

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ESIME-ZACATENCO**

**“ANÁLISIS NUMÉRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL DAÑO CAUSADO
EN DUCTOS PARA HIDROCARBUROS MEDIANTE EL MÉTODO DEL
ELEMENTO FINITO Y MÉTODO FRONTERA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA MECÁNICA

P R E S E N T A:

M. en I. López Perrusquia Noe

Dirigida Por:

DR. JOSÉ ÁNGEL ORTEGA HERRERA

MÉXICO, D. F. Julio del 2015



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 17:00 horas del día 22 del mes de Mayo del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E. S. I. M. E.

para examinar la tesis titulada:

“ANÁLISIS NUMÉRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL DAÑO CAUSADO EN DUCTOS PARA HIDROCARBUROS MEDIANTE LOS MÉTODOS DEL ELEMENTO FINITO Y DEL ELEMENTO FRONTERA”.

Presentada por el alumno:

LÓPEZ

Apellido paterno

PERRUSQUÍA

Apellido materno

NOÉ

Nombre (s)

Con registro:

B	0	8	1	9	0	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERIA MECÁNICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA
 Director(a) de tesis

DR. JOSÉ ÁNGEL LODECARIO ORTEGA HERRERA

Presidente

Segundo Vocal

DR. GUILLERMO MANUEL URRIOLAGOITIA CALDERÓN

DR. GUILLERMO URRIOLAGOITIA SOSA

Secretario

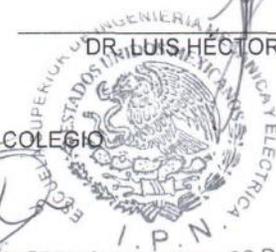
Tercer Vocal

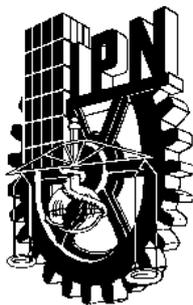
DR. HERLVIO RICARDO MOLLINADO PONCE DE LEÓN

DR. LUIS HÉCTOR HERNÁNDEZ GÓMEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. MAURO ALBERTO ENCISO AGUILAR
 SECRETARÍA DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

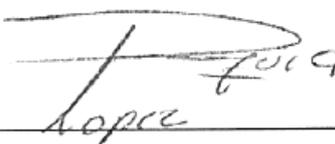


CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de México D.F. del día 07 del mes Febrero del año 2014 ;el que suscribe **NOE LOPEZ PERRUSQUIA** alumno del programa de **DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA**, con numero de registró **B081903**; adscrito a la sección de estudios de posgrado e investigación de la ESIME Unidad Zacatenco, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis “**ANÁLISIS NUMÉRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL DAÑO CAUSADO EN DUCTOS PARA HIDROCARBUROS MEDIANTE EL MÉTODO DEL ELEMENTO FINITO Y MÉTODO FRONTERA**”; bajo la dirección del **Dr. José Ángel Ortega Herrera** y cede los derechos del trabajo al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, grafica o datos de trabajo sin el permiso del autor del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección; noeperrusquia@hotmail.com; si el permiso se otorga, el usuario deberá dar agradecimiento y citar la fuente del mismo

Nombre y Firma



Noé López Perrusquia

DEDICO ESTA TESIS:

A mi Dios Jesús y la Virgen de Guadalupe por darme salud y vida en este caminar difícil para la obtención del grado académico.

A mis amados padres Celia Perrusquia Botello y Benjamín López Salazar; por los momentos más importantes de mi vida, como el apoyo incondicional en todo este peregrinar de mi estancia Doctoral, también a mis hermanos Benjamín López Perrusquia y Alejandra López Perrusquia por su amor y comprensión.

A Ti Beatriz Muñoz González por la comprensión y amor que has brindado para la culminación de este ciclo académico.

A mi gran amigo Marco Antonio Doñu Ruiz, por todo el tiempo que defendimos nuestra verdad. Además al Dr, Guillermo Urrolagortia Calderón y al Dr. Christopher Rene Torres San Miguel por creer en nosotros y su apoyo incondicional en este caminar espinoso del programa Doctoral.

Al CONACYT, a la SEPI IPN ESIME Zacatenco, a la UAM Unidad Azcapotzalco, a la UNAM Departamento de Ingeniería Mecánica y a la Universidad Politécnica del Valle de México por proporcionarme los recursos , como apoyo para realizar mi programa Doctoral.

A la Directora General del Instituto Politécnico Nacional; la Doctora Yoloxóchitl Bustamante Díez, al Honorable Colegio de Profesores de la SEPI-ESIME ZACATENCO y al Departamento de Derechos Politécnicos; por mostrar nuestra autenticidad en el programa Doctoral.

Al Dr. José Ángel Ortega Herrera por toda su amabilidad, asesoría y comprensión, como su tutela ante situaciones complicadas durante la culminación de la Tesis.

Dedico esta tesis:

Al M. en I. Jorge Víctor Cortes Suarez de la UAM Azcapotzalco; por todo el apoyo para culminar mi grado académico, un agradecimiento de la manera más sincera.

Al comité evaluador de tesis, integrado por el Dr. José Ángel Ortega Herrera, al Dr. Luis Héctor Hernández Gómez, al Dr. Guillermo Urrolagortia Calderón, al Dr. Guillermo Urrolagortia Sosa Dr. Helvio Ricardo Mollinedo Ponce de León, y al Dr. Orlando Susarrey huerta por sus observaciones sobre el presente trabajo.

A todas aquellas personas, colegas y compañeros que me brindaron su apoyo, tiempo e información para el logro de mis objetivos. GRACIAS...

LUGARES DONDE SE REALIZÓ Y PERSONAS QUE AYUDARON EN LA TESIS:

- ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA, UNIDAD ZACATENCO, INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.
GRUPO DE INGENIERÍA MECÁNICA COMPUTACIONAL
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, UNIDAD AZCAPOTZALCO.
DEPARTAMENTO DE MATERIALES
TÉCNICO JUSTO ARIAS PANIAGUA
- UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DEL VALLE DE MÉXICO
ÁREA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL
DIRECTOR DE LA DIVISIÓN JUAN SIMÓN ISIDRO
- FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

La investigación y la ciencia
No pueden ser de
Una sola mente

INDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	II
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN	VIII
ABSTRAC	X
ANTECEDENTES	XII
JUSTIFICACIÓN	XIV
OBJETIVOS GENERAL	XVI
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	XVI
ESTRUCTURA DEL TRABAJO	XVII
APORTACIONES	XVIII
BIBLIOGRAFÍA	XIX

Índice de Figuras

Figura 3.1 Experimentos cuantitativos y cualitativos para el acero API-X60

Figura 3.2. (a) Características de las dimensiones de los especímenes. (b) Especímenes maquinados del acero API-X60

Figura 3.3. (a) Esquema de tratamiento de solubilización y (b) Diseño del tratamiento de precipitación

Figura 3.4. Procedimiento del tratamiento de precipitación (a) colocación de especímenes en la mufla; (b) distribución de los especímenes en la mufla; (c) inyección de gas inerte y (d) enfriamiento en agua

Figura 3.5. Celda de permeación de hidrogeno; (a) Reactivos; (b) Preparación de la solución; (c) inmersión de los especímenes en la solución y (d) construcción de la celda de permeación de hidrogeno

Figura 3.6. Examen metalográfico en cada espécimen; (a) dispositivo para los especímenes; (b) Desbasté grueso y fino; (c) Pulido y (d) Ataque químico por emersión

Figura 3.7. (a) Fotografía del sistema de microscopía óptica conformado por un microscopio metalográfico marca Olympus GX 51 y (b) una Cámara digital marca Olympus modelo DP-20 conectada a un computador.

Figura 3.8. Ensayo de EDS del acero API-X60

Figura 3.9. Fractografía de la zona total del espécimen de 205 °C sin hidrogeno

Figura 3.10. Máquina de ensayos universal;(a) maquina Instron; (b) software de almacenamiento de datos ;(c) aditamentos de ensayos de tres puntos y (d) ensayo de especímenes.

Figura 3.11. Ensayo de nanoindentación mediante el equipo Tester Mitutoyo.

Figura 3.12. Tipos de elementos utilizados en el MEF

Figura 3.13. Diagrama que representa el transporte de hidrógeno a través de la probeta de acero.

Figura. 3.14. Geometría y dimensiones del modelo de elemento finito

Figura. 3.15. (b) Modelo de elementos finitos y (a) condiciones de frontera

Figura. 3.16 Dimensiones del espécimen

Figura. 3.17: Gráfica de esfuerzo vs deformación real de acero API X60 con y sin permanencia de Hidrógeno (API X60-H).

Figura. 3.18. Condiciones de frontera para FE

Figura 3.19. (a) Malla del modelo 3D, para flexión tres puntos y (b) Región de la muesca

Figura 3.20 Historial de σ_{11} en el nodo 15

Figura. 3.21 Condiciones de frontera para FE, condiciones de envejecimiento.

Figura 4.1. (a, b, c y d) Micrografías del material base sin tratamiento térmico no convencional, muestra una microestructura de grano ferrítico con pequeñas islas de perlita.

Figura 4.2. Micrografías por microscopía óptica del acero API-X60 con tratamientos no convencionales a temperaturas de; (a) 204°C, (b) 315°C, (c) 426 °C, (d) 538 °C y (e) 650 °C.

Figura 4.3. Micrografías por Electrónico de Barrido del acero API-X60 con tratamientos no convencionales a temperaturas de; (a) 204°C, (b) 204°C (c) 315°C, (d) 426 °C, (e) 538 °C y (f) 650 °C.

Figura 4.4. Las formas-morfologías de los precipitados del API-X60 a temperaturas de; (a) 204°C, (b) 204°C, (c) 315°C, (d) 426 °C, (e) 538 °C y (f) 650 °C.

Figura 4.5. Micrografías de los precipitados que muestra el crecimiento de las partículas, la morfología y distribución de acero API-X60; con las temperaturas de envejecimiento; (a) 204 °C, (b) 315 °C, (c) 426 °C, (d) 204 °C, (e) 538°C y (f) 650 °C.

Figura 4.6. SEM micrografías de los precipitados que muestra el crecimiento de las partículas, la morfología y distribución de acero API-X60; con diversas

temperaturas de envejecimiento; (a) 204 °C, (b) 315 °C, (c) 426 °C, (d) 204 °C, (e) 538°C y (f) 650 °C.

Figura 4.7. Tipologías de los precipitados del acero API-X60; con diversas temperaturas de envejecimiento; (a) 204 °C, (b) 315 °C, (c) 426 °C, (d) 204 °C, (e) 538°C y (f) 650 °C.

Figura 4.8. Grafica esfuerzo versus deformación de los especímenes con los tratamientos térmicos no convencionales; sin premiación de hidrógeno.

Figura 4.9. Grafica esfuerzo versus deformación de los especímenes con los tratamientos térmicos no convencionales; con premiación de hidrógeno.

En la figura 4.10 con diversas temperaturas de envejecimiento; (a) 650 °C, (b) 538 °C, (c) 204 °C y (d) 315 °C.

La figura 4.11 Imágenes de nanoindentación de diferentes zonas de las fases (a) PF, (b) MA, (c) DP y (d) BF.

Figura 4.12. Grafica Carga-Profundidad de las obtenidas en condiciones de tratamiento térmico con una carga aplicada de 150 mN.

Figura 4.13. Grafica carga-penetración obtenidos en condiciones de tratamiento térmico con una carga aplicada de 150 mN.

Figura 4.14. Micrografías de grietas presentes en el acero base API-60 permeado con hidrógeno

Figura 4.15. Micrografías de grietas presentes en el acero a 204°C; permeado con hidrógeno.

Figura 4.16. Micrografías de grietas presentes en el acero a 315°C; permeado con hidrógeno.

Figura 4.17. Micrografías de grietas presentes en el acero a 426°C; permeado con hidrógeno.

Figura 4.18. Micrografías de grietas presentes en el acero a 538°C; permeado con hidrógeno

Figura 4.19. Micrografías de grietas presentes en el acero a 650°C; permeado con hidrógeno

Figura 4.20. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; del material base

Figura 4.21. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 650°C.

Figura 4.22. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 538°C

Figura 4.23. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 426°C

Figura 4.24. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 315 °C.

Figura 4.25. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 204 °C.

Figura 4.26. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 650 °C.

Figura 4.27. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de base.

Figura 4.28. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 538 °C.

Figura 4.29. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 426 °C.

Figura. 4.30. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 315 °C.

Figura. 4.31 Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 204 °C.

Figura 4.32. Grafica del estudio de fragilizacion a los especímenes tratados térmicamente; con premiación de hidrógeno

Figura 4.33 Contorno de la concentración normalizada a lo largo del acero API X60 con hidrógeno por FEM; con tiempos de (a)sin hidrógeno (b) 9 minutos (c) 50 minutos (d) 1 hora, (e) 2.6 horas y (f) 5 horas

Figura. 4.34. Perfil de concentración de Hidrógeno a diferentes tiempos a lo largo del espécimen de 12.5 mm por FEM.

