



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

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

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES

**”ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CAMPO MAGNÉTICO EN EL
AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO EN ACEROS
GRADO TUBERÍA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES

PRESENTA:

ZAVALA BARRERA FABIÁN

DIRECTOR: Dr. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ

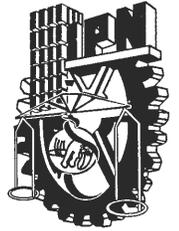
Co-DIRECTOR: Dr. FRANCISCO CALEYO CEREIJO



MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-008-14

México, D. F., 28 de enero del 2014.

Al C. Pasante:
FABIÁN ZAVALA BARRERA

Boleta:
2009320706

Carrera:
IMM

Generación:
2008-2012

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. José Manuel Hallen López**, sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Estudio de la influencia del campo magnético en el agrietamiento inducido por Hidrógeno en Aceros grado tubería”.

Resumen.
Introducción.
I.- Marco teórico.
II.- Etapa experimental.
III.- Análisis y discusión de resultados.
Conclusiones.
Bibliografía.

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


Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales
Presidente de la Academia de
Metalurgia Física.


Dr. José Manuel Hallen López
Director de Tesis
Ced. Prof. 2115361


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-008-14

México, D. F., 25 de agosto del 2014.

Al C. Pasante:
FABIÁN ZAVALA BARRERA
PRESENTE

Boleta:
2009320706

Carrera:
IMM

Generación:
2008-2012

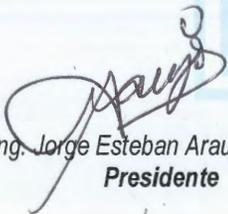
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Estudio de la influencia del campo magnético en el agrietamiento inducido por hidrógeno en Aceros grado tubería”

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.

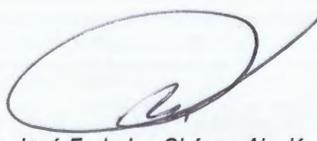
Atentamente

JURADO


 Ing. Jorge Esteban Araujo Osorio
Presidente


 Dr. José Antonio Romero Serrano
Secretario


 Dr. José Manuel Hallen López
1er. Vocal


 Dr. José Federico Chávez Alcalá
2º Vocal


 M. en C. Carlos Alberto Rivera Guevara
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
 GATA/rcr

DEDICATORIA

A mis padres por su inmensurable e incondicional apoyo.

A mis hermanos, Francisco, Alberto, Damián y Alfredo.

A mis abuelos, Alfredo (Q.E.P.D.) y Alicia por todas sus enseñanzas.

A mi Pueblo Juan Felipe, Veracruz.

AGRADECIMIENTOS

A México.

Al Instituto Politécnico Nacional.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

A el doctor José Manuel Hallen López.

A los doctores, Francisco Caleyó Cereijo y Victoria Venegas Reyes.

A mis compañeros de cubículo.

A todos, gracias.

ÍNDICE

RESUMEN

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ¿Qué se ha hecho?	2
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 El hidrógeno en el acero	7
2.2 Nucleación y propagación de grietas por hidrógeno	10
2.3 Métodos empleados para disminuir el daño por hidrógeno	12
2.4 Inspección de ductos con equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético	13
2.4.1 Magnetismo en el hierro y sus aleaciones	13
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1 Caracterización química y estructural	19
3.1.1 Análisis químico	19
3.1.2 Caracterización microestructural del acero	19
3.2 Condiciones experimentales del análisis	22
3.2.1 Condiciones para el cargado catódico	22
3.2.2 Puesta a Punto de la instalación de cargado catódico	23
3.3 Pruebas de cargado catódico con y sin campo magnético	24
3.4. Microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X	26

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
4.1 Pruebas de cargado catódico sin presencia de campo magnético	27
4.1.1 Análisis de las grietas	27
4.1.2 Análisis de las ampollas	33
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	36
4.2 Pruebas de cargado catódico con presencia de campo magnético	38
4.2.1 Análisis de las grietas	38
4.2.2 Análisis de las ampollas	45
4.2.3 Microscopía electrónica de arrido (MEB)	48
4.3 Discusión de resultados	50
4.3.1 Análisis de la morfología de las grietas obtenidas durante el proceso de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado	50
4.3.2 Análisis de la morfología de las ampollas obtenidas durante el proceso de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado	55
4.3.3 Análisis de la morfología los productos de corrosión obtenidos durante el proceso de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado	56
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	59
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	61
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los aceros bajo carbono utilizados en tuberías y recipientes sujetos a presión son afectadas por la presencia de hidrógeno, cuando el ácido sulfhídrico (H_2S) se encuentra presente en la solución acuosa en el fluido transportado. La interacción del hidrógeno con el acero provoca varios tipos de daño entre ellos el agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH). Este daño puede ser reducido si el flujo es deshidratado o si se controlan factores microestructurales del material. El daño por hidrógeno en ductos puede ocasionar fallas catastróficas, con graves consecuencias económicas y medio ambientales.

Una de las formas de detectar y evaluar los daños producidos por la presencia de hidrógeno es la inspección en línea con equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético (*MFL* de sus siglas en inglés *Magnetic Flux Leakage*). Esta técnica no destructiva está basada en el principio de magnetizar la pared de la tubería y luego detectar una pérdida de flujo magnético local, la cual es causada por anomalías y cambios en el espesor de la pared de la tubería. Estudios recientes han demostrado que el proceso de magnetización al que es sometido el ducto durante el proceso de inspección, modifica tanto la susceptibilidad del material al daño por hidrógeno, así como sus propiedades mecánicas.

En la presente tesis, se llevaron a cabo experimentaciones de cargado catódico para un acero API 5L- X60 en presencia de un campo magnético cercano a su remanencia y en ausencia de éste, para comprobar la posible influencia que pueda tener el campo magnético en el Agrietamiento Inducido por Hidrógeno

Este trabajo se realiza basado en lo anterior, en donde se estudia la influencia del campo magnético en el proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno, lo cual a su vez permitirá proponer medidas para evitar los daños que éste ocasiona.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH) es una forma de daño que se presenta en diferentes tipos de aceros cuando estos se encuentran en presencia de un medio amargo ^[1]. Éste es un fenómeno que consiste en la formación de grietas en el material producto de la absorción del hidrógeno que se genera como consecuencia de una reacción de corrosión en su superficie. El AIH ocurre en componentes que transportan o almacenan hidrocarburos que contienen residuos de ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y agua. Este daño limita la vida útil de estos componentes y puede provocar su falla catastrófica.

El agrietamiento inducido por hidrógeno se presenta por la absorción del hidrógeno generado durante procesos de corrosión en presencia de gases como el H₂S y el dióxido de carbono (CO₂). Este proceso de agrietamiento se manifiesta como la nucleación de microgrietas paralelas al plano de laminación del tubo, crecimiento transgranular o intergranular de las grietas y el eventual agrietamiento radial por interconexión y escalonamiento de las mismas. Aunque el diseño mecánico estructural de los ductos sea correcto, el carácter amargo de los hidrocarburos genera grandes problemas cuando no se contempla su efecto durante la selección de los materiales.

Adicionalmente, la extracción de hidrocarburos de pozos más profundos presupone el transporte de productos de mayor temperatura y contenido de H₂S. Esto implica que en el futuro, el número de fallas debido a la interacción del hidrógeno con el material de las tuberías se incrementará significativamente. Lo anterior ha motivado el interés por conocer soluciones que permitan seguir operando las líneas existentes de manera segura y eficiente ^{[2][3]}.

Sumando a lo anteriormente expuesto, se tiene que considerar que el sistema de ductos que se emplea actualmente para el transporte de hidrocarburos en la industria petrolera mexicana se encuentra constituido por tuberías de acero que en algunos casos tienen más de 30 años en servicio por lo que tiene que ser continuamente inspeccionado.

Esto es especialmente importante en el caso de tuberías enterradas, donde no es posible realizar inspección visual. Una forma de detectar y evaluar los daños producidos por la presencia de hidrógeno especialmente útil en el caso de tuberías enterradas, es la inspección en línea con equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético (MFL de sus siglas en inglés). Esta técnica está basada en el principio de magnetizar la pared de la tubería y luego detectar una pérdida de flujo magnético local, la que es causada por la presencia de corrosión por picadura, agrietamiento inducido por hidrógeno o cambios en el espesor de la pared de la tubería^{[4] [5]}.

Para esto, la técnica de MFL utiliza imanes permanentes que magnetizan temporalmente la tubería analizada y los cambios en el campo magnético son registrados y analizados. Idealmente, el campo magnético tiene que ser uniforme, lo cual es cierto si no hay presencia de defectos. Cuando éstos están presentes, como por ejemplo, picaduras, agrietamiento inducido por hidrógeno u otro tipo de daño, el campo magnético se distorsiona y esta distorsión o “fuga” indica la presencia y el tipo de daño presente en la tubería.

Actualmente el uso de esta tecnología se ha convertido en una herramienta de uso común para la evaluación de defectos en tuberías enterradas, lo cual permite evitar fallas catastróficas y las consecuencias negativas que ello ocasiona, con lo cual esta técnica ha pasado a ser en una herramienta de primordial importancia en la industria petrolera de nuestros días.

1.1 ¿Qué se ha hecho?

Existen estudios extensos sobre el fenómeno de agrietamiento inducido por hidrógeno, en los cuales se esclarece el mecanismo de nucleación propagación del daño^{[2] [3] [6] [7]}.

También existen estudios recientes en donde se estudia la influencia de la microestructura en el proceso de propagación del AIH^{[8] [9]}.

Habitualmente el AIH se presenta en las zonas del tubo donde la configuración física o las condiciones de operación de la línea permiten la acumulación de condensados y la reducción del hidrógeno a través de procesos de corrosión. Se

sabe que parámetros como el tamaño de grano, microestructura e inclusiones no metálicas tienen un marcado efecto sobre la susceptibilidad del acero al AIH^[8]. Se ha observado que los aceros con tamaño de grano fino poseen mayor resistencia mecánica y disminuyen sensiblemente su susceptibilidad al AIH^[2]. En lo que respecta a la microestructura, ésta influye sobre la sensibilidad al AIH, destacándose que aspectos tales como el bandeamiento de perlita, aumentan la susceptibilidad a la formación de grietas por AIH y la disminución de resistencia estructural por la propagación escalonada de las mismas^[2].

En lo que concierne a las inclusiones no metálicas como el sulfuro de manganeso (MnS), se sabe que durante el proceso de laminación las inclusiones adquieren formas alargadas que representan trampas de hidrógeno e incrementan notoriamente la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno^[2]. Como consecuencia de esto, los fabricantes de tubería han optado en producir y utilizar aceros con tamaño de grano y contenidos de inclusiones controlados, obtenidos mediante procesos que disminuyan la presencia de azufre y manganeso y empleando tratamientos con calcio o cerio para esferoidizar las inclusiones no metálicas^{[10][11]}.

Sin embargo, a pesar de todas las estrategias adoptadas en la industria para reducir la susceptibilidad de los aceros para tubería de transporte y procesamiento de hidrocarburos, el agrietamiento inducido por hidrógeno se sigue manifestando cuando las condiciones de operación son severas con respecto al contenido de H₂S y la temperatura de operación^[2].

Como se había mencionado anteriormente, una de las formas más extendidas en la industria petrolera de inspeccionar ductos enterrados y detectar los defectos presentes es mediante el uso de equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético el cual utiliza imanes permanentes que magnetizan temporalmente la pared del ducto analizado.

Se conoce que después de la inspección la pared de la tubería presenta un estado de magnetización remanente, cuyo nivel de magnetización depende del campo aplicado, la configuración de la herramienta y de las propiedades magnéticas del material del ducto^[5]. Por otro lado, existen referencias en la literatura en donde se

estudia la influencia de la magnetización remanente en la pared del tubo en la absorción de hidrógeno en el material y como se modifica en estas circunstancias, el proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno^{[12][13]}.

También, en un extenso reporte publicado por Ramanathan et al. en 2012, donde se estudia el efecto de la magnetización remanente en la susceptibilidad del hierro y sus aleaciones a la fragilización por hidrógeno. En este trabajo se plantea que un campo magnético aplicado, cercano a la saturación, afecta la estructura de dominio magnético del material y por tanto cambia la interacción dislocación-intersticio, lo cual afecta las propiedades mecánicas de las aleaciones. De la misma forma, la magnetización afecta la reacción de absorción de hidrógeno en el material, modificando de esta manera el comportamiento del material a la fragilización por hidrógeno.

Así mismo, uno de los trabajos más extensos y detallados que estudian los efectos de la magnetización en el proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno es el publicado por Mishra y colaboradores^[14] en el cual se estudia la influencia del campo magnético en la concentración de hidrógeno en aceros grado tubería y su influencia en el agrietamiento inducido por hidrógeno, así como la relación con sus propiedades mecánicas. El estudio fue realizado en presencia de un campo magnético para el cual el material se encuentra en condición de saturación magnética. En este trabajo, sin embargo, la configuración experimental para llevar a cabo el experimento hacía que el campo magnético aplicado quedara fuera de la muestra, afectando así la solución donde se realizaban las pruebas. Las condiciones experimentales en las cuales fueron realizados los estudios reportados por Mishra y colaboradores, no se ajustan estrictamente a las condiciones a que son sometidas las tuberías después que son inspeccionadas con equipo instrumentado por pérdida de flujo magnético.

Esto, naturalmente, deja abierta la puerta para estudios de cargado catódico con campo magnético utilizando una configuración experimental en la cual el campo magnético quede atrapado dentro del material, como en el caso del presente trabajo, así como utilizar valores de campo magnético cercanos a los valores de remanencia magnética del material. Estas condiciones experimentales, que fueron

las utilizadas en esta tesis, se ajustan fielmente a las condiciones de trabajo en servicio de las tuberías utilizadas para el transporte de hidrocarburos.

Todo lo anterior hace que el estudio de la influencia del campo magnético en el proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno, adquiera una importancia relevante ya que ayudará a comprender y en su caso prevenir este proceso de daño en ductos grado tubería empleados actualmente en la industria petrolera.

Hipótesis.

La magnetización remanente que presentan en tuberías que transportan hidrocarburos después de ser inspeccionados con equipo instrumentado por pérdida de flujo magnético, influye de manera notable en el desarrollo del agrietamiento inducido por hidrógeno en aceros grado tubería. Esta influencia se manifiesta tanto en la etapa de absorción del hidrógeno en el material, como en el proceso de crecimiento y modifica el comportamiento del mecanismo, comparado con materiales sin magnetizar. Para demostrar la certeza de esta hipótesis a continuación se plantean los objetivos de este trabajo.

Objetivo General.

Estudiar la influencia del campo magnético en el comportamiento del agrietamiento inducido por hidrógeno en aceros mediante pruebas de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado mediante el uso de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) como técnicas de caracterización. En base a los resultados obtenidos demostrar la influencia del campo magnético en el comportamiento del AIH.

Para dar cumplimiento al objetivo general de esta tesis se desarrollará la siguiente metodología:

- Caracterización microestructural del acero a estudiar API 5L-X60.
- Preparación de muestras para el análisis experimental.
- Puesta a punto de la instalación de cargado catódico (CC).
- Pruebas de CC con campo y sin campo magnético.
- Análisis de los resultados utilizando microscopía óptica (MO) y EDS microscopía electrónica de barrido (MEB) como técnicas de caracterización.
- A partir de los resultados obtenidos, explicar, cómo afecta el campo magnético aplicado a las muestras, al comportamiento del agrietamiento inducido por hidrógeno.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 El hidrógeno en el acero

La presencia de hidrógeno dentro de un material es indeseable. Sin embargo, debido a la abundancia y alta difusividad de éste, se le puede encontrar en el acero por alguna de las siguientes causas: atrapamiento durante la solidificación, atrapamiento durante la aplicación de soldaduras, corrosión electrolítica o difusión mediante una atmósfera propicia^{[11][15]}.

Una de las problemáticas principales observada en las tuberías de acero que transportan hidrocarburos amargos, es el agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH). Se presenta por la absorción de hidrógeno generado durante procesos de corrosión en presencia de gases como el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2).

Anteriormente, se tenía conocimiento de este problema pero se atribuía únicamente a recipientes que contenían productos amargos, es decir, se consideraba un problema exclusivamente asociado con productos en reposo. Sin embargo, las fallas experimentadas por ductos que transportan hidrocarburos amargos han despertado el interés por estudiar los efectos del hidrógeno sobre las propiedades mecánico-metalúrgicas en los materiales con que son fabricados dichos recipientes^[16].

Los mecanismos del agrietamiento inducido por hidrógeno, en virtud de sus diferentes características, pueden clasificarse como:

- Agrietamiento Inducido por Hidrógeno: se observa en aceros de baja aleación. Las grietas son paralelas a la superficie y se interconectan de manera escalonada^[16].
- Agrietamiento Inducido por Hidrógeno y Esfuerzos Orientados (SOHIC): ocurre particularmente en regiones blandas de la zona afectada por el calor de las soldaduras en combinación con el AIH. Las grietas se orientan de

manera perpendicular a la dirección de aplicación del esfuerzo enlazándose mediante inclusiones^[16].

- Agrietamiento bajo Esfuerzos y Sulfuros (SSC): se observa en aceros de alta resistencia o localizado en áreas duras tales como las zonas afectadas por el calor en las soldaduras o en regiones donde existe segregación. Las grietas se forman perpendiculares a la dirección de aplicación del esfuerzo^[16].

La primera referencia de la presencia de AIH en una tubería en servicio fue dada en USA en 1954^[17]. Este daño, que se observa en aceros de baja y mediana resistencia, es un proceso que ocurre en etapas sucesivas. Primero ocurre la formación y adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie del acero debido al proceso de corrosión. Después se da la difusión de los átomos de hidrógeno en el metal para finalmente producirse la acumulación de los átomos de hidrógeno en sitios conocidos como trampas de hidrógeno, lo que aumenta la presión interna y provoca el inicio y la propagación de la grieta (como se muestra en la Figura 2.1).

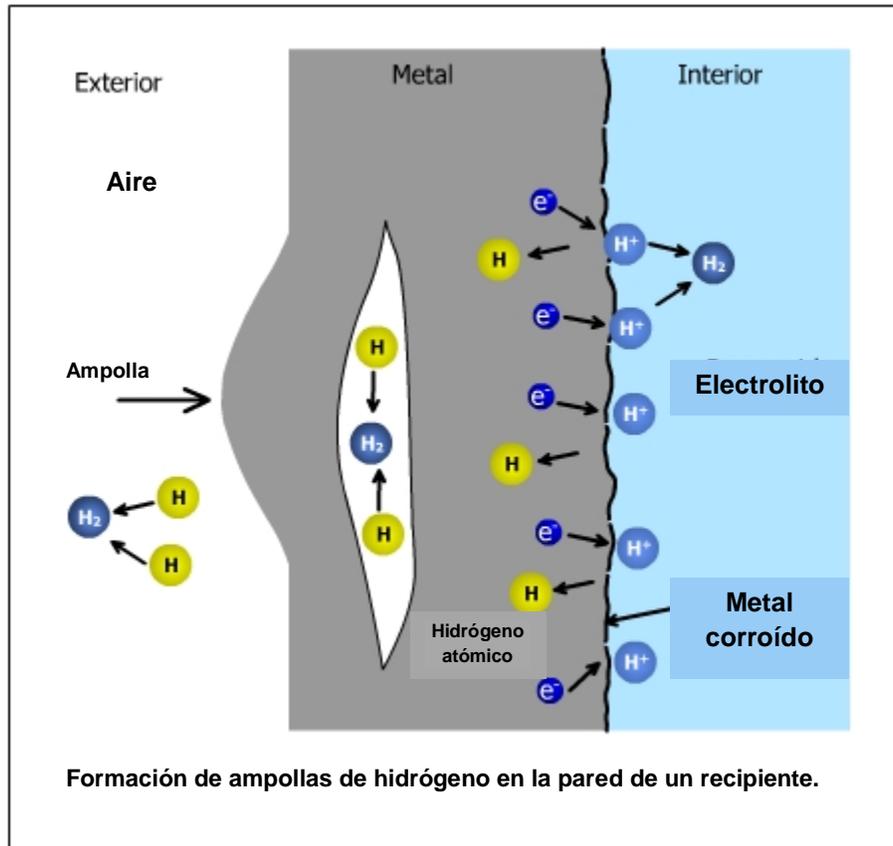


Figura 2.1 Mecanismo del agrietamiento inducido por hidrógeno.

