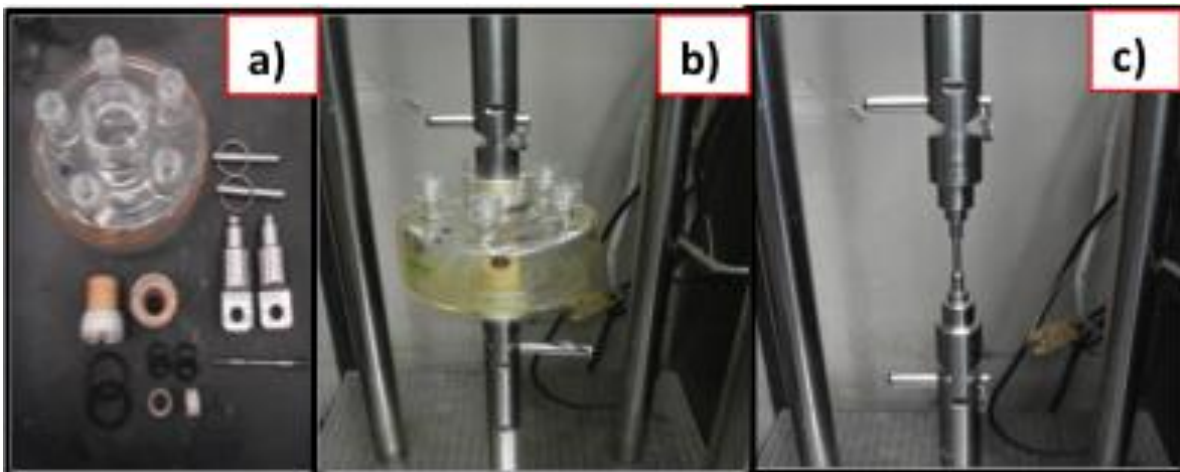


Figura 2.10. a) Celda y accesorios para realizar prueba SSRT, b) Prueba SSRT en la solución de trabajo y c) Prueba SSRT en aire.

Configuración de programa para pruebas SSRT

Para monitorear las pruebas SSRT se siguió la siguiente metodología:

- Abrir programa CERT (**Figura 2.11**).
- Verificar que la gráfica contenga en los ejes Y vs X, esfuerzo vs deflexión respectivamente.
- Llevar a cero el esfuerzo y la deformación.
- Indicar el modo de prueba “ramp” y colocar los valores de velocidad de deformación ($1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) así como las dimensiones de la probeta.
- Asignar un tiempo de almacenamiento.
- Escribir un ID al programa para su identificación y guardar el perfil.
 - Aplicar una precarga de 50 lb mediante el botón “Jog” y una vez alcanzada, dar inicio a la prueba dando click en “start”.

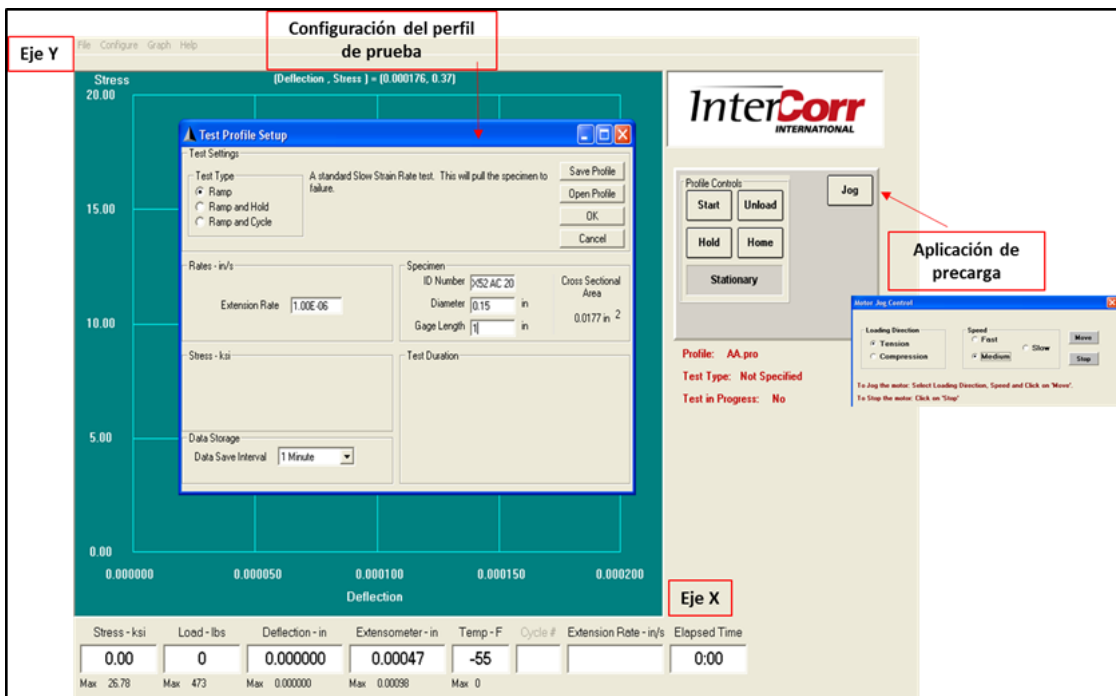


Figura 2.11. Imagen de la configuración en pantalla del programa CERT.

2.5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Se monitorearon las pruebas SSRT mediante EIS aplicando una señal de corriente alterna a través del potenciostato. La Figura 2.12 muestra el arreglo experimental, el cual consta de los siguientes electrodos:

- Electrodo de trabajo: aceros API 5L X52, X60, X65 y X70.
- Electrodo de referencia de calomel saturado SCE (por sus siglas en inglés: “Saturated Calomel Electrode”).
- Eléctrodo auxiliar de grafito.

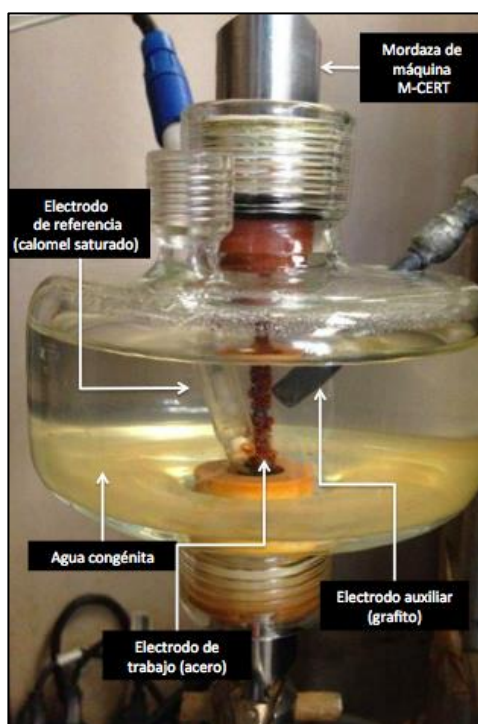


Figura 2.12. Arreglo experimental para monitoreo EIS.

Configuración de programa para el monitoreo electroquímico EIS

Una vez que la celda contiene la probeta, la solución de agua congénita y los electrodos, se configura el programa de monitoreo electroquímico de acuerdo al siguiente procedimiento.

- Abrir el programa Gill AC Serial, seleccionar el número del potenciostato correspondiente y posteriormente dar click en “sequencer”.

- Crear el enlistado experimental: Seleccionar current & voltage/time de la pestaña “Standard techniques”: Esta prueba permite monitorear en tiempo inicial (tiempo 0) la estabilización del potencial de circuito abierto (E_{oc}) (**Figura 2.13**).
- Asignar un registro de lectura y el número de veces que la secuencia será implementada mediante el icono “repeat” y seleccionar de nuevo current & voltaje/time: únicamente monitorea el valor del potencial vs tiempo dentro del repeat.
- Seleccionar la técnica AC Impedance verificando que la frecuencia tenga un rango de 0.01-10000 Hz, una amplitud de 10 y asignar un número de lecturas.
- Guardar archivo.

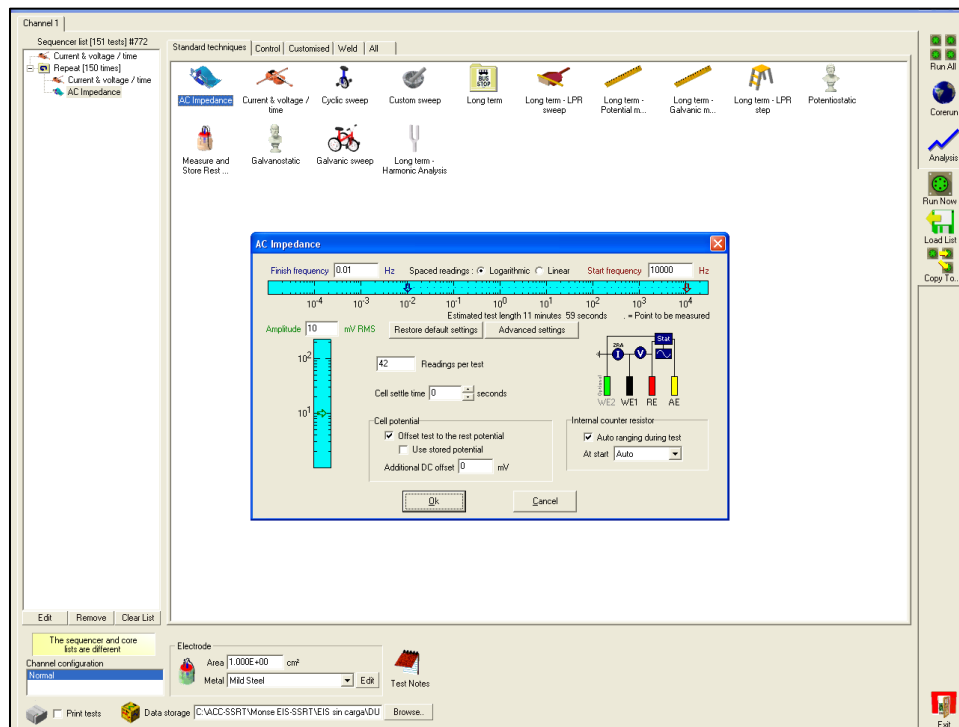


Figura 2.13. Imagen de la configuración en pantalla del monitoreo electroquímico (EIS).

Cuando la configuración de los programas para pruebas SSRT y monitoreo electroquímico (EIS) esté lista, se da inicio a la prueba.

2.5.3 Curvas de polarización

Para evaluar la velocidad de corrosión de los aceros API 5L, de manera complementaria se utilizó la técnica de polarización.

La **Figura 2.14** ilustra el sistema electroquímico utilizado para la obtención de las curvas de polarización. Se utilizaron como electrodo de trabajo los aceros de prueba, como electrodo auxiliar se utilizó una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. En el caso de los electrodos de trabajo, se llevó a cabo el desbaste mecánico para obtener un acabado plano con superficie homogénea.

En este caso las curvas de polarización (E vs $\log i$) fueron trazadas utilizando un potencial de perturbación de 300 mV en sentido positivo y negativo a partir del potencial de corrosión (E_{corr}) referidos al electrodo de calomel saturado, una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/seg, durante 3 horas de exposición de los aceros en agua congénita a 20 y 40°C.

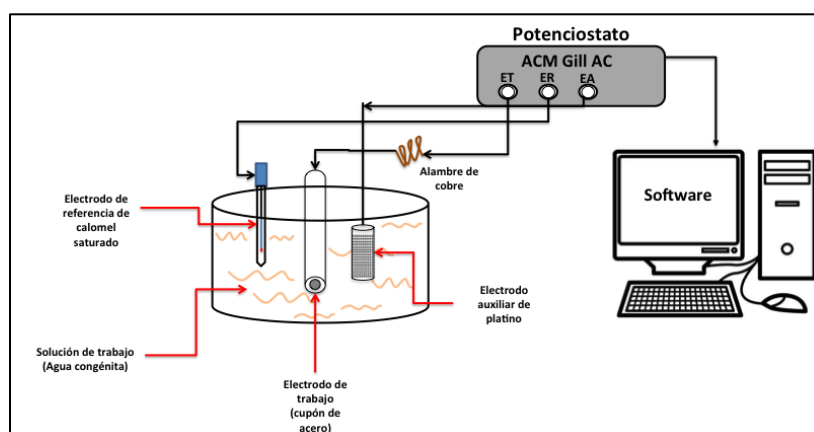


Figura 2.14. Monitoreo electroquímico para el cálculo de velocidad de corrosión.

2.6 Metodología para el análisis de las probetas SSRT.

2.6.1 Reducción de área

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar el área de fractura de las probetas SSRT, para ello se realizaron varias mediciones del diámetro final de la probeta (**Figura 2.15**).

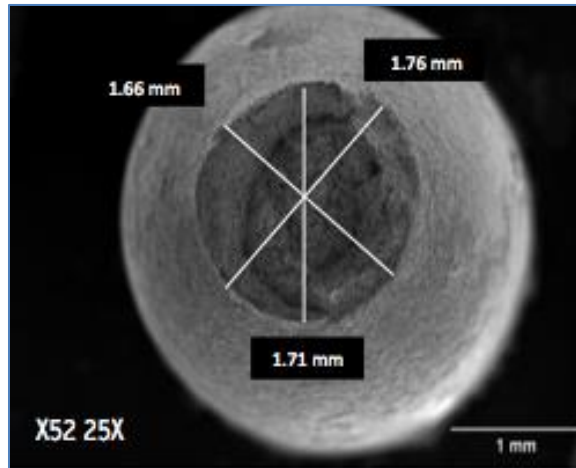


Figura 2.15. Medición del diámetro de fractura de una probeta SSRT.

Posteriormente se calculó la reducción de área de con las siguientes ecuaciones de acuerdo a la NACE TM-198 [17]:

- Para fracturas circulares:

$$\text{Reducción en área (RA)} = \frac{d_i^2 - d_f^2}{d_i^2} * 100 \quad (2.3)$$

Donde:

d_i = Diámetro inicial de la probeta.

d_f = diámetro final (promedio).

- Para fracturas no circulares:

$$\text{Reducción en área (RA)} = \frac{d_i^2 - (C_{FA} * C_{FB})}{d_i^2} * 100 \quad (2.4)$$

Donde:

C_{FA} = eje mayor de la superficie de fractura.

C_{FB} = eje menor de la superficie de fractura.

2.6.2 Superficie de fractura

Se observaron las superficies de fractura para determinar el tipo de fractura (frágil, dúctil o mixta) de las probetas de las pruebas SSRT en

contacto con agua congénita a 20 y 40°C y evaluar el efecto de las condiciones a las que se realizaron.

2.6.3 Grietas secundarias en la sección longitudinal

Se efectuaron cortes longitudinales de las probetas fracturadas y se montaron sobre baquelita conductora para su desbaste y pulido. Posteriormente fueron llevadas al MEB para observar si existen grietas o picaduras. Después, las muestras se atacaron con Nital al 2% conforme lo indica la ASTM-E407 [29] para revelar la microestructura y ser llevadas nuevamente a microscopia para deducir el tipo de agrietamiento (intergranular o transgranular) si llegase a existir.

2.7 Evaluación de la susceptibilidad al SCC

Existe una variedad de normas, técnicas y especificaciones pueden ser utilizadas para la evaluación del SCC. Sin embargo, en este trabajo únicamente se emplearon la NACE TM-198 [17], la técnica EIS y las curvas de polarización.

NACE TM-198 [17]

De acuerdo a esta norma, la evaluación de la susceptibilidad utiliza los parámetros de ductilidad obtenidos de la prueba SSRT, dichos parámetros son la reducción de área (calculada en el apartado 2.6.1; RA) y la elongación sufrida por el material (E_p), los cuales son utilizados como indicadores de la resistencia al SCC de los materiales con el ambiente corrosivo.

La elongación plástica (E_p), está definida como la elongación desde el límite elástico (punto de desviación del comportamiento lineal) hasta el punto de falla. Este parámetro es calculado a través de la siguiente ecuación.

$$E_p = \left(\frac{E_F}{L_i} - \left(\frac{\sigma_F}{\sigma_{PL}} \right) * \frac{E_{PL}}{L_i} \right) * 100 \quad (2.5)$$

Dónde:

E_F = Elongación en la falla (mm).

L_i = Longitud inicial = 25.4 mm (1in).

σ_F = Esfuerzo en la fractura.

σ_{PL} = Esfuerzo en el límite proporcional (punto de cedencia) (MPa).

E_{PL} = Elongación en el límite proporcional (punto de cedencia) (mm).

Los resultados de estos parámetros, se comparan mediante relaciones con los resultados obtenidos de una prueba similar realizada en un ambiente inerte (aire) para cuantificar la susceptibilidad al SCC, así mismo, en ocasiones el tiempo hasta la fractura también se utiliza para la evaluación (ecuaciones 2.6-2.8).

$$RRA (\%) = \frac{\text{Reducción de área de la prueba en el ambiente de trabajo}}{\text{Reducción de área de la prueba en aire}} \times 100 \quad (2.6)$$

$$REP (\%) = \frac{\text{Elongación plástica de la prueba en el ambiente de trabajo}}{\text{Elongación plástica de la prueba en aire}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$RTF (\%) = \frac{\text{Tiempo hasta la fractura de la prueba en el ambiente de trabajo}}{\text{Tiempo hasta la fractura de la prueba en aire}} \quad (2.8)$$

Las relaciones de las propiedades mecánicas también son denominados índices de susceptibilidad al SCC (I_{SCC}). Aquellas relaciones que resulten por debajo de 0.8, indican que el material es susceptible al SCC, mientras que relaciones mayores a 0.8 indican que el material posee alta resistencia al SCC. Así mismo la NACE TM-198 [18], recomienda realizar una observación al microscopio electrónico de barrido (MEB) para analizar el tipo de fractura que presente el material (frágil, dúctil o mixta) y corroborar si existen grietas secundarias como lo indica el apartado 2.6.2 y 2.6.3 de este trabajo, para con ello deducir si existe susceptibilidad al SCC.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los resultados obtenidos del monitoreo EIS de las pruebas SSRT fueron utilizados para construir los gráficos de Nyquist y de Bode.

Gráfico de Nyquist.

Los resultados obtenidos a diferentes frecuencias como lo muestra la **Figura 2.16**, se graficaron obteniendo un diagrama de los componentes (impedancias) real Z' vs imaginario Z'' , donde ω es la frecuencia para un circuito en paralelo, la resistencia (R), la capacitancia (C) y la flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

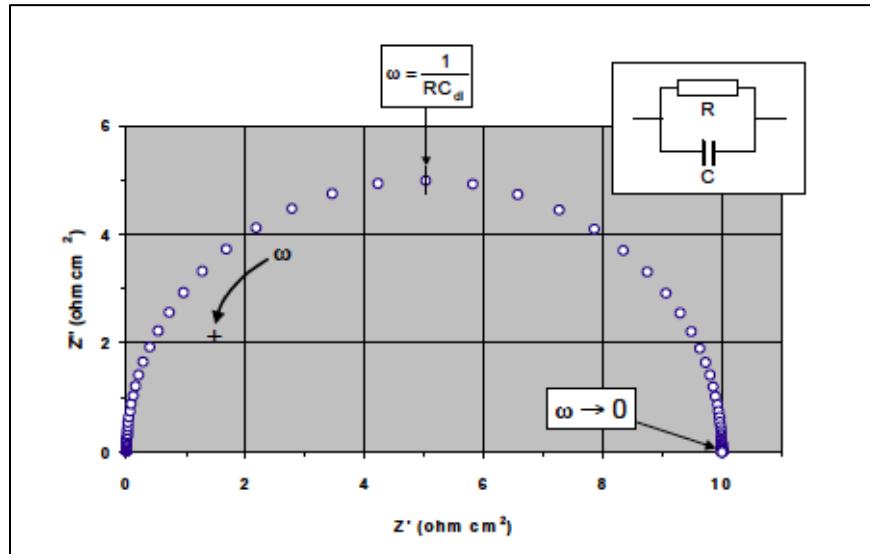


Figura 2.16. Gráfico de Nyquist [18].

Gráfico de Bode.

Estos gráficos son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (**Figura 2.17**)
- Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (**Figura 2.18**)

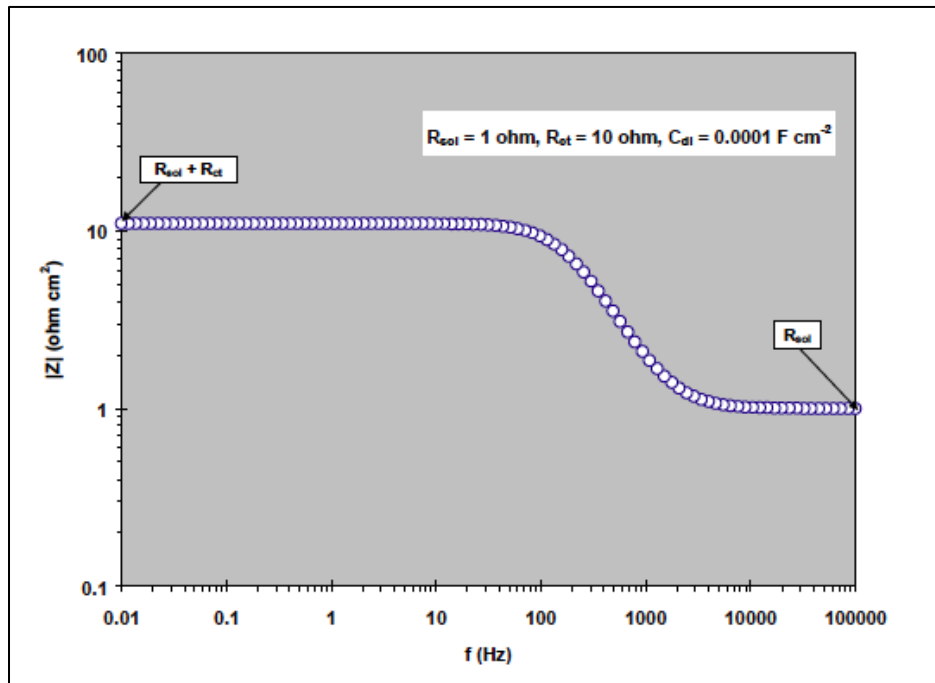


Figura 2.17. Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f [18].

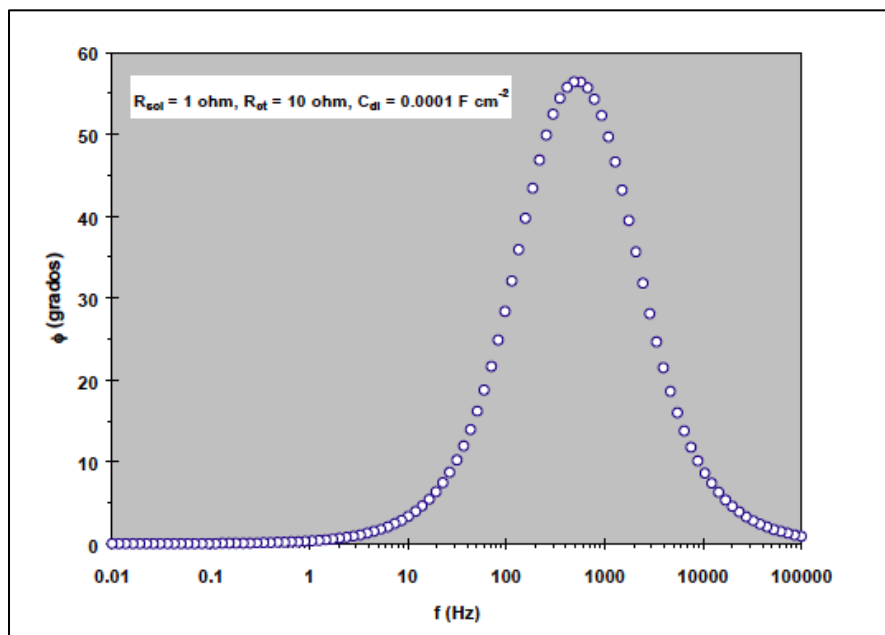


Figura 2.18 Gráfico de Bode de ángulo de fase ϕ vs f [18].

Estos gráficos experimentales fueron tratados mediante un ajuste utilizando un circuito equivalente con la finalidad de obtener los valores de resistencia (resistencia de la solución, resistencia de los productos de

corrosión y resistencia a la transferencia de carga) así como las propiedades de la capacitancia de los productos de corrosión y la capacitancia de la doble capa eléctrica. De esta manera es posible estudiar la susceptibilidad a la corrosión de los aceros considerando el valor de la resistencia de la transferencia de carga debido a que indirectamente este parámetro se atribuye al fenómeno de corrosión por la pérdida de material y electrones en el metal y la transferencia de los electrones que pierde el metal hacia una especie corrosiva.