Figura. 4.35. Concentración de Hidrógeno a diferentes zonas obtenido por FEM

Figura 4.36 Comportamiento Experimental-Simulación para el acero API-X60, con condiciones (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C y (f) Base.

Figura 4.37 Comportamiento Experimental-Simulación para el acero API-X60, en condiciones (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C y (f) Base; con permeación de hidrogeno

Figura. 4.38. Esfuerzo de flexión obtenido por MEF; para el acero API-X60, en condiciones sin permeación de hidrogeno; (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C.

Figura. 4.39. Esfuerzo de flexión obtenido por MEF; para el acero API-X60, en condiciones con permeación de hidrogeno; (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C.

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 2.1. Influencia de los elementos aleantes en función del hidrogenó
- Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del acero API-X60
- Tabla 2.3. Caracterizas metalografías del acero API-X60
- Tabla 2.4. Composición química de los que se emplee en la fabricación de la tubería de transporté de hidrocarburos
- Tabla 3.1.Composición química del acero API-X60
- Tabla 3.2: Propiedades de los materiales en la difusión de hidrógeno
- Tabla 4.1. Tipos de precipitados y características geométricas
- Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de las fases presentes del acero api-X60 tratado térmicamente
- Tabla 4.3 Resultados experimentales de propiedades del acero API X60, sin permeación
- Tabla 4.4. Resultados experimentales de propiedades del acero API X60 permeación de hidrogeno

RESUMEN

El Estudio experimental - numérico de este trabajo de investigación, analiza la influencia de los tratamientos térmicos no convencionales y la inducción del hidrógeno; cómo influyen en el comportamiento de las propiedades mecánicas del material API X-60 utilizado para transporte, almacenamiento de hidrocarburos. Asimismo el planteamiento de esta problemática; como el estudio del material, además las aleaciones ferrosas y de muchos otros materiales, trabajan con hidrogeno constituyendo así un serio problema para los componentes ingenieriles expuestos a este elemento debido al fenómeno conocido como; fragilización por hidrógeno.

El presente trabajo se implementa tiempos y temperaturas de tratamientos térmicos para la formación de diferentes tipos de fases y precipitados en el material a estudio y estudiar la influencia de los tratamientos expuestos en este trabajo con el hidrogeno. Asimismo se emplea una técnica electroquímica reportada en la norma ASTM G148-97 para evaluar la absorción, como la permeación del hidrógeno en el material API X-60 para evaluar el daño provocado por el hidrogenó.

Por otra parte con la técnica de microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido se determinó las fases de perlita, ferrita .martensita, bainita y las combinaciones entre ellas, presentes en el material API-X60, asimismo por la técnica de microscopia electrónica de barrido, se determina el aspecto del formación de precipitados en la superficie del material; además la presencia de los elementos aleantes por la técnica EDS. Por otro lado por la técnica de Nanoindentación se evaluó las propiedades de nanodureza y módulo de elasticidad, para cada temperatura y tratamiento de estudio..

Mediante pruebas mecánicas de ensayos de tres puntos se determinó la carga máxima versus desplazamiento del material tratado térmicamente e inducidos por hidrogeno bajo la norma ASTM E399-90; donde encontró un cambio significativo en las propiedades mecánicas del API-X60, de tal morfa el

hidrogeno influye sustancialmente en el acero API-X60 con los parámetros establecidos en este trabajo.

El análisis de fractográfico muestra los tipos de la fractura. Se analizó por microscopia electrónica de barrido donde se observan diferentes tipos, de fractura con cuasi clivaje, transgranular y grietas generadas en los límites de grano por la inducción de hidrogeno en el material a estudio.

Por medio elementó finito se presenta un modelo de elemento finito (MEF) para simular el comportamiento de las especímenes tratados térmicamente inducidos con hidrógeno y sin inducción de hidrógeno; sometidos a carga de Flexión. Para validar el modelo se utilizan los resultados experimentales del ensayo de flexión. Asimismo se obtuvieron las curvas de carga-desplazamiento, para las probetas modeladas mediante MEF y se realizó un análisis comparativo con los datos experimentales obteniendo resultados desviaciones máximas del 15 %.

ABSTRAC

Experimental Study - Numerical this research analyzes the influence of non-conventional heat treatment and induction of hydrogen; how to influence the behavior of the mechanical properties of the material API X-60 used for transportation, storage of hydrocarbons. Also the approach to this problem , as the study of the material, and ferrous materials and many other alloys, working with hydrogen and a serious problem for engineering components exposed to this element due to the phenomenon known as , hydrogen embrittlement .

This work time and temperature of thermal treatments for the formation of different types of phases and precipitates in the material to study and study the influence of the treatments discussed in this paper is implemented with hydrogen. Electrochemical technical reported in ASTM G148 -97 norm assessing absorption as permeation hydrogen material API X -60 assess damage from hydrogenated Likewise employs.

Moreover the technique of optical microscopy and scanning electron microscopy phases, pearlite, ferrite, martensite, bainite and combinations of these, present in the API -X60 material also is determined by the technique of scanning electron microscopy, the appearance of the formation of precipitates on the surface of the material is determined, besides the presence of the alloying elements for the ESD technique. On the other hand by the nanoindentation technique nanohardness properties and elastic modulus were evaluated, and temperature for each study treatment.

Where he found a significant change in the mechanical properties of API -X60 , so , by mechanical testing; testing three points the maximum load versus displacement of the material heat treated and induced by hydrogen under the ASTM E399 - 90 standard was determined

the hydrogen substantially influences the API -X60 steel with the parameters established in this work.

Fractographic analysis shows the types of fracture. Was analyzed by scanning electron microscopy where different types of quasi- cleavage fracture,

transgranular and generated cracks on the grain boundaries inducing hydrogen in the material under study is observed.

Using finite element model of finite element (FEM) is presented to simulate the behavior of the thermally treated specimens induced by hydrogen and purging with hydrogen, under bending load. To validate the model the experimental results of bending test was used. The load-displacement curves for the modeled specimens also were obtained using MEF and a comparative analysis was performed with the experimental data results obtained maximum deviations of 15 %.

ANTECEDENTES

Con el objetivo de aportar evidencias para evaluar las fallas y diagnosticar los posibles sitios críticos antes de la fractura de materiales ingenieriles, expuestos a hidrogeno, el Grupo de investigación de Elemento Finito del Instituto Politécnico Nacional ESIME-Zacatenco, realiza estudios en diferentes campos de ingeniería como la petroquímica, transporté de hidrocarburos, almacenamiento de biocombustibles, automotriz, metalmecánica, fundición, manufactura y de mas áreas, donde la simulación es parte fundamental en esta época; por otra parte el grupo de investigación se da a la tarea de simular el comportamiento de los materiales a diferentes cargas , calor, fricción, temperatura, fluido, extrusión ect.. Para estudiar los puntos críticos antes de la fractura ò falla, donde se pretende evaluar con estos análisis el tiempo de vida del componente en uso y con ello evitar pérdidas de tiempo, humanas, medio ambiente y desastres en la naturaleza, que se tramiten en pérdidas potenciales de dinero para las compañías de ingeniería en México (PEMEX). Por ello el grupo investigación de elemento finito se ha dado a la tarea de trabajar en la parte experimental-numérica; con ello dando un aporte de investigación aplicada a la ingeniería en nuestro país.

F. Huang y E. I. Kryzhanivskyi además H. M. Nykyforchyn [1-2]; describen que estudio de la influencia del hidrógeno en los materiales es una perspectiva prometedora para la investigación y se ha intensificado durante la última década con el fin de hacer frente a diversas cuestiones en relación con la utilización de distribución de hidrocarburos con presencia de hidrógeno (producción, distribución, almacenamiento, etc.). La distribución y almacenamiento de los hidrocarburos es uno de los aspectos clave relacionados ya que estos materiales (Aceros API) se encuentran con la interacción del hidrogeno.

Por otra parte describen Meenakshisundaram Ramanathan y Shuming Sun et. al. [3-4]; puntualizan que el daño por hidrógeno es un término que describe una amplia variedad de fenómenos de deterioro, fallas y fractura de materiales metálicos. El hidrógeno produce cambios en el comportamiento plástico

(ductilidad) y en el comportamiento a la fractura. El hidrógeno es responsable de muchas fallas, desastres y catástrofes que ocurren en los metales especialmente en aquellas industrias que trabajan con ambientes que lo contienen o pueden liberarlo por reacciones con el material. J. P. Hirth, y C. Hwang et. al. [5-6]; argumentan que en el caso de los aceros, la interacción con el hidrógeno puede provocar fisuras que se producen, a temperatura ambiente en ausencia de tensiones, cuando parte del H atómico generado en la superficie del acero, penetra y se recombina en forma molecular en la interfase entre la matriz metálica y las partículas no metálicas (inclusiones) provocando ampollamiento y fisuras; donde posteriormente viene el agrietamiento y finalmente la fractura del material, por ende en este trabajo se determinara la propiedades mecánicas micro y nano del acero API-X60; además de la influencia del inducido por hidrogeno, como la simulación por MEF para validar los datos experimentales, con la simulación. Por ello en este trabajo doctoral pretendemos utilizar una herramienta de ingeniería, la simulación por elemento finito, con aceros inducidos por hidrogeno para evaluar sus propiedades mecánicas por la técnica de tres puntos (Flexión) y determinar los puntos críticos antes de la falla.

JUSTIFICACIÓN

Durante los últimos 10 años la extracción de petróleo y almacenamiento de hidrocarburos ha generado que se mejoren los materiales (*aceros API*), que se han resistidos a gases corrosivos y impurezas procedentes de la extracción de esta energía, a su vez ha aumentado la demanda de aceros resistentes a la degradación y fragilización por hidrógeno, además también para la corrosión [7-8]. Combustibles alternos como el biogás, gas de horno de coque, subproducto de gas de petróleo y el hidrógeno han aparecido como energía alternativas fuertes; por lo cual se necesitan materiales que aumenten su vida útil con interacción del hidrógeno, uno de los puntos fundamentales de estos aceros, es que son utilizados para el transporte a través de tuberías las cuales tienen un corto uso por los problemas que ocasiona el hidrógeno y la corrosión por ello se convierte en un tema interesante para el desarrollo de materiales que aumenten su vida en uso con tratamientos térmicos convencionales, además de validar con la simulación. De tal forma en la actualidad los estudios de que se realizan en los materiales que son sometidos a inducción de hidrógeno son de gran impacto en las industrias espaciales, almacenamiento de biocombustibles, transporte de hidrocarburos por mencionar algunos. Los materiales que son utilizados para el transporte de hidrocarburos y almacenamiento son los aceros de bajo carbono, ya que estos tienden a disminuir la fragilización por hidrógeno. J.W. Hsu et. al. [9]; en su estudio en aceros con inducción de hidrógeno encuentran que una estructura ferrítica-perlítica, asimismo con la presencia de austenita retenida tiende a mejorar sus propiedades mecánicas de estos aceros. D. Hardie et. al. [10] determinan en su trabajo de investigación que el hidrógeno fragiliza los materiales expuestos a la permeación de hidrógeno, con una exposición de carga catódica, donde las propiedades mecánicas disminuyen. Por otra parte T. Hara, H. Asahi, y H. Ogawa [11]; realizan un estudio en aceros inducidos por hidrógeno con una estructura ferrita-perlita; con este tipo de estructura retarda la difusión del hidrógeno en estos materiales. Por otro lado Rong Wang [12]; presenta en su estudio de la fragilización por hidrógeno en estos materiales sin tratamiento térmico y con el tipo de estructura ferrita-perlita de este material decrece en propiedades mecánicas. Sin embargo Yun-Hee Lee et. al. [13]; realiza un

estudio de fragilización de hidrógeno a estos materiales encontrando que con una estructura ferrita-perlita-martensita; genera un ligero aumento en propiedades mecánicas. G Ananta Nagu et. al. [14]; realiza tratamientos térmicos convencionales a estos aceros para transporté de hidrocarburos y almacenamiento, donde pretenden refinar la estructura y con ello retardar la difusión del hidrogeno en estos aceros [15]. Aunando a estas investigaciones desarrollados en la estos últimos años se tiene el propósito de incrementar las propiedades mecánicas y extender la resistencia a fragilización por hidrógeno, mediante este trabajo doctoral; donde se realiza la investigación de un acero API-X60, con tratamientos térmicos no convencionales, para obtener una tipo de fases ferrita- perlita, austenita retinada y con martensita para ver su comportamiento con el hidrogenó y determinar sus propiedades mecánicas con el ensayo de tres puntos y nanoindentacion, que posteriormente validaremos con la simulación (MEF).