El AIH puede propagarse de manera escalonada o de forma recta. Las inclusiones alargadas de MnS y los arreglos de otras inclusiones pueden ser sitios preferentes para la nucleación del agrietamiento. Como dichas inclusiones se elongan en la dirección de laminado, las grietas propagan preferencialmente en esa dirección.

Independientemente de cuál sea el tipo de daño por hidrogeno que presente el material, este se manifiesta en el deterioro de sus propiedades mecánicas, tales como la reducción de su ductilidad y reducción de la tenacidad a la fractura, provocando la disminución de la vida útil del material.

2.2 Nucleación y propagación de grietas por hidrógeno

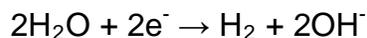
La nucleación y propagación del agrietamiento inducido por hidrógeno requiere que se satisfaga la combinación de una concentración de hidrógeno y un nivel crítico de esfuerzos.

Para niveles de esfuerzos inferiores a dicho valor crítico, la grieta no se propaga pudiendo derivar en el fenómeno conocido como agrietamiento retardado.

El tipo de falla producida por el AIH, se explica en función del corto tiempo de incubación de este tipo de daño y el amplio intervalo de temperaturas en que se han observado problemas de fragilización atribuibles a la alta difusión del hidrógeno. Por tanto, el agrietamiento inducido por hidrógeno se presenta como resultado de la acumulación del gas hasta obtener la concentración requerida y el estado de esfuerzos crítico que satisfagan la nucleación o propagación de la grieta^[18].

En este caso se forman grietas muy grandes en el material las cuales pueden ir de centímetros a metros dependiendo de la metalurgia y salinidad del componente. Esto se puede encontrar en tuberías o recipientes a presión conteniendo gasolina, petróleo o gas amargo el cual contienen ciertas cantidades de CO₂, agua y el que da el carácter amargo H₂S.

Desde un punto de vista de diseño en tuberías de petróleo y gas, el hidrógeno puede colocarse en la superficie de metal por diversas fuentes, tales como, ambientes de hidrógeno durante soldaduras, tratamiento térmico, decapado o servicio. Las reacciones de reducción catódica más comunes del hidrógeno y agua se observan en las siguientes reacciones^[19]:

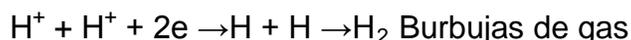


Por otro lado, cuando el acero entra en contacto con un entorno acuoso, otra fuente de hidrógeno disponible como consecuencia de la liberación de hidrógeno atómico a partir de la reacción de agua de hierro:



A excepción de que se tenga una fuente que produzca altas cantidades de hidrógeno atómico y un medio corrosivo que contenga elementos veneno (elementos o sustancias que impiden la formación de hidrógeno molecular a partir de hidrogeno atómico, lo cual favorece que el hidrógeno atómico formado por la reacción de corrosión entre en el metal) tales como H₂S o arsénico entre otros, un medio corrosivo no agrieta un componente^[20].

Los elementos veneno como el H₂S, arsénico, etc, retardan la reacción de H atómico a H molecular.



La presencia de elementos veneno en las soluciones, retardan la segunda etapa de la reacción catódica con lo cual se satura la superficie del metal de hidrógeno atómico el cual se absorbido en el metal y, si existen trampas de hidrogeno se acumulará y como en esa zona ya no hay agentes veneno el hidrógeno atómico formará molecular (H₂) lo cual genera altas presiones y formará grietas. La principal trampa de hidrógeno en aceros petroleros son las inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso.

La resistencia al AIH de los aceros se ha incrementado disminuyendo el contenido de azufre en estos aceros y con el tratamiento de las inclusiones con calcio para que a pesar de los procesos de conformado las inclusiones de sulfuro de manganeso no se alarguen^[20].

2.3 Métodos Empleados para Disminuir el Daño por Hidrógeno

Habitualmente el AIH se presenta en las zonas del tubo donde la configuración física o las condiciones de operación de la línea permiten la acumulación de condensados y la reducción del hidrógeno (H^+) a través de procesos de corrosión. Se sabe que parámetros como el tamaño de grano, microestructura e inclusiones no metálicas tienen un marcado efecto sobre la susceptibilidad del acero al AIH ^[2].

Se ha observado que los aceros con tamaño de grano fino poseen mayor resistencia mecánica y disminuyen sensiblemente su susceptibilidad al AIH ^[2].

En lo que respecta a la microestructura, ésta influye sobre la sensibilidad al AIH, destacándose que aspectos tales como el bandeamiento de perlita, aumentan la susceptibilidad a la formación de grietas por AIH y la disminución de resistencia estructural por la propagación escalonada de las mismas^[2].

En lo que concierne a las inclusiones no metálicas como el sulfuro de manganeso (MnS), se sabe que durante el proceso de laminación las inclusiones adquieren formas alargadas que representan trampas de hidrógeno e incrementan notoriamente la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno^[2].

Se debe mencionar que, a pesar de todas las estrategias adoptadas en la industria para reducir la susceptibilidad de los aceros para tubería de transporte y procesamiento de hidrocarburos, el agrietamiento inducido por hidrógeno se sigue manifestando cuando las condiciones de operación son severas con respecto al contenido de H_2S y la temperatura de operación^[2].

Por todo lo anterior, los fabricantes de tubería han optado en producir y utilizar aceros con tamaño de grano y contenidos de inclusiones controlados, obtenidos mediante procesos que disminuyan la presencia de azufre y manganeso y empleando tratamientos con calcio o cerio para esferoidizar las inclusiones no metálicas^{[21] [22]}.

2.4 Inspección de ductos con equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético

2.4.1 Magnetismo en el hierro y sus aleaciones

El hierro (Fe) es un metal extremadamente útil y uno de los elementos más abundantes en la naturaleza. Una de las características más importante del hierro es su comportamiento magnético el cual, como se sabe, viene dado por las características de su distribución electrónica. El hierro se encuentra en el grupo 8 y periodo 4 de la tabla periódica, y su número atómico es 26. De acuerdo al principio de exclusión de Pauli la distribución electrónica del átomo de hierro se presenta como:^[23].



Como se ha demostrado, la configuración electrónica de los elementos determina las propiedades físicas de los diferentes elementos en la tabla periódica. En el caso del hierro, en presencia de un campo magnético externo, sus electrones desapareados en el orbital *d*, ordenan sus espines en la misma dirección y esta característica le otorga al hierro su carácter ferromagnético^[26]. El ordenamiento de los espines de los electrones no apareados paralelamente entre sí, en una región del material llamada origina una zona del material conocida como “dominio magnético”^[24].

En 1907 Pierre Weiss reportó que los materiales ferromagnéticos están formados por estos dominios^[25], los cuales si están orientados al azar hacen que el material no exhiba propiedades magnéticas. La existencia de estos dominios magnéticos permite explicar por qué el hierro no es espontáneamente ferromagnético. Esto fue demostrado en 1919 por Heinrich Georg Barkhausen quien por medio de amplificadores electrónicos estudió los sonidos que se producen cuando un campo externo obliga a los dominios de Weiss a alinearse. Este es un comportamiento

irreversible que explica el fenómeno de histéresis en materiales magnéticos. Sometido a campos magnéticos elevados, un material, puede llegar a estar compuesto por un único dominio magnético denominado monodominio.

Al aplicar un campo magnético a un material ferromagnético desmagnetizado (Figura 2.2), los dominios del material se orientan con el campo magnético exterior reforzándolo. Si se retira el campo externo, los efectos del campo aplicado no desaparecen por completo, quedando un magnetismo remanente en el material.

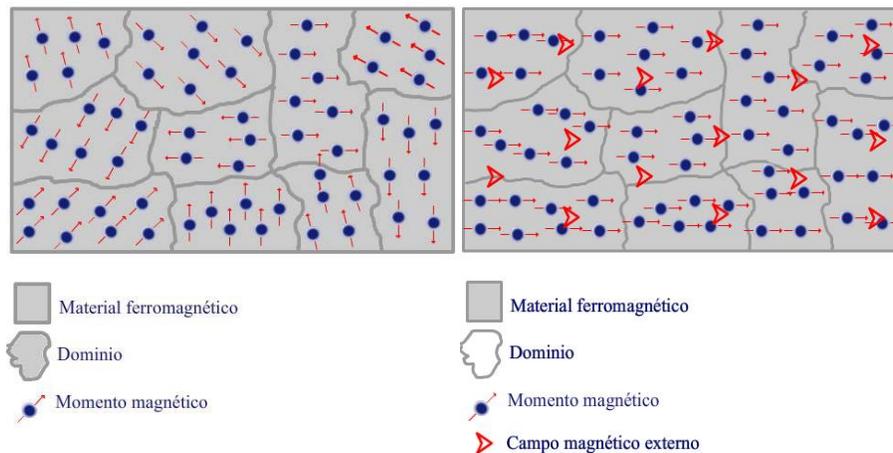


Figura 2.2. Dominios magnéticos en materiales, (a) en ausencia de campo magnético, (b) sometido a un campo magnético.

Este magnetismo remanente se origina porque los momentos magnéticos de los dominios no vuelven a su orientación original, quedando mayoritariamente orientados en la dirección del campo aplicado.

Este fenómeno de campo magnético remanente está presente, como se había mencionado anteriormente, una vez que las tuberías de transporte en la industria petrolera son inspeccionadas con el equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético.

Se pueden estudiar las características magnéticas de un material mediante la medición de su "lazo de histéresis". La histéresis (Figura 2.3) es la tendencia del material a conservar una de sus propiedades en ausencia del estímulo que la ha generado.

La histéresis magnética aparece cuando al magnetizar un material este mantiene la señal magnética después que se la retire el campo magnético que la ha inducido^[26].

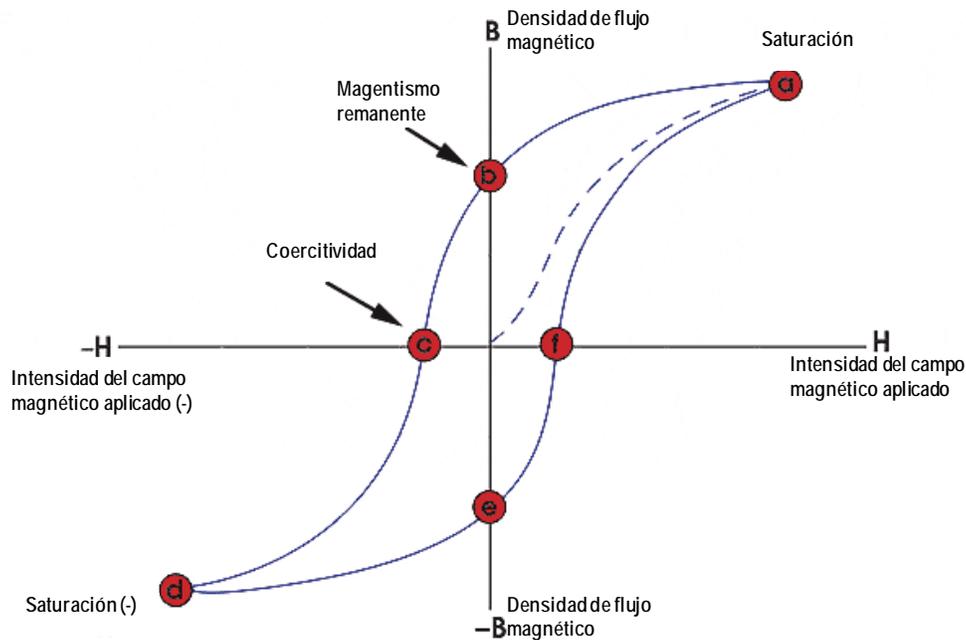


Figura 2.3. Curva de histéresis característica de un material magnético. Partiendo del origen, la curva ascendente es llamada de magnetización inicial. Los interceptos son los parámetros coercitividad y saturación remanente.

Como se había dicho anteriormente en el capítulo introductorio, en la industria petrolera se realizan sistemáticamente análisis de integridad en los sistemas de ductos. Estos análisis tienen como objetivo estimar las posibilidades de fallas de los ductos debido, entre otras cosas, a la presencia de defectos de diversa índole en las tuberías. Estos defectos en el material comprende la corrosión por picadura, corrosión interna, agrietamiento inducido por hidrógeno, etc.

Para realizar estas estimaciones, se requiere la recolección del mayor número de datos posibles de los distintos tipos de defectos presentes en los ductos.

La herramienta más utilizada para el análisis de los defectos en los ductos es el equipo instrumentado de pérdida flujo magnético o “diablo”, el cual es utilizado en las líneas de transporte en México (Figura 2.4).

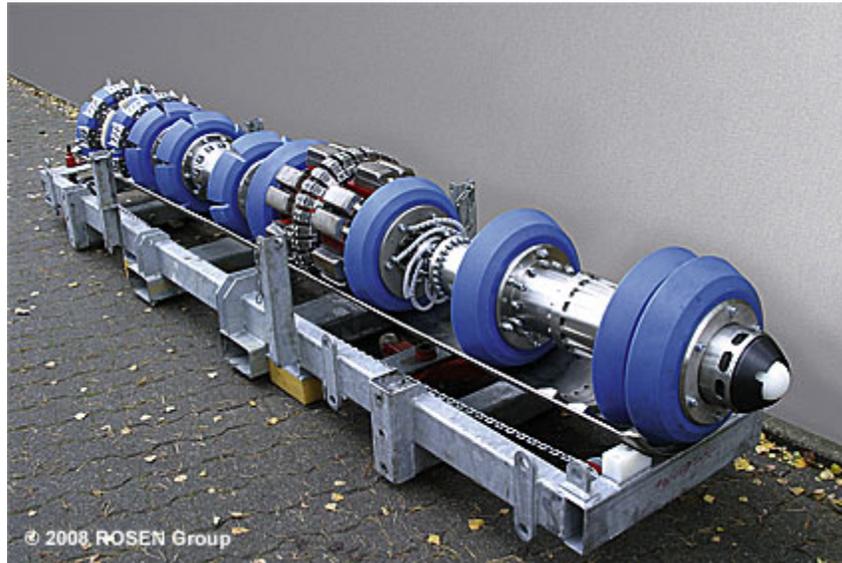


Figura 2.4. Vista general de un equipo instrumentado de fuga de flujo magnético o “diablo”.

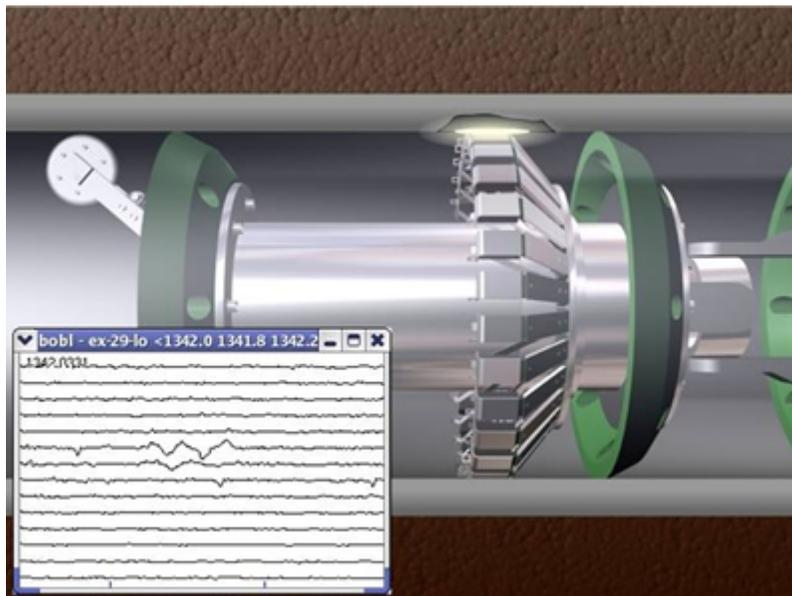


Figura 2.5. Ilustración del principio de operación de un equipo instrumentado de fuga de flujo magnético o “diablo”.

Esta técnica no destructiva de inspección en línea consiste en magnetizar la pared del ducto y luego detectar una fuga de flujo magnético las cuales están asociadas a la presencia de defectos en la tubería (Figuras 2.5, 2.6).

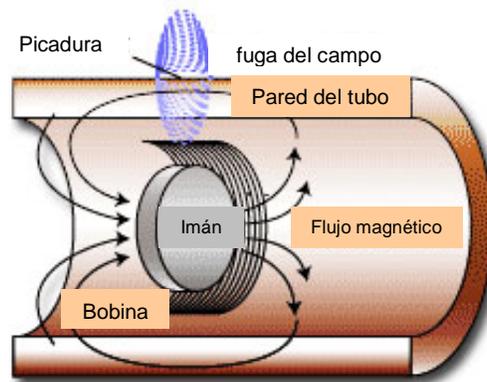


Figura 2.6. Esquema del principio físico del funcionamiento de un equipo instrumentado de fuga de flujo magnético o “diablo”.

Si bien esta técnica es de uso imprescindible para la recolección de datos para el análisis de integridad de los ductos, en un estudio reciente se demuestra que el campo magnético acelera el daño por hidrógeno en aceros, esto es; los materiales analizados en ese estudio resultaron más susceptibles a sufrir agrietamiento inducido por hidrógeno cuando fueron sometidos a la influencia de campos magnéticos del mismo orden que los utilizados en las herramientas de fuga de flujo magnético^{[14][12]}. También se ha encontrado que la presencia de flujo magnético remanente en las tuberías de acero, incrementa notablemente la solubilidad del hidrógeno en estas, lo cual a su vez, aumenta la concentración de hidrógeno en el material^[27].

Este comportamiento tiene su explicación en la modificación de la configuración electrónica del hidrógeno en presencia de un campo magnético^[12].

Estos estudios han demostrado que en presencia de un campo magnético aplicado, la difusión del hidrógeno hacia sitios en el interior de la estructura de dominios magnéticos del material es energéticamente más favorable y además, al

ocupar el hidrógeno sitios intersticiales en la red cristalina de la aleación de hierro, introduce una deformación en la red que modifica sustancialmente la contribuciones a la entropía electrónica del material.