Una resistencia a la transferencia de carga baja indica que un acero es más susceptible al proceso de corrosión. Estos resultados se relacionan con SCC debido a que la corrosión representa un papel importante en este fenómeno, ya que, si un material presenta poca resistencia a la corrosión, posiblemente se ocasionen picaduras que con el paso del tiempo se convierten en grietas ocasionando las fallas en las tuberías.

Curvas de polarización

El análisis de las curvas de polarización se llevó a cabo para determinar la velocidad de corrosión de los aceros y relacionar los resultados de esta técnica con los resultados del monitoreo EIS. Este análisis se realizó para cada acero en agua congénita a 20 y a 40°C, aplicando el método de extrapolación de Tafel para la obtención de los parámetros siguientes:

- E_{corr}
- β_a y β_c
- i_{corr}

El cálculo de la velocidad de corrosión se realizó utilizando el valor de i_{corr} obtenido por extrapolación de Tafel y sustituyéndolo en la ecuación 1.4 del capítulo de antecedentes de este trabajo.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los aceros

3.1.1 Caracterización microestructural

Las Figuras 3.1-3.4 muestran las micrografías de los aceros (magnificación 50X) obtenidas mediante microscopía óptica, las cuales muestran la cara externa, interna, longitudinal y transversal para cada acero de ducto.

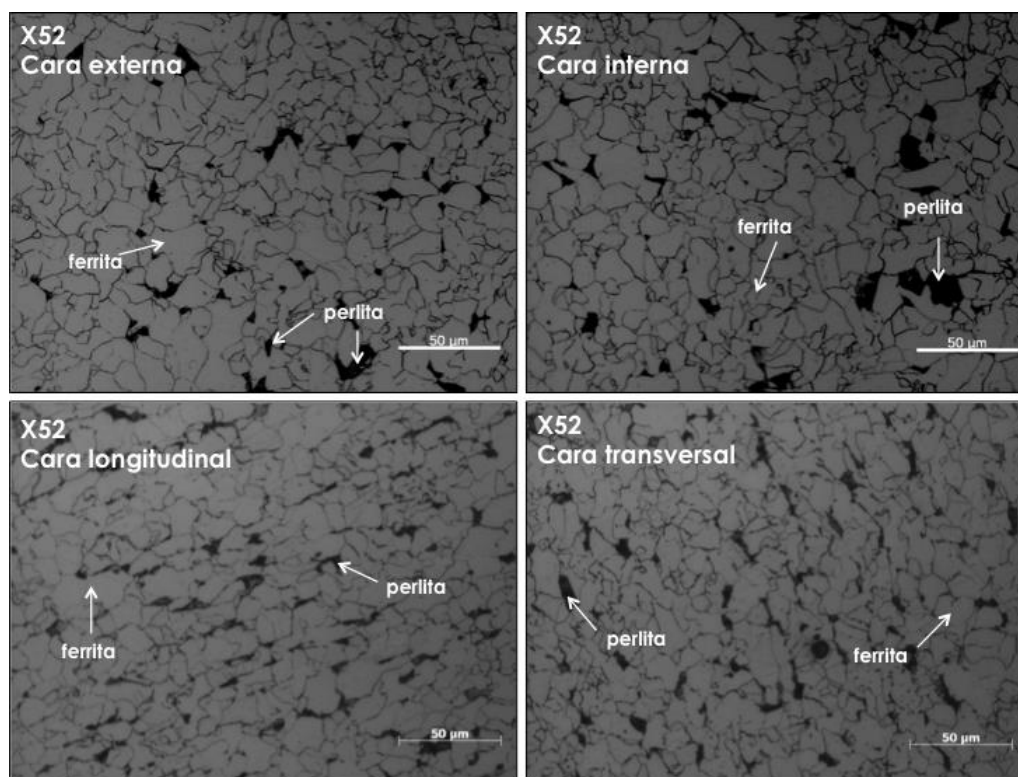


Figura 3.1. Microestructura del acero API 5L X52 obtenida por microscopía óptica.

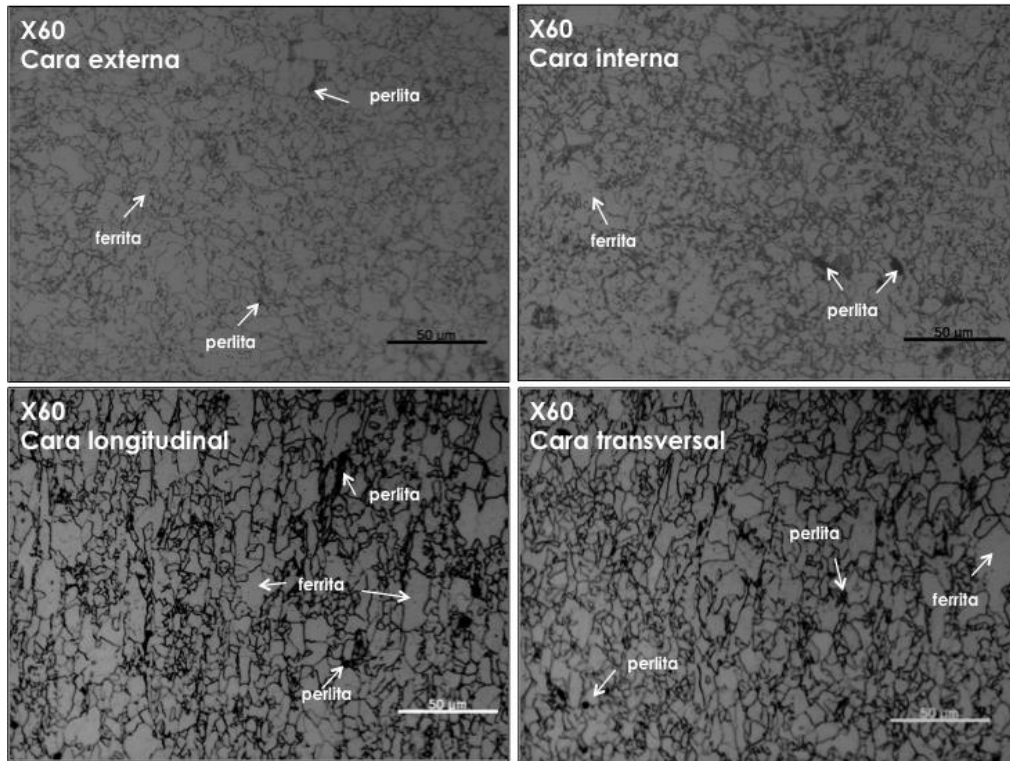


Figura 3.2. Microestructura del acero API 5L X60 obtenida por microscopia óptica.

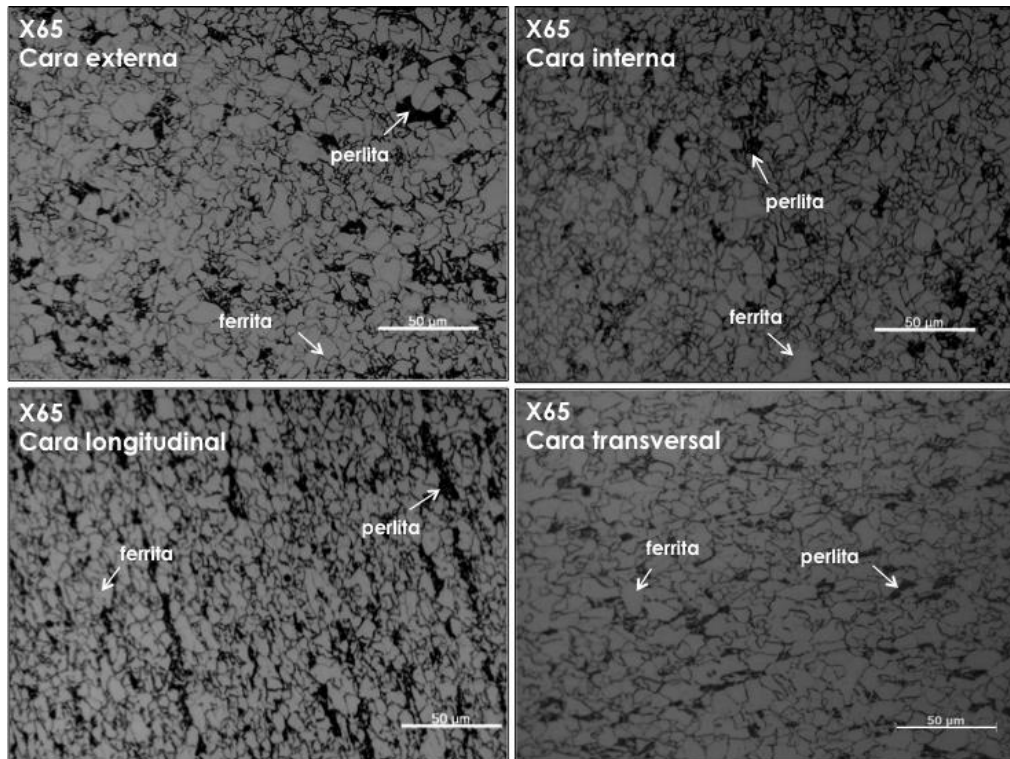


Figura 3.3. Microestructura del acero API 5L X65 obtenida por microscopia óptica.

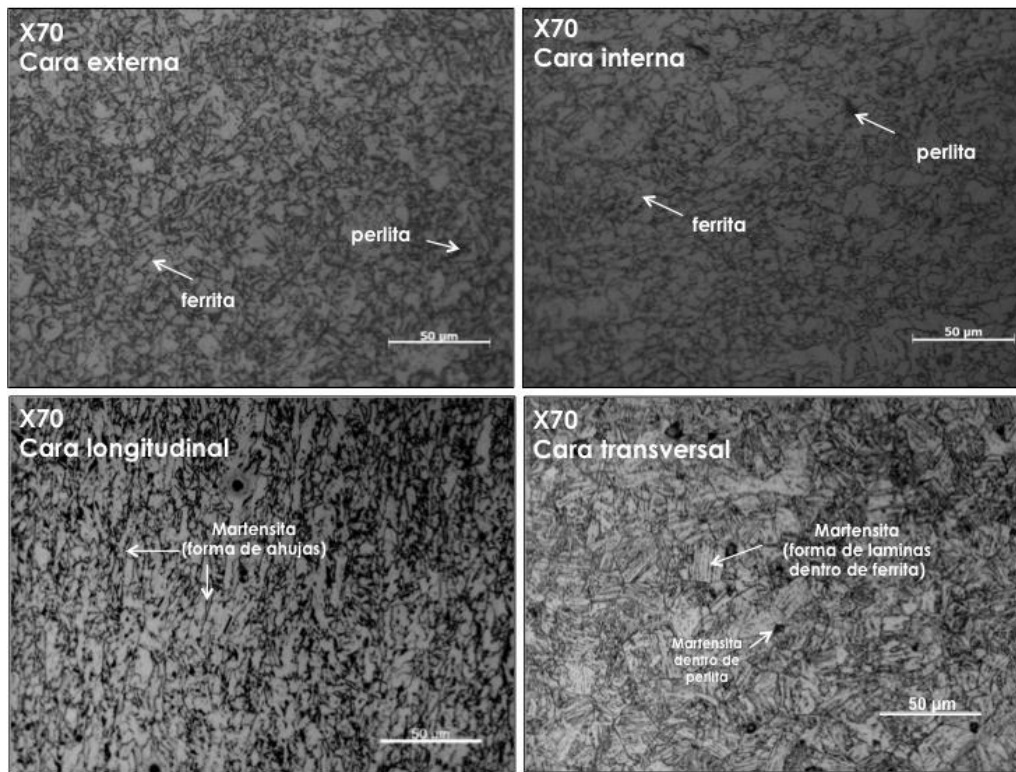


Figura 3.4. Microestructura del acero API 5L X70 obtenida por microscopía óptica.

La caracterización microestructural, muestra en general una microestructura compuesta de ferrita (áreas claras) y colonias de perlita (áreas oscuras) para los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 con un tamaño de grano de 9, 10, 10.5 y 12.5 respectivamente. En general, los granos de los aceros son equiaxiales de forma poligonal y de tamaño uniforme. Estos aceros se caracterizan por tener bajo contenido de carbono y se aprecia claramente en las micrografías debido a que las áreas blancas que corresponden a ferrita son más notables.

En particular el acero X70 (**Figura 3.4**), presenta una microestructura de granos de ferrita rodeados de martensita. La martensita tiene la forma de agujas y láminas (cara longitudinal) y coexiste con la perlita depositándose dentro de ella como se observa en la cara longitudinal. Con base a esto, debido a que la martensita es dura y resistente, se deduce que el acero X70, es por lo tanto, en comparación con los otros aceros de prueba, más duro y resistente, por lo que probablemente es más susceptible al SCC.

Callister y Wang [30,31], también mencionan que los aceros con microestructura martensítica son los más frágiles, menos dúctiles y por consecuencia más susceptibles al SCC.

Por su parte, la fase perlita funciona como cátodo (áreas oscuras), por lo que una distribución de fases ferrita-perlita heterogénea, indica posiblemente la disolución localizada del material. Mientras que una distribución homogénea genera una capa uniforme la cual puede proteger a los aceros de su continua disolución. La **Tabla 3.1** muestra el porcentaje de perlita de cada acero obtenido mediante un análisis de imágenes.

Tabla 3.1. Contenido de perlita de los aceros API 5L.

Acero	% de fase perlita
API 5L X52	1.809
API 5L X60	0.158
API 5L X65	2.577
API 5L X70	0.280

La **Tabla 3.1** indica que el mayor % de fase perlita corresponde a los aceros API 5L X52 y X65 y analizando las **Figuras 3.1** y **3.3** se observa que la distribución de sus fases es heterogénea, mientras que los aceros X60 y X70, presentan una distribución de fases más homogénea. Por lo que los aceros X52 y X65 podrían presentar mayor daño por corrosión y por consiguiente una mayor susceptibilidad al SCC.

Por otro lado, en la literatura se acepta de manera general que la presencia de inclusiones también puede influir en la aparición y propagación de una picadura o grieta, ya que las inclusiones son consideradas defectos metalúrgicos. La **Figura 3.5** muestra imágenes obtenidas por microscopia óptica donde se observan las inclusiones presentes en los aceros de prueba.

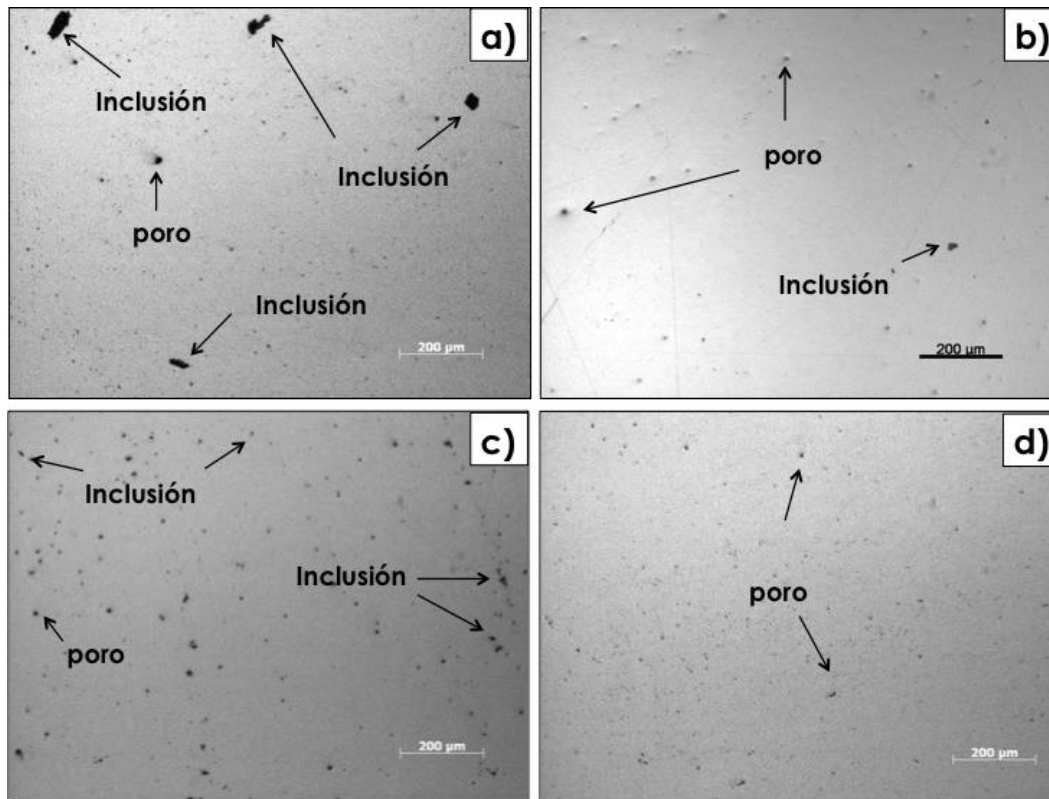


Figura 3.5. Micrografías donde se observa la presencia de inclusiones y porosidad de los aceros, a) X52, b) X60, c) X65 y d) X70.

Los aceros X52 y X65 de acuerdo a la **Figura 3.5** muestran inclusiones más cercanas unas de otras. Las inclusiones se caracterizan por disminuir la resistencia de los aceros a la corrosión, haciéndolos más propensos a la propagación de grietas. Las inclusiones generalmente pueden ser de tres tipos: óxidos, sulfuros o silicatos. De acuerdo a la **Figura 3.5**, la mayoría de las inclusiones encontradas, son óxidos, debido a que son de forma globular y constituyen las inclusiones más comunes.

En relación con los estudios de Liu y sus colaboradores [32], con tubería de acero X70 y pruebas SSRT, ellos realizaron un estudio sobre la iniciación del SCC en las inclusiones, utilizando una solución ácida compuesta por cloruros y sulfatos, así como nitratos y carbonatos. Ellos indican que la microestructura ha sido reconocida como un factor que afecta la iniciación y propagación de SCC y que existen diferentes tipos de inclusiones en las tuberías de acero que generalmente son identificadas como óxidos de aluminio, calcio y magnesio, sulfatos de calcio y componentes de manganeso. En este estudio, se encontraron 2 tipos de

inclusiones, unas ricas en aluminio y otras en silicio, donde únicamente en las primeras se presentó agrietamiento en el límite entre la inclusión y el metal.

En general, el efecto nocivo de las inclusiones depende de cómo se presenten, generalmente cuando se encuentran dispersas no producen efectos perjudiciales, sin embargo, cuando estas se agrupan eventualmente colaboran a la destrucción de los aceros.

3.1.2 Caracterización mecánica

3.1.2.1 Dureza

Los resultados de los ensayos de dureza Vickers y Rockwell de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70, se muestran en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Durezas Vickers y Rockwell de los aceros estudiados.

Acero API 5L	Dureza Vickers (metal base)	Dureza Rockwell (metal base)
X52	180 Hv	90HRB
X60	201 Hv	95HRB
X65	210 Hv	97HRB
X70	208 Hv	96HRB

El tipo de escala "B" para durezas Rockwell se utiliza para materiales como aceros blandos ferrosos y también los no ferrosos principalmente en aceros recocidos, que se utilizan en la construcción de estructuras. La escala "A" para metales duros y superficies templadas, "C" para aceros templados y "D" para piezas con superficie templada de dureza media.

3.1.2.2 Pruebas de impacto

Se realizaron ensayos de impacto Charpy a los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70, utilizando probetas tamaño estándar y una ranura tipo "V".

Los resultados de los ensayos de impacto Charpy se expresan en términos de energía absorbida por la probeta (en Joules). El ensayo se realizó 3 veces para cada acero y la energía absorbida promedio se muestra en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Energía absorbida de las pruebas de impacto.

Acero API 5L	Energía absorbida a 0°C (J)
X52	308.94
X60	320.85
X65	353.66
X70	360.32

La **Tabla 3.4** muestra los valores mínimos requeridos de energía absorbida para un promedio de tres probetas, especificados por el American Petroleum Institute (API). Estos aceros cumplen con los mínimos requeridos establecidos.

Tabla 3.4. Valores mínimos requeridos de energía absorbida de acuerdo al API 5L [33].

Acero API-5L	Energía absorbida (Joules)
X52	40
X60	40
X65	27
X70	40

3.1.2.3 Resistencia a la tensión

La **Tabla 3.5** muestra el esfuerzo de cedencia y el esfuerzo de tensión obtenidos de los ensayos de resistencia a la tensión realizados a los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70.

Los aceros con alta resistencia a la tensión poseen mayor susceptibilidad al SCC y es posible observar que conforme incrementa el grado del acero, incrementa su esfuerzo máximo alcanzado (esfuerzo de tensión), lo que indica que posiblemente un acero de alto grado es más susceptible al SCC.

Tabla 3.5. Resultados de ensayo de tensión.

Acero	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo de tensión
X52	56928 psi (392 MPa)	72279 psi (498 MPa)
X60	67795 psi (467 MPa)	82175 psi (567 MPa)
X65	81083 psi (559 MPa)	87394 psi (603 MPa)
X70	83826 psi (578 MPa)	95665 psi (660 MPa)

La **Tabla 3.6** muestra los valores de resistencia a la tensión mínimos requeridos que especifica el American Petroleum Institute (API). Los aceros analizados para este trabajo, cumplen con lo establecido en la especificación.

Tabla 3.6. Valores mínimos requeridos de esfuerzo de tensión y de cedencia establecidos por API 5L [33].

Acero	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo de Tensión
X52	52200 psi (360 MPa)	66700 psi (460 MPa)
X60	60200 psi (415 MPa)	75400 psi (520 MPa)
X65	65300 psi (450 MPa)	77600 psi (535 MPa)
X70	70300 psi (485 MPa)	82700 psi (570 MPa)

3.2 Pruebas para evaluar el SCC

3.2.1 Pruebas SSRT

Las pruebas SSRT se realizaron en aire como referencia y en agua congénita (AC) a 20 y 40°C. Con los datos obtenidos, se construyeron curvas de esfuerzo vs deformación, esfuerzo vs elongación y esfuerzo vs tiempo para cada acero. Las **Figuras 3.6-3.9** muestran la curva esfuerzo vs deformación de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70. Las curvas esfuerzo vs elongación y esfuerzo vs tiempo, se encuentran en el anexo de este trabajo.