OBJETIVOS GENERAL

Analizar el comportamiento de propiedades mecánicas del acero API-X60 con tratamientos térmicos no convencionales; con la permeación de hidrógeno, mediante pruebas experimentales y validación numérica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Establecer tiempos y temperaturas de los tratamientos no convencionales del acero API X-60.

Determinar las características microestructurales y morfología de los precipitados, mediante microscopía electrónica de barrido; además de microscopía óptica; obtenidos durante los tiempos de tratamiento.

Evaluar cuantitativamente las fases presentes del acero API-X60 tratado térmicamente, haciendo uso de la técnica de nanoindentación para determinar la influencia del tratamiento térmico en el parámetro mecánico de dureza.

Implementar una técnica experimental para realizar un ensayo de permeación de hidrógeno en un acero API X-60 tratados térmicamente y determinar los parámetros óptimos del ensayo de tres puntos para ver la influencia del hidrógeno.

Analizar la influencia de hidrógeno sobre propiedades mecánicas en los aceros API X-60 con tratamiento térmico a partir de ensayos de tres puntos; Con los fines de establecer los efectos que la presencia de hidrógeno puede ocasionar en el comportamiento mecánico.

Obtener análisis numérico de las propiedades mecánicas en los aceros API-X60 a partir del elemento finito; con los tratamientos y temperaturas para corroborar los efectos que la presencia de hidrógeno puede ocasionar en el comportamiento mecánico en la parte experimental.

Estructura del Trabajo

Este trabajo consta de 4 capítulos incluyendo las conclusiones de este trabajo doctoral, que se describen a continuación:

El capítulo I. Describe una breve reseña de la industria petrolera y petroquímica (almacenamiento y transporte de combustible e hidrocarburos) en México, materiales utilizados en ella, además la importancia de la parte computacional (FEM) en la industria descrita con anterioridad. Finalmente los alcances de este estudio doctoral.

Asimismo en el capítulo II. Se presentan las características e importancias de las propiedades requeridas de los materiales para industria petrolera y petroquímica en México, conjuntamente el tipo de fragilización y las fallas de estos materiales por la interacción del hidrógeno. Igualmente la influencia del elemento finito en la ingeniería petrolera.

En capítulo III. Es desarrollado el procedimiento experimental, en éste se describe, los tratamientos térmicos, las técnicas de caracterización, técnicas de ensayos mecánicos, las normas estandarizadas para cada procedimiento y características de permeación. De tal forma se detalla el ensayo de tres puntos, fractografía, fragilización y estudio microestructural. Asimismo la metodología para la simulación numérica de los resultados experimentales.

El capítulo IV. Se presentan los resultados del tipo de microestructura obtenido por cada tratamiento térmico no convencional. La segunda etapa el tipo y morfología del precipitado derivado de los tratamientos. La tercera etapa la influencia de permeación del hidrógeno en las propiedades mecánicas del material a estudio y la topografía de especímenes ensayados. La cuarta etapa se determina propiedades mecánicas con nanoindentación. La quinta etapa es la validación de los resultados experimentales del ensayo de tres puntos, por método de elemento finito.

El capítulo V presenta las conclusiones y trabajos a futuros de este proyecto Doctoral

APORTACIONES

- Considerando la literatura, avances científicos y desarrollos tecnológicos en los materiales utilizados en la industria petrolera, petroquímica y sus derivados se tiene por objetivo desarrollar un estudio experimental-numérico, con diferentes parámetros experimentales de tratamientos térmicos no convencionales con la influencia del hidrogeno y validar con la simulación.
- De tal forma el uso de tratamientos térmicos no convencionales en los aceros utilizados en la industria petroquímica y petrolera en México; nos proporcionara unas propiedades mecánicas; donde los resultados de este estudio den hincapié al incremento en propiedades de estos materiales.
- Se demostró la capacidad de la utilización de probetas pequeñas para determinar las propiedades mecánicas del material a estudio.
- Se realizo un sistema de permeación del hidrogeno para las probetas de estudio con la finalidad de obtener una difusión homogénea del hidrogeno en el material.
- Se obtuvo una función de calibración para el ensayo de tres puntos para demostrara la influencia del hidrogeno en las probetas del material a estudio.
- Se señalan y describen los valores propiedades mecánicas sin la influencia del hidrogeno y con la influencia del hidrogeno con las funciones de calibración del ensayo de tres puntos.
- Se demuestran y exponen los tipos de fractura de los especímenes, además se señalan y presentan la morfología de los precipitados en las probetas de estudio con hidrogeno y sin hidrogeno
- Se obtuvieron y explican las propiedades nanométricas de las fases presentes después de los tratamientos térmicos no convencionales.
- Se determinaron las propiedades mecánicas en función de cada tratamiento térmico, mediante método de elemento finito con la finalidad de exponer el aporte numérico de esta herramienta computacional en este trabajo doctoral.

Bibliografía

- [1] F. Huang • X. G. Li • J. Liu • Y. M. Qu • J. Jia • C. W. Du Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel, *J Mater Sci* (2011) 46:715–722
- [2] E. I. Kryzhanivskiy¹ and H. M. Nykyforchyn. Specific Features Of Hydrogen-Induced Corrosion Degradation Of Steels Of Gas And Oil Pipelines And Oil Storage Reservoirs *Materials Science, Vol. 47, No. 2, September, 2011* 127-136
- [3] Meenakshisundaram Ramanathan. Effect Of Hydrogen And Magnetic Field On The Mechanical Behavior Of Magnetostrictive, Department of Metallurgical Engineering University of Utah Iron-Gallium Alloys, pp 1-52 August 2012.
- [4] Shuming Sun, Kazuaki Shiozawa, Jial Gu, and Nanping Chen, Investigation of Deformation Field and Hydrogen Partition around Crack Tip in Fcc Single Crystal, *Metallurgical And Materials Transactions A*, 26A, 1995, pp 731-739.
- [5] J. P. Hirth, “Effects of hydrogen on the properties of iron and steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 11 (A), pp. 861-890, 1980
- [6] C. Hwang, and I. M. Bernstein, “Hydrogen induced slip and twinning in iron alloys,” *Scripta Metallurgica*, vol. 16, pp. 85-90, 1982.
- [7] Blondeau R., “Problems related to use of low alloy steels in H₂S environment: industrial solutions”, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 18, No. 3, 201- 210 (1991).
- [8] Tamehiro H. Y Chino H., “The progress in pipeline material properties”, Internal Report, Nippon Steel Corporation, 1-53 (1991)
- [9] .J.W. Hsu et. al. Hydrogen embrittlement of SAF 2205 Duplex Stainless Steel, Vol 3 corrosion science 2002, p 858-862.

- [10] D. Hardie et. al. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels, Corrosion Science 48 (2006) 4378–4385
- [11] T. Hara, H. Asahi, And H. Ogawa, Conditions Of Hydrogen Induced Corrosion occurrence Of X65 Grade Line Pipe Steels In Sour Environments, Vol. 6 , corrosion science 2004, p 1113-1121.
- [12] Rong Wang, Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel, Corrosion Science 51 (2009) 2803–2810
- [13] Yun-Hee Lee et. al. Mechanical Degradation of API X65 Pipeline Steel by Exposure to Hydrogen Gas, Met. Mater. Int., Vol. 17, No. 3 (2011), pp. 389~395
- [14] G Ananta Nagu et. al. Effect of heat treatments on the hydrogen embrittlement susceptibility of API X-65 grade line-pipe steel Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 4, June 2003, pp. 435–439.
- [15] Liou H.Y., Wang A.C. y Hsieh R.I., “Effects of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in a low carbon steel”, China Steel Technical Report, No.10, 22-31 (1996).

INDICE

CAPITULO I

1. Introducción	4
1.1. Estado del Arte	5
1.2. La industria Petrolera y Petroquímica	5
1.3. Materiales utilizados en la Área petrolera y petroquímica	9
1.4. La simulación en la ingeniería	12
1.5. Delimitación y alcance de esta Tesis	13
1.6 Bibliografía	15

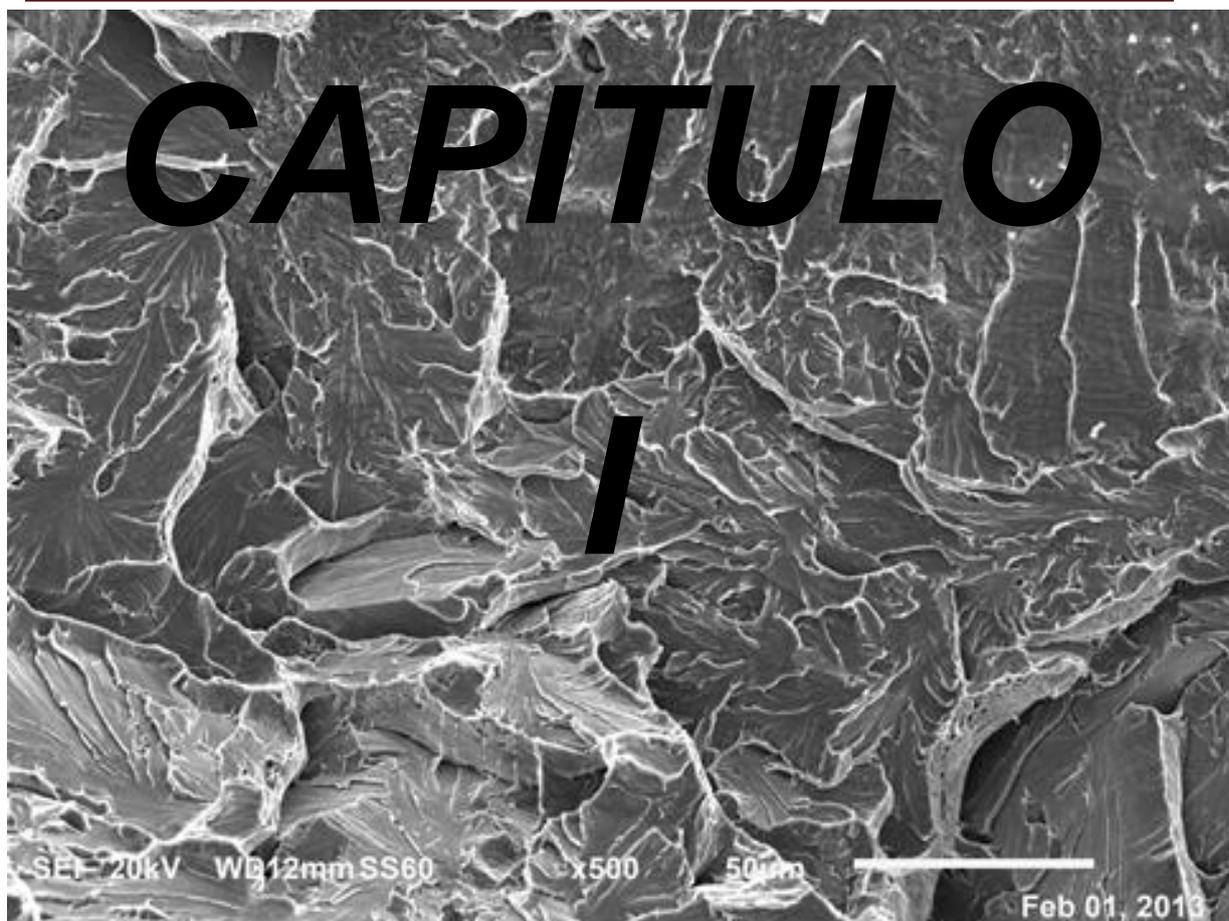
CAPITULO II

2. Marco Teórico	17
2.1 Características de los materiales utilizados en el transporté de hidrocarburos	17
2.2 Propiedades Mecánicas, Físicas y Químicas de los materiales de los transporte de hidrocarburos	19
2.2.1 Materiales para Transporte de Hidrocarburos	20
2.2.2 Hidrocarburos amargos (HA)	21
2.2.3. Hidrocarburos no amargos (HNA)	21
2.3 Tipos de fallas por hidrogeno de los componentes ingenieriles de transporte de hidrocarburos	22
2.4 Fragilización por hidrogeno en los materiales de transporte de hidrocarburos	25
2.5 Análisis numérico de las propiedades mecánicas mediante del elemento finito	30
2.6. Modelos computacionales para aplicaciones a la Ingeniería	32
2.7. Bibliografía	