De esta forma se puede afirmar que la relación entre la concentración de hidrógeno y las características magnéticas del material dependen una de otra, i.e. las propiedades magnéticas del material cambian en la medida que cambia la concentración de hidrógeno en el material y viceversa ^[12]. Este trabajo demuestra experimentalmente que la inducción magnética generada por la inspección de las tuberías con equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético influye considerablemente el contenido de hidrógeno presente en el acero y determina el comportamiento final del material en servicio.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Caracterización Química y Estructural

3.1.1 Análisis químico

Para determinar el contenido de los principales elementos de aleación presentes en el acero, se efectuó el análisis químico en un laboratorio externo con acreditación ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Los principales elementos de aleación a cuantificar son carbono(C), manganeso (Mn), azufre(S), silicio (Si), fósforo (P) y cobre (Cu). Las técnicas empleadas para la determinación de los elementos antes mencionados son: combustión, colorimetría y absorción atómica. La composición química del acero estudiado está expuesta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química del acero API-5L X60, en % peso.

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Concentración en % peso	0.23	1.27	0.07	0.018	0.024	0.012	0.012	0.0011	0.036

3.1.2 Caracterización microestructural del acero

Las muestras se cortaron con una cortadora de disco de diamante Pico-150 en la dirección longitudinal y seccionaron en la transversal para obtener muestras con doble cara de 1cm² cada una, de tal manera que estas caras fueran las que originalmente estarían expuestas si el material se encontrara aún en servicio como se puede apreciar en la Figura 3.1.

Se prepararon inicialmente con papel abrasivo de carburo de silicio (de 100 a 2000) y posteriormente se pulieron con alúmina 0.3µm hasta lograr un acabado a espejo, esto en ambas caras, necesario para su observación mediante un microscopio óptico.

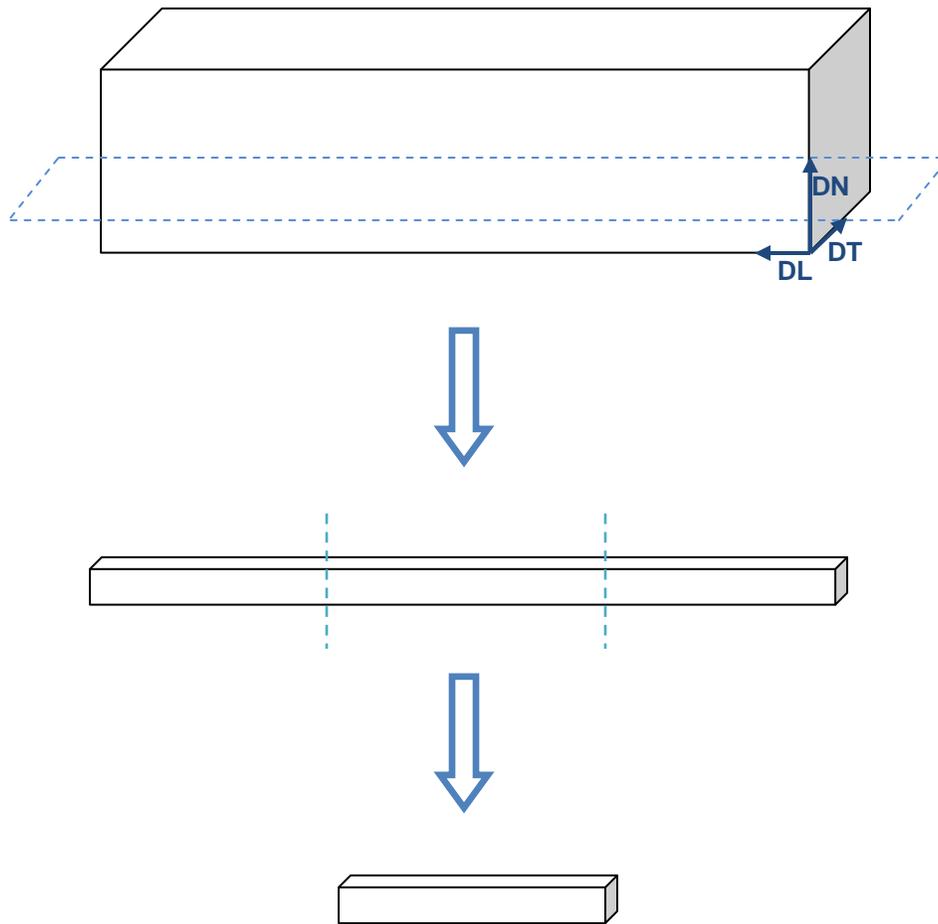


Figura 3.1. Obtención de las muestras.

Para revelar la microestructura presente en el acero (Figura 3.2) y así conocer el tamaño de grano y porcentaje de fases, las muestras se atacaron químicamente con una solución que contiene 2 ml de ácido nítrico (HNO_3) y 98 ml de metanol, conocida comúnmente como Nital II.

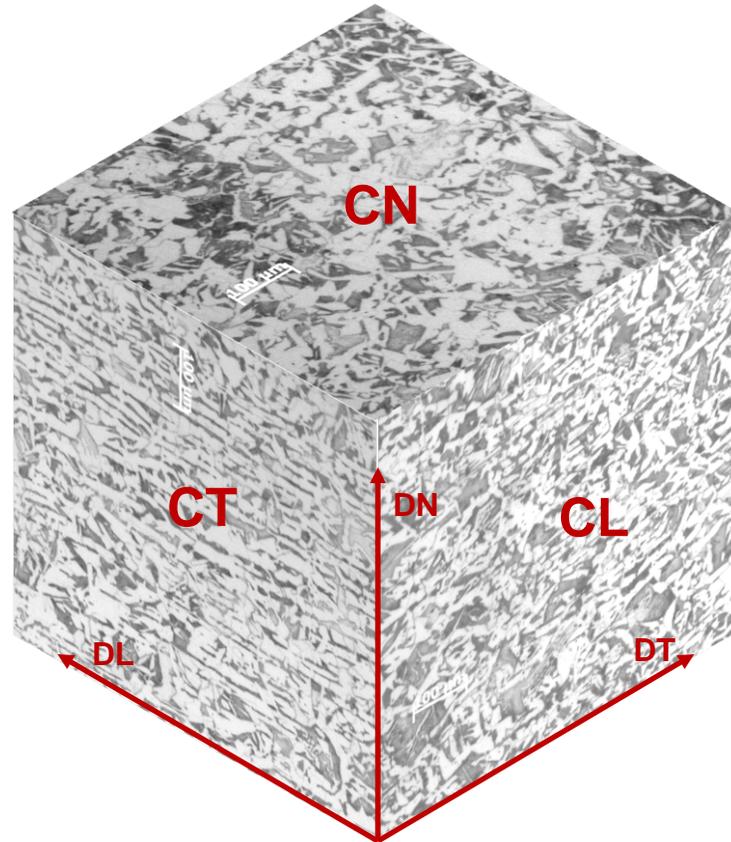


Figura 3.2 Microestructura presente en el acero API-5L X60.

La cuantificación del tamaño de grano y porcentaje de fases se realizó en base a las normas ASTM E 112-02 (ver Tabla 3.2), con la utilización del analizador de imágenes AxioVision y un microscopio óptico modelo Axiovert 40 MAT, ver Figura 3.3.

Tabla 3.2. Tamaño de grano y porcentaje de fases del acero API-5L X60.

Tamaño de Grano ASTM	% Fases
7.6	37.5 de Perlita



Figura 3.3 Microscopio Óptico Axiovert 40 MAT.

3.2 Condiciones Experimentales del Análisis

3.2.1 Condiciones para el Cargado Catódico

Se realizaron dos tipos de pruebas de cargado catódico: una prueba de cargado catódico aplicando un campo magnético a la muestra y otra sin el campo magnético aplicado. El resto de las condiciones fueron idénticas en cada uno de los experimentos. En la Tabla 3.3 se resumen las variables empleadas durante las pruebas de cargado catódico para ambas experimentaciones.

Tabla 3.3. Condiciones de prueba para el cargado catódico.

VARIABLE	DESCRIPCIÓN
Electrodo de trabajo.	Muestra de acero, con superficie en acabado espejo con dos caras de 1cm ² cada una expuestas al electrolito.
Contraelectrodo.	Grafito.
Electrolito.	H ₂ SO ₄ 0.5N.
Densidad de Corriente.	50mA/cm ²
Voltaje.	Variable.
Periodo de Exposición.	7 días.
Solución para retardar la recombinación del hidrógeno.	Fósforo rojo más bisulfuro de carbono.

3.2.2 Puesta a Punto de la instalación de Cargado Catódico

El arreglo empleado durante las pruebas de cargado catódico se muestra en la Figura 3.4, en ella se aprecia la interconexión de cada uno de los elementos que integran el circuito eléctrico empleado.

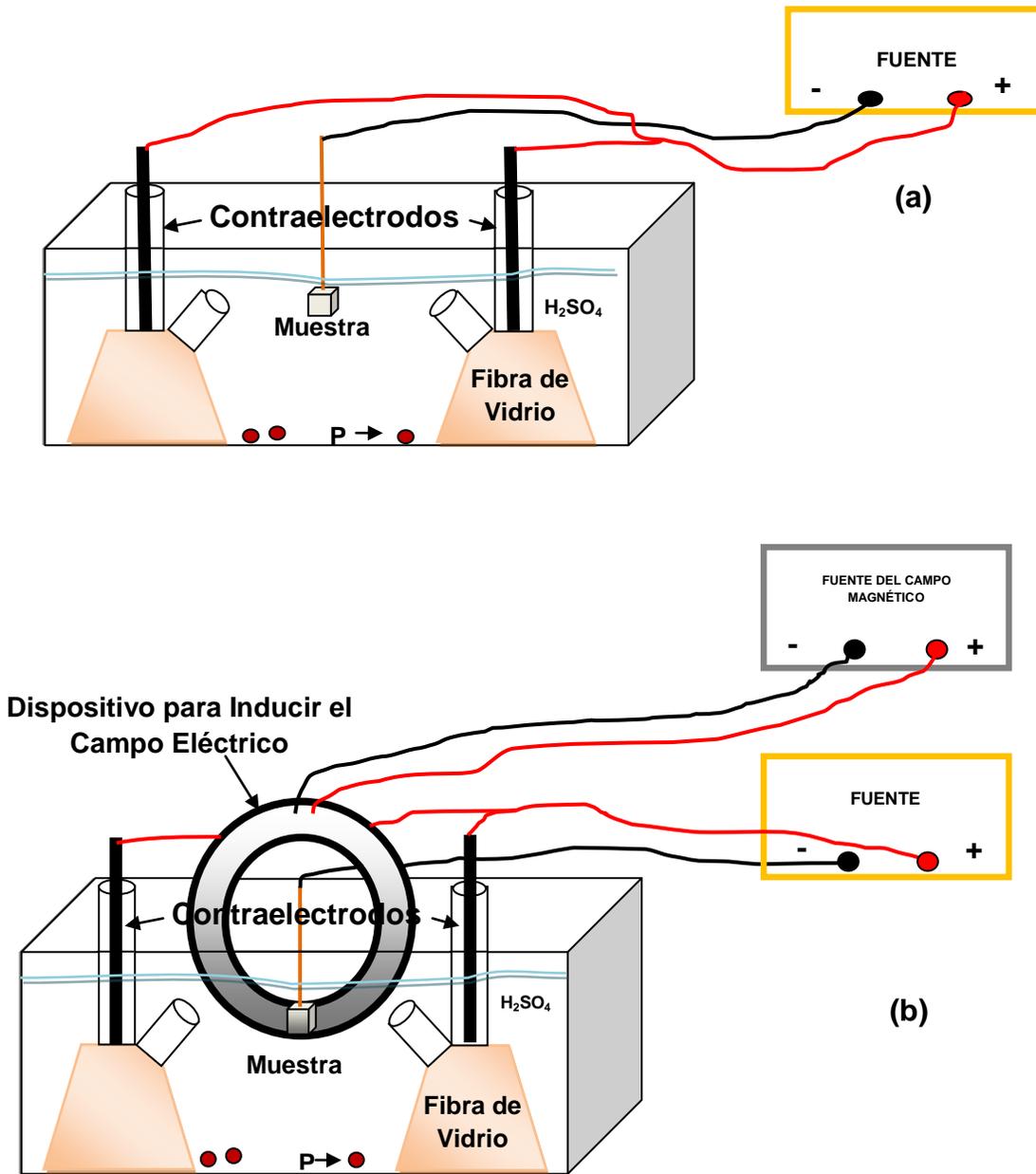


Figura 3.4. Representación del sistema empleado para pruebas de HIC, (a) arreglo empleado para las pruebas sin campo magnético, (b) arreglo utilizado en las pruebas con campo magnético.

3.3 Pruebas de Cargado Catódico Con y Sin Campo Magnético

Para llevar a cabo las pruebas se utilizaron muestras de 1cm de largo, 1cm de ancho y 1mm de espesor, preparadas metalográficamente utilizando la técnica convencional de pulido mecánico. Se estableció el contacto eléctrico soldando un alambre de cobre en uno de los extremos de las muestras; para cerciorarse que existiera contacto eléctrico, se utilizó un multímetro en modo continuidad.

Se colocó resina epóxica, de forma tal que cubriera la conexión del cable, asegurando así el contacto entre el cable y la muestra y evitando la interacción de éste con la solución de trabajo (Figura 3.5). Al secar la resina, la muestra se enjuagó con abundante agua y acetona. Posteriormente, se desengrasó usando un equipo ultrasónico durante 10 min.



Figura 3.5 Muestra con el contacto lista para ser sometida a la experimentación con Cargado Catódico.

Durante la experimentación fue necesario agregar fósforo rojo continuamente para evitar la pronta recombinación del hidrógeno atómico, de esta manera se garantiza que el hidrógeno se absorba en el material y se recombine dentro y no fuera de él.

En el caso de la prueba de cargado catódico con campo magnético aplicado, la instalación experimental fue modificada agregando un aro de un acero similar al acero de la muestra analizada al cual se le enrolló una bobina para lograr que el campo magnético quedará confinado en el aro y la muestra, y de esta manera simular el proceso de magnetización que ocurre en la pared de la tubería en servicio cuando es sometida a inspección con equipo instrumentado de fuga de flujo magnético (Fig. 3.4 (b)).

Otra variable que requirió ser monitoreada fue el voltaje, ya que a medida que el tiempo de exposición transcurría la caída de corriente era mayor debido a la saturación en la interface metal-electrolito, toda la experimentación fue a temperatura ambiente.

Al término del período de prueba, las muestras nuevamente fueron sometidas a un baño ultrasónico para limpiarlas y observar con mayor detalle las ampollas formadas en las superficies expuestas en el cargado catódico; éstas fotografías se tomaron con ayuda de un estereoscopio a distintos aumentos (1 a 6.5) por ambas caras.

Posteriormente las muestras fueron cortadas y se prepararon metalográficamente hasta alúmina 0.3 μ m. Para hacer posible la observación de las grietas de manera más clara se realizó un ataque químico con Nital II, durante 6 segundos. Se examinaron las superficies por medio de microscopia óptica y el analizador de imágenes AxioVision para determinar la existencia de grietas generadas durante el cargado catódico.

3.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Para analizar la extensión y composición de la capa de óxido en cada una de las muestras analizadas, i.e. muestras sometidas a pruebas de cargado catódico en presencia y ausencia de un campo magnético, ambas muestras fueron sometidas a un análisis químico mediante la técnica espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, *EDS* por sus siglas en inglés (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) utilizando un microscopio electrónico Jeol JSM-6700 como el que se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6 Microscopio Electrónico Jeol JSM- 6700.

Este análisis permite determinar los distintos elementos presentes en la superficie de las muestras, determinar las fases presentes en ambas y establecer si existe una diferencia en la composición de los óxidos superficiales que pueda ser asociado a la presencia del campo magnético durante el proceso de cargado catódico. En este estudio se realizó un barrido de la superficie expuesta en la prueba de cargado catódico y se seleccionaron las áreas que tenían una evidente presencia de ampollas y productos de corrosión en las muestras analizadas. El análisis químico permitió determinar la composición de la capa de óxido presente en la superficie de las muestras.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La caracterización microestructural de estos materiales se llevó a cabo empleando microscopía óptica y electrónica de barrido. Se obtuvieron imágenes de las muestras sometidas a los procesos de cargado catódico con y sin la presencia de campo magnético.

Estos análisis permitieron establecer que las diferencias en los resultados obtenidos en los experimentos a los que fueron sometidas las muestras, son consecuencia de la presencia de campo magnético durante el proceso de cargado catódico. A continuación se describen y discuten los resultados obtenidos.

4.1 Pruebas de cargado catódico sin presencia de campo magnético

4.1.1 Análisis de las grietas

En la Fig. 4.1 (a) y (b) se presentan las imágenes de microscopía óptica obtenidas en la dirección transversal. En la misma figura las imágenes (c) y (d) presenta la microestructura de la muestra en la dirección longitudinal. De acuerdo a estas micrografías, la microestructura que se observa está compuesta por fases de perlita (fase oscura), y ferrita (fase clara) con una distribución de fases homogénea en toda su extensión. Así mismo, se puede apreciar el bandeamiento de las fases el cual es característico de los aceros sometidos al proceso de conformado.

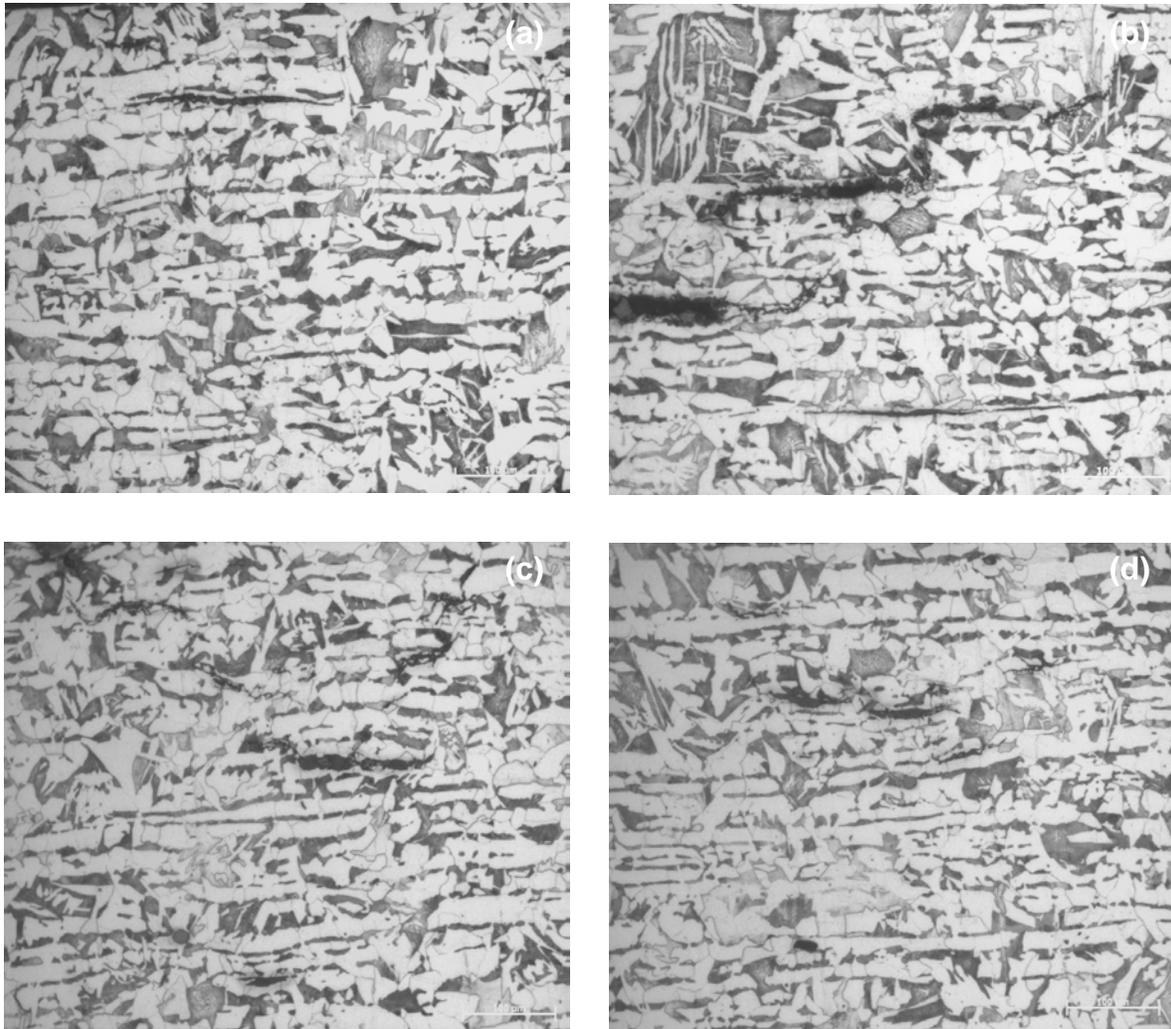


Figura 4.1 Micrografías de microscopía óptica de las grietas de la muestra sin campo magnético a 20X. (a) y (b) en la dirección transversal, (c) y (d) dirección longitudinal.