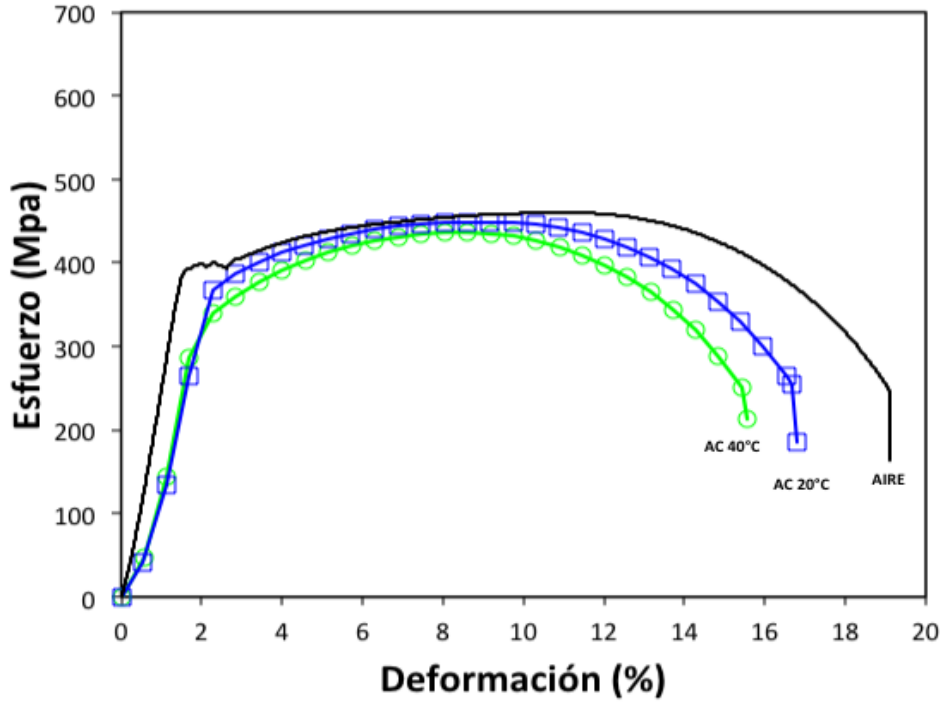


Figura 3.6. Curva esfuerzo-deformación del acero API 5L X52 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

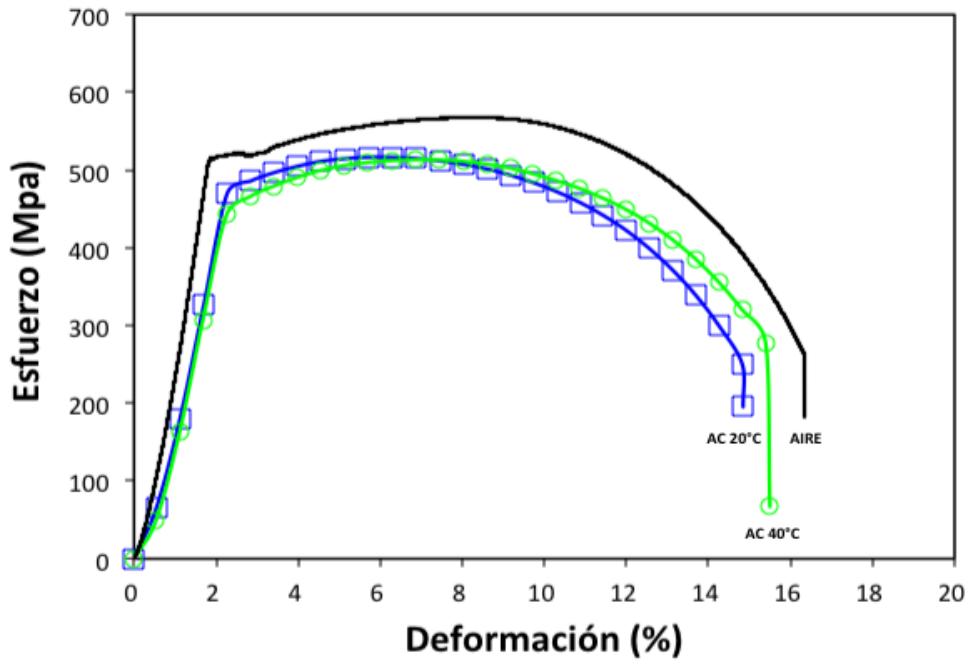


Figura 3.7. Curva esfuerzo-deformación del acero API 5L X60 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

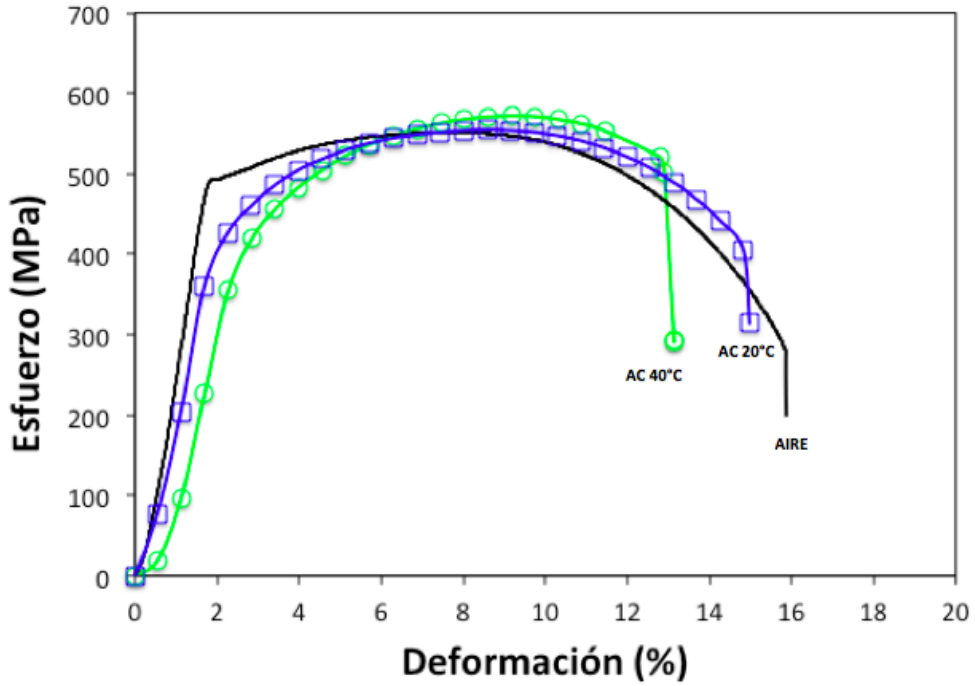


Figura 3.8. Curva esfuerzo-deformación del acero API 5L X65 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

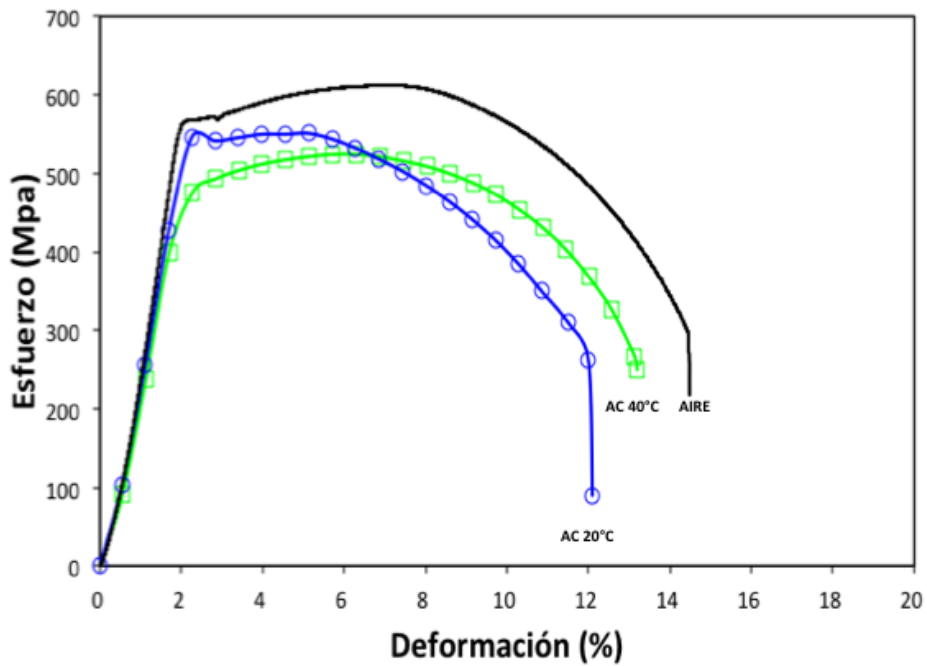


Figura 3.9. Curva esfuerzo-deformación del acero API 5L X70 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

3.2.1.1 Efecto del agua congénita

Las **Figuras 3.6-3.9** ilustran claramente que las probetas ensayadas en aire muestran mayor deformación para los 4 aceros en comparación con los ensayos realizados en agua congénita. Es evidente que, al entrar en contacto los aceros con agua congénita, estos disminuyen en sus propiedades mecánicas debido a la fisicoquímica de la solución, esto puede ser relacionado con los estudios de Contreras y sus colaboradores [34], en donde han reportado que la susceptibilidad al SCC se expresa por una disminución de las propiedades mecánicas.

La concentración salina del agua congénita generalmente es muy alta, la presencia de iones y sales disueltas (cloruros, sulfatos y carbonatos), provoca un efecto corrosivo sobre el acero que se asocia con la pérdida de ductilidad de los aceros, especialmente el ion (Cl^-).

3.2.1.2 Efecto de la temperatura

El acero API 5L X52, de acuerdo a la **Figura 3.6** se comporta mejor en agua congénita a 20°C que a 40°C, ya que el aumento de la temperatura disminuye sus propiedades mecánicas como la deformación, elongación, tiempo de falla, entre otras (**Tabla 3.7**).

El acero API 5L X60, presenta un comportamiento diferente, a una temperatura de 20°C se observa la menor deformación (**Figura 3.7**), elongación y tiempo de falla (**Tabla 3.7**). Con base a esto se deduce que, para este acero, el aumento de la temperatura, probablemente genera una capa de óxidos uniforme que protege a este acero y por tanto sus propiedades mecánicas no disminuyen tanto.

El acero API 5L X65 tiene un comportamiento similar al acero X52, debido a que presenta un valor mayor de elongación y deformación a 20°C que a 40°C (**Figura 3.8**), así como el tiempo hasta la fractura ya que disminuye al aumentar la temperatura.

Al igual que el acero API 5L X60, el acero X70, se ve beneficiado a una temperatura de 40°C, presentando mayor esfuerzo de cedencia a esta

temperatura, así como el tiempo de falla (**Tabla 3.7**) y la deformación, la cual es de 13.2% a 40°C y 12.19% a 20°C.

Tabla 3.7. Propiedades mecánicas de los aceros obtenidas de pruebas SSRT en aire y en agua congénita a 20 y 40°C.

	YS (MPa)	RS (MPa)	UTS (MPa)	EM (MPa/%)	MS (%)	EL (mm)	YSS (%)	RT (h)	EP (%)	RA (%)
Aire X52	400	248.01	460.03	249.69	19.1	4.85	1.94	55.79	17.90	78.09
X52 AC a 20°C	370	242.03	449.15	155.97	16.81	4.27	2.11	48.88	15.44	74.78
X52 AC a 40°C	330	245	437	162.57	15.56	3.95	1.76	45.45	14.18	79.85
Aire X60	514.71	262.82	567.64	240.61	16.34	4.15	1.95	47.32	15.33	80.86
X60 AC a 20°C	480	246.63	516.91	193.38	14.85	3.77	2.28	43.32	13.71	84.10
X60 AC a 40°C	450	242	514	157.024	15.83	4.02	2.17	46.24	14.58	84.26
Aire X65	484	287	551.47	243.10	15.87	4.03	1.89	47.4	14.93	82.14
X65 AC a 20°C	425	381.24	555.15	200.82	14.97	3.8	1.97	43.63	13.30	65.43
X65 AC a 40°C	350	458	573	132.095	13.13	3.33	2.2	38.28	10.17	81.24
Aire X70	567.67	254.66	612.2	240.657	14.48	3.68	2.16	42.19	13.59	85.04
X70 AC a 20°C	540	199.43	551.08	247.076	12.19	3.08	2.21	35.48	11.37	81.47
X70 AC a 40°C	476	287	525	247.202	13.2	3.34	2.28	38.36	11.77	72.63

YS: Yield Stress: Esfuerzo de cedencia (MPa), RS: Rupture Stress: Esfuerzo en la fractura (MPa), UTS: Ultimate Tensile Strength: Máximo esfuerzo de tensión (MPa), EM: Elastic Module: Módulo elástico (MPa/%), MS: Maximum Strain: Deformación máxima (%), EL: Elongation: Elongación alcanzada (mm), YSS: Yield Stress Strain: Deformación en el esfuerzo de cedencia (%), RT: Rupture Time: Tiempo hasta la fractura (h), EP: Elongación plástica (%) y RA: Reducción de área (%).

3.2.1.3 Efecto del grado de acero

La **Figura 3.10** muestra las curvas esfuerzo vs deformación de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 obtenidas de las pruebas SSRT realizadas en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

De la **Figura 3.10a** se aprecia que el acero X70 es el acero con menor deformación (14.48%) y el acero X52 el que presenta mayor deformación (19.1%). Lo mismo sucede con las pruebas SSRT realizadas en agua congénita a 20°C (**Figura 3.9b**) donde el acero X70 tiene una deformación

de 12.19% y el acero X52 de 16.81%. Con base a esto, el acero X52 se comporta como un material dúctil debido a los altos valores de deformación y el acero X70 se comporta como un material duro y frágil.

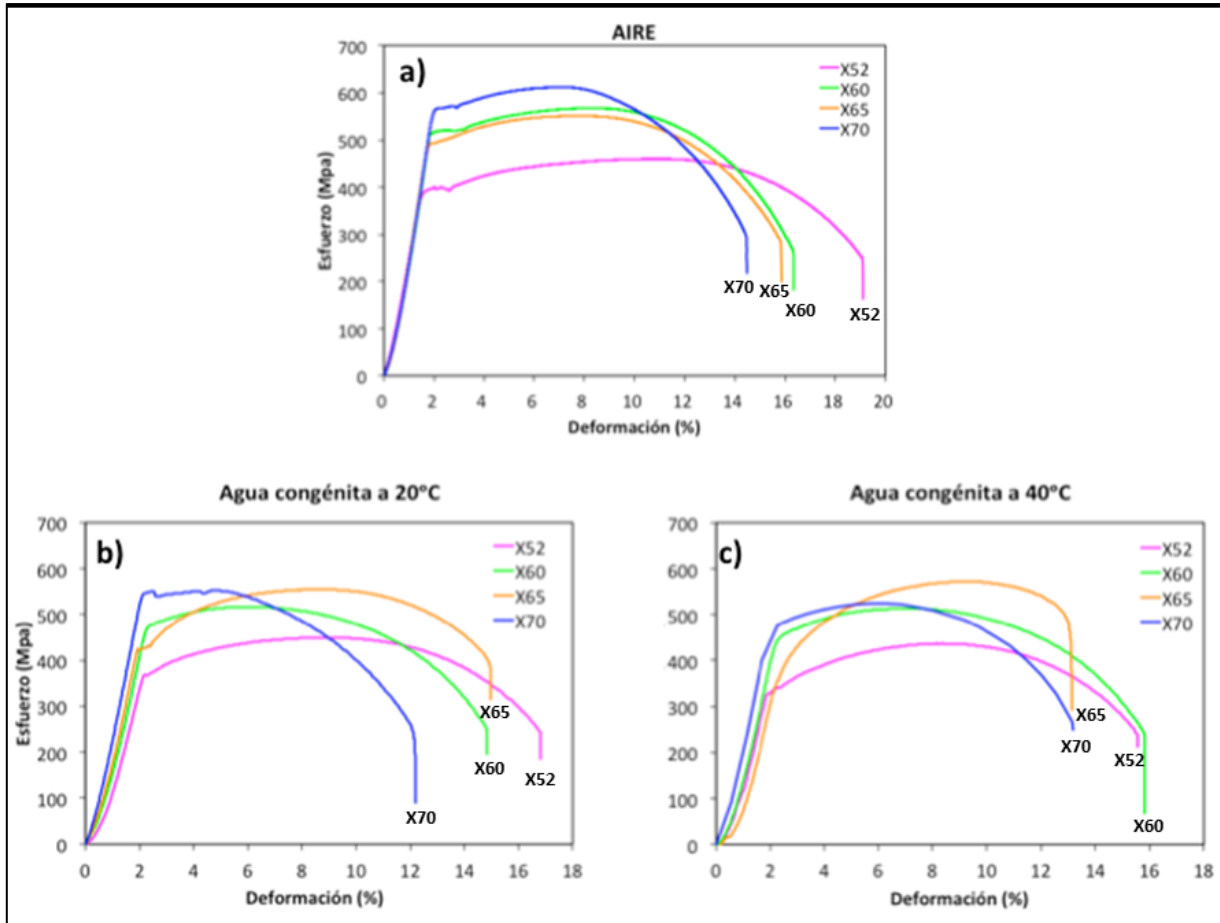


Figura 3.10. Curvas esfuerzo vs deformación de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 a) en aire, b) en agua congénita a 20°C y c) en agua congénita a 40°C.

Según la “Iron Metallics Association” [35], El níquel es un fortalecedor y endurecedor de ferrita. Como un elemento de endurecimiento se utiliza con frecuencia con el cromo para producir propiedades mecánicas altas, el cromo es añadido a los aceros para aumentar la resistencia a la corrosión o para mejorar la resistencia a altas temperaturas. Así como el cromo, el cobre es beneficioso para la resistencia a la corrosión. Los aceros X60 y X70 de acuerdo a la **Tabla 2.2**, poseen mayor contenido de estos elementos, por lo que se espera que sean más resistentes a daños por corrosión.

También, es posible observar (**Figura 3.10**) que el acero X70 para las 3 pruebas SSRT realizadas (en aire, en agua congénita a 20°C y en agua congénita a 40°C) se comporta como un material más frágil, ya que posee el valor más alto de esfuerzo de cedencia lo que indica que aparentemente es más susceptible al SCC. Por esta razón se cree que el acero X70 es el menos conveniente para el diseño de ductos que transporten crudo con presencia de agua congénita. Aunque, por otro lado, en el caso de tuberías que transportan gases, puede que el uso de este acero sea conveniente debido al manejo de altas presiones.

Por su parte, el acero X52 posee los valores de esfuerzo de cedencia y esfuerzo de tensión más bajos, tanto en aire como en agua congénita a 20 y 40°C, esto lo convierte en un acero con comportamiento dúctil y en un material que tiende a deformarse con facilidad, por lo tanto, es más resistente al agrietamiento en comparación con los aceros API 5L X60, X65 y X70. Por esta razón, se espera que el tiempo de vida de un ducto diseñado con acero API 5L X52 en contacto con agua congénita, sea más óptimo.

La **Tabla 3.7**, muestra también el cálculo de la reducción de área dependiendo del tipo de fractura y la elongación plástica. Posteriormente se calcularon las relaciones entre estos resultados con los de las pruebas realizadas en aire: RA (relación de reducción de área) y REP (relación de elongación plástica). Para evaluar más a detalle se calcularon las relaciones de otras propiedades mecánicas: relación del tiempo de falla (RRT), relación del esfuerzo de cedencia (RYS), relación del esfuerzo máximo (RUTS), relación de la deformación máxima (RMS) y relación de la elongación máxima (REL). Las **Tablas 3.8** y **3.9** muestran las relaciones obtenidas de los aceros en contacto con agua congénita a 20 y 40°C.

Tabla 3.8. Relaciones de las propiedades mecánicas de aceros en contacto con agua congénita a 20°C e índice de susceptibilidad al SCC.

Acero	RYS	RUTS	RMS	REL	RRT	REP	RRA	I _{SCC} (PM)	I _{SCC} (NACE)
X52	0.93	0.98	0.88	0.88	0.88	0.86	0.96	0.92	0.90
X60	0.93	0.91	0.91	0.91	0.92	0.89	1.04	0.92	0.95
X65	0.88	1.01	0.94	0.94	0.92	0.89	0.80	0.94	0.87
X70	0.95	0.90	0.84	0.84	0.84	0.84	0.96	0.88	0.88

Tabla 3.9. Relaciones de las propiedades mecánicas de aceros en contacto con agua congénita a 40°C e índice de susceptibilidad al SCC.

Acero	RYS	RUTS	RMS	REL	RRT	REP	RRA	I _{SCC} (PM)	I _{SCC} (NACE)
X52	0.83	0.95	0.81	0.81	0.81	0.79	1.02	0.85	0.87
X60	0.87	0.91	0.97	0.97	0.98	0.95	1.04	0.93	0.99
X65	0.72	1.04	0.83	0.83	0.81	0.68	0.99	0.86	0.83
X70	0.84	0.86	0.91	0.91	0.91	0.87	0.85	0.88	0.88

Los índices de susceptibilidad al SCC se calcularon realizando un promedio de las relaciones de las propiedades mecánicas: I_{SCC}(PM) y de las relaciones que especifica la NACE TM-198 [17]: I_{SCC}(NACE), la cual establece que los aceros que resulten I_{SCC} menores a 0.8, posiblemente son susceptibles al SCC y deberán ser analizados mediante MEB para observar si existen grietas secundarias en la sección longitudinal. En este caso, ninguno de los aceros presentó I_{SCC} menor a 0.8, sin embargo se observa que los aceros X52 en contacto con agua congénita a 40°C y X65 a 40°C mostraron relaciones menores a 0.8 (**Tabla 3.9**), a los cuales se les realizó un análisis de la sección longitudinal, el cual se muestra en la sección 3.3.3. de este trabajo.

El bajo valor de las relaciones de los aceros X52 y X65 a 40°C podría atribuirse a que un ligero aumento de la temperatura, los hace menos resistentes al SCC. Por lo que se cree que a temperaturas más elevadas, los aceros se conviertan en aceros más susceptibles al SCC. Esto se

atribuye a la microestructura de estos aceros, ya que presentan una distribución de ferrita/perlita heterogénea, favoreciendo así la disolución localizada del material y con ello, la aparición de picaduras y posiblemente grietas.

3.2.2 Monitoreo electroquímico mediante EIS de las pruebas SSRT

Las pruebas SSRT en agua congénita (AC), fueron monitoreadas por EIS para evaluar el proceso de corrosión y SCC de los aceros de prueba. Se evaluaron 5 puntos de la curva esfuerzo vs deformación para cada acero, como se muestra en la **Figura 3.11**.

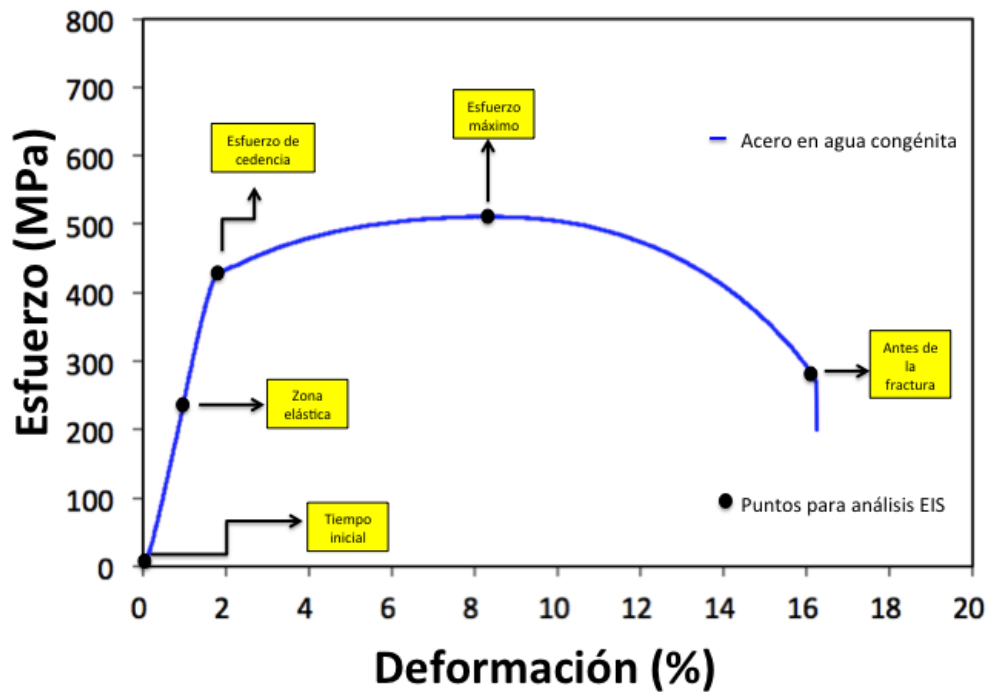


Figura 3.11. Puntos de las pruebas SSRT utilizados para análisis del monitoreo EIS.

Con estos puntos y los resultados obtenidos del monitoreo EIS, se elaboraron los gráficos de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r) y Bode ($|Z|$ vs f , $-\theta$ vs f) como se muestra en las **Figuras 3.12-3.19**.

Acero X52.

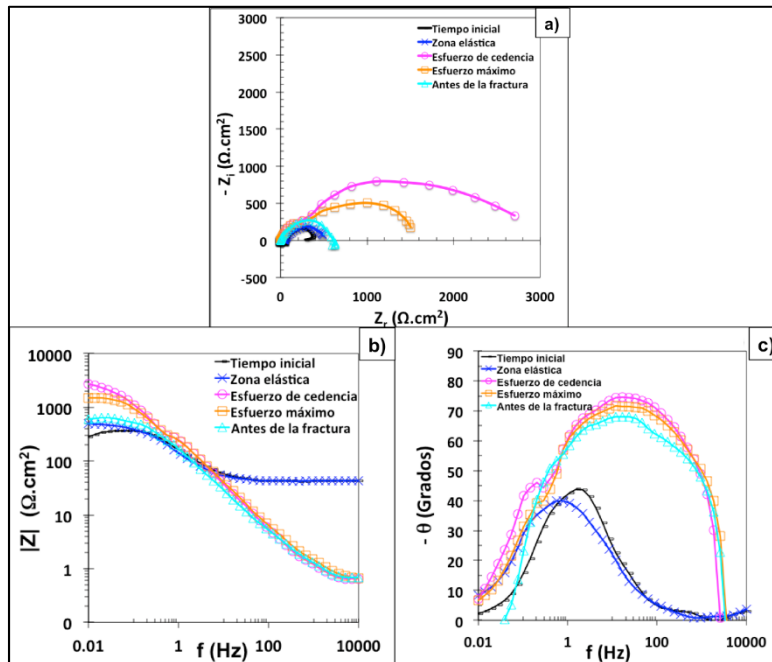


Figura 3.12. Resultados de monitoreo EIS de acero X52 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

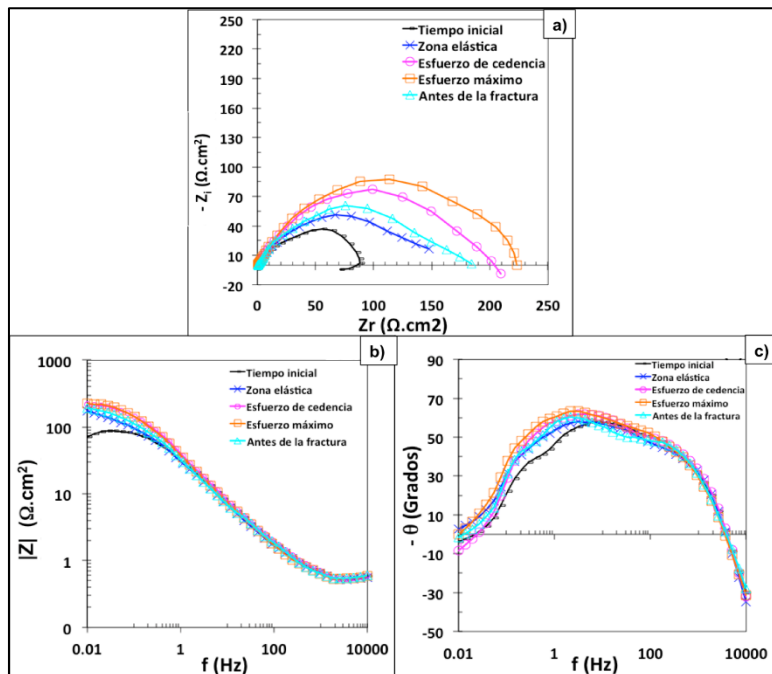


Figura 3.13. Resultados de monitoreo EIS de acero X52 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

Acero X60.