CAPITULO III

3.1. Desarrollo Experimental	39
3.1.1. Introducción	39
3.2. Materiales y métodos	41
3.2.1. Dimensiones de los Especímenes	41
3.2.2. Tratamiento Térmico	42
3.2.3. Permeación del hidrogeno.	44
3.3 Estudio y caracterización de las probetas material API X 60	46
3.3.1. Metalografía y Microscopia Óptica	46
3.3.2. Microscopia electrónica de barrido	48
3.3.3. Fractografía	49
3.4. Prueba Mecánicas de las probetas material API X 60	50
3.4.1. Ensayo de tres puntos	50
3.4.2. Ensayo de Nanoindentación	51
3.5. Elemento finito propiedades mecánicas	52
3.5.1. Metodología del elemento finito	52
3.5.2. Simulación	54
3.5.3. Modelo de elementos finitos.	55
3.5.3.1. Movilidad del hidrogeno	55
3.5.3.2. Estudio de difusión por Elemento Finito	57
3.5.3.3. Geometría del modelo	58
3.5.4. Condiciones de frontera	59
3.5.5. Malla de elementos finitos	60
3.6. Modelo de elementos finitos de ensayo mecánico.	60
3.6.1. Condiciones de frontera.	61

3.7. Malla de elementos finitos	63
CAPITULO IV	
4.1. Análisis de Resultados	67
4.1.1. Introducción	67
4.2. Caracterización del acero api-60 tratado térmicamente	68
4.2.1 Metalografía y determinación de las fases presentes	68
4.3. Estudio de la morfología del tipo de precipitado	72
4.4. Influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades Mecánicas acero API-X60 sin permeación de hidrogeno y con permeación de hidrogeno	81
4.4.1. Ensayo de tres puntos	81
4.4.2. Ensayo de Nanoindentación.	83
4.4.3. Presencia de grietas en los aceros tratados Térmicamente permeados con hidrógeno.	86
4.4.4. Caracterización fitográfica del acero API-X60 con y sin Hidrógeno.	89
4.4.5. Índice de fragilización del acero API-X60	96
4.4.6. Resultados movimiento del hidrogeno por método elemento Finito	96
4.4.7 Resultados del ensayo de tres puntos por el método elemento Finito	98
Bibliografía.	108
V. Conclusiones y Trabajos a Futuro	111
VI. Publicaciones en revistas y congresos	114



1. Introducción

Se presentan los materiales utilizados para el transporte y almacenamiento de combustible en la industria petrolera y sus aleaciones en la industria petroquímica, además y los problemas comunes de fragilización por hidrógeno observados en aplicaciones tecnológicas. A partir de ello se describe la problemática que involucra su interacción con hidrógeno, las pretensiones y el estado del conocimiento respecto al comportamiento mecánico de estos materiales. Se definen aquellas incógnitas que han sido motivo del desarrollo de este trabajo presentando la organización de las tareas de investigación experimental y modelado que han permitido alcanzar los resultados buscados.

1.1. Estado del Arte

La industria petroquímica en México es una rama de actividad productiva que abarca la producción de sustancias químicas básicas derivadas del gas natural, el petróleo y el carbón, tales como hidrocarburos acíclicos: etano, hexano, etileno, propileno por mencionar algunos. La petroquímica ha desempeñado un papel fundamental en la estructuración y organización del país.

Sin embargo en la actualidad las actividades de la industria petrolera se inician con la exploración y transportación, la cual tiene como finalidad descubrir en el subsuelo las estructuras geológicas con posibilidad de contener hidrocarburos y determinar, en una etapa posterior, la rentabilidad de la explotación de los depósitos descubiertos y transportación de los hidrocarburos utilizando materiales con resistencias mecánicas, físicas y químicas adecuadas. Asimismo todas las compañías petroleras del mundo destinan una parte importante de sus recursos para eficientar los problemas técnicos, de materiales y económicos a esta actividad con miras a incrementar sus reservas [1]. Por ello en este estudio que se realizara nos propondremos incrementar la vida útil de los materiales para transporte de hidrocarburos en México.

1.2. La industria Petrolera y Petroquímica

La industria petroquímica mexicana, tiene su origen desde el momento en que el petróleo es expropiado en 1938, y nace en 1959 con la primera planta de dodecilbenceno, pero es hasta después de la Segunda Guerra Mundial en la década de los sesenta cuando comienza una expansión y desarrollo importante hasta 1982, acorde con las necesidades del país y el especial contexto internacional. En la historia de la industria petroquímica, expertos coinciden en destacar (con cierta precisión) la evolución de la industria en tres periodos:

Primer Periodo. Que va de los años inmediatos a la terminación del conflicto en el mundo hasta principios de los años setenta, en donde la decisión de impulsar el mercado interno, particularmente el agropecuario, con base en un

esquema económico de sustitución de importaciones y la propia dinámica del sector petrolero, condicionaron el establecimiento de plantas petroquímicas asociadas a la extracción y procesamiento de hidrocarburos para la producción de fertilizantes y otras materias primas de uso industrial. En esta primera etapa, la industria petroquímica, por razones estratégicas de política nacional, hubo de satisfacer por sí misma los requerimientos crecientes de materias primas tanto para sustentar el importante crecimiento del campo mexicano como la incipiente creación de un sector industrial nacional [2].

Segundo Periodo. De principios de los años setenta hasta la crisis de la deuda de 1982, y se caracterizó por el establecimiento de instalaciones petroquímicas de gran escala y la producción masiva de una amplia variedad de productos requeridos para la acelerada transformación manufacturera y del consumo del país. Como eje de la política nacional de desarrollo se utilizó la estrategia de continuar con el modelo de sustitución de importaciones basado en el mercado interno; ampliar la producción de gas y otros hidrocarburos asociados al petróleo y fincar las bases para el desarrollo de las manufacturas basado en productos petroquímicos nacionales [3].

La década de los setenta, caracterizada por la gran inestabilidad en los precios del petróleo, trajo consigo, particularmente entre 1976 y 1982, un aumento considerable en la oferta nacional de productos petroquímicos a precios reducidos, subsidios a la inversión y producción privada que enlazaban sus procesos de fabricación a la industria petroquímica y, un crecimiento general acelerado a escala internacional de la petroquímica mexicana. Es en este periodo cuando se diseñaron y construyeron dos de los más grandes complejos petroquímicos: Cangrejera y Morelos.

Tercer Periodo abarca desde la crisis económica y financiera nacional de 1982 hasta nuestros días. La concepción y el papel que desde entonces se le ha asignado al Estado en la economía y los procesos de apertura comercial y financiera en todo el mundo transformarían no sólo el desarrollo de esta industria si no también su participación como impulsora en las cadenas productivas del país. Las reformas al marco regulatorio de la industria

petroquímica que se emprendieron a partir de los años ochenta, han permitido que la inversión privada (nacional y extranjera) participe en los esfuerzos del Estado por reactivar su funcionamiento [4].

Desde entonces, las políticas energéticas en este subsector han intentado modernizar esta industria con el doble objetivo de que sea motor de las cadenas productivas del país y se integre de forma competitiva a los mercados internacionales. En 1996, se reformó la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional, que estableció la distinción entre la petroquímica básica, reservada en exclusiva al Estado, y hasta entonces denominada secundaria, en la cual pueden participar los particulares. La libre importación complementa la oferta de Pemex Petroquímica (PPQ), lo que obliga a este organismo a una oferta competitiva en precio, calidad y servicio. Algunos productos como el Oxido de Etileno, por su riesgo en el transporte, no se importan, con lo que la industria depende al 100 por ciento de PPQ [5]

De acuerdo al Programa Sectorial de Energía 2007-2012, uno de los objetivos rectores de la política energética de la administración actual es “Promover la integración de la industria petroquímica nacional con la petroquímica básica a cargo del Estado, para atraer inversión complementaria a esta rama industrial y aprovechar la disponibilidad de hidrocarburos en el país”.

Por otra parte la función de la industria petroquímica, es transformar el gas natural y algunos derivados del petróleo en materias primas, las cuales representan la base de diversas cadenas productivas. Por otro lado la industria petroquímica es una plataforma fundamental para el crecimiento y desarrollo de importantes cadenas industriales como son la textil y del vestido; la automotriz y del transporte; la electrónica; la de construcción; la de los plásticos; la de los alimentos; la de los fertilizantes; la farmacéutica y la química, entre otras [6]. Dado el valor que tiene esta industria como primer eslabón de importantes cadenas productivas, es imprescindible que se fortalezca y pueda así abastecer oportunamente a la industria nacional con los insumos que ésta requiere.

De tal forma la utilización de los hidrocarburos como materia prima para la elaboración de productos químicos se inició, en las primeras décadas de este siglo, en Estados Unidos; pero no fue sino hasta la Segunda Guerra Mundial que, a raíz de la necesidad imperativa de encontrar sustitutos de varios productos naturales y materias primas nuevas, se desarrolló la industria petroquímica a escala industrial. Sin embargo, Pemex ya tenía conciencia de la creciente importancia de los hidrocarburos como fuente de materias primas y de la conveniencia de sustituir las importaciones de productos petroquímicos [7]. También existía cierta preocupación frente al marcado interés, e inclusive la presión, de varias empresas químicas transnacionales por obtener las concesiones necesarias para la transformación química de los hidrocarburos, concesiones de gran importancia, además, que no prohibía la ley petrolera de 1941. en este siglo Pemex Petroquímica cuenta con ocho Centros de Trabajo localizados en el norte del país, y en el centro y sur del estado de Veracruz. En Pemex Petroquímica, actualmente se trabaja en esquemas innovadores que permitan integrar la cadena productiva y crear las condiciones para desarrollar este segmento.

Al presente Pemex Petroquímica (PPQ) cuenta con diversos centros petroquímicos donde se procesan materias primas provenientes de Pemex Refinación, Pemex Gas y Petroquímica Básica, como son:

- Gas Natural
- Etano
- Olefinas
- Propano
- Naftas

1.3. Materiales utilizados en la Área petrolera y petroquímica

La actividad de transporte de hidrocarburos por ductos y la producción de gas natural como recurso propio permite al país contar con un hidrocarburo cuyo precio no está necesaria o directamente vinculado al precio internacional del petróleo [8], lo que redundaría en directo beneficio de los consumidores de gas natural, abaratando y haciendo más eficientes diversos sectores de la economía nacional, principalmente el sector de generación termoeléctrica, la industria cementera, cerámicas, vidrios y otros usos industriales del gas natural, sin dejar de mencionar el gas natural vehicular y el uso doméstico del gas natural [8]. A efectos de entender la importancia del transporte de hidrocarburos por ductos, resulta importante describir cómo están compuestas y cómo se relacionan los distintos eslabones o fases de los hidrocarburos (producción, transporte, refinación, distribución y comercialización). El hidrocarburo es la cadena química de hidrógenos y carbonos que puede presentarse en estado líquido o gaseoso. Cuanto más carbono tiene la cadena se dirá que el hidrocarburo es “más pesado”, y viceversa. El primer eslabón o fase es la de producción, que suele incluir ciertas etapas de refinación, todo ello llamado “Upstream” en el lenguaje petrolero, en alusión a que el hidrocarburo sigue un flujo o corriente que empieza en la producción y termina, “aguas abajo”, en la fase Una vez producido o extraído el hidrocarburo, éste requiere ser transportado a zonas de refinación, comercialización y/o distribución. Si la producción se realiza en yacimientos ubicados en tierra firme “on shore”, dicho transporte se hace a través de tuberías. Si la producción se realiza en yacimientos ubicados en el mar “off shore”. El transporte puede hacerse tanto mediante tuberías como por buques; estos últimos son utilizados principalmente para el transporte de los productos de los hidrocarburos líquidos (lo que generalmente supone una etapa previa de refinación), mientras que los ductos son utilizados tanto para el transporte de hidrocarburos líquidos como del gas natural por otro lado se tienen que los Hidrocarburos son grupo de compuestos orgánicos que contienen principalmente carbono e hidrógeno. Son los compuestos orgánicos más simples y pueden ser considerados como las sustancias principales de las que se derivan todos los demás compuestos orgánicos [9]. Los hidrocarburos más simples son gaseosos a la temperatura

ambiente, a medida que aumenta su peso molecular se vuelven líquidos y finalmente sólidos, sus tres estados físicos están representados por el gas natural, el petróleo crudo y el asfalto. Los hidrocarburos pueden ser de cadena abierta (alifáticos) y enlaces simples los cuales forman el grupo de los (alcanos y parafinas) como el propano, butano o el hexano. En caso de tener cadena abierta y enlaces dobles forman el grupo de los alquenos u olefinas como el etileno o el propileno. Los alquinos contienen enlaces triples y son muy reactivos, por ejemplo el acetileno. Tanto los alquenos como los alquinos, ambos compuestos insaturados, son producidos principalmente en las refinerías en especial en el proceso de desintegración (cracking). Los compuestos de cadena cerrada o cíclica pueden ser tanto saturados (cicloalcanos) como el ciclohexano o insaturados[10]. El grupo más importante de hidrocarburos cíclicos insaturados es el de los aromáticos, que tienen como base un anillo de 6 carbonos y tres enlaces dobles. Entre los compuestos aromáticos más representativos se encuentran el benceno, el tolueno, el antraceno y el naftaleno. Los Hidrocarburos líquidos totales es la suma de los volúmenes de petróleo y condensado, más los líquidos del gas natural obtenidos en planta e hidrocarburos totales es la suma de los volúmenes de crudo, condensados, líquidos del gas, y el equivalente líquido del gas seco calculado con base en el factor de equivalencia de su poder calorífico.