En la Figura 4.1, también se observa la presencia de grietas transgranulares estrechas en la fase ferrítica. En esta misma figura se puede apreciar la presencia del agrietamiento inducido por hidrógeno en forma escalonada, sin interconexión entre las puntas de las grietas y con una desviación en la trayectoria de propagación en las puntas de las grietas en forma de S. En esta misma figura también se observa que las grietas se propagan de forma intergranular y/o transgranular y no se encuentra la presencia de una trayectoria preferencial de propagación.

Al realizar un análisis pormenorizado del tamaño de las grietas en las muestras sometidas a cargado catódico sin campo magnético se puede concluir que la longitud promedio de estas es de $200\mu\text{m}$ (ver figuras 4.1 y 4.2). Posteriormente, en el próximo epígrafe, se analizará las diferencias en la morfología del agrietamiento inducido por hidrógeno la cual es consecuencia de la presencia de campo magnético durante el proceso de cargado catódico.

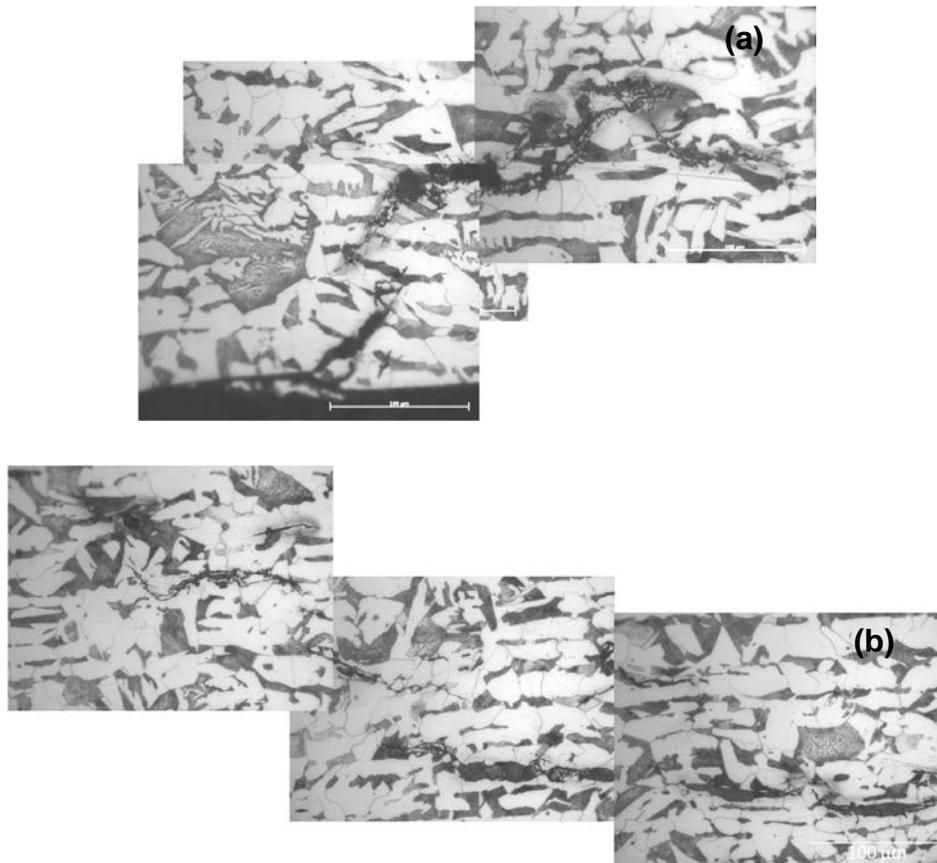


Figura 4.2 Micrográficas de grietas en la muestra sin campo magnético en diferentes zonas tomadas con microscopía óptica a 50X, en la dirección longitudinal

Así mismo en la figura 4.3, muestra agrietamiento cercano a la superficie de la muestra sin campo magnético, se aprecia ampollamiento debido a la acumulación del hidrógeno durante la prueba de cargado catódico.



Figura 4.3. Micrografías en la superficie de la muestra sin campo magnético tomadas con microscopía óptica de barrido a 20X en la dirección transversal.

En la Figura 4.4 es posible visualizar la cantidad de grietas formadas durante la prueba de cargado catódico sin campo magnético. El área observada correspondiente para la dirección longitudinal es de 8 mm^2 , y en la dirección transversal el área expuesta que se tiene es de 10 mm^2 .

Se observa que la densidad de grietas en la dirección longitudinal es menor, teniendo 58 grietas en el área observada. Mientras, en la dirección transversal el número de grietas encontradas suma 105 grietas.

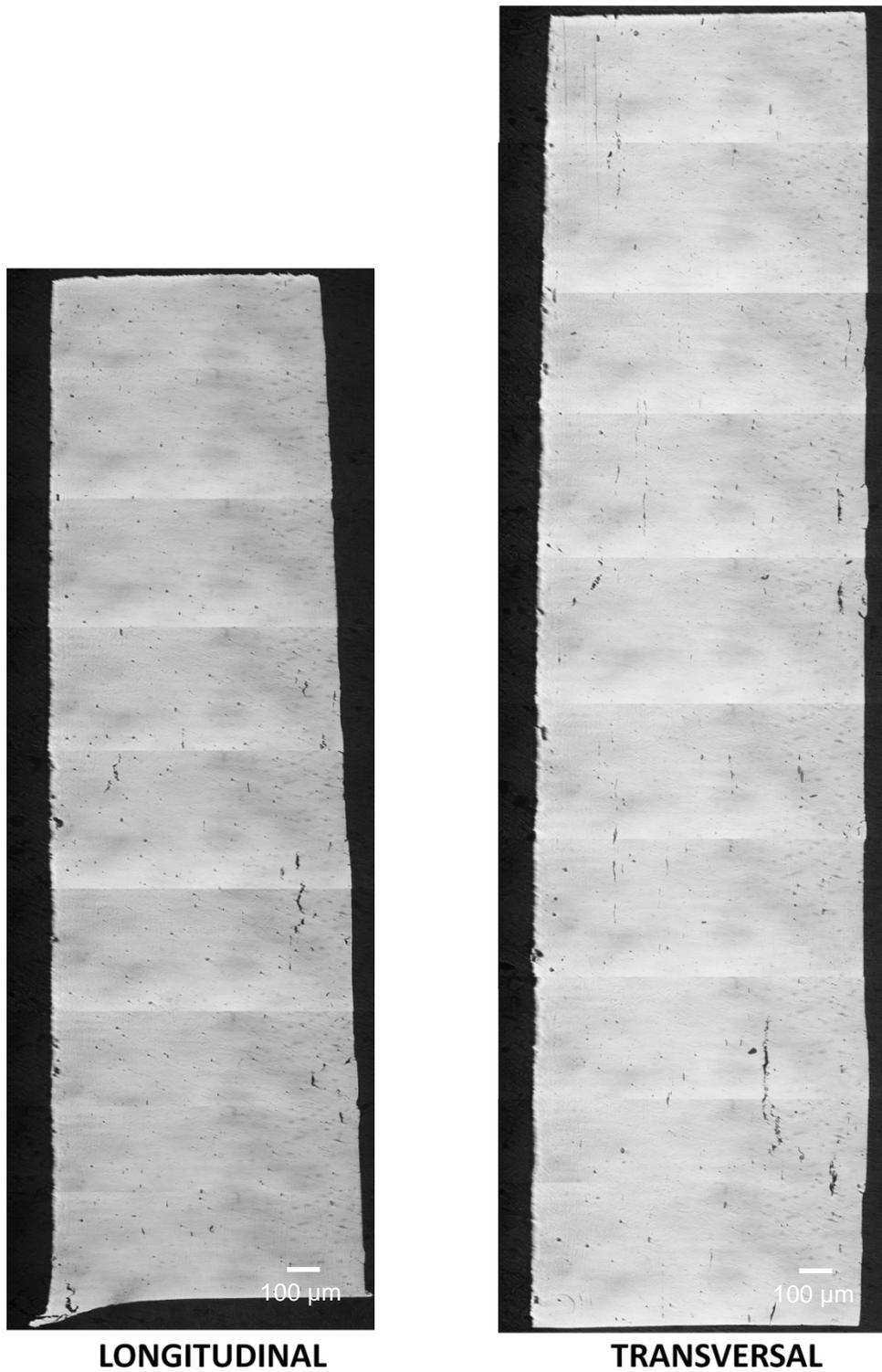


Figura 4.4 Imagen compuesta de las caras longitudinal y transversal expuestas de la muestra después de la prueba de cargado catódico sin campo magnético obtenida mediante microscopía óptica a 10X, sin ataque químico.

Se realizaron barridos en la dirección transversal y longitudinal dentro de la muestra para visualizar el daño dentro del material durante las pruebas de cargado catódico. La Figura 4.5(a) muestra los primeros cortes en estas direcciones, los que se realizaron a 2 mm de la superficie expuesta. El segundo barrido fotográfico (figura 4.5 (b)) se llevó a cabo a 1 mm de la superficie de los cortes.

La cuantificación de las grietas para ambos barridos en su mayoría son grietas con tamaños $\leq 50\mu\text{m}$, la grieta con mayor extensión encontrada en la muestra sin campo magnético fue de $250\mu\text{m}$ y algunas que iban de $100 - 200\mu\text{m}$ (5 grietas).

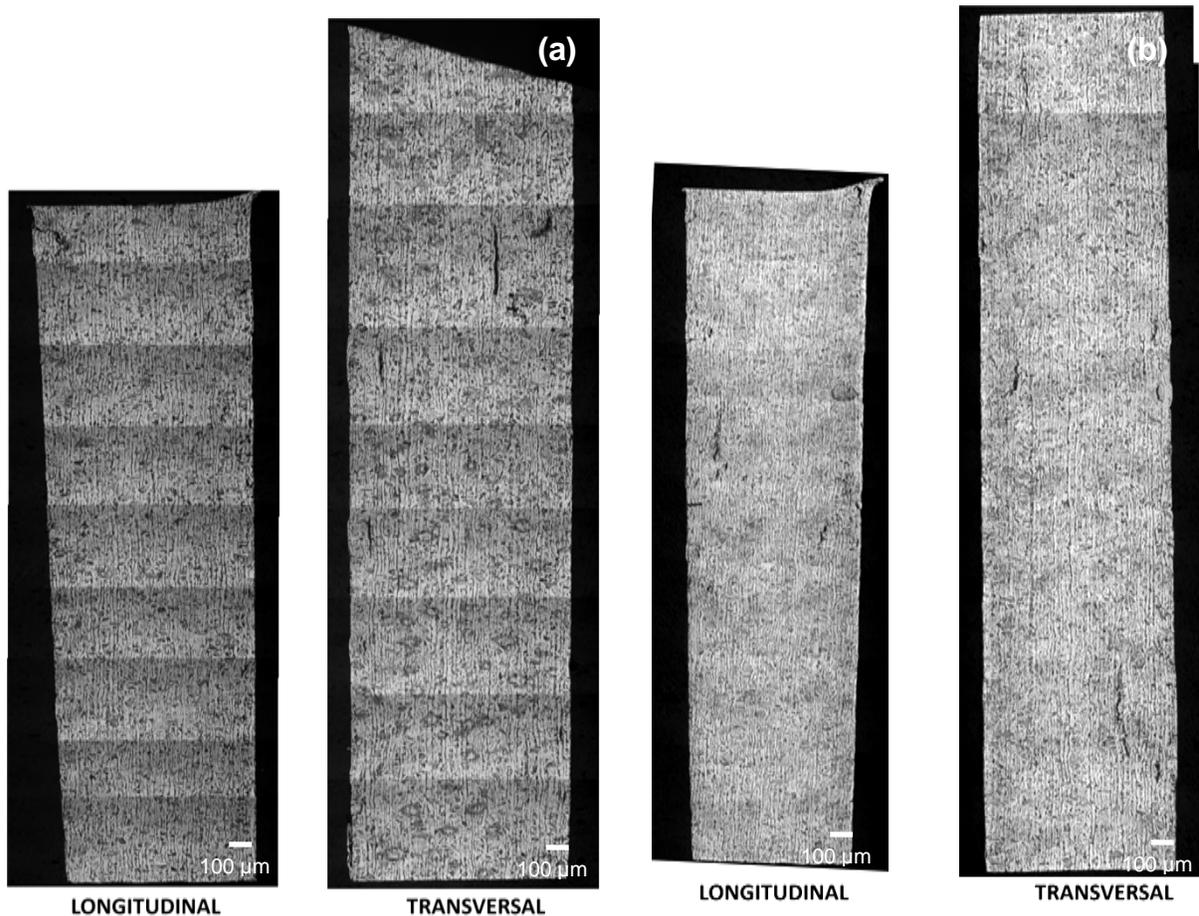


Figura 4.5. Mapeos a diferentes distancias de la superficie en la muestra sin campo magnético por microscopía óptica a 10X, con ataque químico; (a) 2 mm de la superficie y (b) 1 mm de la superficie.

4.1.2 Análisis de las ampollas

Para este análisis la muestra estudiada fue examinada mediante microscopía electrónica de barrido. El tamaño del área analizada fue 64 mm^2 por cara. Se realizó un barrido en ambas caras de la muestra como se puede apreciar en la Figura 4.6 y 4.7. La cantidad de ampollas (n) fueron clasificadas por su tamaño, tomando en cuenta su diámetro (l), de forma manual, es decir, tomando la retícula como base para clasificarlas. Se estableció como criterio que ampollas de igual o mayor tamaño a esta retícula ($500\mu\text{m}$) serían clasificadas como grandes, para las ampollas medianas la retícula fue dividida en 2, quedando estas con una medida iguales o mayores $250\mu\text{m}$ pero menores a $500\mu\text{m}$; mientras las ampollas restantes catalogadas como pequeñas, fueron las que presentaban un diámetro menor a $250\mu\text{m}$.

Este análisis arrojó como resultado la presencia de una gran cantidad de ampollas pequeñas, siendo este tipo de ampollas las predominantes en estas muestras. En esta muestra se encontró una notable diferencia respecto al número y tamaño de las ampollas producidas, respecto a la muestra cargada con campo magnético. En este caso se produjeron mayor cantidad de ampollas pequeñas pero menor cantidad de ampollas grandes y medianas con respecto a la muestra con campo magnético como se puede apreciar en la Figura 4.4 y figura 4.7. Los resultados del análisis del número y tamaño de las ampollas producidas se presentan en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Cantidad de ampollas producidas durante el cargado catódico en la muestra sin campo magnético (n , es el número de ampollas y l , diámetro de las ampollas).

AMPOLLAS EN MUESTRA SIN CAMPO MAGNÉTICO		
CLASIFICACIÓN	Número de ampollas (n)	diámetro (l)
Grandes	14	$\geq 500\mu\text{m}$
Medianas	56	$250\mu\text{m} \leq l < 500\mu\text{m}$
Pequeñas	685	$l < 250\mu\text{m}$

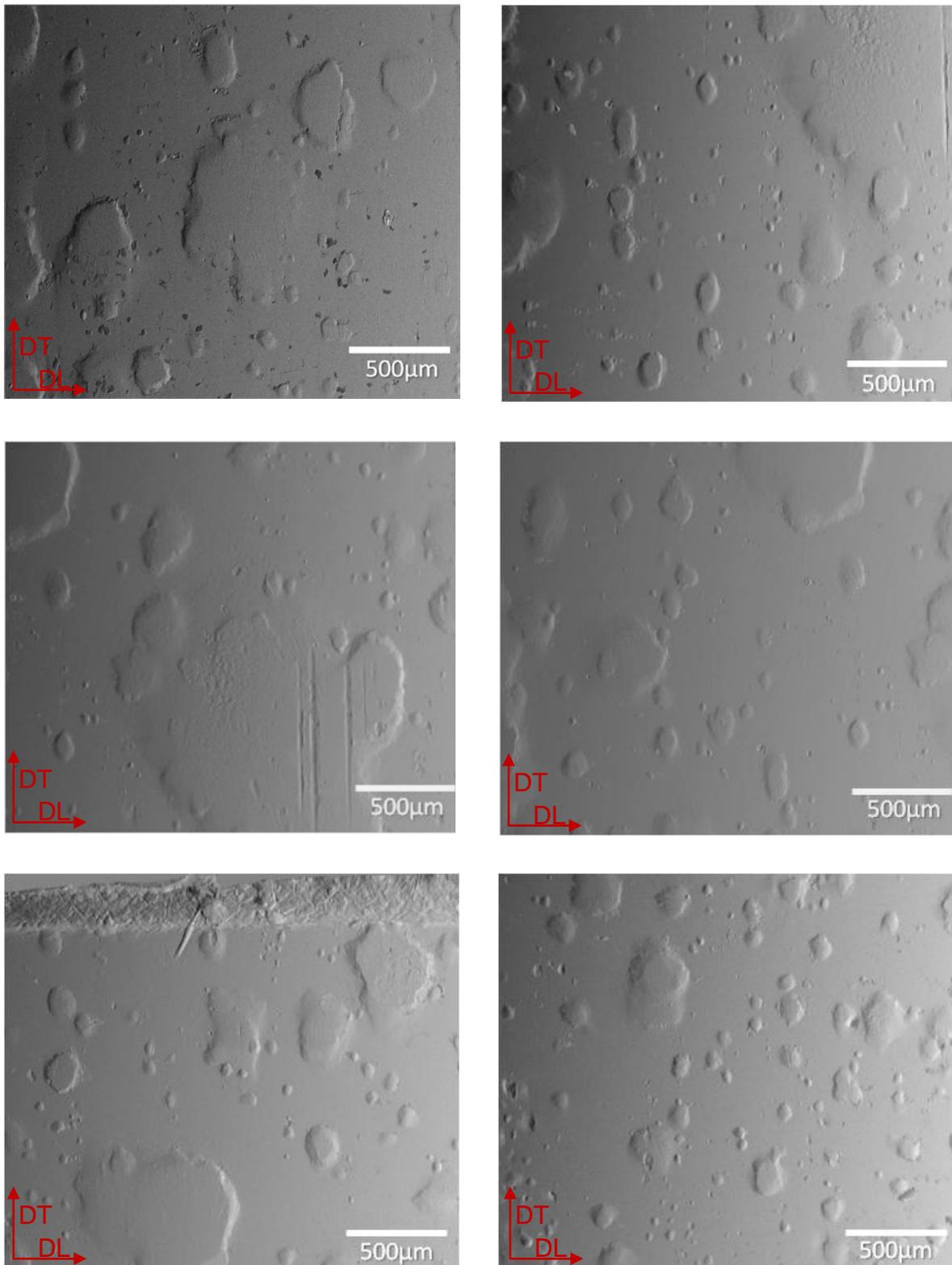


Figura 4.6 Micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido a 50X en modo topográfico, en diferentes zonas de la muestra sin campo magnético en la cara 1.