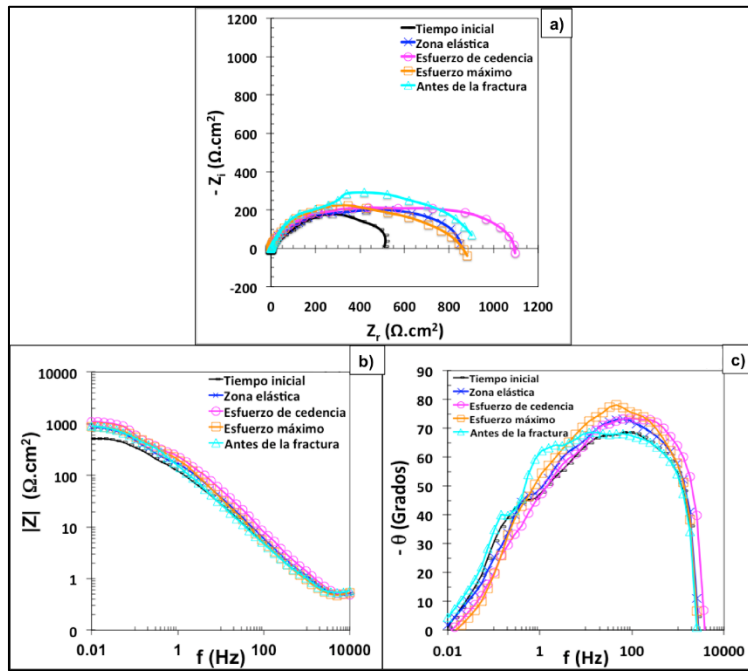


Figura 3.14. Resultados de monitoreo EIS de acero X60 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

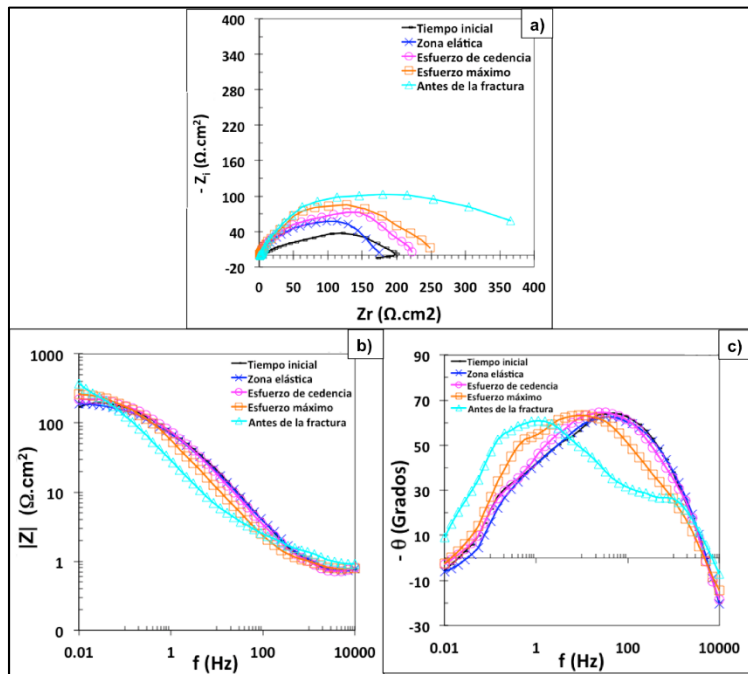


Figura 3.15. Resultados de monitoreo EIS de acero X60 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

Acero X65.

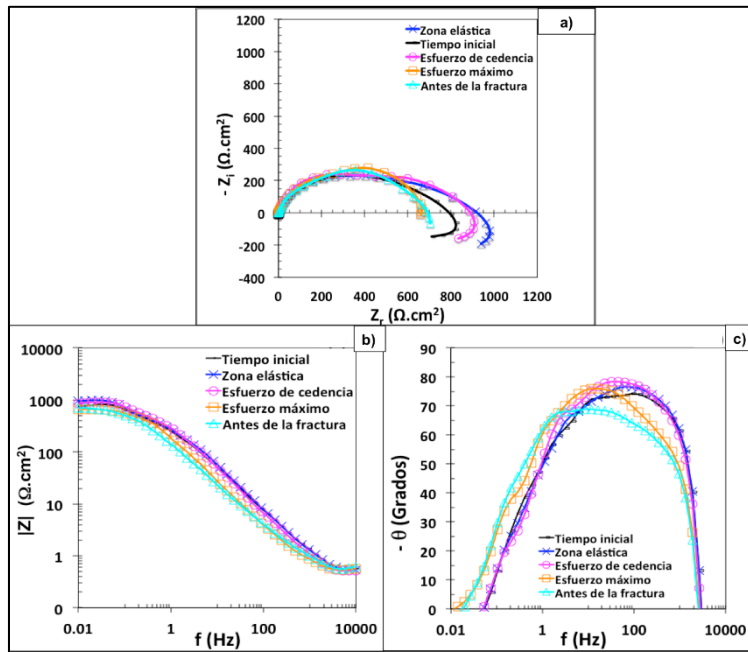


Figura 3.16. Resultados de monitoreo EIS de acero X65 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

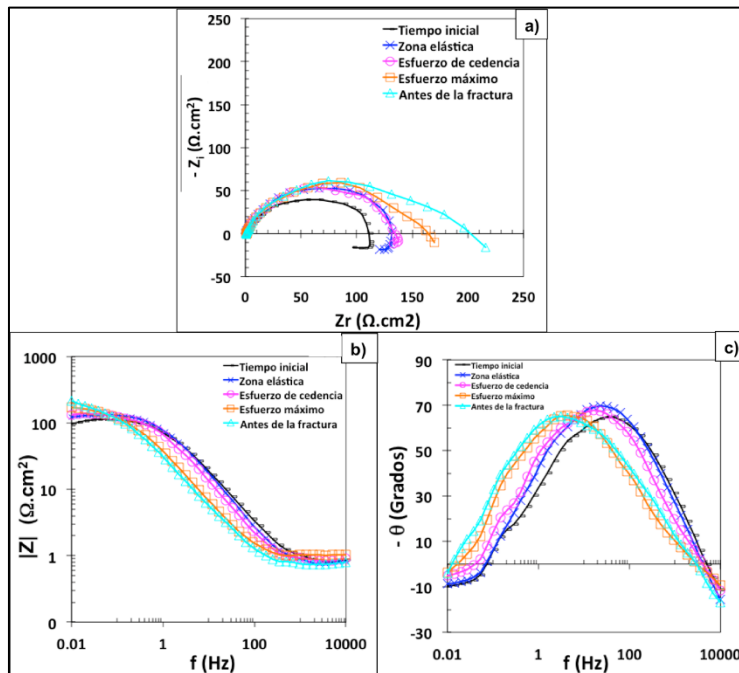


Figura 3.17. Resultados de monitoreo EIS de acero X65 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

Acero X70.

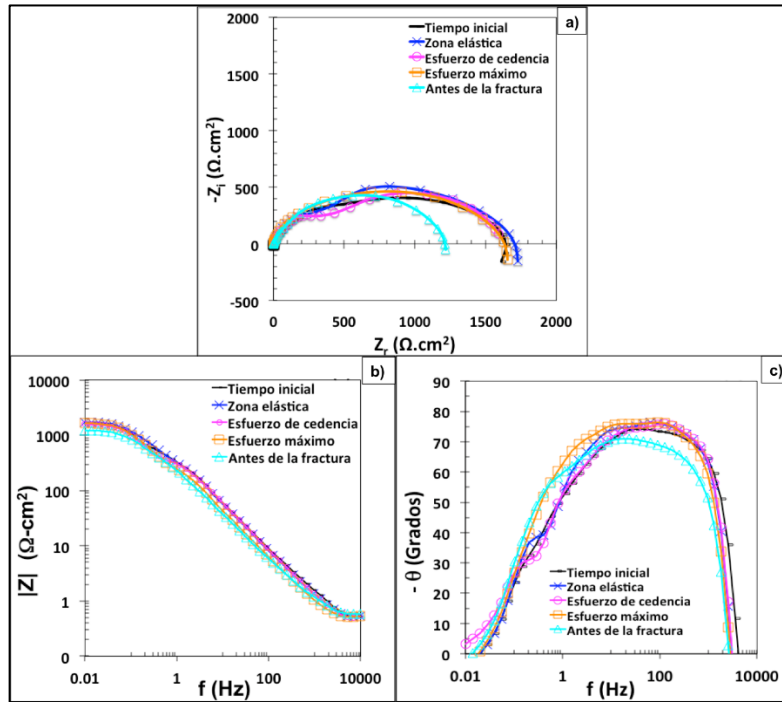


Figura 3.18. Resultados de monitoreo EIS de acero X70 en AC a 20°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

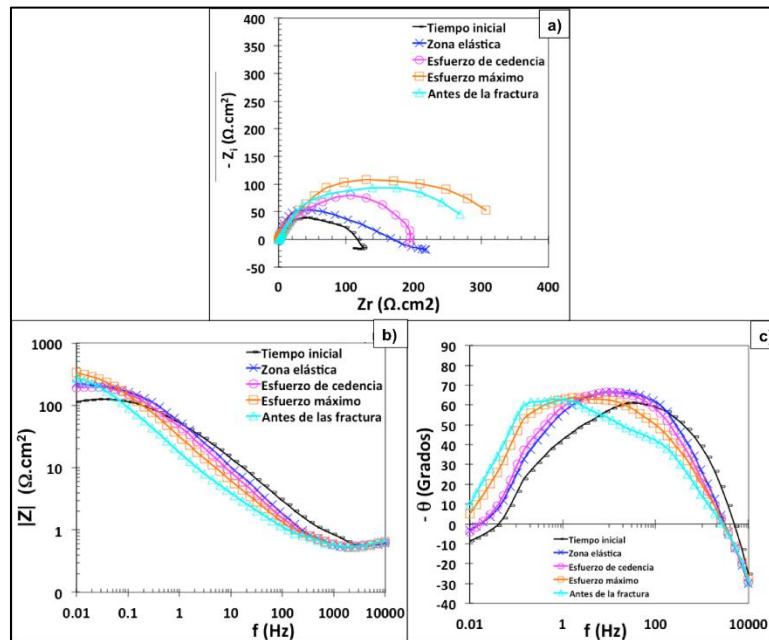


Figura 3.19. Resultados de monitoreo EIS de acero X70 en AC a 40°C a) gráfico de Nyquist ($-Z_i$ vs Z_r), b) Bode ($|Z|$ vs f) y c) Bode ($-\theta$ vs f).

A pesar de la presencia de efectos difusivos y efectos inductivos a alta y baja frecuencia, en este trabajo no se consideró el análisis a detalle de estos procesos electroquímicos debido a que estos parámetros consideran un análisis más detallado que se encuentra fuera del alcance de este estudio, en el cual solo se estudió el proceso de corrosión y SCC de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70.

Para un análisis de resultados más preciso, los espectros obtenidos experimentalmente (**Figuras 3.12-3.19**) fueron ajustados utilizando un circuito equivalente como lo muestra la **Figura 3.20** con la finalidad de analizar cuantitativamente los procesos físicos que ocurren en la interfase agua congénita-acero.

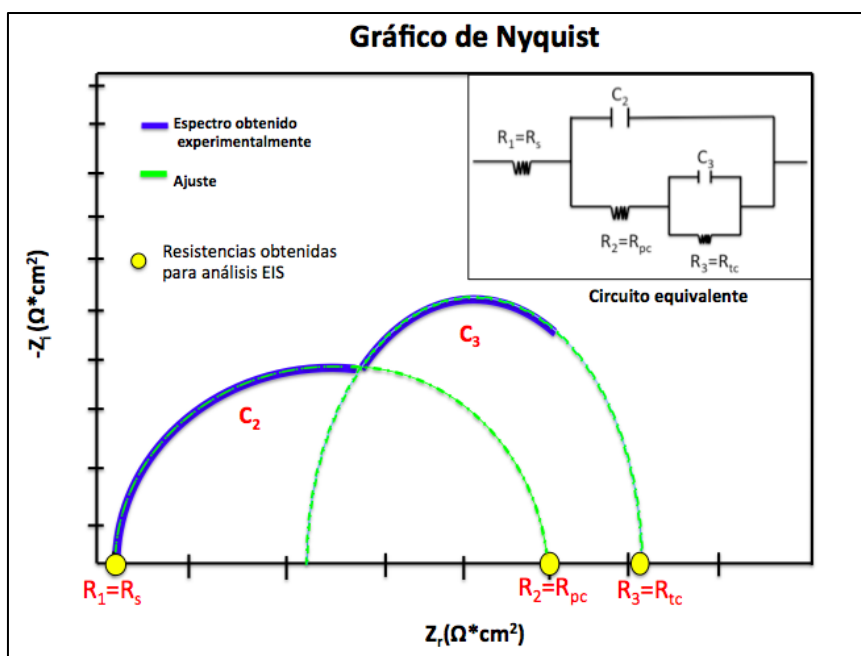


Figura 3.20. Ejemplo de un circuito equivalente y sus valores correspondientes en un gráfico de Nyquist.

El ajuste se realizó con el objetivo de obtener los valores de resistencia (resistencia de la solución: R_s , resistencia de los productos de corrosión: R_{pc} y resistencia a la transferencia de carga: R_{tc}) para estudiar el proceso de corrosión y SCC en los aceros como se indica en la **Figura 3.20**.

Las **Tablas 3.10** y **3.11** muestran los valores de las resistencias ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) y capacitancias (mF) de cada acero obtenidas mediante el ajuste.

Tabla 3.10. Resultados de monitoreo EIS de pruebas SSRT en contacto con agua congénita a 20°C (ajuste con circuito equivalente).

X52	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.5	0.5	0.5	0.5	1.3
R2= Rpc	640	941	1234	795	631
C2=Cpc	1.7	0.62	0.73	0.67	0.66
R3= Rtc	1030	2651	2732	828	657
C3=Ctc	2.2	0.025	0.045	1.3	0.83
X60	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
R2= Rpc	376	500	466	568	468
C2=Cpc	1.9	0.0011	0.67	1.1	1.2
R3= Rtc	489	669	1154	979	994
C3=Ctc	1.3	0.16	0.11	0.11	0.46
X65	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.5	0.5	0.5	0.5	2.5
R2= Rpc	595	409	610	744	1096
C2=Cpc	0.74	0.54	0.52	1.4	0.47
R3= Rtc	869	964	839	660	3176
C3=Ctc	0.21	0.25	0.0071	0.25	0.19
X70	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
R2= Rpc	918	741	1164	879	1404
C2=Cpc	0.69	0.48	0.66	0.75	0.69
R3= Rtc	1724	1554	1840	1517	3323
C3=Ctc	0.079	0.00016	1.3	0.3	0.9

Tabla 3.11. Resultados de monitoreo EIS de pruebas SSRT en contacto con agua congénita a 40°C (ajuste con circuito equivalente).

X52	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
R2= Rpc	114	177	160	203	130
C2=Cpc	7.6	7.4	5.4	5.8	1.5
R3= Rtc	80	167	205	300	260
C3=Ctc	3.6	2.26	2.3	1.13	0.84
X60	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.7	0.7	0.7	0.7	2.6
R2= Rpc	200	190	200	175	48
C2=Cpc	3	3	2.8	3.5	0.8
R3= Rtc	170	185	254	264	1640
C3=Ctc	1.6	1.2	0.6	4.7	0.16
X65	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.7	0.6	0.9	1	1.5
R2= Rpc	140	126	122	141	70
C2=Cpc	2.3	1.8	2.4	3.9	0.38
R3= Rtc	128	122	110	147	429
C3=Ctc	2.2	1.5	2.1	1.7	0.64
X70	Tiempo inicial	Zona elástica	Esfuerzo de cedencia	Esfuerzo máximo	Antes de la fractura
R1= RS	0.5	0.5	0.5	0.5	2
R2= Rpc	126	212	232	300	180
C2=Cpc	3.9	4	5	7.7	2.6
R3= Rtc	118	250	189	340	1244
C3=Ctc	3.1	1.4	3.9	4	2.2

Los valores de la resistencia de la solución presentan prácticamente el mismo valor tanto a 20 como a 40°C, además se observa que la solución (agua congénita) es altamente conductora y corrosiva debido a su bajo valor (0.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ aprox.).

El valor obtenido de resistencia de la solución (R_s), se debe a que el agua de formación del crudo (agua congénita), trae consigo altas

concentraciones de sales mayores a las 20,000 ppm y otros compuestos corrosivos para la superficie metálica (ver **Tabla 2.5**).

En el caso de la resistencia de los productos de corrosión (R_{pc}), existen modificaciones importantes dependiendo del tipo de acero y de la temperatura. Además, es importante mencionar que la mayoría de los aceros estudiados presentan un comportamiento típico, que se caracteriza por un incremento del valor de R_{pc} desde el tiempo inicial de la prueba SSRT hasta el tiempo en el cual se alcanza el esfuerzo máximo (UTS).

Por otro lado, a 40°C (**Tabla 3.11**), se observa para la mayoría de los aceros estudiados, que el valor de la R_{pc} disminuye significativamente (aproximadamente 50% del valor de R_{pc} a 20°C). Además, se observa nuevamente la tendencia del comportamiento observado a 20°C, esto es, existen incrementos de la R_{pc} desde el tiempo inicial hasta el UTS.

Un bajo valor encontrado de la resistencia de los productos de corrosión (R_{pc}), indica la presencia de compuestos de óxidos conductores, porosos y poco adherentes, mientras que los valores altos de R_{pc} indican compuestos de óxidos poco conductores, más compactos o más adheridos a la superficie.

Los valores de capacitancia, se atribuyen al almacenamiento temporal de cargas que modifican su naturaleza en función del tiempo de exposición del metal en el medio. De esta manera, los valores de capacitancia de los productos de corrosión, obtenidos a 40°C, presentan valores menores a los de las capacitancias de los productos de corrosión determinados a 20°C, lo que corrobora que los productos de corrosión formados a 40°C son de naturaleza más conductora y porosa, por lo que de manera general se puede observar un comportamiento físico como se muestra en las ecuaciones 3.1 y 3.2:

A 20°C:

$$R_{pc} \uparrow - C_{pc} \downarrow \quad (3.1)$$

A 40 °C:

$$R_{pc} \downarrow - C_{pc} \uparrow \quad (3.2)$$

Donde en este estudio, la caracterización electroquímica a 20°C sugiere que altos valores de la resistencia de los productos de corrosión R_{pc} , podrían asociarse a bajos valores de capacitancia de los productos de corrosión C_{pc} ; mientras que a 40°C, el bajo valor de la R_{pc} puede asociarse a altos valores de capacitancia de los productos de corrosión, la cual se podría relacionar con el deterioro del acero. Sin embargo, el elemento físico y eléctrico que se atribuye al proceso de corrosión es la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}).

De acuerdo a las **Tablas 3.10** y **3.11**, la resistencia a la transferencia de carga se modifica significativamente después del esfuerzo máximo (antes de la fractura) desplazándose hacia valores más bajos. Este fenómeno se debe a la existencia de una mayor área de exposición de sitios activos en la superficie de la probeta donde se propagará la fractura. El fenómeno de la fractura indica una máxima deformación del material metálico estudiado, donde pueden generarse sitios anódicos y catódicos susceptibles al proceso de corrosión.

De esta manera, para la mayoría de los aceros estudiados, el valor de la resistencia a la transferencia de carga obtenida antes de la fractura, disminuyó con el aumento de temperatura.

El bajo valor de R_{tc} determinado tanto a 20 como a 40°C, corresponde al acero X52. Adicionalmente, fue posible observar que el valor de R_{tc} obtenido a 20°C del acero X65 ($3176 \Omega \cdot \text{cm}^2$), disminuyó considerablemente a $429 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al aumentar la temperatura (40°C), esto se comprueba con en análisis de los productos de corrosión y picaduras, el cual se describe más adelante.

El comportamiento de los aceros ante la corrosión puede atribuirse a su composición química, ya que se sugiere que un alto contenido de elementos tales como Níquel y Cromo, hacen a un acero más resistente a daños por corrosión [36], esto explica el comportamiento de la resistencia a la transferencia de carga del acero X60, donde su valor corresponde al más alto tanto a 20 como a 40°C debido a que es el acero con mayor

cantidad de elementos aleantes que favorecen la resistencia a la corrosión. La **Tabla 2.2** corrobora que los aceros X52 y X65 contienen en menor proporción estos elementos, lo que los convierte en aceros menos resistentes en comparación con los aceros X60 y X70.

Con base a estos resultados, se deduce que los aceros X52 y X65, fueron los dos aceros más susceptibles a los daños por corrosión.

3.2.3 Curvas de polarización

Las **Figuras 3.21** y **3.22**, muestran las curvas de polarización obtenidas para los 4 aceros expuestos a agua congénita a 20 y 40°C, con el objetivo de corroborar los resultados del monitoreo EIS y obtener la velocidad de corrosión para cada acero.

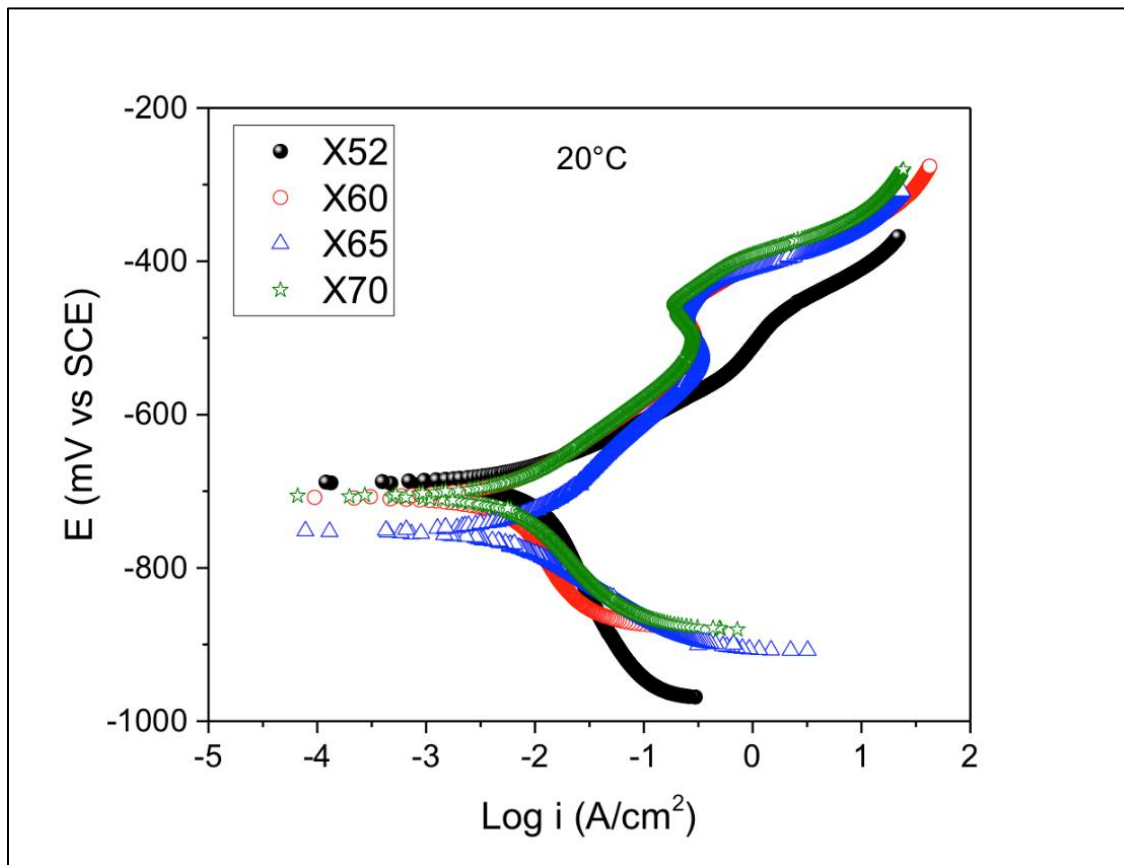


Figura 3.21. Curvas de polarización de los aceros en agua congénita a 20°C.