De esta forma los ductos requieren materiales que soporten la primera etapa por el transporté de hidrocarburos, que la fragilización por hidrogeno, sin embargo se necesita un diseño para evitarse condiciones que puedan causar esfuerzos mayores a los permisibles y que puedan causar fallas al material. Se deben considerar los criterios indicados en esta norma para proteger al ducto cuando se encuentre expuesto a actividades que puedan originarle daños. De acuerdo a lo parámetros de diseño establecidos por la norma M1-PROY-NRF-030-PEMEX-2006 información mínima que deben contener las bases de diseño es la siguiente:

- a) Características físicas y químicas del fluido.
- b) Clases de localización en el derecho de vía.

- c) Especificaciones del material y componentes seleccionados de acuerdo con
- d) Presión y temperatura en condiciones normales y máximas de operación.
- e) Cargas sobre el ducto durante su fabricación, instalación, operación y mantenimiento de acuerdo.
- f) Espesor adicional por desgaste de corrosión.
- g) Procesos de operación y mantenimiento.
- h) Protección contra la corrosión interna y externa.
- i) Características del derecho de vía.
- j) Requerimientos adicionales de diseño indicados.
- k) Normas y especificaciones a utilizarse en el proyecto.

Los materiales deben ser capaces de soportar las condiciones de operación del sistema, así como, las características del fluido transportado sin demeritar la seguridad. Los materiales y equipos deben seleccionarse de acuerdo con lo establecido en esta norma y con lo indicado en aquellas a las que se haga referencia. Asimismo, los materiales deben utilizarse de acuerdo a las recomendaciones del fabricante o proveedor. La tubería que se utilice en el diseño de ductos terrestres para servicio amargo y no amargo, debe cumplir con la NRF-001-PEMEX-2007. Los Accesorios. Las bridas, conexiones soldables, espárragos, tuercas, empaques y demás accesorios utilizados en los sistemas de transportación de hidrocarburos, deben satisfacer los requisitos de composición química, capacidad mecánica, fabricación, marcado, componentes y calidad, indicados en la NRF-096-PEMEX- 2004. De esta manera Almacenamiento y transporte de hidrocarburos se debe tener el cuidado necesario para no ocasionar daños, evitando que la tubería caiga y golpee contra objetos que lo abollen, aplasten, corten, ranuren o que dañen su recubrimiento. Como caso específico se muestra el sistema nacional de gasoductos operado por PEMEX y los sistemas de distribución operados por empresas privadas. Se tipifica la aplicación de la NOM-007-SECRE-1999 de transporte de gas natural para los ductos que transportan este producto.

1.4. La simulación en la ingeniería

La simulación es una de las más grandes herramientas de la ingeniería, la cual se utiliza para representar el comportamiento mecánico, físico de un proceso mediante otro que lo hace mucho más simple e entendible. Las grandes del mercado han obligado en los últimos años a implantar en las empresas todas aquellas tecnologías que puedan a hacer realidad los tres grandes objetivos del diseño-producto:

- Diseñar para conseguir para una fabricación a un costo competitivo.
- Diseñar en orden la utilización real en servicio.
- Diseñar bien al primer intento.

Mediante la simulación numérica es posible generar sólidos de aspecto casi real, comprobar su comportamiento bajo diversas condiciones de trabajo, estudiar el movimiento conjunto de grupos de sólidos, etc. Esto permite un conocimiento mucho más profundo de un producto antes de que exista físicamente, siendo posible detectar muchos de los problemas que de otro modo se hubieran detectado en el servicio real.

El método de los elementos finitos es una de las más importantes técnicas de simulación y seguramente la más utilizada en las aplicaciones industriales. Aunque su utilización es extensible a multitud de problemas de física, Las aplicaciones prácticas de la mecánica del sólido deformante pueden agruparse en dos grandes familias: La de los problemas asociados con sistemas discretos y la de los problemas asociados a sistemas continuos: En los primeros sistemas se analizar está dividido de forma natural, en elementos claramente definidos. En el caso, por ejemplo, el análisis de estructura de un edificio en la que cada viga constituye una entidad aislada bien definida. En los segundos el sistema no puede ser dividido en forma natural en unidades simples, por lo que su análisis resulta mucho más complejo.

Por lo que se hace referencia al cálculo estructural, el método de elementos finitos (M.E.F.) puede ser entendido como una generalización de estructuras al análisis de sistemas continuos. El principio del método consiste la reducción del problema con infinitos grados de libertad, en un problema finito en el que intervenga un número finito de variables asociadas a ciertos puntos

característicos (modos). Las incógnitas del problema dejan de ser funciones matemáticas del problema cuando, para pasar a ser los valores de dichas funciones en un número infinito de puntos. En realidad no se trata de nada nuevo. El cálculo de estructuras se efectúa también restringiendo el análisis corrimientos de los nudos de unión. La diferencia estriba en que el análisis del continuo, la segmentación en elementos y la correcta posición de los modos es, hasta cierto punto, arbitrario. Así pues en el M.E.F. se supone que el comportamiento mecánico de cada parte o elemento, en los que se subdivide queda definido por un número finito de parámetros (grados de libertad) asociados al los puntos que en dicho momento se une al resto de los elementos de su entorno (modos). Para definir el comportamiento en el interior de cada elemento se supone que dentro del mismo, todo queda perfectamente definido a partir de lo que sucede en los modos a través de una adecuada función de interpolación. Como puede apreciarse lo dicho, en el método de los elementos finitos son casi esenciales los conceptos de "discretización" o acción de transformar la realidad de la naturaleza continua en un modelo discreto aproximado y de "interpolación", o acción de aproximar los valores de una función a partir de su conocimiento en un número discreto de puntos. Por lo tanto el M.E.F. es un método aproximado desde múltiples perspectivas.

- a) Discretización.
- b) Interpolación.
- c) Utilización de métodos numéricos.

La discretización correcta depende de diversos factores como son el tipo de información que se desea extraer del modelo o tipo de sollicitación aplicada.

Actualmente el método de los elementos finitos ha sido generalizado hasta constituir un potente método de cálculo numérico, capaz de resolver cualquier problema de la mecánica y la física formulable como un sistema de ecuaciones, abarcando los problemas de la mecánica de fluidos, de la transferencia de calor, del magnetismo, etc.

1.5. Delimitación y alcance de esta Tesis

En estudio y trabajo doctoral se determinó la influencia de hidrógeno en el material del API-X60; por metodologías experimentales, con las técnicas

ASTM y las numéricas por los métodos numéricos; que nos permito resolver y obtener las propiedades mecánicas en forma eficiente. Los resultados son semejantes al modelo numérico; esto nos permite la resolución del problema y la automatización en estos materiales. Los diversos coeficientes del modelo son automáticamente calculados por el ordenador a partir de la geometría y propiedades físicas de cada elemento. Por otro lado la cantidad de problemas que se abordan aumenta día a día y la calidad por ello el estudio experimental-numérico es más frecuente en la ingeniería mexicana, ya que el conjunto de resultados se ajusta más a la realidad. La conjunción experimental y los métodos numéricos ha permitido abordar problemas de mucho intereses tanto para la comunidad científica, como para que la sociedad se vea beneficiada de la aplicación de simulaciones numéricas.

Bibliografía

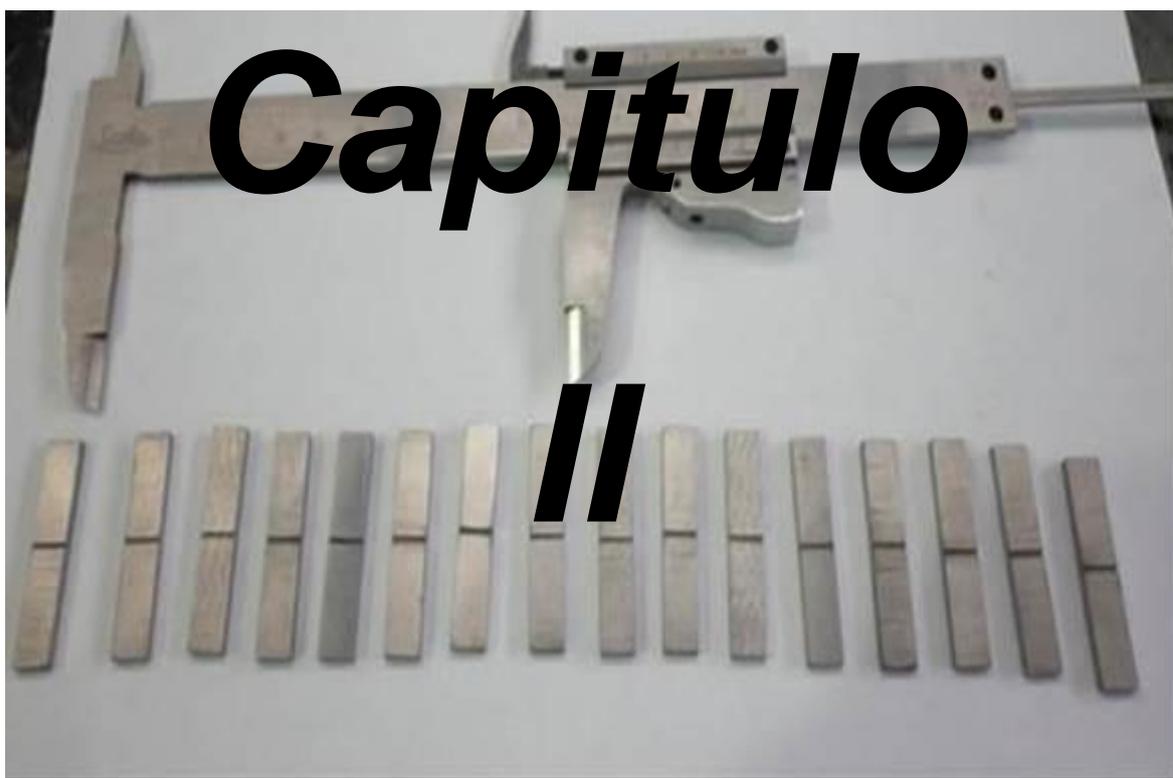
- [1] American Petroleum Institute, 1999, Information Handling Services, Licensee Instituto Mexicanos del Petroleo/3139900001. pp 1-57
- [2] ANSI/API Standard 610; ISO 13709:2009 (Identical), Centrifugal pumps for petroleum, petrochemical and natural gas industries, Licensee Instituto Mexicanos Del Petroleo/3139900001 pp. 1-202
- [3] J. L. G. Velázquez, Mecánica de Fractura en Ductos de Recolección y Transporte de Hidrocarburos, 3er Congreso de Ductos PEMEX, México, 1, 183-191, (1998).
- [4] Tubería de Acero para Recolección y Transporte de Hidrocarburos No Amargos. NRF-002-PEMEX-2001 pp 3-19
- [5] American Petroleum Institute. API RP 571 Damage mechanisms affecting fixed equipmen in the refining industry. Houston, 2003.
- [6] Diseño, Construcción, Inspección Y Mantenimiento de Ductos Terrestres para Transporte y Recolección de Hidrocarburos, M1-PROY-NRF-030-PEMEX-2006, pp 2 – 101.
- [7] ISO 15156-3, Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas production — Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys
- [8] API RP 500, Recommended Practice for Classification of Locations for Electrical Installations at Petroleum Facilities Classified as Class I, Division I and Division 2
- [9] Normas de Gas Natural. CRE Secretaría de Energía. Diario Oficial, México, febrero 04 de 2000, abril 11 de 2001,

[10] Propuesta de Norma Oficial “Administración de la Integridad de ductos de recolección y transporte de hidrocarburos”. Secretaría de Energía. Diario Oficial. 2009.

[11] Jorge L. Gonzales. Mecánica de fractura Bases y aplicaciones. edit. Limusa 1998

[12] Jorge L. Gonzales. Manual de Integridad de ductos IPN-GAID, 1997.

[13] Iso Standard Iso Cd 16708, Petroleum and Natural Gas Industrie, Pipeline Transportation Systems. Reliability-Based Limiti State Methodos” Revison NO &2. 2000.



2. Marco Teórico

El fundamento de este capítulo es proveer un enfoque general de los tipos de materiales utilizados en la industria petrolera y petroquímica. De tal forma las características mecánicas, físicas y químicas mínimas requeridas que solicitan estos materiales. Por otro lado las fallas generales por la inducción de hidrógeno y fragilización, además del comportamiento mecánico de estos materiales.