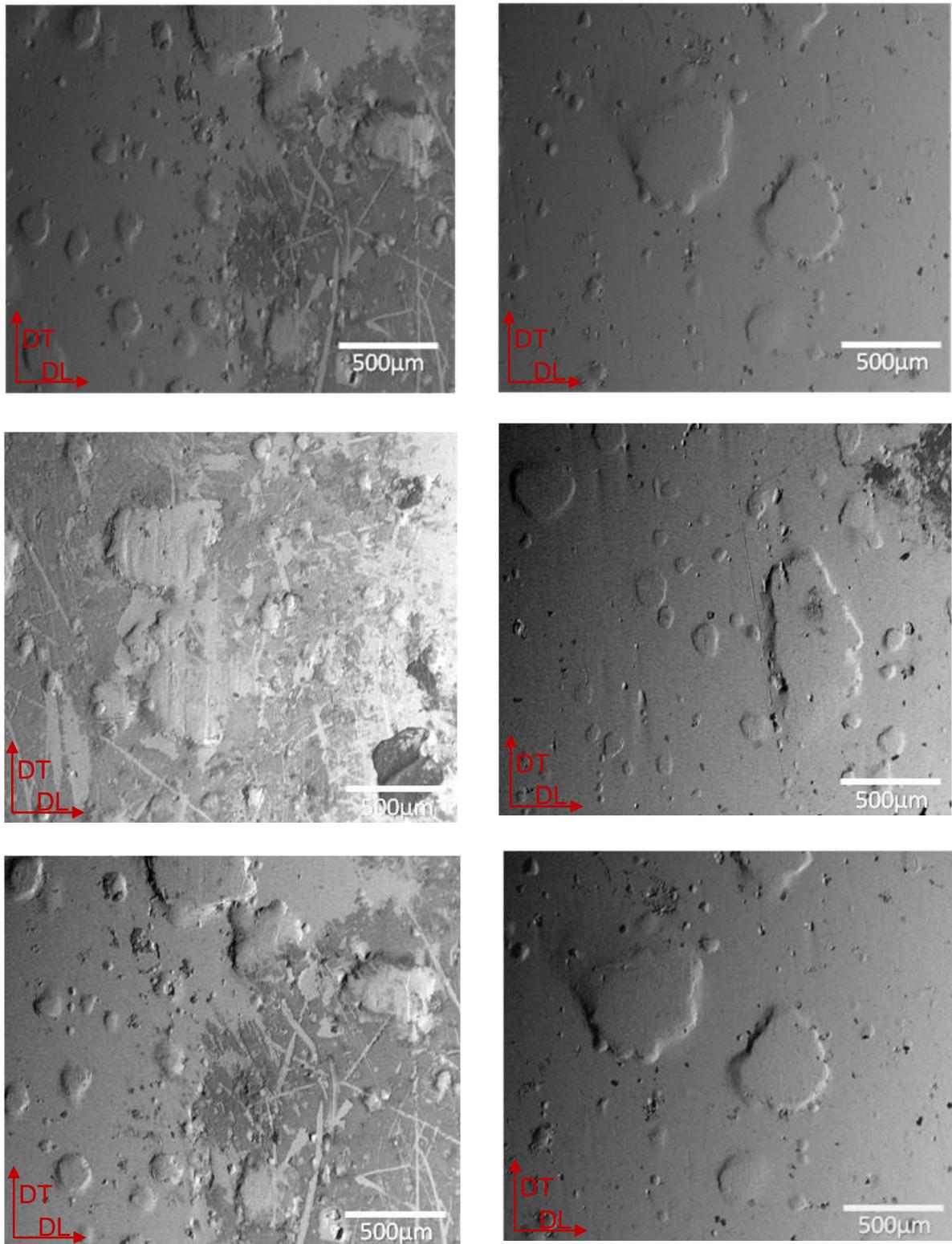


Figura 4.7 Micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido a 50X en modo topográfico, en diferentes zonas de la muestra sin campo magnético en la cara 2.

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 4.8 (a) se presenta una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de una zona de la superficie expuesta de la muestra y el espectro obtenido mediante espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, (EDS) de la misma zona mostrada en la figura 4.8 (b). La imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución revela la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la muestra, esto es, producto de corrosión, cuya distribución no es homogénea y presenta adherencia y además se aprecia compacta. Por otro lado, en el espectro de rayos-X de energía dispersiva de la zona analizada se pueden identificar la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la muestra, así como la presencia de elementos tales como el Mn, Al y Si.

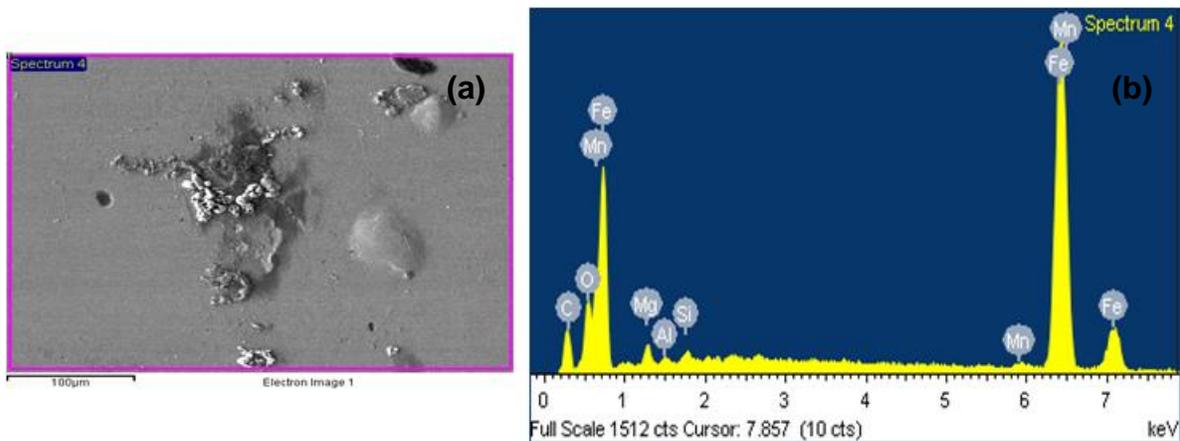


Figura 4.8 Imagen y espectro del microanálisis en la zona marcada de la muestra sin campo magnético, realizado por MEB.

Un análisis similar, pero en este caso a mayor resolución, se presenta en la figura 4.9. En este caso, también la imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución Figura 4.9 (a) revela la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la muestra y así mismo en el espectro de rayos-X de energía dispersiva de la zona marcada, ver Figura 4.9 (b), se observa la presencia de productos de corrosión en la forma de óxidos de hierro, en este caso particular con la presencia adicional de elementos tales como el Ca y P.

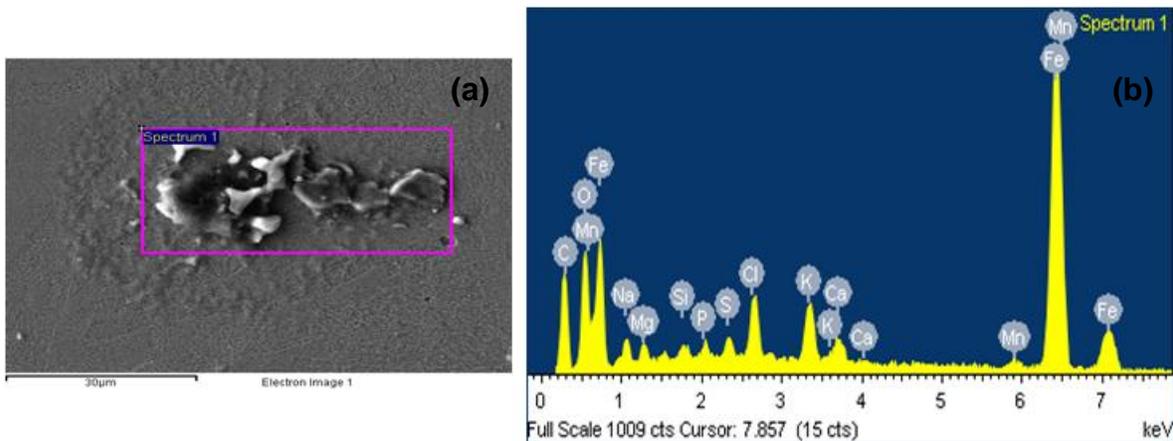


Figura 4.9 (a) Imagen y (b) espectro del microanálisis del producto de corrosión en la zona marcada muestra sin campo magnético, realizado por MEB.

La Figura 4.10 (a), muestra agrietamiento adyacente a la ampolla extendiéndose en gran parte de la base de ésta, cuestión que torna al AIH en un daño muy peligroso. A su vez el espectro de rayos-X de energía dispersiva de la zona marcada muestra también la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la ampolla figura 4.10 (b).

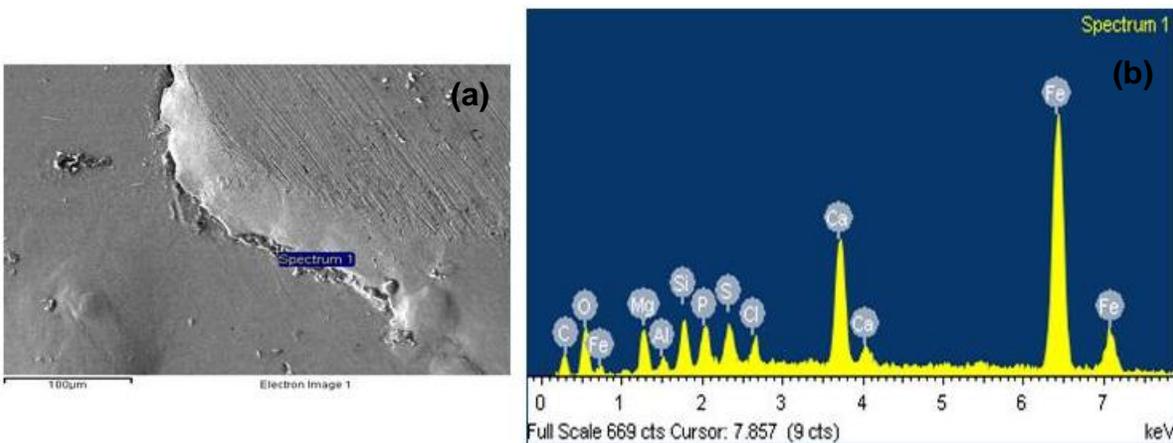


Figura 4.10 (a) Imagen del agrietamiento en la base de la ampolla y (b) espectro del microanálisis en la zona marcada, en la muestra sin campo magnético, realizado por MEB.

Así mismo, en la imagen mostrada en la Figura 4.11 (a) se puede visualizar la presencia de agrietamientos múltiples sobre la ampolla, aunque en menor cantidad, respecto a las apreciadas en la muestra que estuvo bajo la influencia del campo magnético como se verá en el epígrafe siguiente, donde se muestran los resultados de los experimentos de cargado catódicos con la presencia de campo magnético.

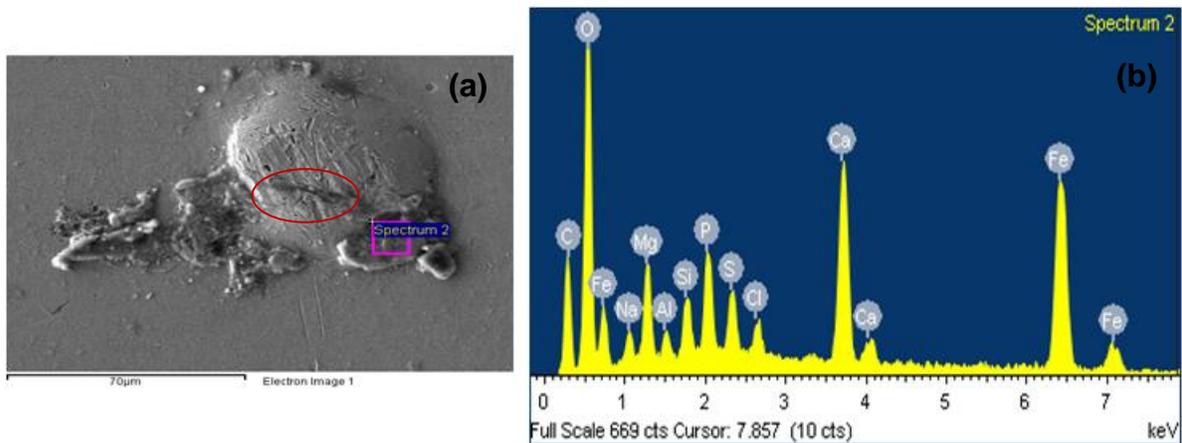


Figura 4.11 (a) Imagen de agrietamiento secundario y (b) espectro del microanálisis en la zona marcada en la muestra sin campo magnético, realizado por MEB.

4.2 Pruebas de cargado catódico en presencia de campo magnético

4.2.1 Análisis de las grietas

En la Fig. 4.12 se presentan las imágenes de microscopía óptica obtenidas en la dirección transversal y dirección longitudinal de las muestras sometidas a pruebas de cargado catódico en presencia de campo magnético. Al igual que en las muestras anteriores, la microestructura que se observa está compuesta por fases de perlita y ferrita con una distribución de fases homogénea en gran parte de su extensión. Así mismo, se puede apreciar el bandeamiento de las fases; que como se mencionó anteriormente, es característico de los aceros sometidos al proceso de conformado.

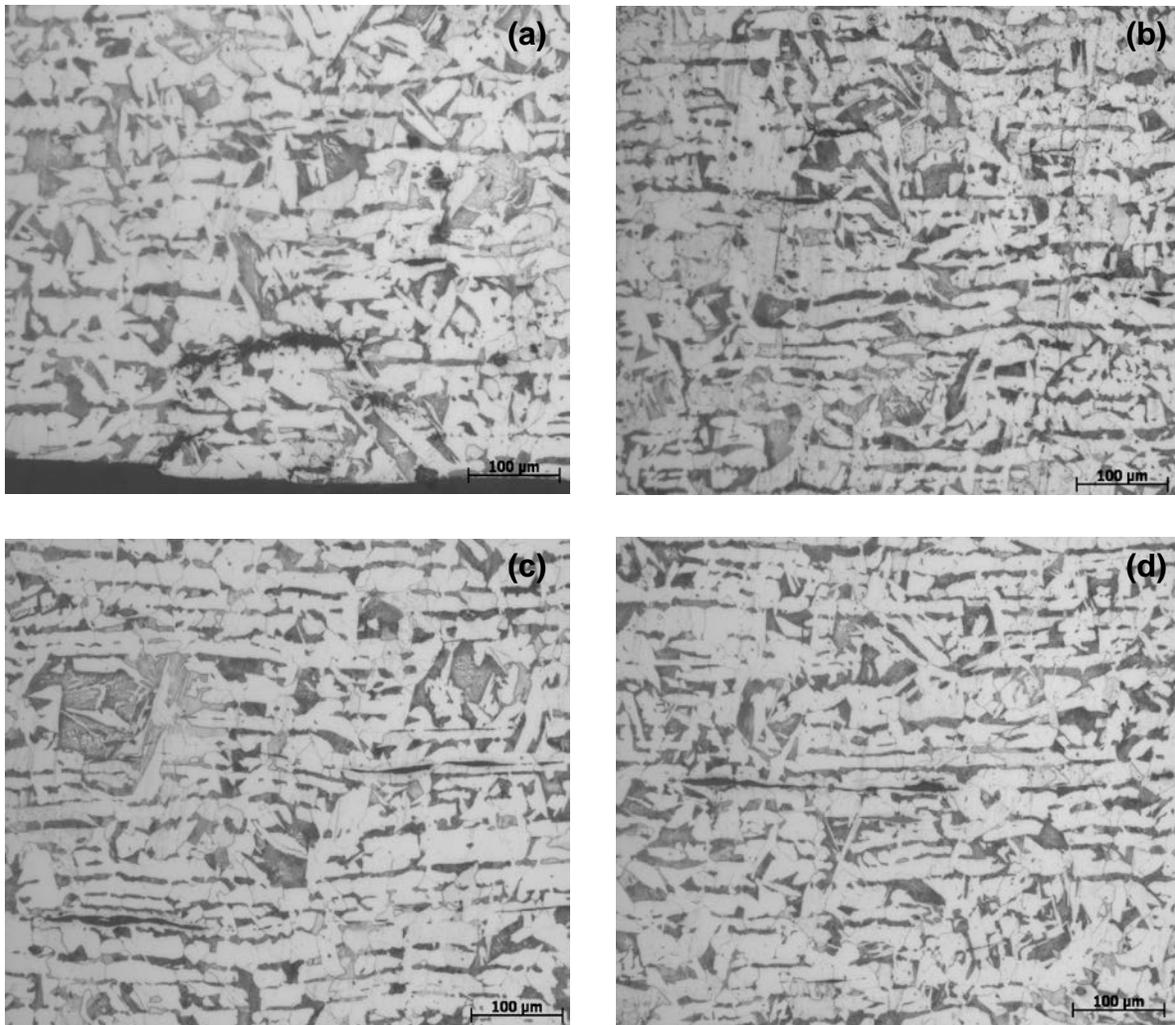


Figura 4.12 Micrografías de grietas en la muestra con campo magnético en diferentes zonas con por microscopía óptica a 20X. (a) y (b) en la dirección transversal, (c) y (d) dirección longitudinal.

Se determinó la longitud promedio de las grietas producidas en las pruebas de cargado catódico en presencia de campo magnético. Las longitudes de estas grietas, que se observan en la Figura 4.12 ($\leq 350\mu\text{m}$) fueron comparadas con las mostradas en la Figura 4.1 correspondientes a la muestra sin campo magnético ($\leq 200\mu\text{m}$). De estas dos figuras se puede apreciar que la severidad del agrietamiento inducido por hidrógeno en presencia de campo magnético es

notablemente mayor respecto al agrietamiento producido en las pruebas de cargado catódico sin campo magnético.