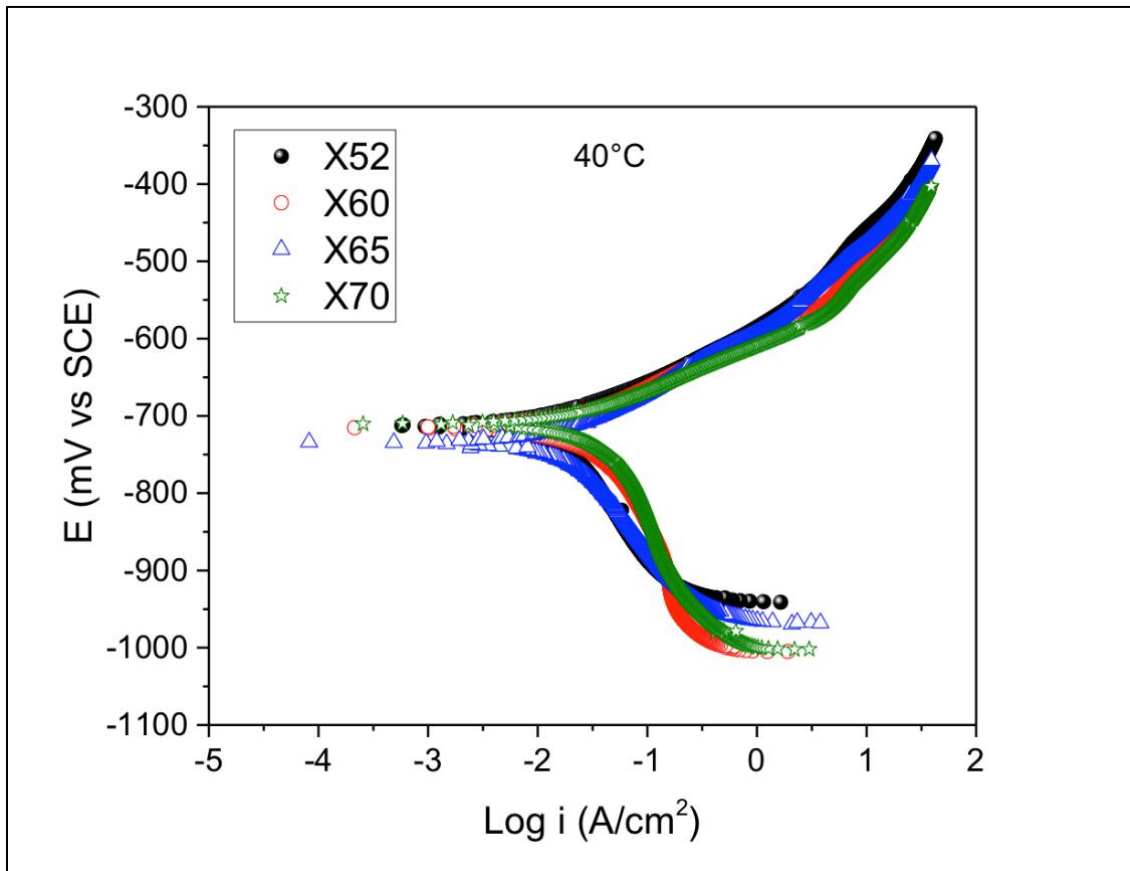


Figura 3.22. Curvas de polarización de los aceros en agua congénita a 40°C.

A través de la extrapolación de Tafel, se obtuvieron los valores de las pendientes β_a y $-\beta_c$, así como i_{corr} y E_{corr} , correspondientes a cada acero inmerso en agua congénita a 20 y a 40°C (Tabla 3.12). Obteniendo con estos valores, las velocidades de corrosión, a través de la siguiente expresión (ecuación 1.4 del capítulo de antecedentes):

$$VC = k \left(\frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \right) \quad (3.3)$$

Donde:

VC= Velocidad de corrosión en milímetros y milipulgadas por año [mm/año y mpulg. /año].

k= Constante de Faraday para velocidad de corrosión= 327.2 mm*Kg/A*m*año [22].

i_{corr} = Densidad de corriente [A/cm²].

EW= Peso equivalente del acero= 28.

ρ = Densidad del acero=7.86 g/cm³ [37].

Tabla 3.12. Valores obtenidos mediante extrapolación de Tafel y velocidades de corrosión.

Acero	E_{corr}	β_a	$-\beta_c$	i_{corr}	VC	
	(mV vs SCE)	(mV/dec)	(mv/dec)	(A/cm ²)	mm/año	mpulg./año
20 °C						
X52	-688	78	233	8.72E-06	0.1017	4.0060
X60	-708	92	171	4.67E-06	0.0544	2.1438
X65	-752	83	85	4.90E-06	0.0571	2.2494
X70	-708	91	97	4.08E-06	0.0476	1.8738
40 °C						
X52	-712	65	209	1.45E-05	0.1685	6.6406
X60	-715	79	171	2.35E-05	0.2737	10.7841
X65	-734	80	165	1.58E-05	0.1846	7.2750
X70	-710	66	150	2.32E-05	0.2706	10.6600

El análisis de las curvas de polarización de los aceros expuestos a agua congénita a 20°C (**Figura 3.21**) indica que el acero API 5L X65 presenta una mayor tendencia a la corrosión debido a que el potencial natural de corrosión es más negativo en comparación con los otros aceros (-752 mV).

La reacción de oxidación (rama anódica), es similar para los aceros X60, X65 y X70, donde se encontró evidencia de la formación de una región pasiva (desde -525 mV hasta -450 mV aproximadamente), indicando que en esta zona existen probablemente óxidos no conductores y compactos, esto se corrobora con los altos valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) obtenidos por EIS.

Sin embargo, a partir de -450 mV hacia voltajes más positivos, se observa el inicio de una región de transpasivación, lo que significa que a partir de este voltaje de perturbación se inicia el rompimiento de la película pasiva formada, iniciando de esta manera la disolución de la misma.

Adicionalmente, el acero X52 presenta un comportamiento más activo en la superficie metálica, con cambios de pendiente menos pronunciados, pero con mayor dren de corriente.

En el caso de la curva de reducción (rama catódica), se aprecian modificaciones importantes de la densidad de corriente obtenida en función del voltaje de perturbación, dependiendo del tipo de acero, lo que indica procesos de reducción muy complejos. En la **Tabla 3.12** se observa que la determinación de la velocidad de corrosión (VC) a 20°C más alta corresponde al acero X52.

De esta manera, la VC de los aceros es de la siguiente manera: $VC_{X52} > VC_{X65} > VC_{X60} > VC_{X70}$, lo que corrobora los valores obtenidos mediante EIS, donde los aceros X52 y X65 son los más susceptibles a la corrosión y SCC.

Por otro lado, en las curvas de polarización obtenidas a 40°C (**Figura 3.22**), se observa nuevamente que el acero X65 exhibe el E_{corr} ligeramente más negativo en comparación con los otros aceros. Además, a esta temperatura, los E_{corr} de los 4 aceros se desplazaron hacia valores más negativos, indicando que el incremento de la temperatura (40°C), activa la tendencia a la oxidación de los aceros. De la misma manera, se observa que un aumento de temperatura, acelera la VC para los 4 aceros y por lo tanto, un incremento en la susceptibilidad al SCC.

Es importante mencionar que la rama de reducción presenta el mismo comportamiento para los 4 aceros, sin embargo, se observa que en la región Tafel los aceros X60 y X70 tienen mayor corriente catódica (que incrementan la densidad de corriente de corrosión i_{corr}).

Por otro lado, el comportamiento de los aceros en las curvas de oxidación obtenidas a 40°C (rama anódica), muestra procesos de oxidación en todo el potencial de perturbación, observándose diferentes cambios de pendiente.

Es importante notar que a una mayor temperatura (40°C), no existe evidencia de zonas pasivas. Lo anterior puede ser asociado a una mayor activación (disolución de los productos de corrosión y material metálico).

Por otra parte, los valores de VC obtenidas a 40°C (**Tabla 3.12**), fueron mayores para los aceros X60 y X70. Los datos de R_{tc} obtenidas por EIS para estos dos aceros, no coinciden con estas VC, ya que mediante EIS los aceros que resultaron ser más susceptibles a la corrosión fueron los aceros X52 y X65. Además, de acuerdo a la composición química de los 4 aceros, los aceros X52 y X65 tendrían menor resistencia a la corrosión debido a que contienen menor cantidad de elementos protectores de la corrosión tales como Ni, Cu y Cr (esto es corroborado con los resultados obtenidos a 20 y a 40°C de EIS y los obtenidos a 20°C de las curvas de polarización).

De manera que el fenómeno observado en la **Figura 3.22** sugiere que 40°C, es una temperatura que favorece mayor producto de corrosión en los aceros más susceptibles (X52 y X65). Así pues, la presencia de estos productos de corrosión, genera una barrera física que impide la transferencia de carga y el flujo de corriente, disminuyendo de esta manera la densidad de corriente (i_{corr}). Este comportamiento, se atribuye probablemente a que, las curvas de polarización, modifican las capas de óxido o productos de corrosión en estos dos aceros (X52 y X65), lo que parecería que los aceros X52 y X65 son resistentes a la corrosión.

Sin embargo, las evidencias electroquímicas de este trabajo obtenidas a 20°C, así como los resultados de las pruebas SSRT y tomando en cuenta los resultados reportados por Cervantes y sus colaboradores [38], demuestran que el acero X65 es el más susceptible al proceso de corrosión y SCC, seguido del acero X52.

3.3 Análisis de las probetas SSRT por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB)

3.3.1 Reducción de área.

Se realizaron mediciones del diámetro final de la superficie de fractura de cada probeta SSRT en aire y en agua congénita a 20 y a 40°C (**Figuras 3.24-3.26**). Posteriormente se calculó la reducción de área dependiendo de la forma de la fractura (circular o no circular). Una forma de expresar cuantitativamente la ductilidad de un material, es en términos del porcentaje de reducción de área. La **Tabla 3.13** y la **Figura 3.23** muestran los resultados, donde se observa que la mayoría de los aceros se comportaron como un material dúctil con porcentajes entre el 70 y 90%.

Tabla 3.13. Diámetro final y reducciones de área de las probetas SSRT en aire y en agua congénita a 20 y 40°C.

	Diámetro Final promedio (mm)	Reducción en área (%)
Aire X52	1.78	78.09
X52 a 20°C	1.91	74.78
X52 a 40°C	1.71	79.85
Aire X60	1.67	80.86
X60 a 20°C	1.64	84.10
X60 a 40°C	1.52	84.26
Aire X65	1.61	82.14
X65 a 20°C	2.24	65.43
X65 a 40°C	1.65	81.24
Aire X70	1.47	85.04
X70 a 20°C	1.64	81.47
X70 a 40°C	1.99	72.63

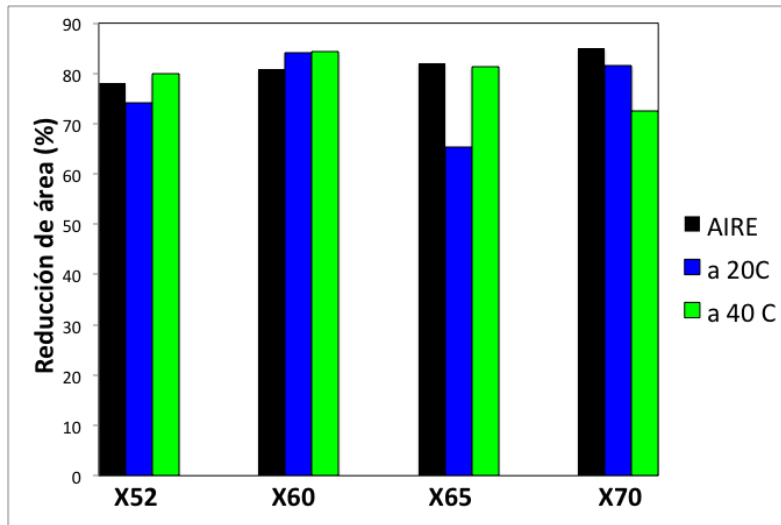


Figura 3.23. Representación gráfica de la reducción de área en aire y agua congénita a 20 y 40°C.

3.3.2 Superficie de fractura

Este análisis se realizó MEB para revelar los detalles topográficos de la superficie de fractura de las probetas SSRT de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 en aire y en agua congénita a 20°C y 40°C (**Figuras 3.24-3.26**). Las **Figuras 3.27-3.29** muestran a mayor magnificación la superficie de fractura de las probetas SSRT.

En general todas las probetas SSRT mostraron cavidades características de fractura dúctil, tanto en aire como en agua congénita a 20 y 40°C. Una fractura dúctil se caracteriza por una deformación extensiva del cuello y por la presencia de microhuecos que coalescen hasta fracturar, los cuales concentran esfuerzo en su interior. Por lo general este tipo de fracturas, son más tenaces. Se observa también la presencia de productos adheridos a la superficie que son analizados más adelante en la sección 3.3.4. de este trabajo.

Por otro lado, una fractura frágil se interpreta como una fractura con muy poca o nula deformación en el cuello y además ocurre de forma súbita sin síntomas previos. Para una fractura frágil, en algunas piezas de acero, una serie de marcas en forma de V se forman cerca del centro que apuntan hacia el lugar de iniciación de la fractura, otras superficies de fractura frágiles contienen líneas o crestas que irradian desde el origen de la

fractura en forma de abanico y a menudo son altamente gruesas para ser visibles. Para metales duros y de tamaño de grano muy pequeño, no es posible discernir ninguna distribución de marcas de fractura [30].

Así pues, a primera instancia, la **Figura 3.25c**, muestra que el acero X65 en agua congénita a 20°C presentó una fractura frágil, con muy poca deformación en el cuello. Sin embargo, realizando un análisis más detallado (**Figura 3.28c**), la micrografía nos revela una fractura dúctil del material, debido a la presencia de microhuecos en la superficie.

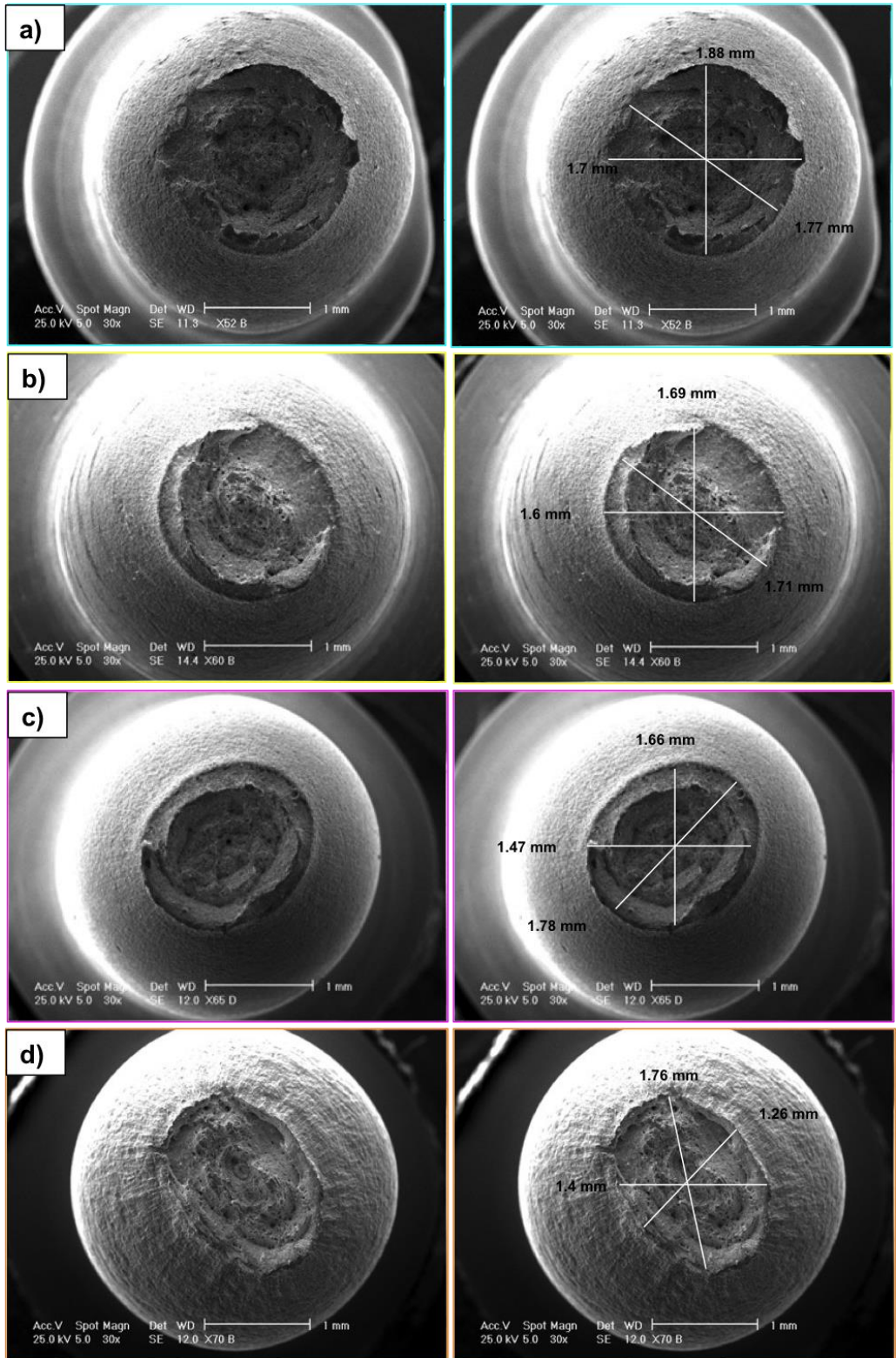


Figura 3.24. Micrografías de las superficies de fractura de probetas SSRT en aire: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.

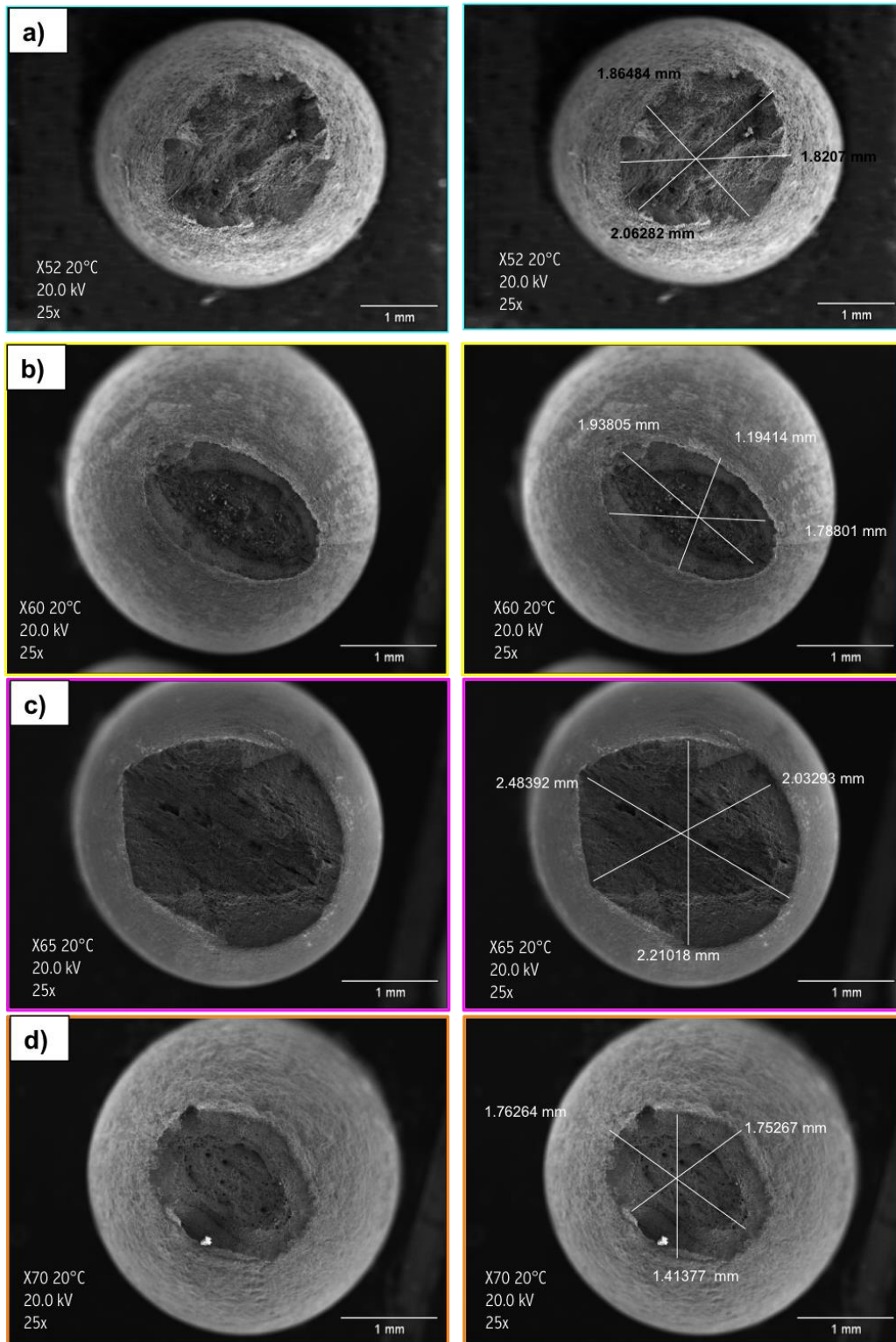


Figura 3.25. Micrografías de las superficies de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 20°C : a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.

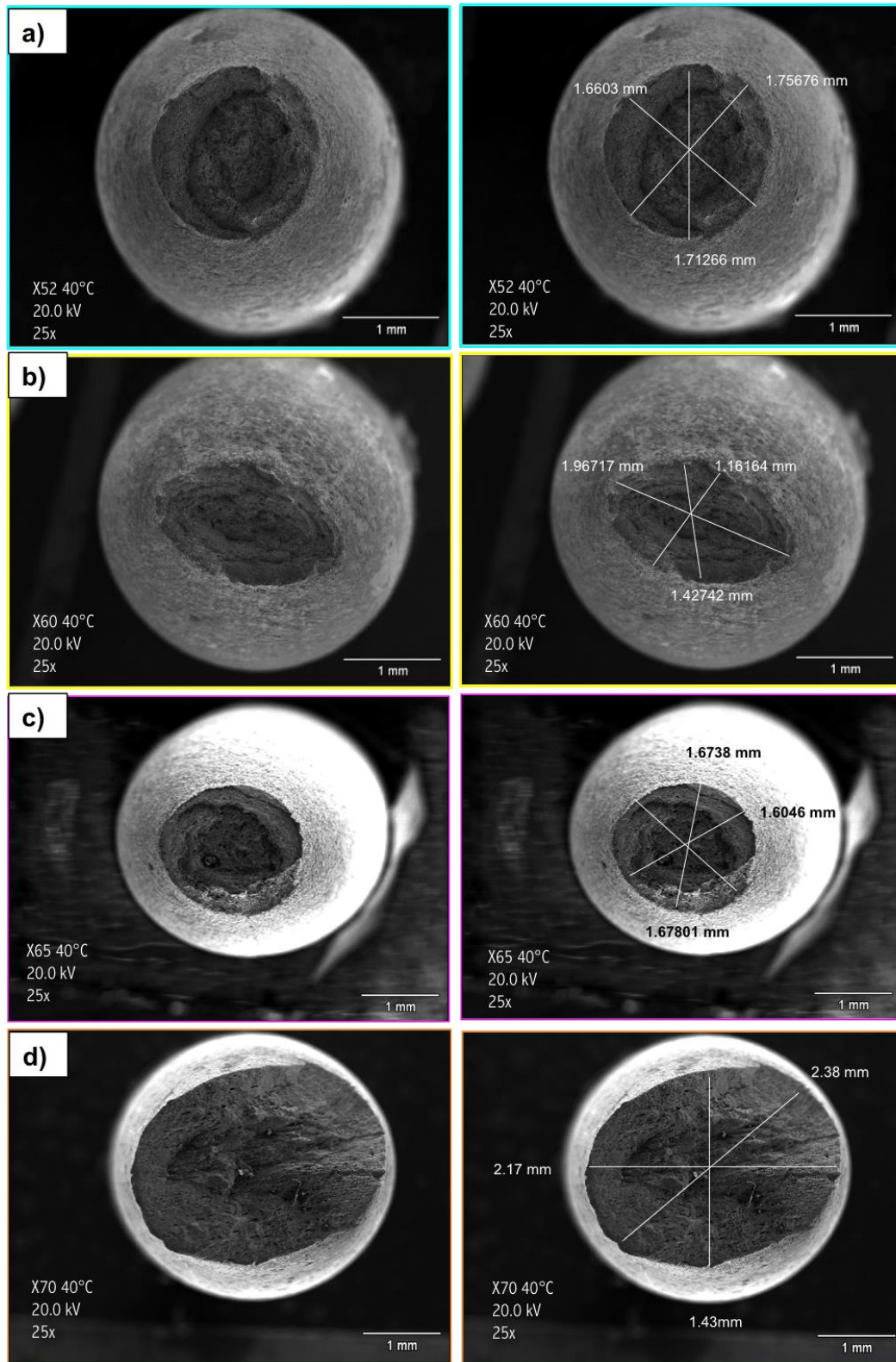


Figura 3.26. Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 40°C: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.