2.1 Características de los materiales utilizados en el transporté de hidrocarburos

En la industria del petróleo cada año son destinados millones de dólares a la reparación o reemplazo de materiales (ductos o tubos) que presentan fallas provocadas por procesos de degradación de las propiedades mecánicas del acero asociados con el ambiente de trabajo de esas estructuras.

Trabajos realizados C. Hurtado et. Al. [1] y Chatteraj et. al. [2]; Describen que los materiales utilizados para el transporte y almacenamiento deben ser resistentes a la interacción con el hidrógeno; los aceros con porcentaje de

elementos aleantes como Ni,Cr.Tb,V, además con bajo porcentaje en carbono son usados para su transporte y almacenamiento. En tabal 2.1 se presenta las variables y características que afectan a los aceros utilizados para transporte y almacenamiento.

Por otra parte W.Y. Chu [4] and H.K. Birnbaum [4] se destaca la relevancia de la operación y mantenimiento para el buen funcionamiento de los materiales, así como de la atención a emergencias y prevención de daños. En particular la revisión de la integridad de estos materiales tanto para identificar las causas potenciales que amenazan su integridad, como para prever bases técnicas para lograr una operación segura.

De la misma forma las normas de seguridad y los criterios de verificación de las mismas, en particular las normas oficiales mexicanas aplicables a gasoductos emitidas por la Secretaría de Energía a través de la Comisión Reguladora de Energía. Como caso específico se muestra el sistema nacional de gasoductos operado por PEMEX y los sistemas de distribución operados por empresas privadas. Se tipifica la aplicación de la NOM-007-SECRE-1999 de transporte [5].

También se describen los ductos que transportan derivados del petróleo en forma líquida, así como de los que transportan crudo operados en el primer caso por PEMEX Refinación y en el segundo por PEMEX Exploración y Producción, los cuales no están sujetos a normas oficiales mexicanas.

Tabla 2.1. Influencia de los elementos aleantes en función del hidrogenó [10-11]

MATERIAL	VARIABLES DEL MATERIAL	VARIABLES EXTERNAS DEL MATERIAL	ELEMENTO	EFECTO DE LA FRAGILIZACION
API-X60	Composición Química y Microestructura	Temperatura Pureza del Hidrógeno Presión del Hidrógeno Velocidad de Deformación	Manganeso	Aumenta la Fragilización
			Carbono	Aumenta la Fragilización
			Azufre	Aumenta la Fragilización
			Nitrógeno	Aumenta la Fragilización
			Fosforo	Aumenta la Fragilización
			Titanio	Disminuye la Fragilización
			Cobre	Disminuye la Fragilización
			Aluminio	Disminuye la Fragilización
			Silicio	Disminuye la Fragilización
			Níquel	Disminuye la Fragilización

Asimismo este intento de ordenación no es riguroso sino que está afectado por otras características como son: el tamaño grano es beneficioso para este tipo de materiales; la formación de subgranos como la densidad de la dislocaciones, afectan de forma variable; como las inclusiones no metálicas que provocan que casi que disminuyen la compatibilidad del acero al hidrógeno.

2.2 Propiedades Mecánicas, Físicas y Químicas de los materiales de los transporte de hidrocarburos

J. Sojka describe en su trabajo que Los materiales (aceros API-X60) representan hoy en día el medio más importante y eficiente de transporte de hidrocarburos y almacenamiento, desde las zonas de producción, plantas de refinación y petroquímicas, hasta las áreas de utilización o distribución final de los productos o en su caso, para su embarque hacia el extranjero [6]. El significado estratégico de los materiales que se utilizan en la actualidad radica

en las propiedades mecánicas, físicas y químicas. En la tabla 2.2 se presentan las propiedades mecánicas de este tipo de aceros API-X60 y dimensiones de los ductos: de esta manera en la tabla 2.3 se tienen las características microestructurales d este material a estudio.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del acero API-X60

MATERIAL	RESISTENCIA DE FLUENCIA	UTS (Mpa)	DIAMETRO (mm)	ESPESOR DE PARED (mm)
API-X60	420.58 - 482.63	565.37- 634.32	762 - 914.4	8.74 -15.88

Tabla 2.3. Caracterizas metalografías del acero API-X60

MATERIAL	PERLITA (%)	TAMAÑO DE GRANO (μM)	FACTOR DE INCLUSIONES	TIPO DE INCLUSIONES
API-X60	17 - 35	6 - 10	1.5 – 2.6	SULFUROS

2.2.1. Materiales para Transporte de Hidrocarburos

Los materiales que realizan el transporté de hidrocarburos tienen normas que establece requisitos para la fabricación de acero al carbono microaleados, tubería de línea con y sin costura, pruebas, documentación y registros del fabricante de tubería para los sistemas de ductos de recolección y transporte de hidrocarburos amargos y no amargos.

2.2.2. Hidrocarburos amargos (HA)

Para el transporté de hidrocarburos amargos se tiene a los aceros X-52 hasta X-65, son los utilizados ampliamente y aceptados para la recolección y transporte de hidrocarburos amargos. La utilización de tubería con costura helicoidal para servicio amargo, solo se permite para ductos de transporte de hidrocarburos amargos en tierra, sujeta al cumplimiento de los requisitos establecidos en esta norma. No se permite tubería con costura helicoidal para

ductos de transporte de hidrocarburos amargos costa afuera. Para este servicio se adoptan los requisitos establecidos en ISO 3183-3, con las adiciones y modificaciones que se indican en la tabla 1 de esta norma de referencia.

2.2.3. Hidrocarburos no amargos (HNA)

Los aceros para este servicio adoptan los requisitos establecidos en ISO 3183-2 para grados (X-42 hasta X-70), con las adiciones y modificaciones que se indican en la tabla 2.4. de esta norma de referencia. No se acepta tubería con costura helicoidal para ductos de transporte de hidrocarburos no amargos en servicios costa afuera.

Tabla 2.4. Composición química de los que se emplee en la fabricación de la tubería de transporté de hidrocarburos [2]

ELEMENTO	GRADO X-52 A X-60	GRADO X-42 A X-70
C	0.100	0.100
S	0.005	0.005
Mn	1.050	1.050
Cu	0.350	0.350
P	0.020	0.020
Microaleantes (Nb, V, Ti)	0.130	0.130
CE(IW)²	0.320	0.340
CE (Pcm)³	0.210	0.220
LOS RESTANTES ELEMENTOS ALEANTES QUEDAN SUJETOS A LA NORMA ESPECÍFICA DE TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS.		

Se han realizado trabajos por B. Beidokhti et al. [7] y M. A. Shtremel [8] para estimar las propiedades mecánicas de este tipo de aceros a cargas estáticas y dinámicas, sin embargo una parte muy importante es la precipitación de los elementos aleantes de estos materiales tales como el vanadio mejora la resistencia. El nio tiene una importancia en las propiedades estructurales del tamaño del grano. De tal forma el nio al precipitarlo en estas aleaciones ayudara a mejorar la resistencia a fragilización por hidrogenó.

2.3 Tipos de fallas por hidrogeno de los componentes ingenieriles de transporte de hidrocarburos

Los materiales que son utilizados para ductos transporte de hidrocarburos son de importancia en la industria nacional, como consecuencia de ello, los fenómenos asociados a esta infraestructura tienen un significado muy especial; tal es el caso de los costos alternativos de transporte, oportunidad en el arribo de productos, riesgos por cuanto a pérdida de los mismos y, sobre todo, daños a la población en la zona de influencia de los ductos e instalaciones complementarias, y al personal operador de los mismos. Como antecedente del tema que nos ocupa, es conveniente mencionar que hace 30 años Petróleos Mexicanos observó que los costos de transporte estaban resultando muy altos y estableció un programa con base en la utilización de ductos y barcos que liberó significativamente a las carreteras del transporte por auto tanque. Sin embargo, es conveniente resaltar que por diversas razones que escapan de las intenciones de la presente plática, en los últimos años nuevamente ha crecido la participación de otros modos de transporte y ha disminuido la construcción de ductos.

Los propósitos anotados ponen en evidencia que los incidentes que de manera imprevisible pudieran presentarse en los sistemas de ductos, provocando como consecuencia daño a la población civil, pueden y deben ser incorporados a las funciones del Sistema Nacional de Protección Civil. Por otro lado, si bien la protección a los seres humanos y su patrimonio constituye un propósito primordial y suficiente, es importante tomar en cuenta las ventajas en costo de transporte de los ductos en comparación con otros medios y por ello poner en

relieve la opción lógica de revertir las citadas tendencias en el transporte de hidrocarburos reorientando las inversiones hacia la ampliación del sistema nacional de ductos y de manera muy particular al mejoramiento sustancial en sus condiciones de mantenimiento y vigilancia, lo cual repercutiría en una disminución significativa en los índices de robos y accidentes.

Iván Uribe Pérez describe en su estudio que las condiciones de operación de los materiales (gaseoductos y oleoductos) utilizados para el transporte de fluidos combustibles en todo el mundo son día a día más exigentes [15]. Actualmente se están explotando campos de gas y petróleo con contenidos crecientes en H_2S y CO_2 , y en ambientes de trabajo más severos (regiones árticas, aguas profundas, etc.) y también se están utilizando presiones y espesores de pared cada vez más elevadas y diámetros de tubería mayores, con el fin de incrementar la eficiencia del transporte. Todo ello requiere utilizar aceros mejorados con una buena resistencia mecánica y tenacidad, alta soldabilidad y excelente comportamiento en medios ácidos agresivos [12]. Por otro lado, desde los años 50 han ocurrido importantes accidentes en la industria del gas y del petróleo relacionados con el uso de aceros de baja aleación en presencia de H_2S , que ha motivado el desarrollo de una amplia investigación en esta área [13-14]. Actualmente se conocen diferentes mecanismos que pueden dar lugar al deterioro progresivo de los aceros que se utilizan en estas aplicaciones. Entre ellos cabe destacar la fisuración inducida por el hidrógeno (HIC), el agrietamiento bajo tensión inducido por la presencia de sulfuros (SSC) y la fisuración por hidrógeno orientada por la presencia de tensión (SOHIC).

En Agosto de 1974 la unidad 3 de la central de Pickering fue puesta fuera de servicio por un período de 8 meses debido a fisuras en 17 de los 390 tubos de presión. Los tubos de presión, cuya vida útil había sido evaluada en 30 años aproximadamente, se fisuraron antes de los dos años de servicio. Las inspecciones revelaron que las fisuras fueron resultado de un incorrecto procedimiento de instalación durante la construcción. La propagación de las fisuras fue causada por la fractura de hidruros. En Agosto de 1983 un tubo de Zry-2 se rompió en la unidad 2 de la central de Pickering. Los exámenes

posteriores mostraron que la rotura se inició en una serie de *ampollas* en la superficie exterior de los tubos de presión. Las ampollas se generaron a partir de la difusión del Hidrógeno por gradientes térmicos hacia la región fría de los tubos [16-17]. También existen varios ejemplos de graves accidentes en reactores nucleares, principalmente del tipo denominado LOCA (del inglés *Loss of Coolant Accident*), causados por la rotura de algún elemento estructural, en general tubos de presión, que llevaron a la salida de servicio por largos períodos de tiempos a las centrales involucradas. Si bien solo se describieron unos pocos accidentes en los cuales el hidrógeno contribuyó al deterioro de las propiedades mecánicas de los componentes fallados, ellos sirven para comprender la necesidad del estudio del fenómeno de fragilización [18]. Una posible clasificación de los tipos de fallas producidos por el hidrógeno es la siguiente:

- Fragilización por Hidrógeno en solución sólida: el Hidrógeno en solución modifica la capacidad del material para absorber deformación; en general es reversible al producirse el desgasificado [19]. El acero es uno de los materiales que presenta este tipo de falla.

- Fragilización por Hidrógeno en aleaciones formadoras de hidruros: se observa en metales que forman hidruros frágiles, viéndose reducida la tenacidad a la fractura. Materiales como Ti, Zr, Nb y V son fragilizados por este tipo de fallas. El proceso de hidruración es reversible si no se llega a una concentración de Hidrógeno suficientemente alta como para producir fisuras internas.

- Fisuración inducida por Hidrógeno, o fisuración por presión de Hidrógeno; se presenta en aceros tanto de baja como alta resistencia aún en ausencia de tensiones externas. La degradación se manifiesta por la formación de ampollas de Hidrógeno. Es irreversible.

- Fisuración inducida por Hidrógeno debida a descarburación; resultado de la combinación del Hidrógeno con el carbono, eliminando las propiedades de resistencia generadas por la presencia de este último,

se presenta en aceros sometidos a medios con Hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas, sufriendo una marcada disminución de la resistencia y la ductilidad. Es un fenómeno irreversible.

Los ejemplos de roturas catastróficas en aceros debidos a la influencia del Hidrógeno son muchos y variados, incluyendo roturas de tanques de presión en plantas químicas [20], producción de grandes fisuras longitudinales en cañerías de vapor, etc.