Las grietas que se observan en la Figura 4.13 presentan todas las características morfológicas del agrietamiento inducido por hidrógeno ^[28]. En la figura 4.13 (b) se puede apreciar que se repite la presencia del agrietamiento inducido por hidrógeno en forma escalonada, sin interconexión entre las puntas de las grietas y con una desviación en la trayectoria de propagación en las puntas de las grietas en forma de S. Las grietas se propagan de forma intergranular y/o transgranular y no se encuentra la presencia de una trayectoria preferencial de propagación.

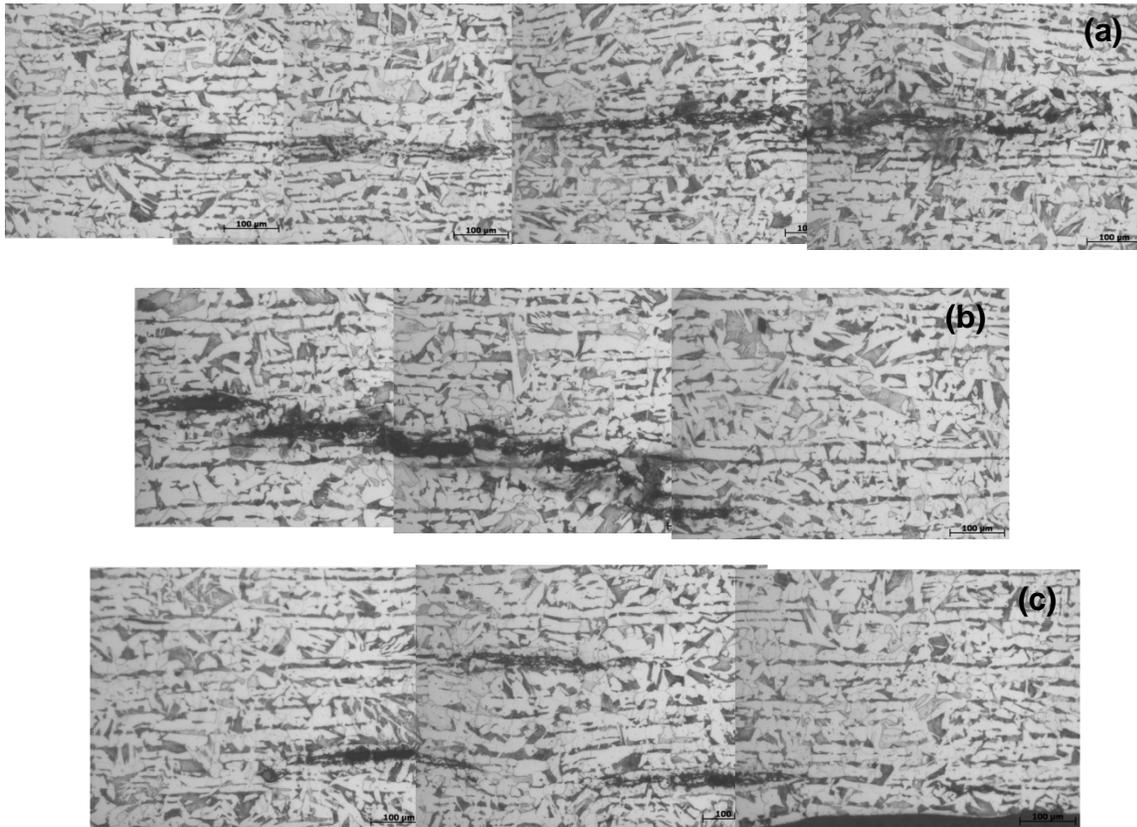


Figura 4.13 Micrografías de grietas en la muestra con campo magnético en diferentes zonas tomadas por microscopía óptica a 20X en la dirección longitudinal.

También en la figura 4.14 se muestran imágenes de microscopía óptica del agrietamiento producido en la prueba de cargado catódico en presencia de campo magnético en la dirección transversal de la muestra. El tamaño promedio de las grietas en esa dirección resultó en promedio $\leq 300\mu\text{m}$.

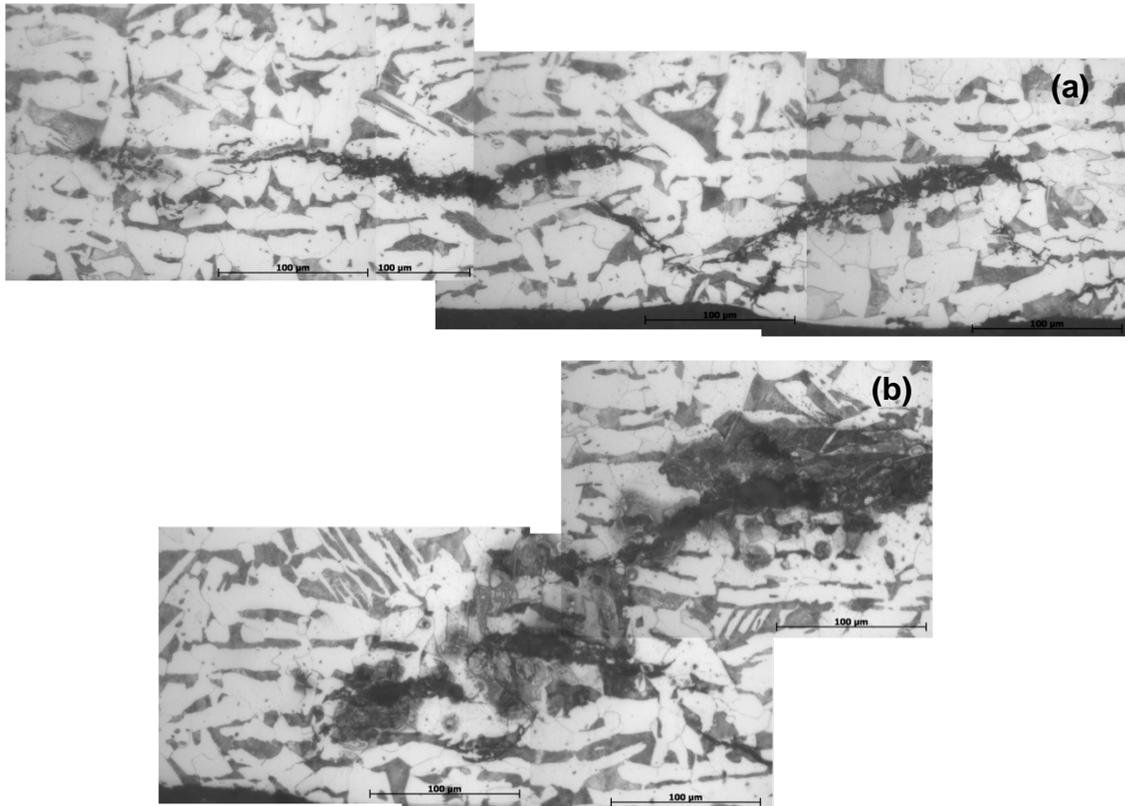


Figura 4.14 Micrografías de grietas en la muestra con campo magnético en diferentes zonas tomadas por microscopía óptica a 50X en la dirección transversal.

En el mapeo se encontró que, para la muestra que estuvo bajo la influencia de un campo magnético y posterior al cargado catódico manifiesta tener una alta densidad de agrietamiento, acentuándose 111 grietas en la dirección longitudinal.

En la dirección transversal la densidad de grietas (124 grietas) puede observarse similar a la longitudinal, sin embargo, la extensión de los daños es menor; además, se evidencia la presencia de múltiples sitios de nucleación de grietas lo cual no es favorable para el material, (Figura 4.15).



LONGITUDINAL



TRANSVERSAL

Figura 4.15 Imagen compuesta de las caras longitudinal y transversal expuestas de la muestra después de la prueba de cargado catódico con campo magnético obtenida mediante microscopía óptica a 10X, sin ataque químico.

De la misma manera que en la muestra sin campo magnético, se llevó a cabo un mapeo dentro del material para observar el daño durante el tiempo que la muestra estuvo inmersa en el cargado catódico, Figura 4.16.

En la Figura 4.16 (a), se presenta el barrido a 2 mm de la superficie dentro de la muestra que estuvo bajo la influencia del campo magnético; mientras que en la Figura 4.16 (b) se observa el barrido a 1mm.

La extensión de las grietas en su mayoría tiene tamaños que van de los 50 - 75 μ m; a diferencia que la muestra sin campo magnético, para esta muestra la presencia de grietas con tamaños que oscilan de 100 - 200 μ m se hizo más evidente (14 grietas), mientras la de mayor tamaño fue de 350 μ m . El daño generado durante el cargado catódico se hizo más evidente en la superficie de la muestra que estuvo bajo la influencia del campo magnético.

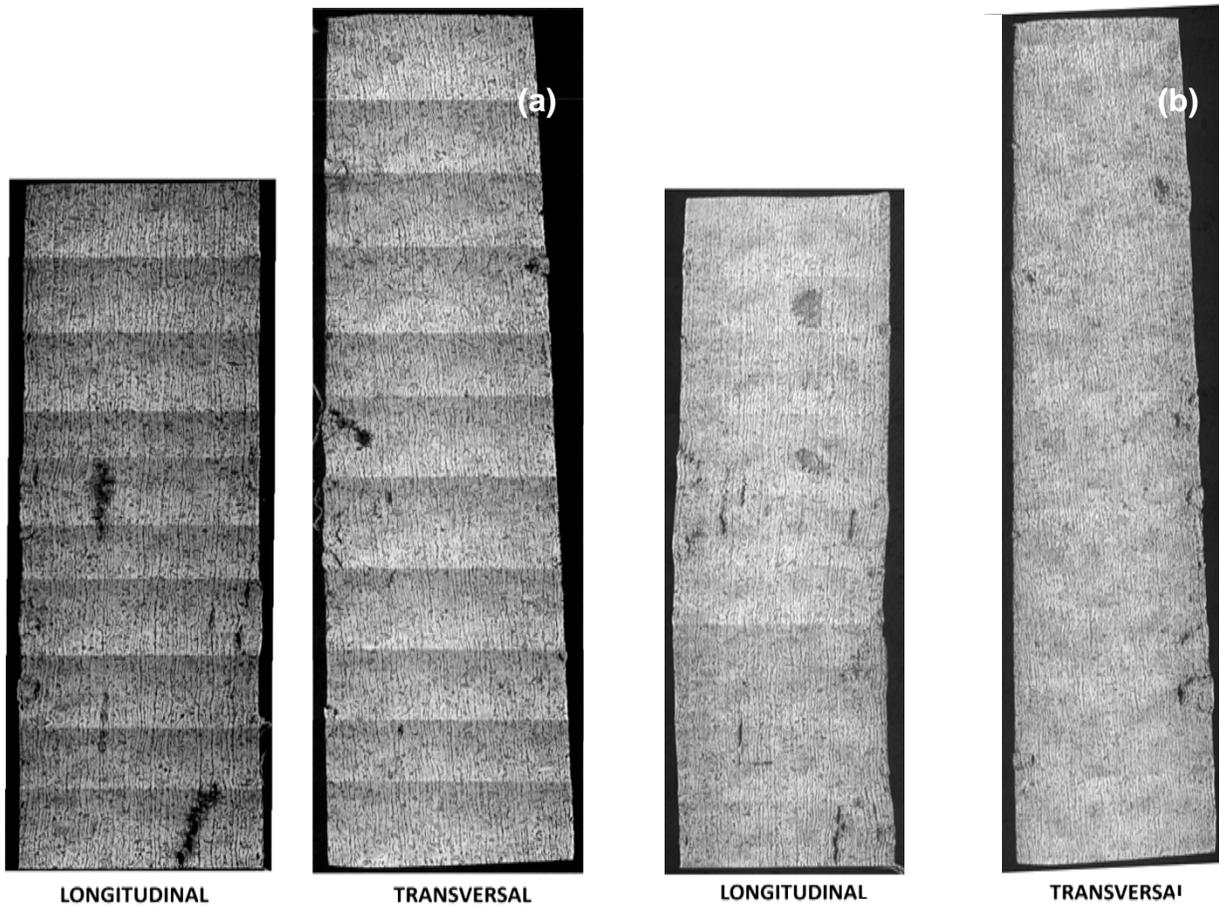


Figura 4.16. Mapeos a diferentes distancias de la superficie en la muestra con campo magnético por microscopía óptica a 10X, con ataque químico; (a) 2 mm de la superficie y (b) 1 mm de la superficie.

4.2.2 Análisis de las ampollas

El análisis se llevó a cabo de la misma manera que en la muestra sin campo magnético (ver epígrafe 4.1.2), pero los resultados obtenidos difieren notablemente. En estas muestras, sometidas a cargado catódico en presencia de campo magnético, se produjeron más ampollas grandes y medianas en comparación con la muestra sin campo magnético, como puede apreciar de la comparación de las Tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.2. Cantidad de ampollas producidas durante el cargado catódico en la muestra con campo magnético (n, es el número de ampollas y l, diámetro de las ampollas).

AMPOLLAS EN MUESTRA CON CAMPO MAGNÉTICO		
CLASIFICACIÓN	Número de ampollas n,	diámetro (l)
Grandes	32	$l \geq 500\mu\text{m}$
Medianas	83	$250\mu\text{m} \leq l < 500\mu\text{m}$
Pequeñas	608	$l < 250\mu\text{m}$

Las ampollas se pueden apreciar con claridad en las Figuras 4.17 y 4.18. Las flechas en ellas indican la dirección del flujo magnético durante la prueba de cargado catódico.

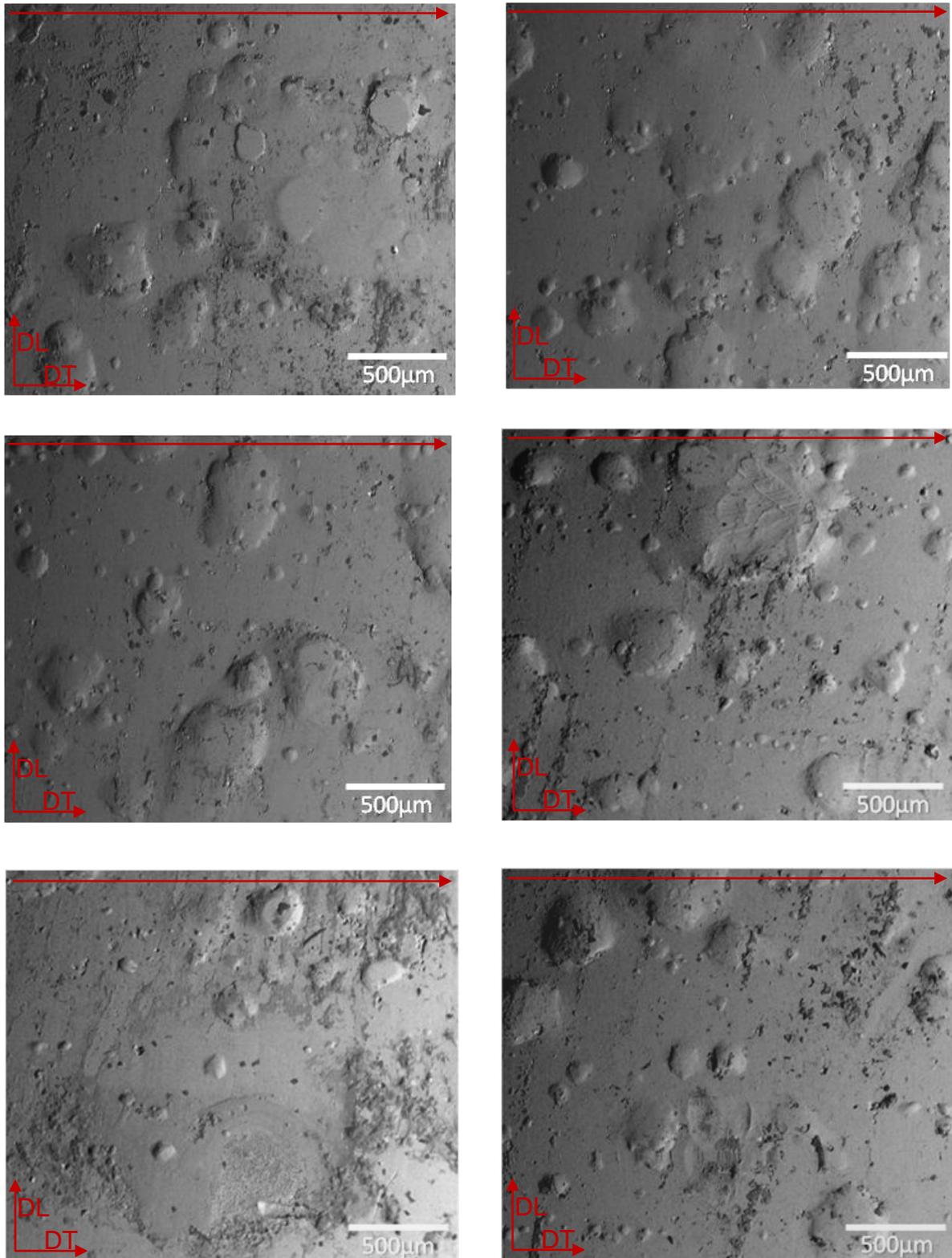


Figura 4.17 Micrografías tomadas en MEB a 50X en modo Topográfico en diferentes zonas de la muestra sometida a cargado catódico en presencia de campo magnético la cara 1.