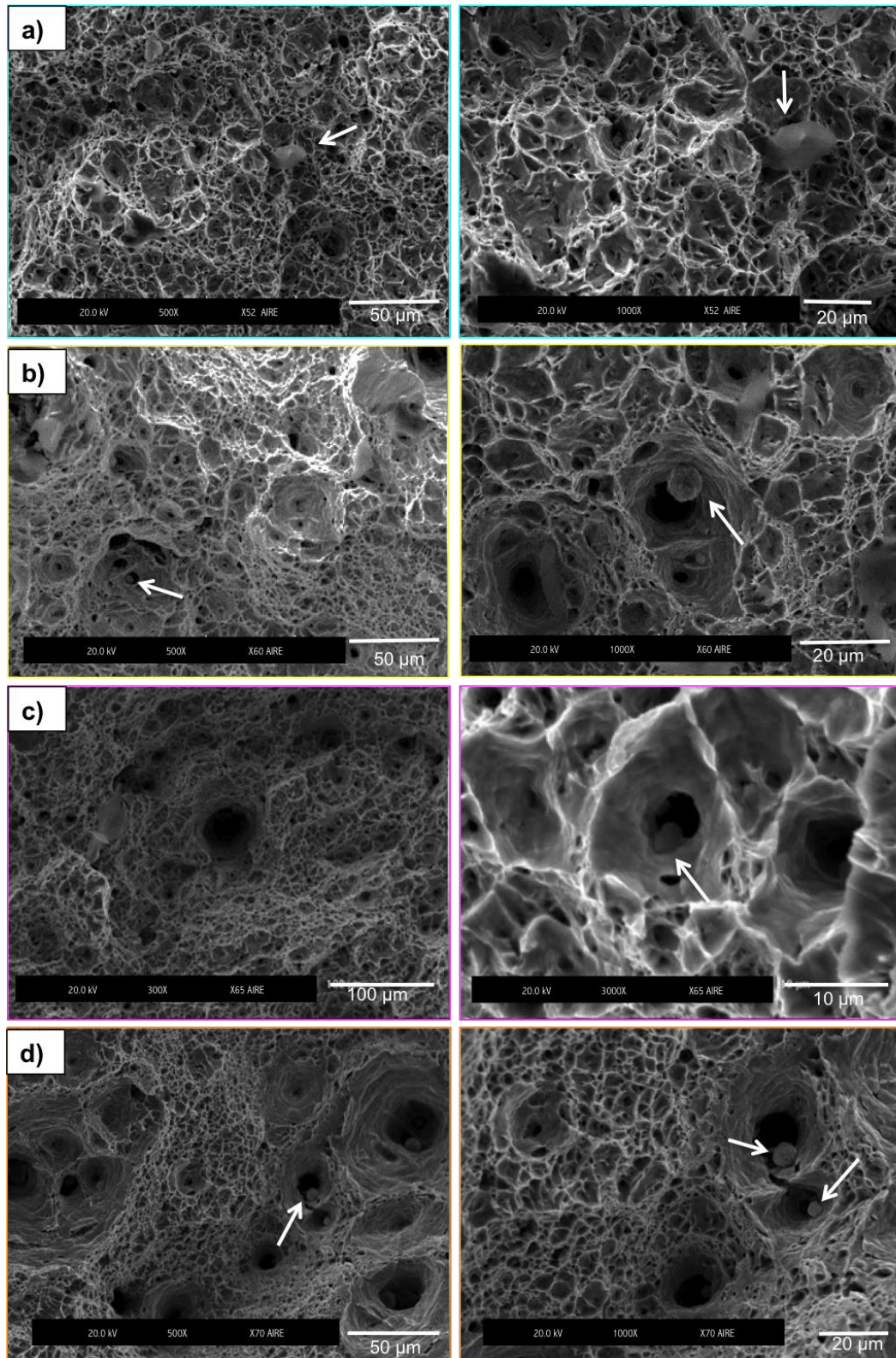


Figura 3.27. Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en aire: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.

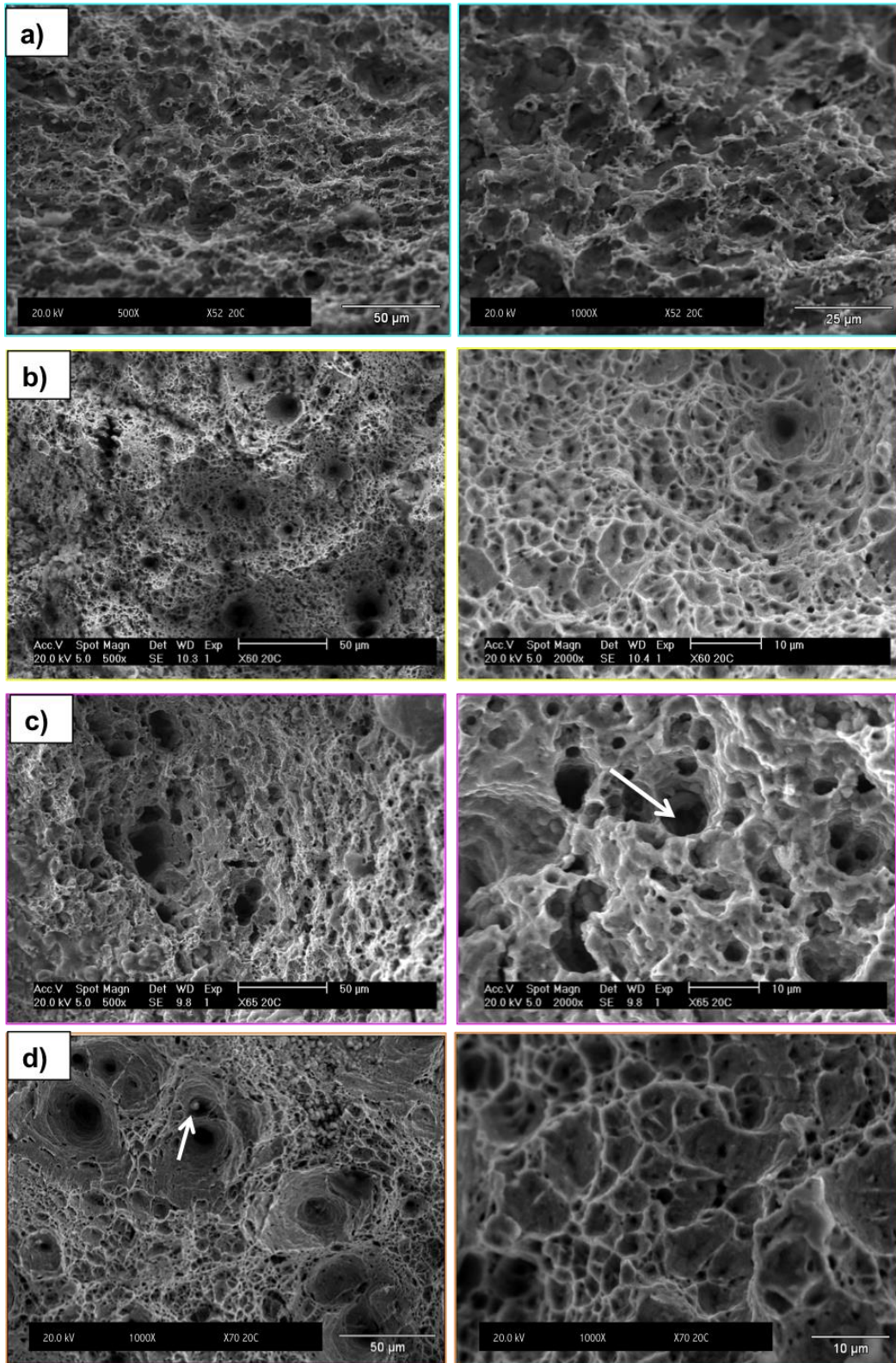


Figura 3.28. Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 20°C: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.

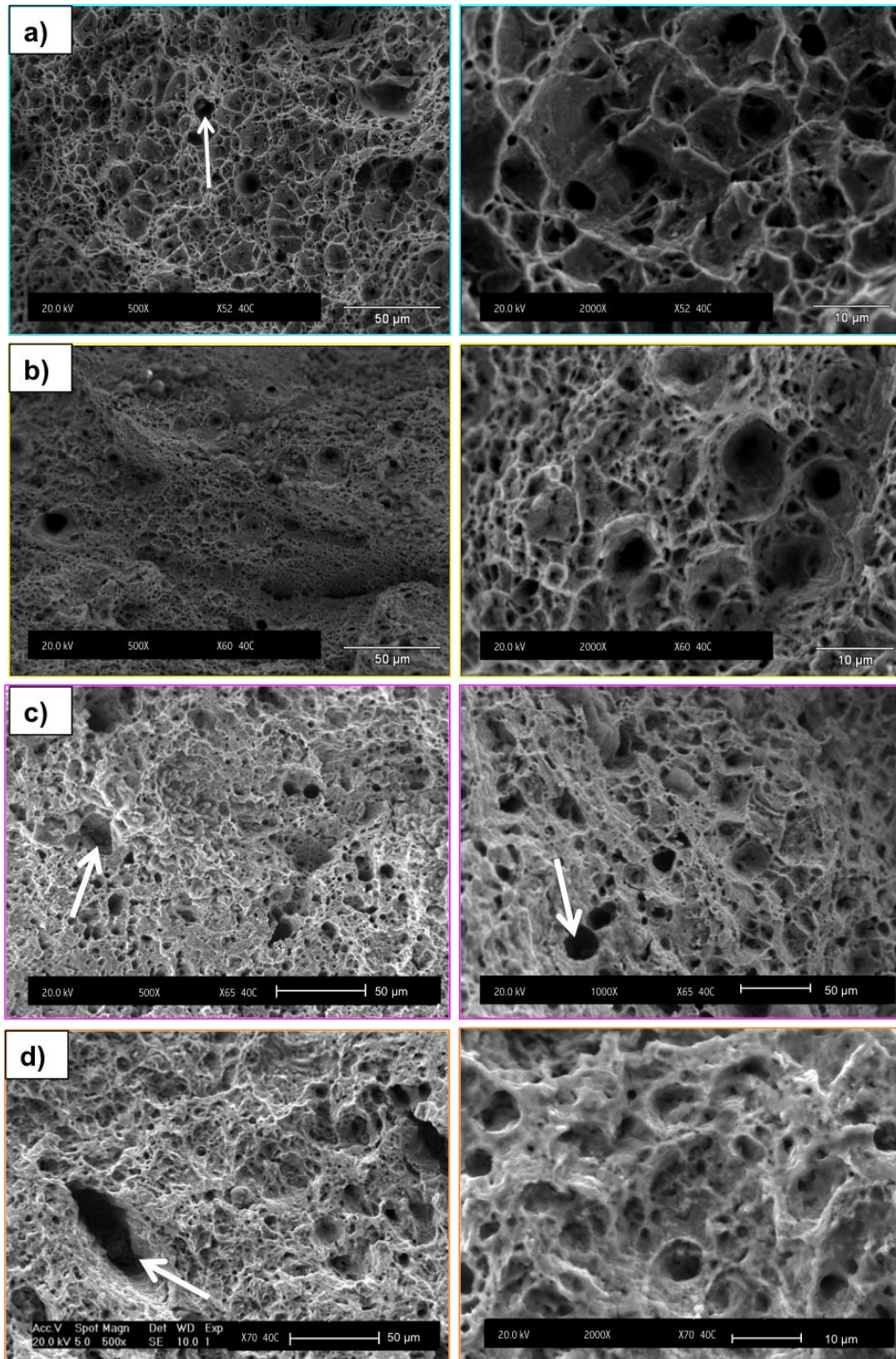


Figura 3.29. Micrografías de la superficie de fractura de las probetas SSRT en agua congénita a 40°C: a) acero X52, b) acero X60, c) acero X65 y d) acero X70.

De las **Figuras 3.27-3.29**, es posible observar también, la existencia de pequeñas inclusiones dentro de los huecos más grandes. Como ya se mencionó, el SCC y la corrosión por picaduras en los aceros, inician posiblemente debido a la presencia de inclusiones y su identificación es posible debido a su morfología, las cuales comúnmente se caracterizan por ser de forma globular y esférica. Por lo general, estos defectos pueden causar concentración local de esfuerzos, que disminuyen considerablemente la ductilidad, tenacidad y resistencia a la fractura de los aceros. Además las inclusiones se enriquecen en óxidos de aluminio, que son frágiles e incoherentes en la matriz de acero, principalmente en aceros X70, además, otros autores mencionan que se forman fácilmente microgrietas en el límite entre las inclusiones y el acero [32]. A pesar de la presencia de inclusiones, en este estudio no se presentaron grietas consideradas SCC, lo cual se discute a continuación.

3.3.3 Grietas secundarias en la sección longitudinal

De acuerdo a los índices de susceptibilidad I_{SCC} calculados (**Tablas 3.8 y 3.9**), ningún acero resultó susceptible, sin embargo, algunos aceros si presentaron relaciones menores a 0.8. Por esto, se observó mediante MEB la sección longitudinal de las probetas SSRT de los aceros X52 y X65 en agua congénita 40°C. Adicionalmente se observaron las probetas SSRT de los aceros X52 y X70 en agua congénita a 20°C, lo cual se muestra en las **Figuras 3.30-3.33**.

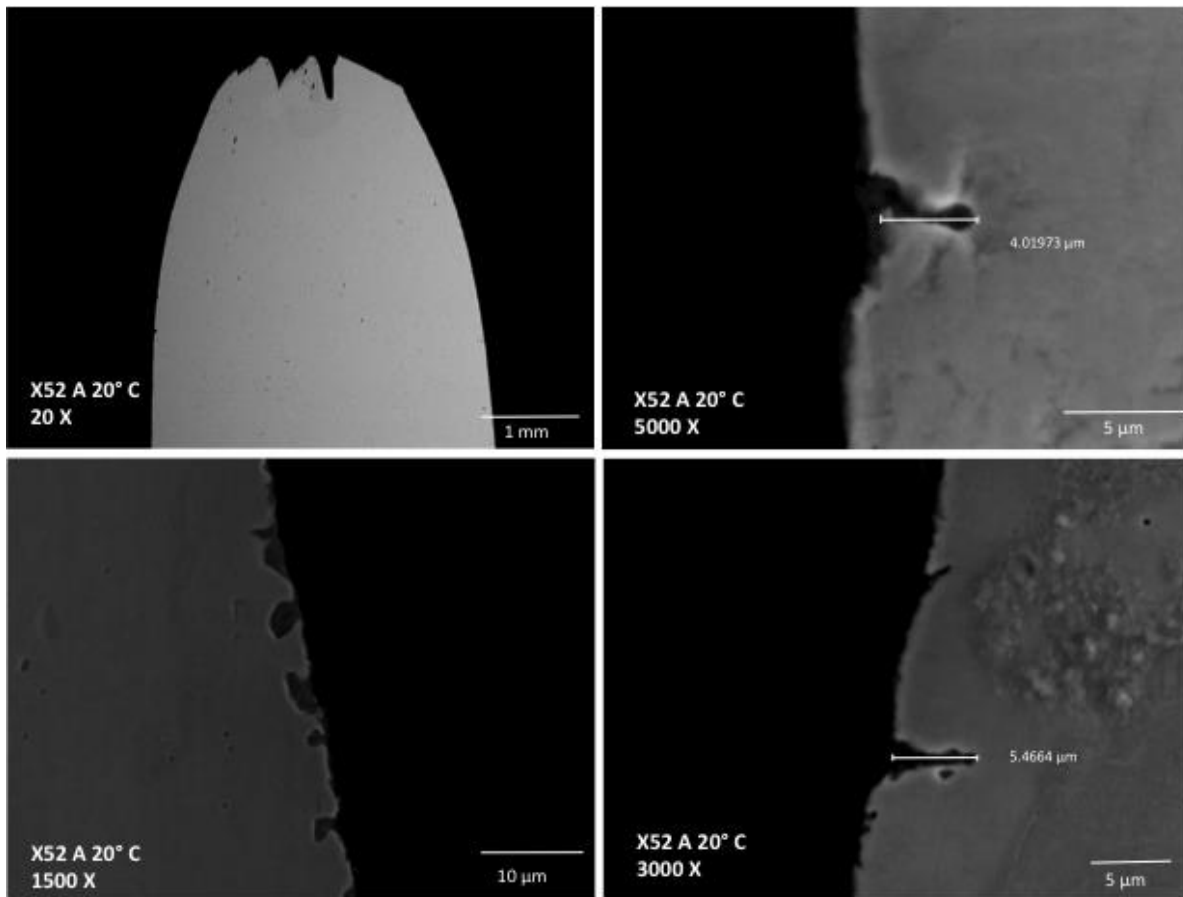


Figura 3.30. Sección longitudinal de acero X52 en AC a 20°C obtenida por MEB.

Las grietas observadas del acero X52 en agua congénita a 20°C, (**Figura 3.30**), presentaron longitudes relativamente bajas que no se consideran evidencia de SCC. Por otro lado, se observó corrosión por picaduras a lo largo de la superficie del material.

Sin embargo, en el caso del acero X52 en agua congénita a 40°C (**Figura 3.31**), la corrosión por picaduras fue más evidente con profundidades cerca de las 20 μm, lo que se puede atribuir a la presencia de iones y sales en la solución los cuales tienen un efecto corrosivo y al esfuerzo aplicado.

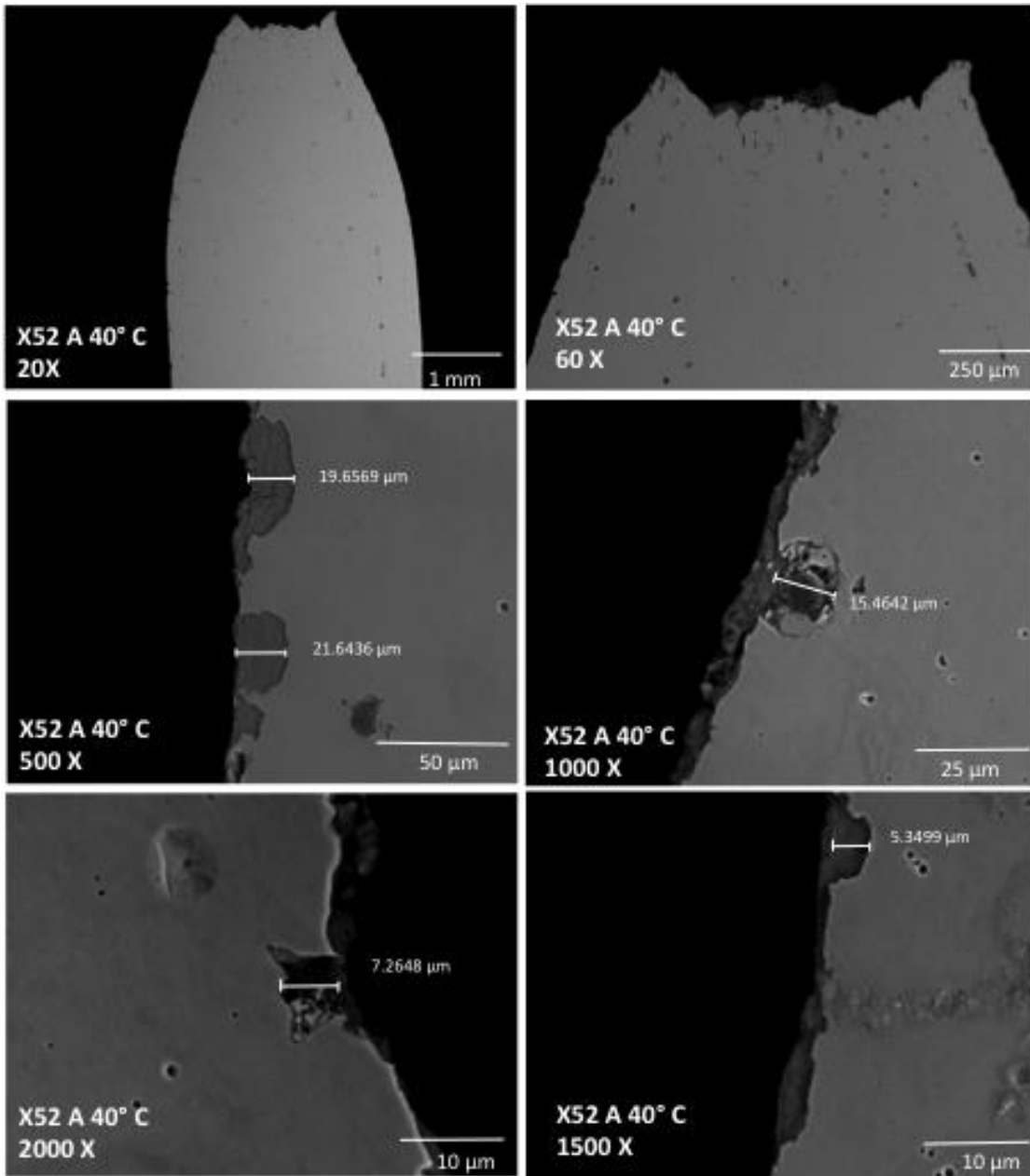


Figura 3.31. Sección longitudinal de acero X52 en AC a 40°C por MEB.

El acero X65 en agua congénita a 40°C (**Figura 3.32**), fue el acero más dañado presentando gran cantidad de picaduras de hasta 25μm cerca de la superficie de fractura y a lo largo de toda la sección longitudinal. Se observó la presencia de grietas pero con longitudes muy pequeñas menores a 5μm.

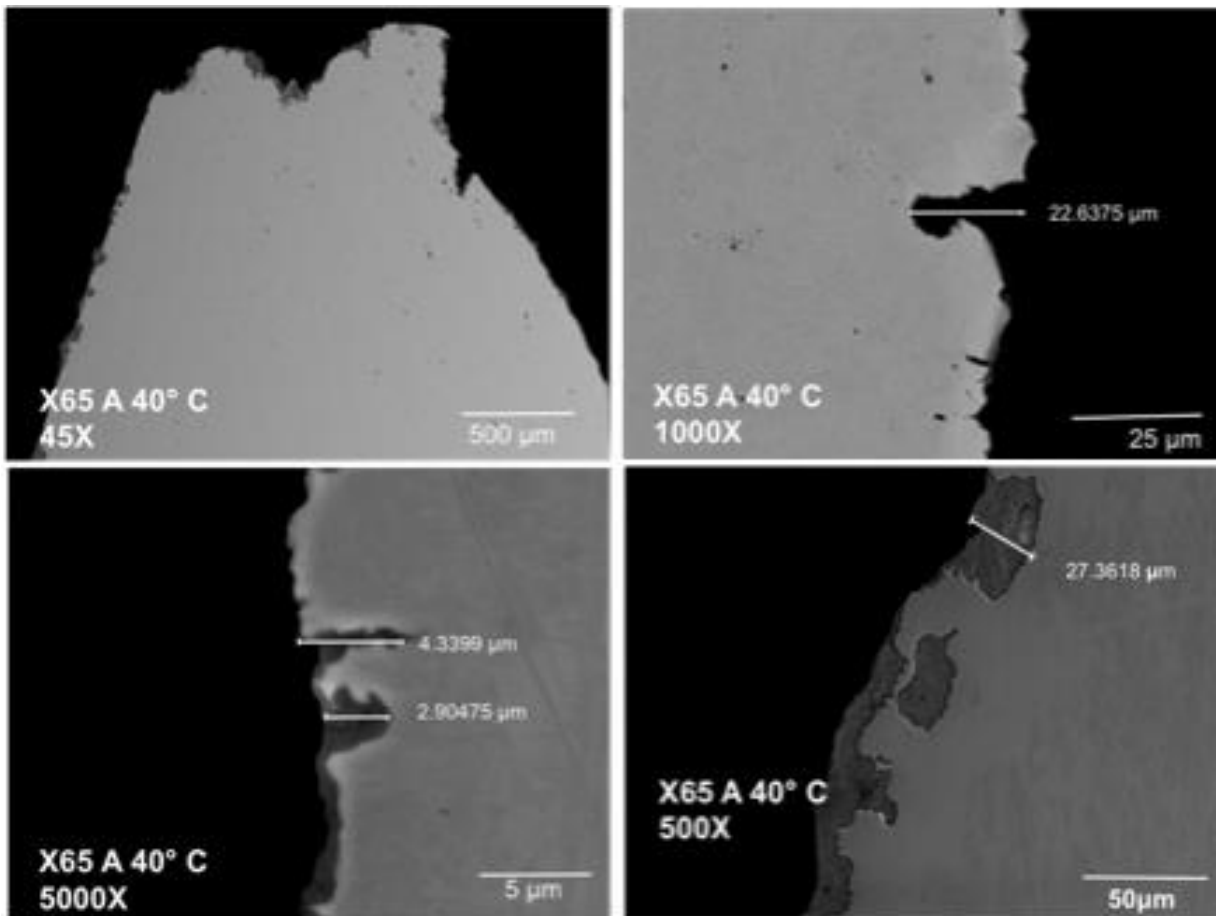


Figura 3.32. Sección longitudinal de acero X65 en AC a 40°C por MEB.