2.4 Fragilización por hidrogeno en los materiales de transporte de hidrocarburos

Actualmente, los ductos para transportar hidrocarburos y sus derivados se fabrican con aceros microaleados. Estos aceros ofrecen una excelente combinación de propiedades mecánicas y soldabilidad. Sin embargo, los hidrocarburos transportados por esos ductos contienen disueltos compuestos químicos, tales como sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), cloruros (Cl^-), compuestos sulfurosos (S^{2-}) y humedad, que generan un ambiente que es agresivo para el acero. En particular, la presencia del sulfuro de hidrógeno en los hidrocarburos causa una fuerte degradación de las propiedades mecánicas de los materiales metálicos para uso petrolero, debido a que produce hidrógeno durante su descomposición [21].

Debido a reacciones de corrosión, el sulfuro de hidrógeno produce hidrógeno monoatómico, el cual entra y difunde en el acero produciendo un efecto fragilizante, que se manifiesta en un deterioro de las propiedades del acero o en la formación de grietas internas. Las grietas formadas se caracterizan por separaciones en el material, que se pueden presentar como ampollas o como una colonia de grietas. La coalescencia de la colonia de grietas usualmente precede al evento de falla [22].

Por otra parte en la producción y transporte de petróleo, como de gas son comunes los problemas que se tienen en la actualidad por el hidrogeno. La velocidad del fluido y el arrastre de partículas sólidas generadas por el hidrogeno a través del crudo transportado por las tuberías son factores críticos

en el proceso de deterioro de los aceros de bajo carbono. En la industria del petróleo cada año son destinados millones de dólares a la reparación o reemplazo de tubos que presentan fallas provocadas por procesos de degradación de las propiedades mecánicas del acero asociados con el ambiente de trabajo de esas estructuras. Un fenómeno que se cita con frecuencia es la Fragilización por Hidrógeno y Fragilización por Hidrógeno Interno. La FHA (fragilización por absorción) ocurre por la adsorción de hidrógeno molecular generado en una atmósfera hidrogenada, o por una reacción de corrosión, y su absorción en el reticulado cristalino luego de su disociación a la forma atómica. La FHI (fragilización interna) ocurre en ausencia de una atmósfera hidrogenada y es causada por el hidrógeno que ingresa en el reticulado durante la producción del acero y en algunos de los procesos de fabricación de las estructuras, como la soldadura, antes de las pruebas o del inicio del servicio. Ese ingreso es facilitado debido a que la solubilidad del hidrógeno en el metal fundido es mucho más alta que cuando está en estado sólido. Una vez en el reticulado, y en presencia de tensiones, el hidrógeno fragiliza el material luego de un período de tiempo que es función de la concentración, temperatura y del estado tensional de la matriz como lo comentaron L. M. Ivaskevych, et. al. [23-24]. Kuromoto et al [25] expusieron que la FHA induce fracturamiento con morfología dúctil en el acero AISI inoxidable 304L, además que la FHI induce, adicionalmente, fractura por clivaje. Asimismo Su et al [26] Su, J.Q observaron un modo de fractura mixto (dúctil y clivaje) en una aleación de Ni₃ Al bajo efecto de la FHA, mientras que bajo la FHI el comportamiento fue dúctil o mixto, dependiendo de la concentración de hidrógeno.

Bruno A. Araújo et al, [27] estudio de la FH en aceros de alta resistencia y baja aleación incluidos en la norma API, es de particular interés para la industria petrolera, pues son ampliamente usados en ductos de transporte de hidrocarburos y tienen en su ambiente de trabajo las condiciones más favorables para el surgimiento de esos procesos de degradación: el uso de sistemas de protección catódica promueve la formación de hidrógeno y los hidrocarburos transportados generalmente contienen sustancias que intensifican su adsorción y absorción en el material. Beidokhti et al [7] crítico el

conocimiento de la susceptibilidad del hidrogeno para una correcta selección y uso seguro de esos materiales en estructuras que trabajan en ambientes que promueven la formación de hidrógeno dando a seguir una metodología de anticipación a la fractura de los ductos que transporte hidrocarburos. Por ello bajo el planteamiento dentro de este trabajo se pretende desarrollar una investigación experimental-numérica sobre el comportamiento mecánico de los aceros API grados X60, usados en la fabricación de tubos para oleoductos, con el propósito de estudiar su respuesta ante los procesos de inducción de hidrogeno para prevenir la falla del material y catástrofes ambientales.

Uribe Pérez comenta que el problema de fragilización no sólo se debe enfocarse en la línea de transporte, tubería, sino también en los equipos como bombas, válvulas, compresores. Particularizando a las tuberías, hay que tener como consideración que incrementando las propiedades de los materiales se puede alargar la vida de uso por medio de la modificación de tratamientos térmicos específicos para cada material y componente ingenieril utilizados en la industria petrolera. Además la fragilización por hidrógeno es el principal problema que ocasiona el hidrógeno en solución. Este daño se presenta en diversos aceros, tanto de baja como de alta resistencia mecánica. La falla involucra la pérdida de propiedades mecánicas inducida por el hidrógeno que deriva en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas. Algunas de sus características principales son; la ductividad del material progresivamente con el aumento de este elemento, la resistencia a la fractura decrece con la presencia de este elemento y fragilización depende la microestructura. De la misma forma la disminución de tenacidad por presencia de hidrógeno se observa en numerosas aplicaciones, tanto en aleaciones ferrosas como no ferrosas. La interacción inicial puede provenir de los procesos de fabricación y de los procesos de uso en servicio. Esta caída de tenacidad es fuente de grandes perjuicios económicos y por ello es observada y estudiada en industrias químicas, petroquímicas y sistemas de generación de energía. Este problema afecta a los tres sistemas básicos de cualquier industria que emplee el hidrógeno: producción, transporte/ almacenamiento y utilización.

Por otra parte la fragilización por Hidrógeno (FH) puede ser definida como la pérdida de ductilidad o la reducción de la habilidad de absorber energía mecánica de un material debido a la presencia de este elemento [28]. Aunque originalmente encontrada e informada para aceros, es bien conocido en la actualidad que la mayoría de las aleaciones metálicas sufren, en algún grado, degradación de sus propiedades mecánicas por Hidrógeno. El Hidrógeno puede ingresar al metal durante las distintas etapas vinculadas con la fabricación de un componente. Por ejemplo, durante un proceso de decapado, deposición electrolítica o plaquado, donde la concentración de Hidrógeno en la superficie del metal puede ser muy grande [29]. La forma de FH más usual resulta de la exposición directa de una superficie de metal limpia a ambientes gaseosos hidrogenados durante un proceso de deformación. Las consecuencias adversas del Hidrógeno en una estructura provienen en parte de la influencia en el comportamiento a la fractura. Una fractura en un ambiente inerte ocurre en dos etapas, iniciación de la fisura y crecimiento de la misma (de manera estable o inestable). Una etapa adicional en el proceso de fractura puede presentarse en una estructura bajo condiciones de carga cíclica o en presencia de especies activas, como el Hidrógeno. En este caso se dice que la propagación de la fisura ocurre en condiciones subcríticas. En presencia de Hidrógeno, ya sea que éste se encuentre incorporado al material o formando parte del medio ambiente, la propagación subcrítica de fisura es dependiente del tiempo. En efecto, el proceso de FH requiere de la movilidad de Hidrógeno desde su posición original para iniciar la interacción destructiva en algún punto singular del material [30].

La interacción entre el Hidrógeno y el metal puede resultar tanto en su ubicación en forma de solución sólida en el metal, su precipitación como hidruro o la existencia de Hidrógeno molecular (H_2) dentro de la red metálica, como productos de la reacción entre el Hidrógeno y las impurezas, entre otros [31]. En general el fenómeno de FH puede ser clasificado en dos tipos distintos, de acuerdo a su dependencia con la velocidad de deformación. En el primer tipo, la fragilización es consecuencia de la presencia de productos de una reacción del Hidrógeno con los átomos del metal en cuestión e involucra procesos de fractura de los precipitados de segundas fases (hidruros) y del

metal. En el segundo tipo, una reacción metal-Hidrogeno que ocurre al mismo tiempo que la fragilización, controla de hecho el grado de fragilización observado. En esta forma de fragilización se requieren reacciones relacionadas al transporte del Hidrógeno, su interacción con los átomos del metal y la mecánica del proceso de fractura. Este segundo tipo no requiere de la reacción con productos de segunda fase. En el primer caso el efecto de fragilización es agravado por el aumento de la velocidad de deformación, mientras que en el segundo disminuye al aumentar la velocidad. Desde un punto de vista ingenieril las dos formas de fragilización son importantes. Luego que una estructura de ingeniería es procesada, armada y puesta en uso, el Hidrógeno puede estar presente tanto externamente (en contacto con la estructura metálica) como internamente (dentro de la red metálica). Externamente el hidrógeno puede encontrarse en forma de molécula, catión, o como componente de una molécula compleja, como es el caso de agua, metanol, etc. Internamente su forma será como átomo o como protón disuelto en la red metálica anfitrión, como molécula en algún defecto de la red o formando parte de un precipitado de fase hidruro.

La variedad de comportamientos observados en los sistemas metal-Hidrógeno es tan amplia que ha hecho difícil la total comprensión de los mecanismos actuantes en los distintos casos. Además, la potenciación de este fenómeno con otros mecanismos actuantes simultáneamente, como es el caso de la corrosión o la irradiación aumentan la complejidad del problema. Las teorías propuestas para describir la interacción del Hidrógeno con el metal se agrupan en una o más de las siguientes categorías:

Formación de burbujas de Hidrógeno con generación de elevadas presiones. Teorías de adsorción, reducción de la energía superficial por adsorción de Hidrógeno. Modelos de descohesión, basados en la reducción de la fuerza cohesiva interatómica por la presencia de Hidrógeno. Efectos sobre la deformación plástica, relacionando el efecto del Hidrógeno con la movilidad de las dislocaciones [32]. Precipitados de hidruros frágiles que deterioran las propiedades mecánicas [33]. Ha sido verificado que, bajo condiciones específicas, el Hidrógeno influye por lo menos en algún grado el

comportamiento a la fractura de todos los metales investigados. En alguno de ellos, sin embargo, este efecto se observa sólo a partir de una concentración supersaturada de Hidrógeno con respecto a la solubilidad sólida terminal. Bajo estas condiciones metales como Titanio, Circonio y Vanadio presentarán precipitación de hidruros mientras que en metales como el Hierro, Cobre y Aluminio el exceso de Hidrógeno se encontrará en forma de Hidrógeno molecular. También ocurre que metales como el Níquel, Magnesio o Paladio pueden presentar tanto precipitación de H_2 o de hidruros, dependiendo del grado de supersaturación [34].

2.5 Análisis numérico de las propiedades mecánicas mediante del elemento finito

El método del elemento finito se ha venido empleando desde la antigüedad, Sin embargo, el método se desarrolló principalmente en las décadas de los cincuenta y sesenta del siglo pasado por los ingenieros estructuralistas, esto debido sin duda fue a la cada vez más exigente necesidad de realizar cálculos el diseño de Ingeniería, manufactura e industrial, ya que al diseñar estructuras más complejas en Ingeniería Civil, Aeronáutica y de otras ramas de la construcción en general, y al advenimiento en el desarrollo de las computadoras el análisis y la simulación numérica estos campos se vieron fuertemente favorecidos en este aspecto.

A. Hrennikof [35]; en 1941 realizó el trabajo "Solution Of. Problems in Elasticity by the Framework Method" por elemento finito, posteriormente D. Mc. Henry (1943), presentó la simulación sobre elemento titulado "A Lattice Analogy For the Solution of Plane Stress Problems" [36]. En estos trabajos se utilizaron elementos discretos llamados barra y viga. Una aplicación directa del método basado en el principio de los trabajos virtuales de D'Alembert,

En épocas más recientes del siglo XX en 1956 M.J. Clough presentó el método bajo la formulación de la matriz de rigidez, basado en los desplazamientos del sistema para un elemento triangular. Donde queda establecido el elemento finito aplicado por R.W. Clough en 1960 con el trabajo "The Finite Element Method in Plane Stress Analysis" [37]. Por otro lado el Método del Elemento

Finito genero interés para el análisis de las posibles fallas, fractura, esfuerzos ect... para la solución de problemas en Ingeniería, tal como lo muestran los primeros trabajos realizados por R.W. Clough con su trabajo "A Finite Element Approach for the Analysis on Thin Shells" en 1968 [38]. En la parte aeronáutica Turner y Argyris trabajaron en el diseño de estructuras complejas para alas de aviones, mediante elementos finitos dando una gran aportación a la solución de problemas en la ingeniería. Asimismo durante esta etapa y estudio del elemento finito se han hecho contribuciones diversos investigadores en la actualidad en área de ingeniería por medio de método MEF.