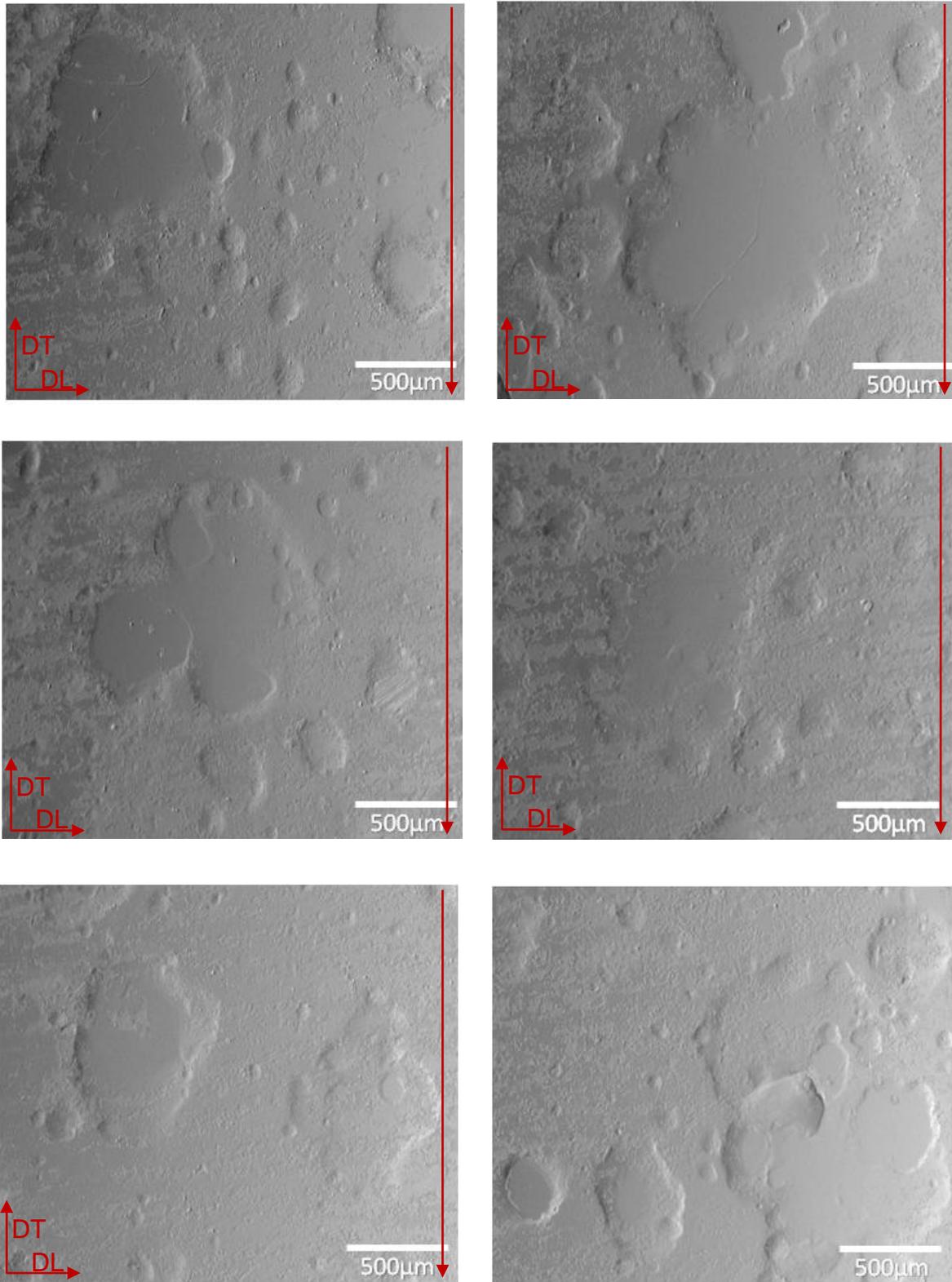


Figura 4.18 Micrografías tomadas en MEB a 50X en modo Topográfico en diferentes zonas de la muestra sometida a cargado catódico en presencia de campo magnético en la cara 2.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 4.19 (a) se presenta la imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie expuesta de la muestra y el espectro de espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, (EDS) de la misma zona mostrada en la figura 4.19 (b). La imagen de microscopía electrónica de barrido revela la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la muestra, esto es, producto de corrosión, cuya distribución no es homogénea y presenta adherencia y además se aprecia compacta. Por otro lado, en el espectro de rayos-X de energía dispersiva de la zona analizada se pueden identificar la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la muestra, así como la presencia de elementos tales como el Mn, Al y Si.

En un plano general de la muestra analizada mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución se tiene una superficie de óxidos de hierro como producto de corrosión, cuya distribución no es homogénea y presenta adherencia y además se aprecia compacta.

Las ampollas tienen una presencia evidente, cuyos tamaños en la mayoría son menores a $100\mu\text{m}$ y algunas en menor cantidad en tamaños de $200\mu\text{m}$ o mayores, Figura 4.19.

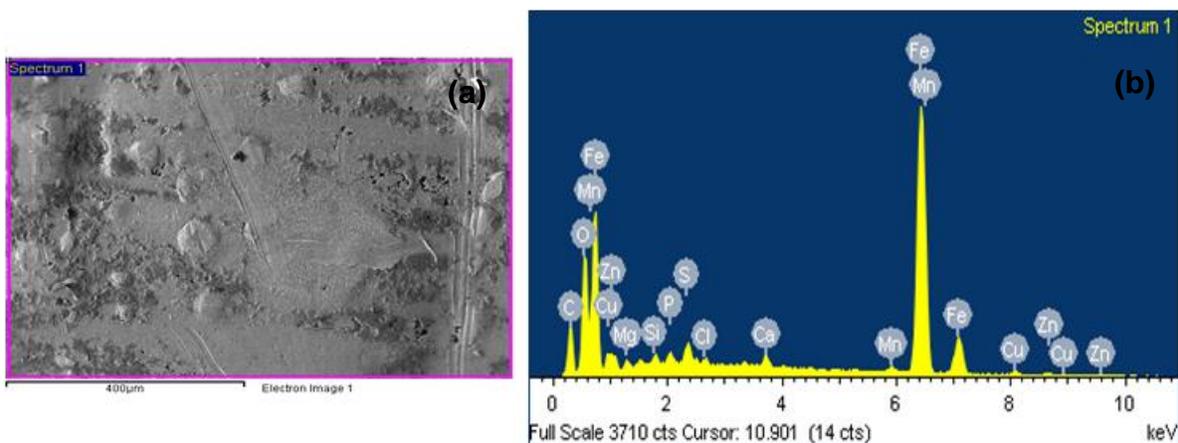


Figura 4.19 (a) Imagen y (b) espectro del microanálisis de la zona marcada sobre la muestra con campo magnético.

El producto de corrosión se muestra con mayor detalle en la Figura 4.20 (a), presentándose en un área localizada de la muestra en cuanto a su composición química elemental consiste en óxidos de hierro compactos.

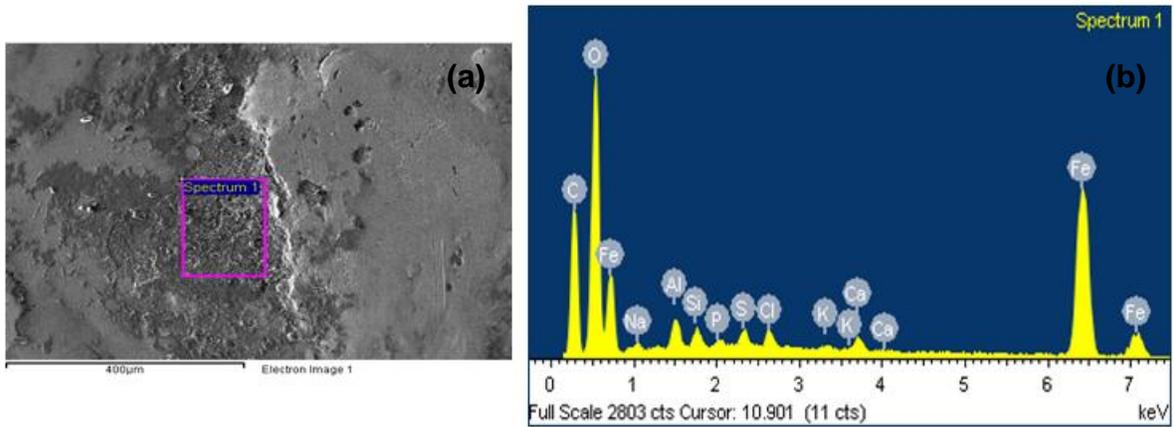


Figura 4.20 (a) Imagen del producto de corrosión y (b) espectro del microanálisis en la zona marcada, en la muestra con campo magnético por MEB.

En la Figura 4.21 (a) se muestra la presencia de agrietamientos múltiples sobre la ampolla, aspecto característico del AIH. En la superficie adyacente se tiene la presencia de productos de corrosión.

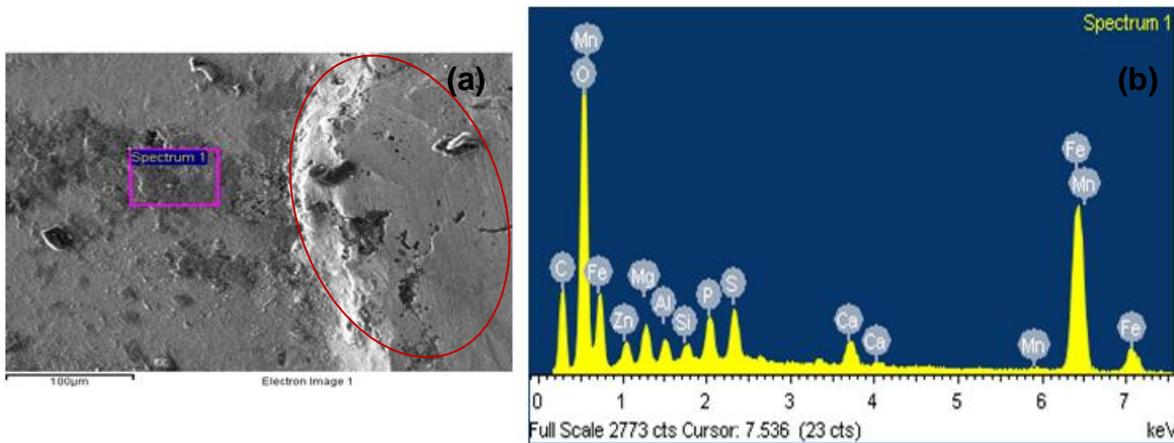


Figura 4.21 (a) Imagen de agrietamientos múltiples y (b) espectro del microanálisis en la zona marcada, en la muestra con campo magnético por MEB.

También es posible visualizar agrietamiento secundario adyacente a la ampolla extendiéndose en gran parte de la base de ésta, cuestión que torna al AIH en un daño más peligroso, Figura 4.22 (a).

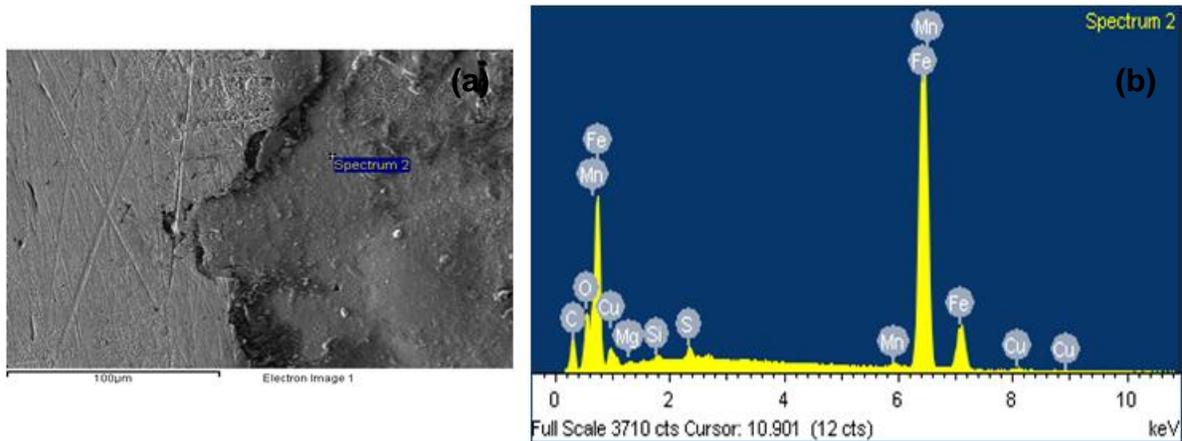


Figura 4.22 (a) Imagen de agrietamiento adyacente a la ampolla y (b) espectro del microanálisis en la zona marcada, en la muestra con campo magnético por MEB.

4.3 Discusión de Resultados

4.3.1 Análisis de la morfología de las grietas obtenidas durante el proceso de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado

Como se señaló en los epígrafes introductorios, existen en la literatura varios trabajos que estudian los efectos de la magnetización en el proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno. Uno de los más extensos y detallados es el publicado por Mishra y colaboradores^[14] en el cual se estudia la influencia del campo magnético en la concentración de hidrógeno en aceros grado tubería y su influencia en el agrietamiento inducido por hidrógeno, así como la relación con sus propiedades mecánicas. El estudio fue realizado en presencia de un campo magnético de 2 Tesla (20 00 Gauss), valor para el cual el material se encuentra en condición de saturación magnética, como se muestra en el lazo de histéresis magnética correspondiente a un acero presentado en la figura 4.23^[14].

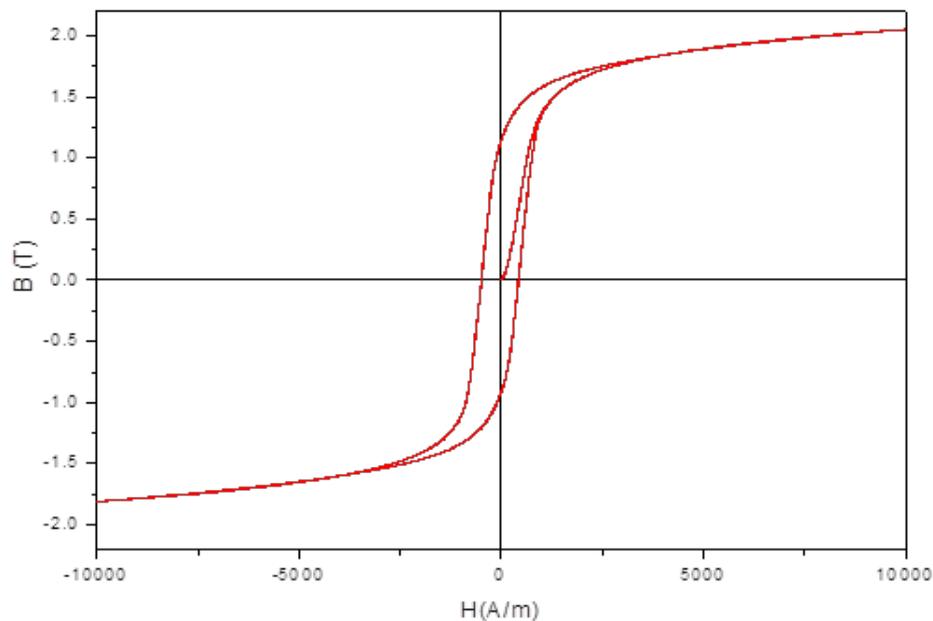


Figura 4.23. Curva de histéresis magnética para un acero bajo carbono^[35].

Para los materiales estudiados por Mishra y colaboradores, aceros X70 y X80, se demuestra que el contenido de hidrógeno absorbido por el material depende de la magnetización del material. Esto es, en presencia de un campo magnético de 2 Tesla se absorbe una mayor cantidad de hidrógeno en las pruebas de cargado catódico que en ausencia de este. Una de las consecuencias más notables de esta afectación es el deterioro notable en las propiedades mecánicas de los aceros estudiados así como una mayor extensión del daño por hidrógeno. La explicación de este comportamiento está basada en la interacción que se produce entre los espines de los electrones presentes en los materiales ferromagnéticos, como es en este caso las aleaciones de hierro. Esta propiedad de los materiales magnéticos de deformarse en presencia de campo magnético se denomina *magnetoestricción*. Se ha reportado en la literatura que el comportamiento de la magnetoestricción de un material monocristalino varía de acuerdo al eje cristalográfico en que se mida este valor.

En la figura 4.24 se muestra una curva de magnetoestricción en un monocristal de hierro para tres direcciones cristalinas diferentes. Como se puede apreciar en la figura, el comportamiento de la magnetoestricción en el monocristal, depende de la dirección en que sea medida esta propiedad. Para la dirección cristalográfica [100] se puede notar que el valor de la magnetoestricción aumenta en la medida que aumenta el valor del campo magnético, contrario a lo que ocurre en las direcciones [110] [111]. El mecanismo que explica estas diferencias se ilustra en la figura 4.24(b).

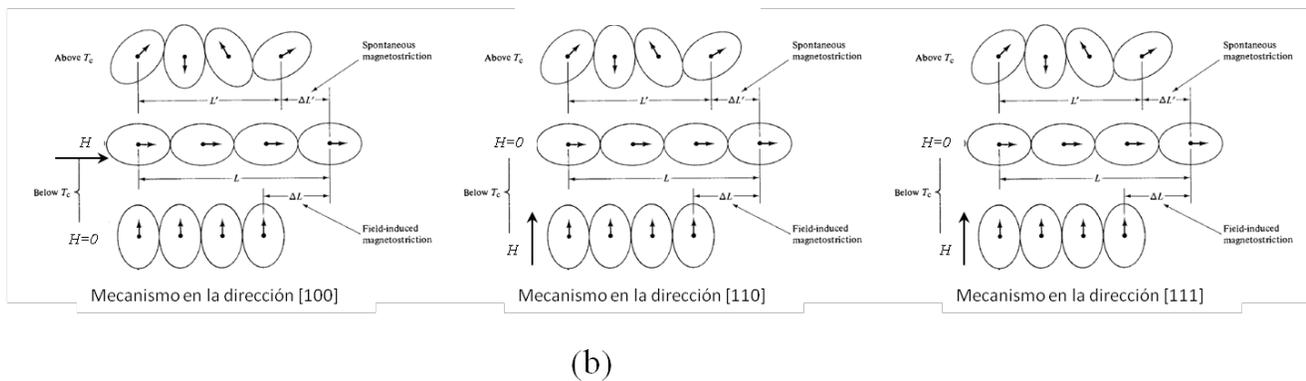
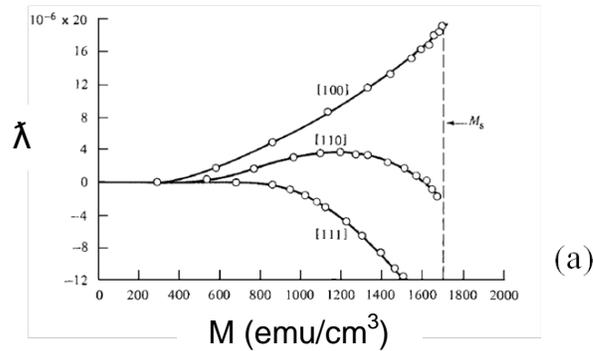


Figura 4.24. (a) Curva de magnetoestricción en un monocristal de hierro las direcciones cristalinas [100] [110] [111]. (b) Mecanismo que explica el comportamiento de las curvas mostradas en (a).

Como se puede apreciar en la figura mencionada, cuando se aplica un campo magnético a un monocristal de hierro, a valores de temperatura por debajo de la Temperatura de Curie^[29], los dominios magnéticos en la dirección [100] se alinean siguiendo la orientación del campo magnético, según el eje de fácil magnetización en el hierro con estructura cristalina bcc. Por otro lado para las direcciones [110] [111] los dominios magnéticos no se alinean en la dirección del campo magnético, produciendo una disminución de la magnetoestricción en la medida que el valor del campo magnético aumenta. Sin embargo, el comportamiento de la curva de magnetoestricción de hierro policristalino, ver Figura 4.25, difiere notablemente de la mostrada en la Figura 4.24, para un monocristal. Al ser el material policristalino, el valor de la magnetoestricción es el promedio de todas las orientaciones diferentes del material, dando como resultado la curva mostrada en la Figura 4.25.

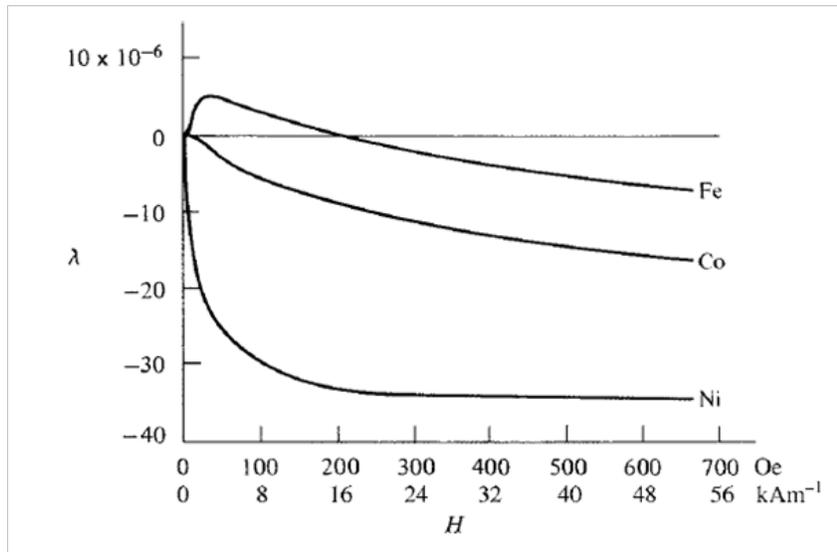


Figura 4.25. Curva de magnetoestricción de hierro, cobalto y níquel policristalino.