Por su parte, el acero X70 en agua congénita a 20°C también mostro picaduras y grietas pero en menor magnitud, de aproximadamente 5μm (**Figura 3.33**).

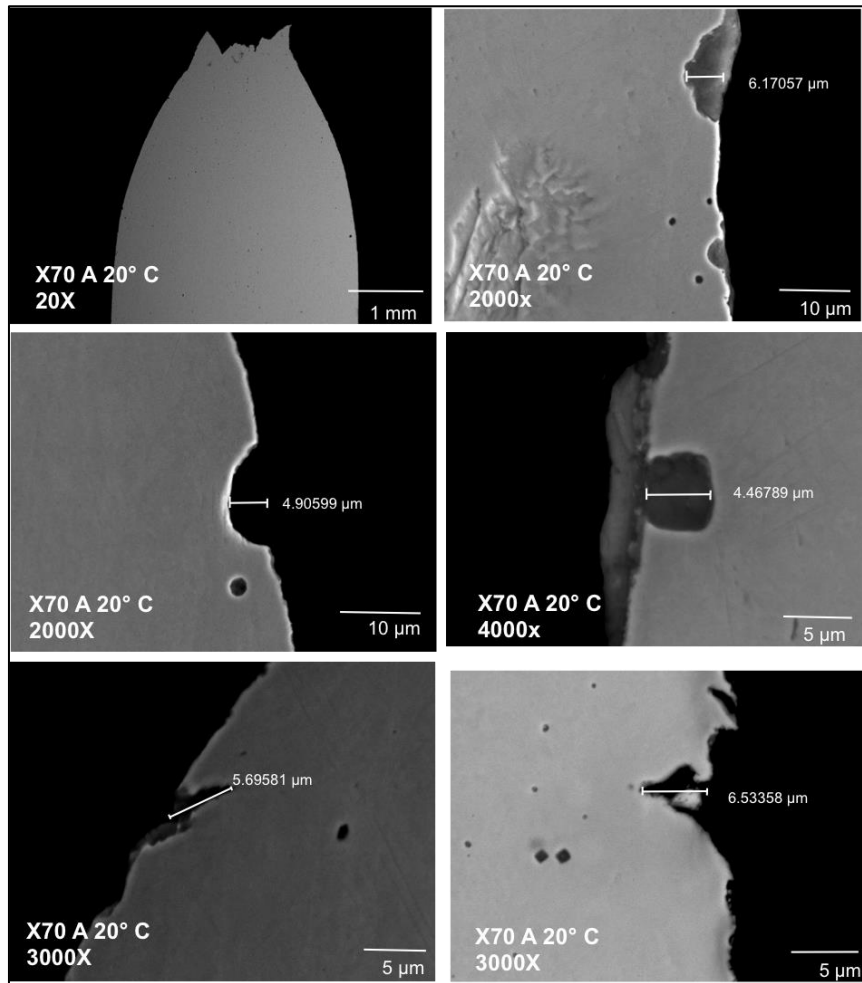


Figura 3.33. Sección longitudinal de acero X70 en AC a 20°C por MEB.

Como ya se mencionó, una picadura es causada por la presencia de iones agresivos presentes en el agua congénita, predominando el ion (Cl^-), sin embargo la presencia de aniones tales como SO_4^- o NO_3^- , también están involucrados en el desarrollo de picaduras.

El ion cloruro es una base fuerte de Lewis fuerte (donador de electrones) y tiende a interactuar con los ácidos de Lewis (receptores de electrones) por lo que muchos cationes metálicos presentan una solubilidad considerable en soluciones donde se tiene presencia de (Cl^-), añadiéndole que éste ion es relativamente pequeño y presenta una alta difusividad [39]. Los iones de cloruro debido a que son capaces de romper películas activas, facilitaron la aparición de la corrosión por picaduras.

Por otro, la aparición de una picadura también se origina por la disolución localizada del material. Una distribución de fases homogénea, propicia en mayor proporción una disolución localizada que una heterogénea. Esto explica la evidencia de picaduras observadas en las **Figuras 3.31 y 3.32**, ya que los aceros X52 y X65, como se analizó en la caracterización microestructural, tienen una distribución de fases heterogénea, lo que provocó mayor disolución localizada y por lo tanto picaduras. Estos dos aceros a 40°C presentaron las picaduras más profundas, cerca de las 20µm.

Es importante considerar que una picadura puede ser muy perjudicial en las tuberías, ya que una vez iniciada, se propaga rápidamente y posteriormente puede originar grietas. Por esta razón, para contar con una estimación, se calculó la velocidad de las picaduras encontradas como lo recomiendan las normas ASTM G129-2006 [40] y ISO 7539 [12]. La **Tabla 3.14** muestra las velocidades de las picaduras obtenidas mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{Distancia}}{\text{Tiempo}} \quad (3.4)$$

Donde:

Velocidad= Velocidad de la picadura [µm/seg].

Distancia=Longitud o profundidad de la picadura [µm].

Tiempo= Duración de la prueba SSRT [seg].

En general las velocidades de las picaduras obtenidas fueron similares, aunque ligeramente estos dos aceros presentaron las velocidades más altas, lo cual se corrobora con la **Tabla 3.14**.

Tabla 3.14. Velocidad de las picaduras observadas por MEB.

Tiempo de la prueba SSRT en segundos (h)	Longitud o profundidad de la picadura (μm)	Velocidad de corrosión la picadura ($\mu\text{m}/\text{seg}$)
X52 en AC a 20°C		
175968 (48.88 h)	19.6569	1.12E-04
	21.6436	1.23E-04
	15.4642	8.79E-05
	7.2648	4.13E-05
	5.3499	3.04E-05
		Promedio=7.9E-05
X52 en AC a 40°C		
163620 (45.45 h)	4.01973	2.46E-05
	5.4664	3.34E-05
		Promedio=3E-05
X65 en AC a 40°C		
137808 (38.28 h)	4.3399	3.15E-05
	2.90475	2.11E-05
	27.2618	1.98E-04
	22.6375	1.64E-04
		Promedio=1E-04
X70 en AC a 20°C		
127728 (35.48 h)	6.17057	4.83E-05
	4.90599	3.84E-05
	4.46789	3.50E-05
	5.69581	4.46E-05
	6.53358	5.12E-05
		Promedio=4.4E-05

A pesar de la ausencia de grietas por SCC, se deduce que el acero X52 en agua congénita a 20°C y el acero X65 a 40°C, fueron los más susceptibles a la corrosión por picaduras.

3.3.4 Productos de corrosión

Como forma complementaria al análisis de la sección longitudinal, se llevó a cabo la identificación de los elementos presentes en las películas pasivas y los productos adheridos a la superficie. La identificación se realizó mediante un análisis puntual por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) a través de microscopía electrónica de barrido.

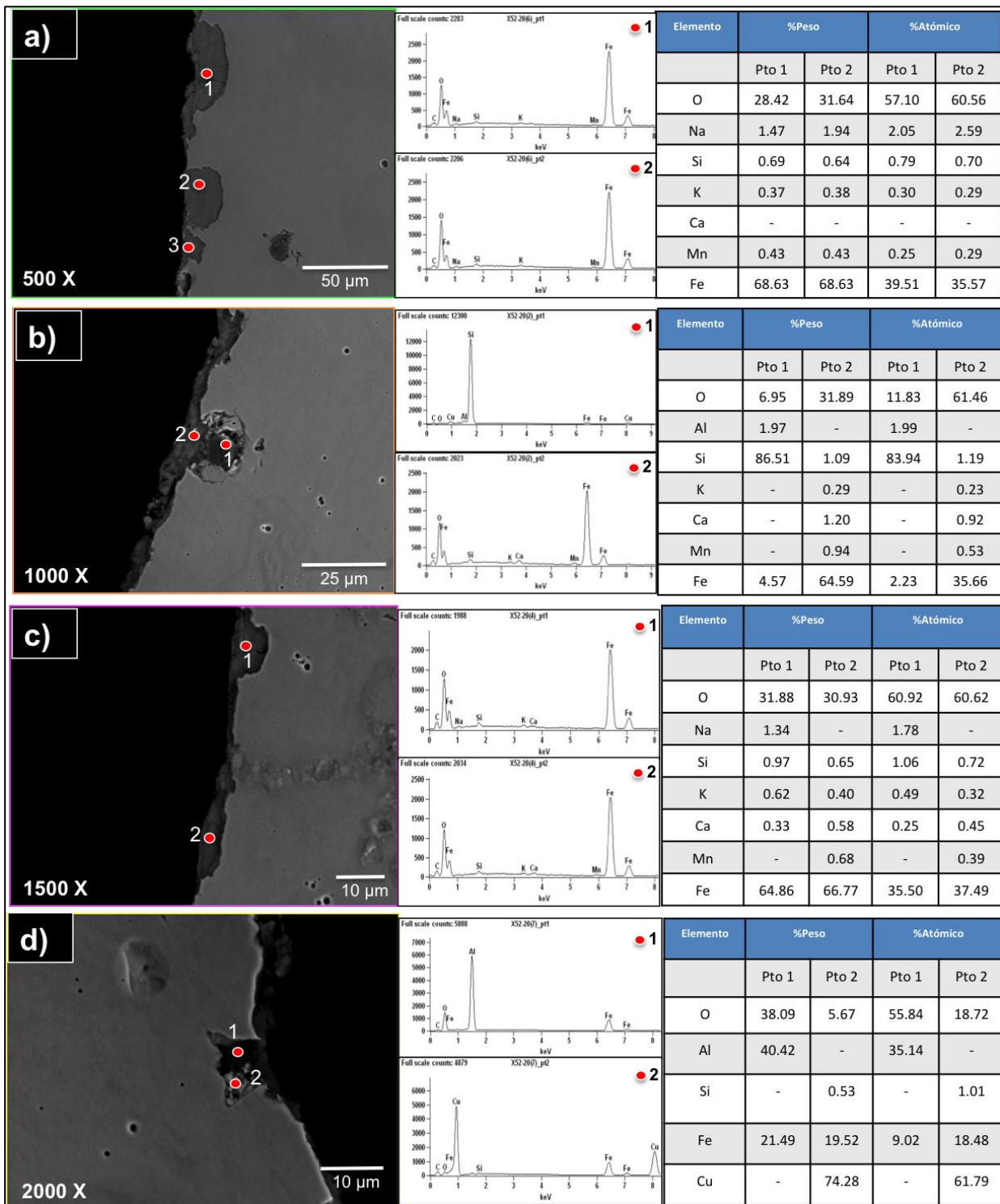


Figura 3.34. EDS del acero X52 en agua congénita a 20°C.

El EDS del acero X52 expuesto a agua congénita a 20°C (**Figura 3.34**), reportó óxidos de hierro, aluminio, cobre y silicio, predominando los primeros. Así mismo el acero X52 expuesto a agua congénita a 40°C (**Figura 3.35**), mostró óxidos de hierro y aluminio. Los óxidos de hierro son propios del acero y los óxidos de aluminio son atribuidos a la posible presencia de inclusiones y al uso de alúmina durante el pulido de la muestra para su observación al MEB. Ligeramente se observa que el acero X52 expuesto a agua congénita a 40°C mostró iones cloruros atribuidos a la solución, los cuales ocasionaron el origen de las picaduras. La ausencia de grietas se atribuye a la presencia de las películas pasivas en la superficie del acero, ya que actúa como una capa inerte que cubre el metal e impide la interacción del medio ambiente con la superficie del acero.

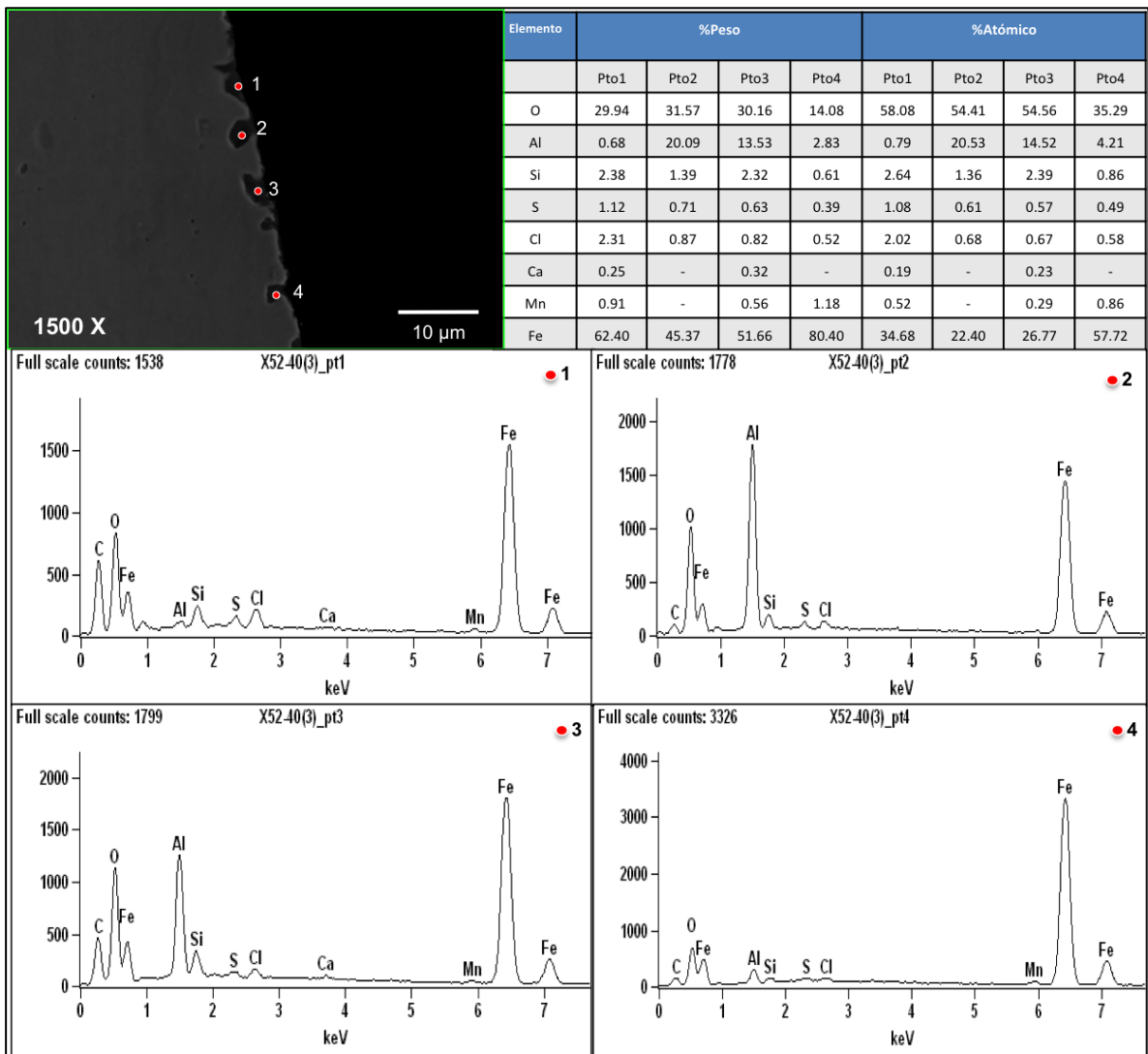


Figura 3.35. EDS del acero X52 en agua congénita a 40°C.

El EDS del acero X65 expuesto a agua congénita a 40°C (Figura 3.36), reveló óxidos de hierro propios del acero. De igual forma, se observaron óxidos de hierro en la película formada en la superficie del acero X70 expuesto a agua congénita a 20°C (Figura 3.37), así como la formación de óxidos de aluminio.

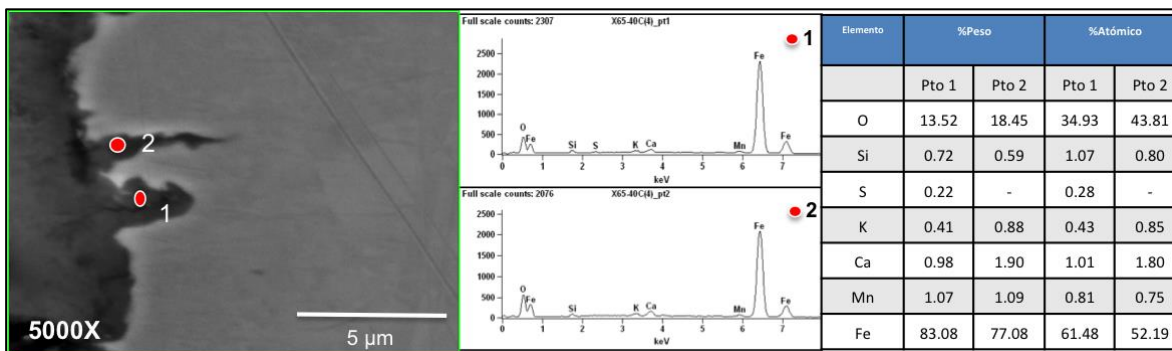
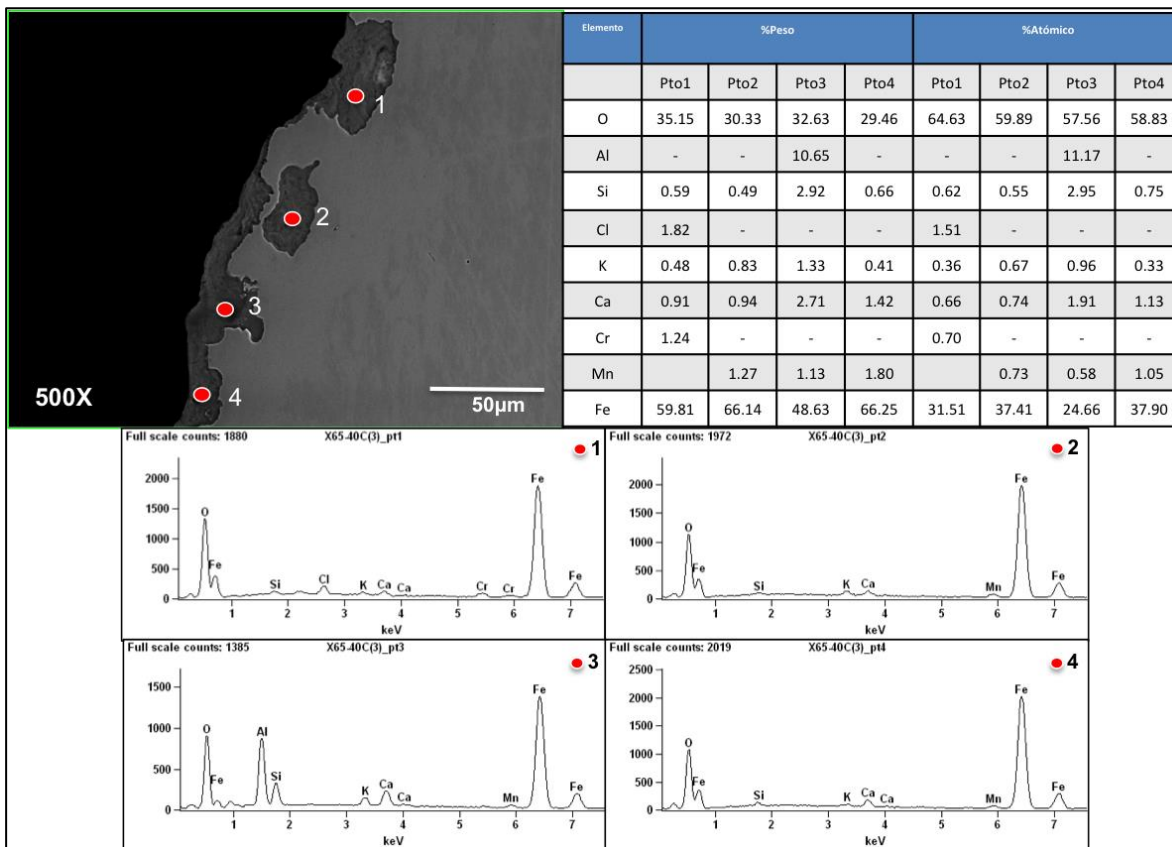


Figura 3.36. EDS del acero X65 en agua congénita a 40°C.

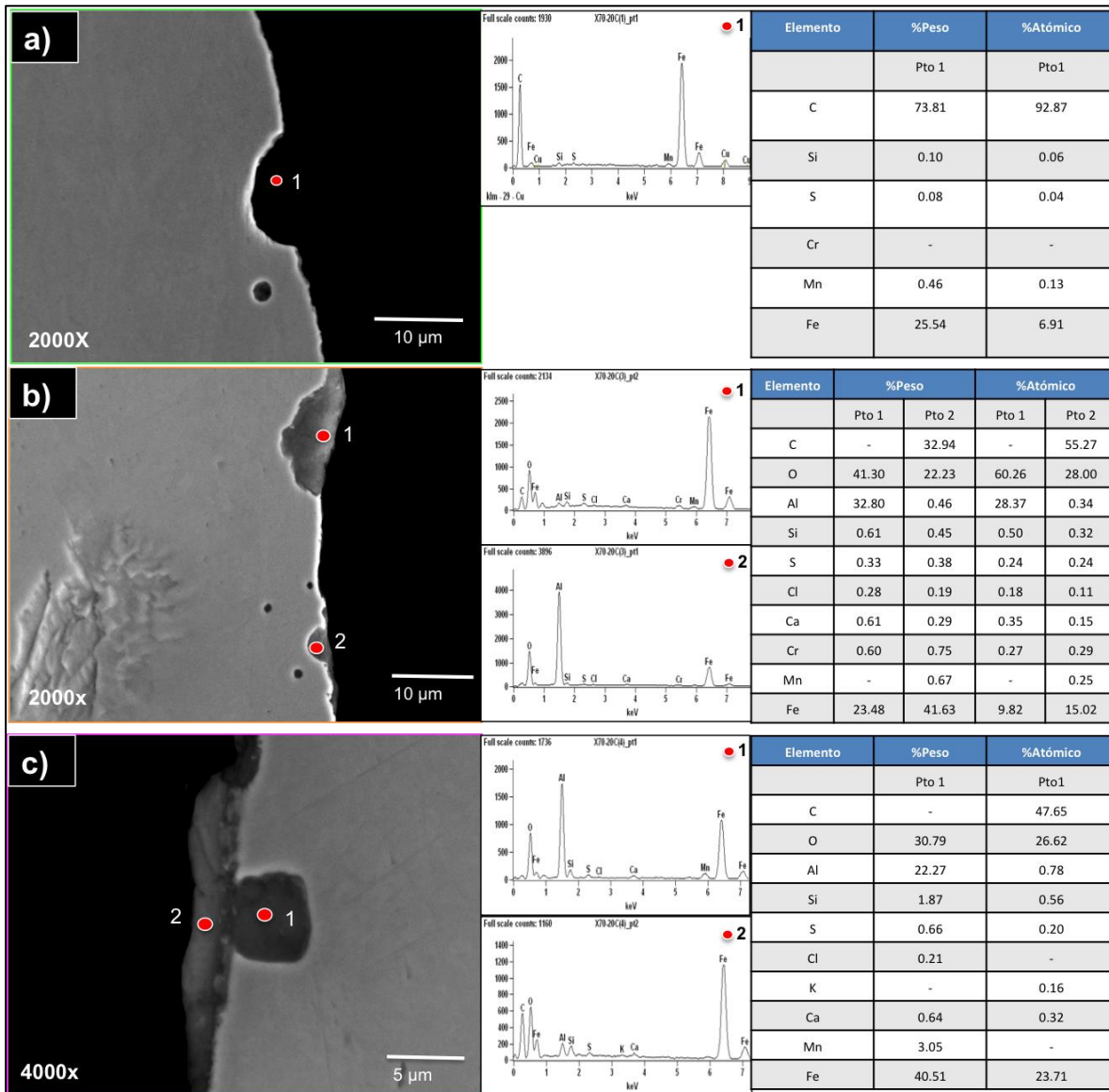


Figura 3.37. EDS del acero X70 en agua congénita a 20°C.

En general los análisis elementales mostraron la presencia en todas las muestras, de una gran cantidad de elementos tales como O, Fe, Si, Ca y Al posiblemente en forma de óxidos y también Na, K, S y Cl. Dichos elementos coinciden con la composición química del agua congénita (ver **Tabla 2.5**).

Es posible observar que las picaduras se originaron cerca de las películas adheridas a la superficie, esto se atribuye a que la corrosión por picaduras inicia primeramente por un mecanismo de penetración de los iones

agresivos (tales como cloruros), seguido de un adelgazamiento de la película pasiva y posteriormente su rompimiento para la aparición de la picadura. Estas picaduras generalmente se originan en las imperfecciones superficiales y en los lugares expuestos al daño mecánico.

A pesar de las evidencias de picaduras a lo largo de la superficie del metal, la presencia de la película pasiva, favoreció a los aceros de no sufrir agrietamiento por corrosión y esfuerzo, ya que en esta zona existen óxidos no conductores y compactos que impiden el paso de corriente. Sin embargo, es importante considerar el análisis más a detalle de corrosión por picaduras debido a que son consideradas fenómenos a partir de los cuales típicamente se genera el SCC.

CONCLUSIONES

- La microestructura de los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 estuvo constituida de una matriz de granos de ferrita y colonias de perlita. Los aceros X60 y X70, presentaron una microestructura más fina, con una distribución espacial de perlita más homogénea.
- La caracterización fisicoquímica del agua congénita, obtenida de un crudo extra-pesado (gravedad API 9.1), reveló alta concentración de iones y sales corrosivas.
- Los índices de susceptibilidad al SCC (I_{SCC}), indicaron que los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70 son resistentes al agrietamiento por corrosión y esfuerzo en contacto con agua congénita, tanto a 20 como a 40°C.
- El monitoreo electroquímico (EIS) y las curvas de polarización, determinaron que los aceros más resistentes a la corrosión y al SCC fueron los aceros API 5L X60 y X70, lo cual se relaciona directamente con su microestructura.
- La velocidad de corrosión de los 4 aceros se incrementó con el aumento de temperatura, lo que promueve mayor susceptibilidad al SCC. Sin embargo, solo los aceros API 5L X52 y X65 mostraron relaciones que indican susceptibilidad al SCC.
- Mediante microscopía electrónica de barrido, se observó que los aceros estudiados mostraron fractura tipo dúctil, de manera que se obtuvieron porcentajes de reducción de área alrededor del 70-85%.
- No se observaron grietas en la sección longitudinal de las probetas, sin embargo se tuvo evidencia de corrosión localizada por picaduras, que son atribuidas a los iones y sales presentes en el agua congénita. Dicho

daño por corrosión también se relaciona con la reducción de las propiedades mecánicas que posteriormente, podría causar SCC. El acero X65 a 40°C, fue el que mostró mayor daño por corrosión presentando las picaduras más profundas (30 μm).

- Los valores de velocidad de corrosión de las picaduras fueron similares para los aceros API 5L X52, X60, X65 y X70, sin embargo, ligeramente los valores más altos corresponden a los aceros X52 y X65, lo cual se relaciona con la heterogeneidad de la distribución de fases.
- A pesar de que los aceros sufrieron daños de corrosión por picaduras y que es sabido que, en algunos aceros, las grietas se originan a partir de picaduras, fue evidente la presencia de una película pasiva a lo largo de la superficie del metal, que inhibe el agrietamiento.
- De acuerdo a los resultados de velocidad de corrosión obtenidos (0.05-0.27 mm/año), se estima que el tiempo de vida de un ducto con un espesor de 12.7mm (0.5 pulg.), que se encuentre en contacto con agua congénita, sea de 40 años aproximadamente. Se recomienda el uso de inhibidores para mitigar o disminuir la velocidad de corrosión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Frank Cheng, "*Stress Corrosion Cracking of Pipelines*", First Edition, Ed. Wiley, 1969.
- [2] Canadian Energy Pipelines Association, "*Stress Corrosion Cracking*", 2nd edition, December 2007.
- [3] [https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-\(SCC\)/](https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-(SCC)/)
- [4] <http://www.mee-inc.com/case-studies-list/leaking-chemical-storage-tank/>
- [5] BS-EN 14101-2001, "*Material selection for controlling Stress Corrosion Cracking*".
- [6] ASME B31.8-2012, "Gas transmission and distribution piping systems".
- [7] P. Mijaylova, P. Birkle, E. Ramírez, L. Sandoval, "*Tratamiento de aguas de la desalación del petróleo para su aprovechamiento en inyección al subsuelo*", México.
- [8] NOM-143-SEMARNAT-2003, "*Que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos*".
- [9] AE 004991, "*Anteproyecto de Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de Contaminantes en las descargas de Aguas Residuales Provenientes de la Perforación Explotación y Extracción de Petróleo, IMP*".
- [10] S. Goni, A. Moragues, C. Andrade, "*Influencia de la conductividad y fuerza iónica de soluciones sintéticas que simulan la fase acuosa del hormigón en el fenómeno de corrosión de armaduras*", España, 1989.
- [11] Z. V. Franco, Tesis de licenciatura, "*Evaluación de la susceptibilidad al agrietamiento or corrosión y esfuerzo (SCC) con la influencia de la protección catódica en diferentes tipos de suelo*", Instituto Tecnológico de Morelia Michoacán, 2009.
- [12] ISO 7539, "*Corrosion of metals and alloys- Stress Corrosion Testing*", 1987.
- [13] A. Contreras, M. A. Espinosa-Medina and M. Salazar. (2008). "*Assessment of SCC susceptibility of supermartensitic stainless steel through slow strain rate test*", Canada.

-
- [14] A. Contreras, M. Salazar, A. Albitar, R. Galvan and O. Vega, "Assessment of Stress Corrosion Cracking on Pipeline Steels Weldments Used in the Petroleum Industry by Slow Strain Rate Tests", INTECH, México.
- [15] NACE TM-177-2995, "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments".
- [16] <http://www.kmtl.co.jp/en/support>
- [17] NACE TM-198-2004, "Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service".
- [18] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications", Ed. Springer, 2014.
- [19] J. M. Flores, R. D. Romero, J. G. Llongueras, "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión", Notas.
- [20] J. A. Mendóza, J. G. Llongueras, "Más allá de la herrumbre", Primera edición, Fondo de Cultura Económica, 1987.
- [21] C. R. Lizárraga, Tesis de maestría, "Evaluación de sistemas de protección catódica por corriente impresa para acero API X52 en dos suelos del estado de Campeche", Centro de investigación en corrosión, Universidad Autónoma de Campeche, 2013.
- [22] ASTM G102-89, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements".
- [23] ASTM E3-01, "Standard guide for preparation of metallographic specimens".
- [24] ASTM E112-13, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size".
- [25] ASTM E92-82, "Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials".
- [26] ASTM E-18, "Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials".
- [27] ASTM E-23, "Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials".
- [28] ASTM E-8, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials".
- [29] ASTM E-407, "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys".
- [30] W. D. Callister, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales" Ed. Reverté, España, 1995.
- [31] H. Wang, Tesis de maestría, "Effect of the environmental on near-neutral pH Stress Corrosion Cracking of X52 pipeline steel", University of Alberta, 2009.

-
- [32] Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du, L. Lu, Y.R. Zhang and Y.F. Cheng, *“Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment”*, Corrosion Science, 2009.
- [33] Specification for Line Pipe API 5L (2012).
- [34] A. Contreras, A. Albiter, M. Salazar, R. Pérez, *“Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X52 and X70 pipeline steels”*, Materials Science and Engineering A, 2005.
- [35] <http://metallics.org.uk/es/the-effects-of-alloying-elements-on-steel/>
- [36] Y.S. Choi, J.J. Shim, J.G. Kim, *“Journal of Alloys and Compounds”*, 2005.
- [37] ASTM G1-90, *“Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens”*, 1990.
- [38] A. Cervantes, M. Díaz Cruz, J. L. González, J. G. Godínez, R. Macías, *“Comparative Study on Rate of Flow Accelerated Corrosion (FAC) of API 5L X-52-65-70 Steels in a Brine added with H₂S at 60°C by Using a Rotating Cylinder Electrode (RCE)”*, International Journal of Electrochemical Science, 2014.
- [39] Y. Pérez, Tesis de maestría, *“Estudio del deterioro interno por corrosión localizada en ductos de transporte de hidrocarburos”*, Instituto Mexicano del Petróleo, 2013.
- [40] ASTM G-129-2006. *“Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking”*.

ANEXO

CURVAS ESFUERZO VS ELONGACIÓN.

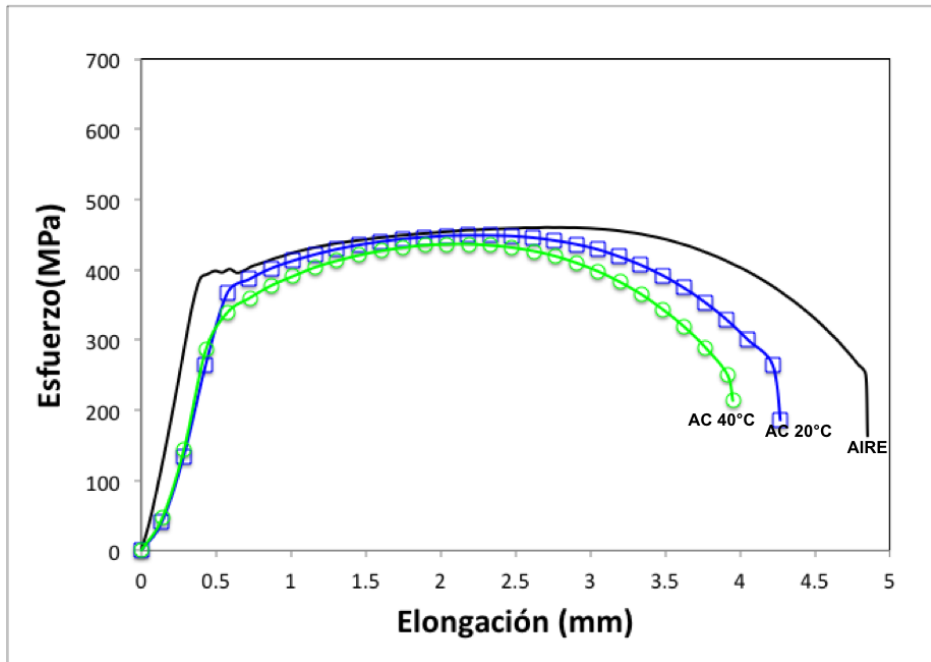


Figura A1. Curva Esfuerzo vs Elongación del acero API 5L X52 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

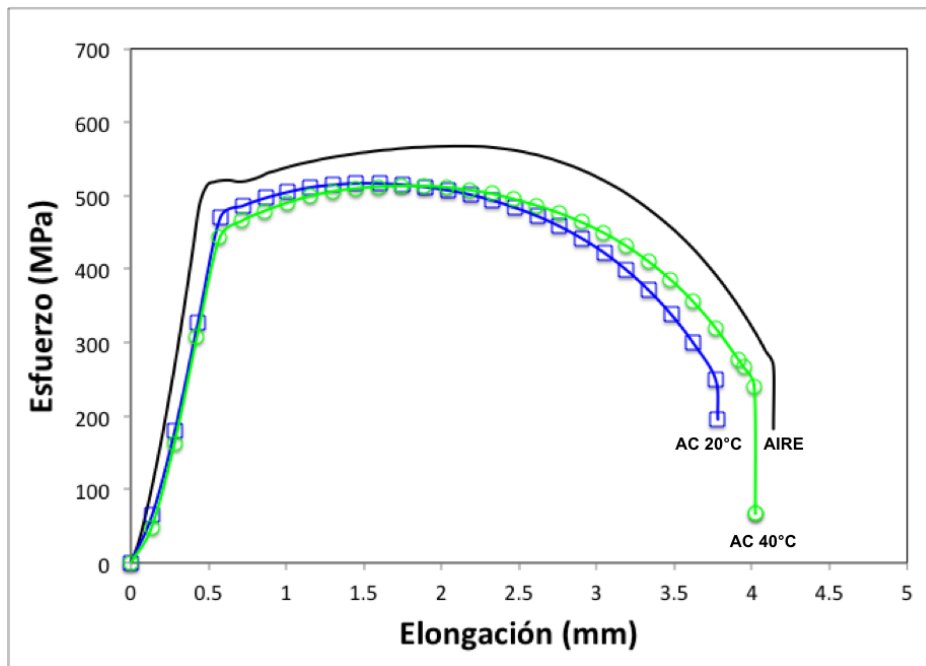


Figura A2. Curva Esfuerzo vs Elongación del acero API 5L X60 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

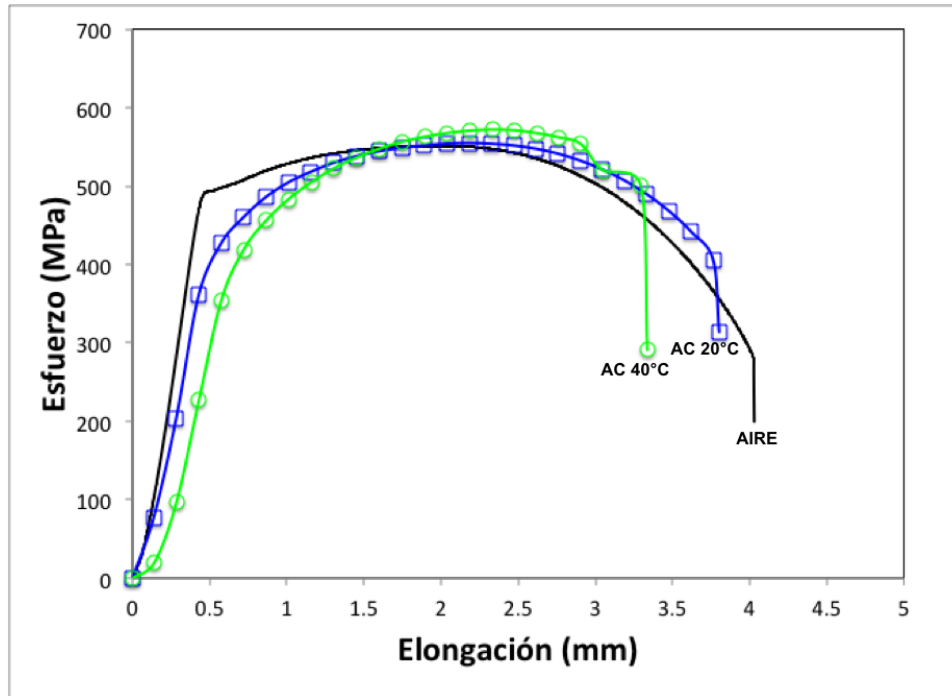


Figura A3. Curva Esfuerzo vs Elongación del acero API 5L X65 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

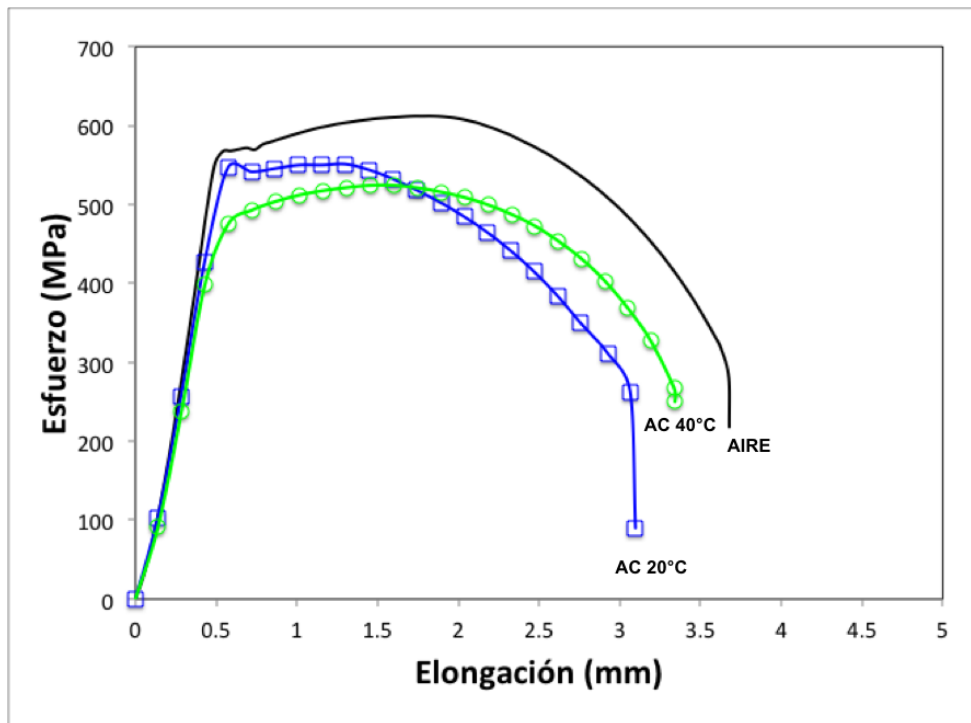


Figura A4. Curva Esfuerzo vs Elongación del acero API 5L X65 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

CURVA ESFUERZO VS TIEMPO.

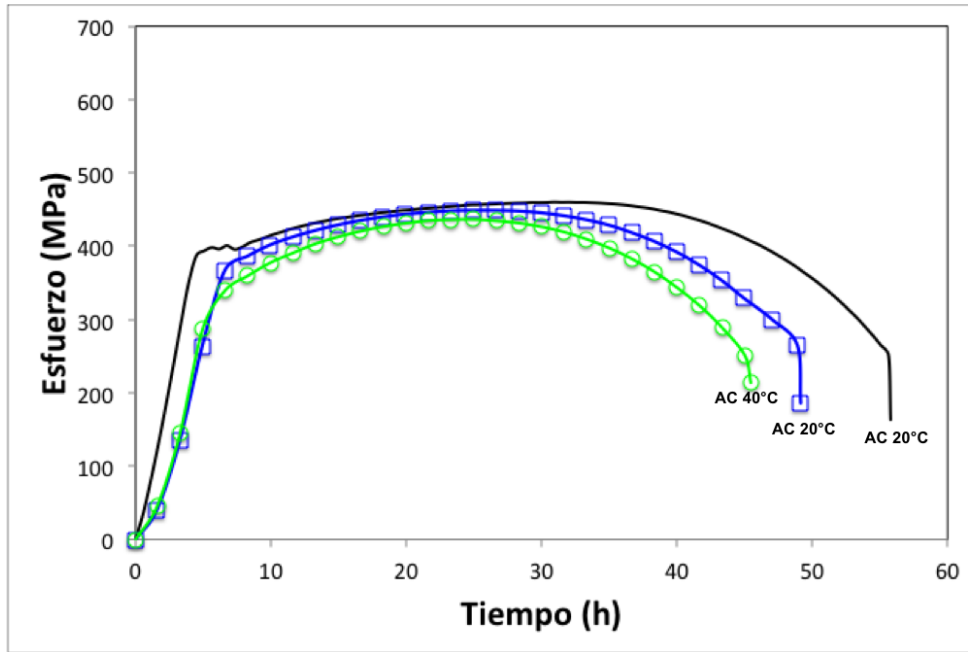


Figura A5. Curva Esfuerzo vs Tiempo del acero API 5L X52 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

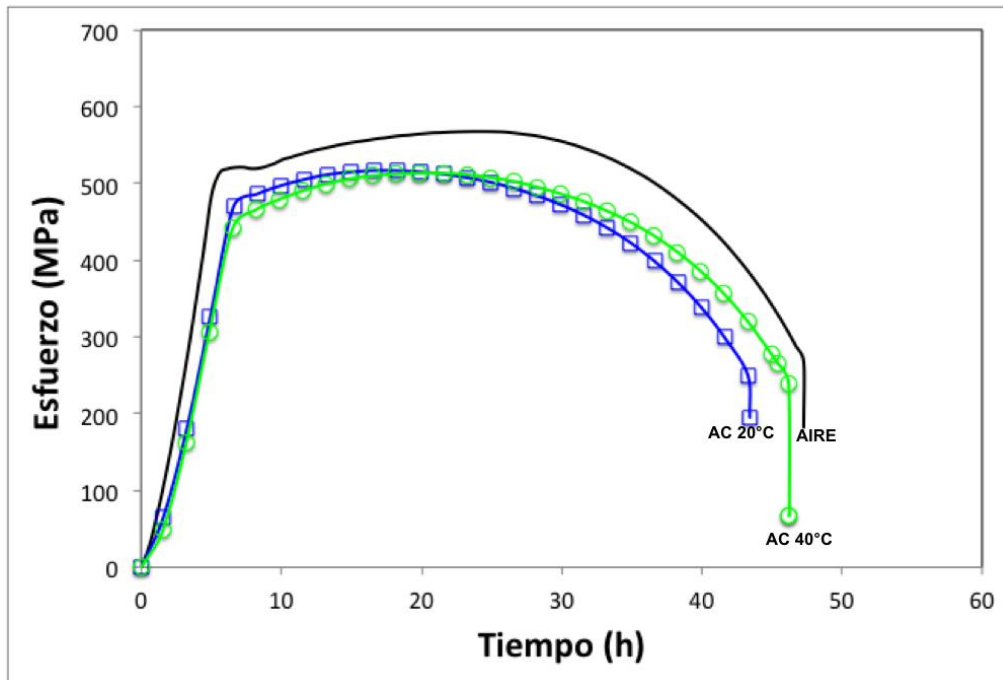


Figura A6. Curva Esfuerzo vs Tiempo del acero API 5L X60 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.

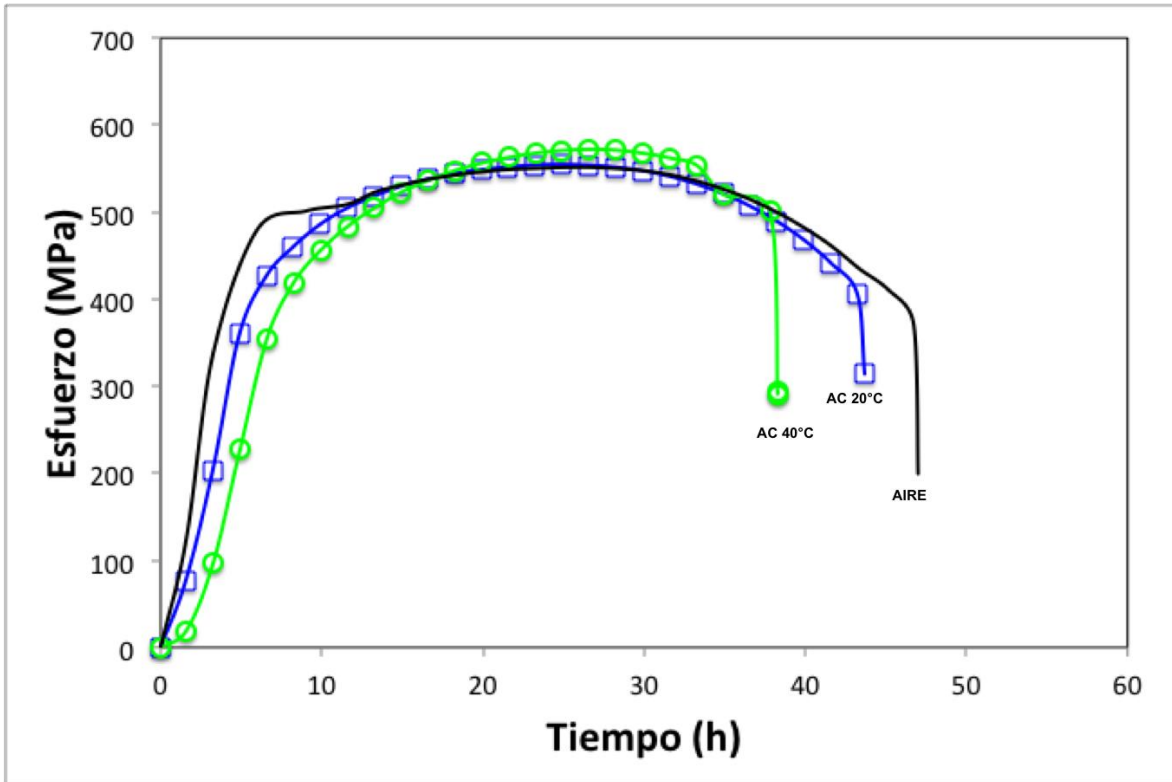


Figura A7. Curva Esfuerzo vs Tiempo del acero API 5L X65 ensayado en aire como referencia y en agua congénita a 20 y 40°C.