Como se había explicado en el Capítulo 2, es conocido que los átomos de hierro tienen parcialmente ocupada su última capa electrónica con seis electrones de diez posibles. Bajo la presencia de un campo magnético externo suficientemente

fuerte, valores cercanos a la saturación magnética del material, los momentos magnéticos de spin de los electrones se ordenan de forma paralela entre sí, provocando una interacción repulsiva de los electrones con sus espines paralelos. Esta fuerza de interacción repulsiva puede distorsionar la red cristalina del metal de dos formas posibles: (i) produciendo una separación mayor entre un átomo y otro o (ii) produciendo un hueco en la red debido a salto de los electrones a sus vecinos más cercanos produciendo un espacio vacío en la estructura.

Ambos efectos, la distorsión de la red cristalina y la formación de espacios vacíos en la red, todo como consecuencia de la alineación de los espines de los electrones de forma paralela cuando se aplica un campo magnético externo de valor cercano a la saturación magnética del material arroja la siguiente conclusión: cuando un campo magnético fuerte es aplicado externamente durante los procesos de inspección con equipo instrumentado de pérdida de flujo magnético, el número de sitios disponibles en el material para que el hidrógeno difunda aumenta, lo que aumenta a su vez la concentración de hidrógeno en el material.

En los resultados presentados en los epígrafes 4.1.1 y 4.2.1 se pone de manifiesto la existencia de una notable diferencia entre el número y tamaño de las grietas obtenidas en los experimentos de cargado catódico en presencia o ausencia del campo magnético. Si se comparan, por ejemplo, las Figuras 4.4 y 4.15 se puede apreciar que existe un mayor número de grietas en la superficie de la muestra cargada en presencia de campo que en la cargada catódicamente sin campo magnético. Así mismo existe la misma correspondencia en el número y tamaño de las grietas, i.e. en la muestra cargada en presencia de campo magnético el número de grietas es mayor, así como su tamaño promedio, que el número y tamaño de grietas encontrados en la muestra sometida a cargado catódico sin campo magnético.

4.3.2 Análisis de la morfología de las ampollas obtenidas durante el proceso de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado

Se puede encontrar la misma correspondencia en los resultados en el análisis de las ampollas de las muestras sometidas a cargado catódico con y sin campo magnético, ver epígrafes 4.1.2 y 4.2.2. La diferencia en el número de ampollas en ambos experimentos es del mismo orden, sin embargo, existe una notable diferencia en cuanto al tamaño de las ampollas encontradas en ambos casos. El número de ampollas grandes y medianas encontradas en las muestras cargadas catódicamente en presencia de campo magnético es marcadamente mayor que las encontradas en las muestras cargadas catódicamente sin campo magnético, resultado este que indica una mayor extensión del daño por hidrógeno en el material como consecuencia de la presencia del campo magnético. Estos resultados sugieren que el campo magnético facilita la difusión del hidrógeno atómico que se forma como consecuencia de la reacción de reducción del hidrógeno de las diferentes fuentes presentes durante el proceso de cargado catódico ^{[14] [16] [30]}. El mecanismo de daño que explica este comportamiento viene dado por la deformación que ocurre en la red cristalina del material producto de la alineación de los dominios magnéticos como consecuencia de la presencia de un campo magnético. Al deformarse la red cristalina se facilita la difusión del hidrógeno, el más ligero de los elementos de la tabla periódica, a los sitios intersticiales de la red bcc del hierro. Esta difusión debe ocurrir preferentemente a sitios octaédricos, los de mayor volumen en la estructura bcc, aumentando la facilidad para que el hidrógeno atómico difunda en el material sólido. Esto inevitablemente ocasiona un aumento en la cantidad de hidrógeno absorbido en el material y este aumento de la concentración de hidrógeno a su vez provoca el detrimento de las propiedades mecánicas del acero, así como una mayor extensión del daño por hidrógeno y el agrietamiento que ocurre como consecuencia de este.

4.3.3 Análisis de la morfología los productos de corrosión obtenidos durante el proceso de cargado catódico con y sin campo magnético aplicado

De igual manera, las imágenes de microscopía de barrido y el análisis químico de la superficie de las muestras analizadas muestran la presencia de óxidos adheridos en la superficie de las muestras. Los espectros obtenidos mediante la técnica de *EDS* demuestran que se trata predominantemente de óxidos de hierro, ver Figuras 4.8 - 4.11 para las muestras cargadas sin la presencia de campo magnético y figuras 4.19 - 4.22 para las muestras sometidas a cargado catódico en presencia de campo magnético. En la comparación de las figuras mencionadas, es notable la diferencia en los resultados obtenidos de ambos experimentos, en donde se puede apreciar que la cantidad de óxido en la superficie de la prueba con campo magnético es notablemente mayor a la encontrada en la prueba sin campo magnético.

Otra vez, la presencia del campo magnético en el material estudiado, con valores aproximados a la saturación magnética influye de forma negativa en el proceso de cargado catódico, facilitando la formación de óxidos de hierro en la superficie de las muestras. La explicación de este fenómeno tiene su base en el carácter paramagnético de la molécula de oxígeno, consecuencia este de su configuración electrónica^[31].

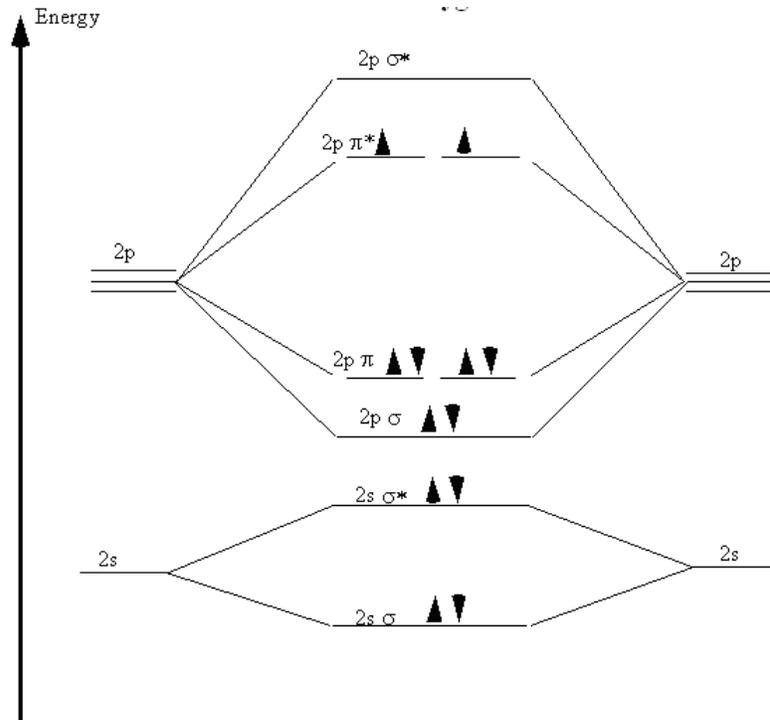


Figura 4.26. Diagrama de energía de orbitales moleculares para una molécula de oxígeno.

De acuerdo a la teoría de los orbitales moleculares, la molécula de oxígeno presenta dos electrones desapareados en los orbitales antienlazantes degenerados π como se puede apreciar en el diagrama de energía de orbitales moleculares para una molécula de oxígeno mostrado en la Figura 4.26.

Esta distribución electrónica hace que, en presencia de un campo magnético la molécula de oxígeno presente propiedades paramagnéticas^[32] propiedad esta que hace que el movimiento de las moléculas de oxígeno pueda ser influenciado por un gradiente de campo^{[33] [34]}. En este sentido existen varios trabajos, como por ejemplo el de Satoka y colaboradores en el que estudian la variación de la producción y concentración de oxígeno en una solución en función de los gradientes de campo magnético impuestos a esta utilizando imanes permanentes de Nd-Fe-B. Este trabajo demuestra que la presencia de gradientes altos de campo magnético, acelera de forma notable la reacción de formación de oxígeno y

que a su vez estas moléculas quedan atrapadas en regiones donde existe un alto valor de gradiente de campo magnético^[33]. De esta forma podemos explicar que la mayor proporción de óxidos obtenidos en nuestras muestras cargadas catódicamente en presencia de campo magnético ocurre debido a la posible estimulación de la formación de moléculas de oxígeno y a la migración preferencial de moléculas de oxígeno hacia sitios en la muestra debido a la presencia de campo magnético y los gradientes de campo presentes durante la prueba de cargado catódico. Una mayor concentración de oxígeno en la superficie de la muestra naturalmente traería como consecuencia una mayor cantidad de óxido formado en su superficie.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Esta tesis describe el estudio del proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno con un enfoque novedoso, al relacionar este proceso de daño con la influencia de un campo magnético. En este trabajo fueron utilizados valores de campo magnético cercano al valor de remanencia magnética para un acero con bajo contenido de carbono como los empleados en el transporte de hidrocarburos. Estos valores de campo magnético aplicado reflejan las condiciones en que se realizan las inspecciones con equipo instrumentado de fuga de flujo magnético en campo, lo que hace novedoso el trabajo ya que trabajos similares no han sido reportados en la literatura.

Se demuestra que en ***los experimentos de cargado catódico en presencia del campo magnético con valores cercanos a la remanencia magnética, el material estudio presenta una mayor extensión del daño por hidrógeno***, es decir, en promedio el número de grietas es mayor, así como su longitud. ***De igual manera existe la misma correspondencia en el número y tamaño de las ampollas que se forman durante las pruebas de cargado catódico***. Como se explica en el capítulo anterior estos resultados se pueden explicar como consecuencia de la interacción del hidrógeno atómico con ***el campo magnético*** aplicado, lo cual ***facilita su difusión en la red cristalina debido al fenómeno de magnetoestricción***.

Por otro lado, ***la presencia***, de forma mayoritaria ***de óxidos en la superficie de las muestras sometidas a cargado catódico en presencia de campo magnético es mucho más extensa que en las cargadas sin campo magnético, corroborando la influencia notable del campo magnético en el proceso de daño por hidrógeno en aceros grado tubería***.

Por otra parte, el mismo análisis para las muestras cargadas catódicamente sin la presencia de campo magnético arroja una notable diferencia con los resultados anteriores; en este caso existe una significativa menor extensión del daño lo cual se explica entonces por la ausencia del campo magnético.

La hipótesis fundamental de este trabajo referente al hecho de que la presencia de campo magnético influye en el proceso ha quedado demostrada.

Los resultados presentados en esta tesis permiten aseverar que existe una influencia notable del campo magnético en el proceso de agrietamiento inducido por hidrógeno y a su vez, nos permite establecer la relación existente entre ambos.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Partiendo de los resultados obtenidos en esta tesis, surgen nuevas interrogantes que sería necesario esclarecer en un trabajo que continúe con esta línea de investigación. Tomando como bases estos resultados se puede plantear estudiar en el futuro, la influencia del campo magnético en el agrietamiento inducido por hidrogeno en aceros grados tubería, con diferentes texturas cristalográficas.

Conociendo que el campo magnético modifica el comportamiento del daño, como se demostró en este trabajo, se puede plantear obtener muestras de acero grado tubería cuyas texturas cristalográficas estén dominadas por orientaciones del tipo $\{111\}/\text{DN}$, $\{112\}/\text{DN}$ y $\{011\}/\text{DN}$, que como se sabe presentan una alta resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno. Tomando como base la diferencia en el comportamiento de la curva de magnetoestricción para las diferentes direcciones cristalográficas en una muestra de hierro monocristalino, sería de una gran utilidad determinar si el control de la textura cristalográfica del material, donde se favorezca las orientaciones que, teóricamente, no son favorables para la difusión del hidrógeno en la red cristalina, pueden disminuir la extensión y severidad del daño por hidrógeno en el acero. Esto permitirá diseñar materiales más resistentes al agrietamiento inducido por hidrógeno y como consecuencia disminuir las posibilidades de fallas de estos materiales en servicio.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Thomas G. Met. Trans. A, Vol 9A, 1978.
2. NACE, "REVIEW OF PUBLISHED LITERATURE ON WET H₂S CRACKING OF STEELS THROUGH" 1989, NACE International Publication 8X294, 2003.
3. Iboujdaini M. "HYDROGEN-INDUCED CRACKING AND SULFIDE STRESS CRACKING", Uhlig's Corrosion Handbook (Ed. Winston Revie), John Wiley & Sons Inc., p205, 2000.
4. Ramanathan M., Saha B., Ren C., Guruswamy S., and McCarter M., "EFFECT OF HYDROGEN AND MAGNETIC FIELD ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF HIGH STRENGTH AISI 4340 STEEL", 2012.
5. Espina-Hernández J.H., Caleyó F., Venegas V., Hallen J.M., "PITTING CORROSION IN LOW CARBON STEEL INFLUENCED BY REMANENT MAGNETIZATION", 2011.
6. Réquíz, S. Camero, V. Aristizabal y A. Rivas " ESTUDIO DEL DAÑO POR HIDRÓGENO EN UNIONES SOLDADAS DE UN ACERO API-5L X52", 2008.
7. Serna S., Molina A., Torres A., Valdés S., Campillo B., "FORMAS DE AGRIETAMIENTO EN TUBERÍAS DE ACERO MICROALEADO PARA SERVICIO AMARGO", 2009.
8. Venegas V. "ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE PROPAGACIÓN DE GRIETAS INDUCIDAS POR HIDRÓGENO EN ACEROS GRADO TUBERÍA", Tesis Doctoral, IPN, México, 2007.
9. Venegas, V., Caleyó, F., Hallen, J.M., Baudin, T., "HYDROGEN-INDUCED CRACK INTERACTION AND COALESCENCE: THE ROLE OF LOCAL CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE", 2010.
10. H. Huag and W.I.D. Shaw, "HYDROGEN EMBRITTLEMENT INTERACTIVE IN COLD-WORKED STEEL", Corrosion Vol. 51, No. 1, p. 30-36, 1995.

11. Pressouyre G. M. y Faure F.M., "QUANTITATIVE ANALYSIS OF CRITICAL CONCENTRATIONS OF HYDROGEN-INDUCED CRACKING, PROCEEDINGS OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT: PREVENTION Y CONTROL", ASTM STP 962, L. Raymond, American Society for Testing and Materials, 1988.
12. Sánchez F. J. Mishra B., Olson D., "MAGNETIZATION EFFECT ON HYDROGEN ABSORPTION IN HIGH-STRENGTH STEELS AND ITS IMPLICATIONS", Scripta Materialia 53, p.1443-1448, 2005.
13. J.E. Jackson, A.N. Lasseigne-Jackson, F.J. Sanchez, D.L. Olson, and B. Mishra, "THE INFLUENCE OF MAGNETIZATION ON CORROSION IN PIPELINE STEELS", Proceedings of the 6th International Pipeline Conference, September 25-29, Calgary, Alberta, Canada (2006).
14. Mishra B., Olson D., Sánchez F., "AN ASSESSMENT OF MAGNETIZATION EFFECTS ON HYDROGEN CRACKING FOR THICK WALLED PIPELINES. FINAL PROJECT REPORT", 2005.
15. Asahina T., "HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND MATERIAL DESIGN", Government Industrial Research Institute, Nagoya 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462, 1992.
16. Bhattacharjee D., J. F. Knott and C. L. Davis. "CHARPY-IMPACT-TOUGHNESS PREDICTION USING AN "EFFECTIVE" GRAIN SIZE FOR THERMOMECHANICALLY CONTROLLED ROLLED MICROALLOED STEELS", Metall. Mater. A. vol. 35A, p. 121-130, 2004.
17. Paredes F., and Mize, W. Oil Gas J. 52, p99, 1954.
18. Beranger G., Henry G., Sanz G., "THE BOOK OF STEELE", Edit. Lavoisier, 1994.
19. Else M., Luke K., Smith R., "NEW METHODOLOGIES FOR MEASURING AND MONITORING HYDROGEN FOR SAFETY IN ADVANCED HIGH STRENGTH LINE PIPE STEEL", 2007.
20. Hallen J.M. "APUNTES DE CLASE: FRACTURA", 2012.

21. Charles J., Lemoine V., Pressouyre G. M., "METALLURGICAL PARAMETERS GOVERNING HIC AND SSC RESISTANCE OF LOW ALLOY STEELS", Corrosion Convention, Houston, paper 164 pp.1-14 1986.
22. Taira T., K. Tsukada, Y. Kobayashi, H. Inagaki and T. Watanabe, "SULFIDE CORROSION CRACKING OF LINEPIPE FOR SOUR GAS SERVICE" Corrosion-NACE, Vol. 37, pp.5-16, 1981.
23. Ebbing, Darrell D., Gammon, Steven D., "GENERAL CHEMISTRY", p. 284, 2007.
24. Cullity; C. D. Graham, "INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS", 2nd ed.. New York: Wiley-IEEE. p. 116, 2008.
25. Weiss P., "LA VARIATION DU FERROMAGNETISME DU TEMPERATURE, COMPTES RENDUS", 143, p.1136-1149, 1906.
26. Chikazumi, Sōshin, "PHYSICS OF FERROMAGNETISM", English edition (2nd ed.) Oxford University Press. p. 118,2009.
27. Olson D., Mishra B., Lasseigne A., "NEW METHODOLOGIES FOR MEASURING AND MONITORING HYDROGEN FOR SAFETY IN ADVANCED HIGH STRENGTH LINE PIPE STEEL. DEVELOPMENT OF A NON-DESTRUCTIVE NON-CONTACT ELECTROMAGNETIC SENSOR FOR HYDROGEN CONTENT DETERMINATION IN COATED LINE PIPE STEEL. FINAL REPORT", 2007.
28. Venegas V., Caleyó F., González J.L., Baudin T., Hallen J.M., Penelle R., "EBSD STUDY OF HYDROGEN-INDUCED CRACKING IN API-5L X46 PIPELINE STEEL", Scripta Materialia 52, p. 147 - 152, 2005.
29. Kittel C., "INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS", 7th ed.,1996.
30. Jones, D. A. "PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSIÓN", 2nd Edition, Prentice Hall, N. J. 1996.

31. Streitwieser A. "MOLECULAR ORBITAL THEORY FOR ORGANIC CHEMISTS", John Wiley & Sons Inc; First Edition, 1961.
32. Carruthers, R. Wolfe, J., J. Appl. Phys. 39, p. 5718, 1968.
33. Satoka A., Akira Y., Yasutaka Y., E., Akio T., Mitsuo LÑ., "CHEMICAL PHYSICS", Volume 331, Issue 1, Pages 137–141, 2006.
34. Micah D. Pullins, Kyle M. Grant, and Henry S. White. J. Phys. Chem. B, p. 105, 8989-8994, 2001.
35. Olsson M., "MAGNETIC SATURATION CURVES AT YOUR FINGERTIPS", 2013.