El día de hoy el Método del Elemento Finito se aplica en diferentes campos y ramas de la Ingeniería, manufactura, metalmecánica, etc..., cuya formulación variacional es la más utilizada en la solución de problemas de ingeniería con valores en la frontera, El método del método de elemento finito es una manera para el análisis numérico que se utiliza en la solución de problemas en ingeniería. Los métodos de elemento finito y método de elemento frontera, son procedimientos de análisis numérico que se emplea en la solución de una amplia variedad de problemas en ingeniería. En la actualidad en varias situaciones es necesario resolver estos problemas obteniendo soluciones exactas, las cuales en algunos casos son difíciles de obtener porque el planteamiento de los modelos matemáticos es complicado, como el caso de transferencia de calor.

2.6. Modelos computacionales para aplicaciones a la Ingeniería

Desde un punto de vista histórico, los antecedentes del modelado geométrico pueden situarse en los años cincuenta mediados y principio de los sesentas, con la aparición de los primeros lenguajes de control numérico - el APT, las primeras experiencias de salida gráfica en computadores y el estudio de algoritmos relacionados con la geometría proyectiva posteriormente, de 1965 a 1972, aparecieron los primeros sistemas para dibujo en 2D, junto con algunos algoritmos para el diseño de curvas y superficies. A continuación en los años

setentas se trabajó en sistemas completos de diseño de curvas y superficies basados y los primeros sistemas experimentales de diseño de sólidos, que utilizan modelos de fronteras, CGS y barrido. En los años ochenta los sistemas de diseño de superficies curvadas - o superficies esculpidas, se ampliaron, mientras que los sistemas de modelado de sólidos aparecen ya en el mercado. De esta manera el método de los elementos finitos es un método numérico y variacional, que se basa en la formulación, definido en un dominio físico en general. Esta región o dominio en la mayoría de las veces esta acotado por su frontera física y el fenómeno físico viene condicionado por sus condiciones iniciales físicas que lo definen. De tal forma para poder resolver este problema mediante el método del elemento finito es necesario tener deducida explícitamente a la energía total del sistema la cual es una funcional para lo cual se requiere obtener la expresión de todas las fuerzas y de los trabajos internos y externos que intervengan en el problema.

El modelo de fronteras. Es un método que se hace es ampliar la información que almacenaba datos de los polígonos y de las caras del objeto. El modelo de fronteras contiene toda la información tridimensional, permite representar un gran número de sólidos, incluyendo, la posibilidad de caras cilíndricas y cónicas) y posibilita todo tipo de operaciones realistas del sólido [39].

Una de las técnicas más utilizadas en los sistemas de modelado geométrico por elemento de frontera es para la creación de nuevos sólidos es el llamado método de barrido (sweep). Con este sistema, el usuario genera el objeto tridimensional mediante traslaciones o rotaciones de caras planas que dibuja en la pantalla [40].

Estos programas computacionales son de propósitos muy generales, ya que resuelven problemas en Ingeniería tales como: diseño de los moldes para forja, procesos fundición, solidificación, analizan esfuerzos o deformaciones, determinan y calculan la distribución transitoria y estacionaria de temperaturas, además calculan las flexiones sobre grandes tramos de tuberías, determinan la torsión y flexión de piezas, como de componentes que están sometidos para predecir las falla, Igualmente tales piezas de en los engrane, examinan el comportamiento estático y dinámico de estructuras, análisis de vibraciones etc.

Finalmente los tipos de modelos de elemento finito nos ayudan a determinar y obtener la solución de un problema en la ingeniería mediante el seguimiento de los pasos genéricos [41-42].

Bibliografía

- [1] C. Hurtado Norena, P. Bruzzoni, Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr–1%Mo steel *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 410–416l.
- [2] Chatteraj, M. Tarafder, Swapan K. Das, S. Tarafder , Hydrogen induced brittle crack growth in Cu-strengthened HSLA100 steels *Materials Science and Engineering A*. Vol. 339 (2003) 136-149.
- [3] W.Y. Chu and H.K. Birnbaum, Hydrogen Embrittlement of Iron-Nickel Alloys, *Metallurgical Transactions A*, Volume 20A, 1989, pp 1475-1482.
- [4] H.K. BIRNBAUM , *Book of Hydrogen Related Failure Mechanisms in Metals*, Defense Technical Information Center, pp 1978 - 2037 .
- [5] Norma Oficial Mexicana NOM-007-SECRE-1999.
- [6] J. Sojka, M. Jerome, M. Sozanska, P. Vanova, L. Rytirova, P. Jonsta, *Materials Science and Engineering A* 480 (2008) 237–243
- [7] B. Beidokhti, A. Dolati*, A.H. Koukabi Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking *Materials Science and Engineering A* 507 (2009) 167–173
- [8] M. A. Shtremel Participation Of Diffusion In The Processes Of Mechanical Alloying, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 44, Nos. 7 – 8, 2002
- [9] Uribe Pérez, Iván et. al. Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros, *El Hombre y la Máquina*, núm. 36, enero-junio, 2011, pp. 123-142.
- [10] A. Contreras, Z. Velázquez, M.A. Espinosa-Medina. Susceptibilidad al Agrietamiento por Corrosión y Esfuerzo de un Acero API 5l X60, *Foro De Ingeniería E Investigación En Materiales*. Vol. 6 (2009), pp 308-317

[11] B. Somerday, P. Sofronis, and R. Jon (editors), Effect of Hydrogen on Materials. Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf., ASM International, Materials Park, OH (2009).

[12] Ji Soo Kim et. al. Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels, Materials Science and Engineering A 505 (2009) , pp 105–110

[13] F. Huang et. al. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel, J Mater Sci (2011) 46:715–722.

[14] A. W. Thompson and I. M. Bernstein, “The role of metallurgical variables in hydrogen-assisted environmental fracture,” in: M. G. Fontana and R. W. Staehle (editors), Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 7, Plenum, New York (1980), pp. 53–175

[15] Iván Uribe Pérez et. al..Fundamentos de daño por hidrógeno en los aceros, Hombre maquina N0 36 pp 123-142

[16] Cheadle B.A., Smith A.D. and Baskin C.C., The examination of the ruptured Zircaloy-2 pressure tube from Pickering NGS Unit 2. Transcript of video presentation, Report of the Atomic Energy of Canada Ltd., 1985.

[17] White A.J., Sawatzky A. Woo C.H., A computer model for hydride blister growth in zirconium alloy, Report of the Atomic Energy of Canada Ltd., 1985.

[18] A. Zielinski, P. Domzalicki, Hydrogen degradation of high-strength low-alloyed steels, Journal of Materials Processing Technology 133 (2003), pp. 230–235

[19] M. R. Louthan Jr. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst, J Fail. Anal. and Preven. (2008) 8: pp 289–307.

[20] Bombara G., Cavallini M., Two Cases of Stress Cracking of Pressure Vessel in Chemical Plants, Journal of Corrosion, vol. 12, N 4, 1977.

[21] T. Hara, H. Asahi, and H. Ogawa, Conditions of Hydrogen-Induced Corrosion Occurrence of X65 Grade Line Pipe Steels in Sour Environments, Corrosion Science Section, Vol. 60, No. 12, pp 113-121.

[22] O. P. Ostash¹ and V. I. Vytvytskyi, Duality Of The Action of Hydrogen On The Mechanical Behavior of Steels And Structural Optimization of Their Hydrogen Resistance, Materials Science, Vol. 47, No. 4, 2012, pp 421-437

[23] L. M. Ivaskevych, V. I. Vytvytskyi, V. I. Tkachov, V. I. Kholodnyi, and S. O. Hrebenyuk, Hydrogen-Resistant Steel [in Ukrainian], Patent of Ukraine No. 79176, Publ. 25.05.2007, Bull. No. 7.

[24] D. Hardie, E.A. Charles a, A.H. Lopez, Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels, Corrosion Science .Vol 48 (2006) 4378–4385.

[25] Kuromoto, N.K., A.S. Guimarães y C.M. Lepienski, Superficial and Internal Hydrogenation Effects on the Fatigue Life of Austenitic Steels, Materials Science and (2004).Engineering A: 381, 216-222.

[26] S.J. Gao y Z.Q. Hu, Environmental and Internal Hydrogen Embrittlement of a Directionally Solidified Ni-rich Ni₃Al Intermetallics, Journal of Materials Science: 35, 1433-1438 (2000)

[27] Bruno A. Araújo, Jorge A. Palma(, Eudésio O. Vilar y Antonio A. Silva, Fragilización por Hidrógeno de los Aceros API 5L X60 y API 5L X80, Información Tecnológica, 2011, Vol. 22 N° 6 , pp 129-140.

[28] Oriani R.A., Hydrogen-The Versatile Embrittler, National Association of Corrosion Engineers, vol. 43, No 7,pp. 390-397, 1987.

[30] Nelson H.G., Testing for Hydrogen Environment Embrittlement: Primary and Secondary Influences, ASTM STP 543, American Society of Testing and Materials, pp. 152-169, 1974.

[31] Nelson H.G., The kinetic and Mechanical Aspects of Hydrogen-Induced Failure in Metals, NASA TN D-6691, 1972.

[32] Beachem C.D., A New model for Hydrogen Assisted Cracking (Hydrogen “Embrittlement”), Metallurgical Transactions, vol. 3, pp 437-451, 1972.

[33] Chaowen Li • Yong Wang • Yuhua Chen, Influence of Peak Temperature During In-Service Welding Of API X70 Pipeline Steels on Microstructure And Fracture Energy of the Reheated Coarse Grain Heat-Affected zones, J Mater Sci (2011) 46:6424–6431

[34] S. Z. Stasyuk and V. P. Terentev, Studies on the Effect of High-Temperature And Pressure Hydrogen Environments n Steel Properties, Strength of Materials, Vol. 43, No. 3, 2011, pp 276-281.

[35] Hrennikof, A., 'Solution of problems of elasticity by the framework method', J. Appl. Mech., 12 (1941), A, pp. 169-A175.

[36] D. McHenry. A lattice analogy for the solution of plane stress problems. J. Inst. Civ. Eng., 21 (1943) pp. 59-82.

[37] Clough, R.W., The finite element method in plane stress analysis, in Proceedings of the 2nd Conference on Electronic Computation: Pittsburgh, Pennsylvania, American Society of Civil Engineers, 23 (1960) pp. 345-378.

[38] Clough, R.W, A Finite Element Approach for the Analysis on Thin Shells International Journal of Solids and Structures, 4 (1968) PP 43-60.

[39] Morales Reyes et. al. Comportamiento Mecánico De Laminaciones Presurizadas Coplanares y no Coplanares en Acero Api5L-X52 Simuladas por Elemento Finito no Lineal, 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica 2007, pp 1430-1436

[40] A. Morales, J. L. G. Velázquez, Analysis of non coplanar pressurized laminations in X52 steel pipes by non-linear finite element, The Journal of Pipeline Integrity, UK, Vol. 3, Num. 3, PP 147-156, 2004

[41] B. Pinheiro, J. Lesage I. Pasqualino N. Benseddiq, E. Bemporad, X-ray diffraction study of microstructural changes during fatigue damage initiation in steel pipes, Materials Science and Engineering A 532 (2012) 158– 166

[42] D. C. Ahn , P. Sofronis · R. Dodds Jr, Modeling of hydrogen-assisted ductile crack propagation in metals and alloys, Int J Fract (2007) 145:135–157



3.1. Desarrollo Experimental

3.1.1. Introducción

En este proyecto mediante tratamientos térmicos no convencionales y técnicas de caracterizaciones cualitativas, además de ensayos cuantitativos como son los ensayos de tres puntos, nanoindentación, microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica y Fractografía, se pretende identificar la influencia de los tipos de fases y precipitados con la interacción del hidrógeno en los aceros API- X60. De los resultados que surgan de esta investigación no sólo se podrán extraer conclusiones sobre la influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros sino que la observación microestructural permitirá buscar soluciones a la fragilización producida por el hidrógeno en los mismos. La propuesta del presente proyecto consiste en evaluar los efectos del hidrógeno a diferentes temperaturas de tratamiento y colaborar con la simulación (FEM). En particular el estudio se centra en aceros de alta

resistencia para transporte-almacenamiento de hidrocarburos A tal fin se permeará con hidrógeno las probetas de estos metales. Los ensayos de tres puntos permiten el diseño de componentes que resisten este tipo de sollicitación o la aplicación de métodos para monitorear los daños producidos en este tipo de ensayos. El estudio en carga estática comprende la realización de ensayos con control de deformación total a temperatura ambiente. Luego de diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento se evalúa la influencia del hidrógeno en un posible fenómeno de envejecimiento por deformación estática. La correlación del comportamiento mecánico con la microestructura permitirá sacar conclusiones respecto al efecto del hidrógeno en los aceros API-X60. Resumiendo las pruebas experimentales para este estudio, se presenta la figura 3.1

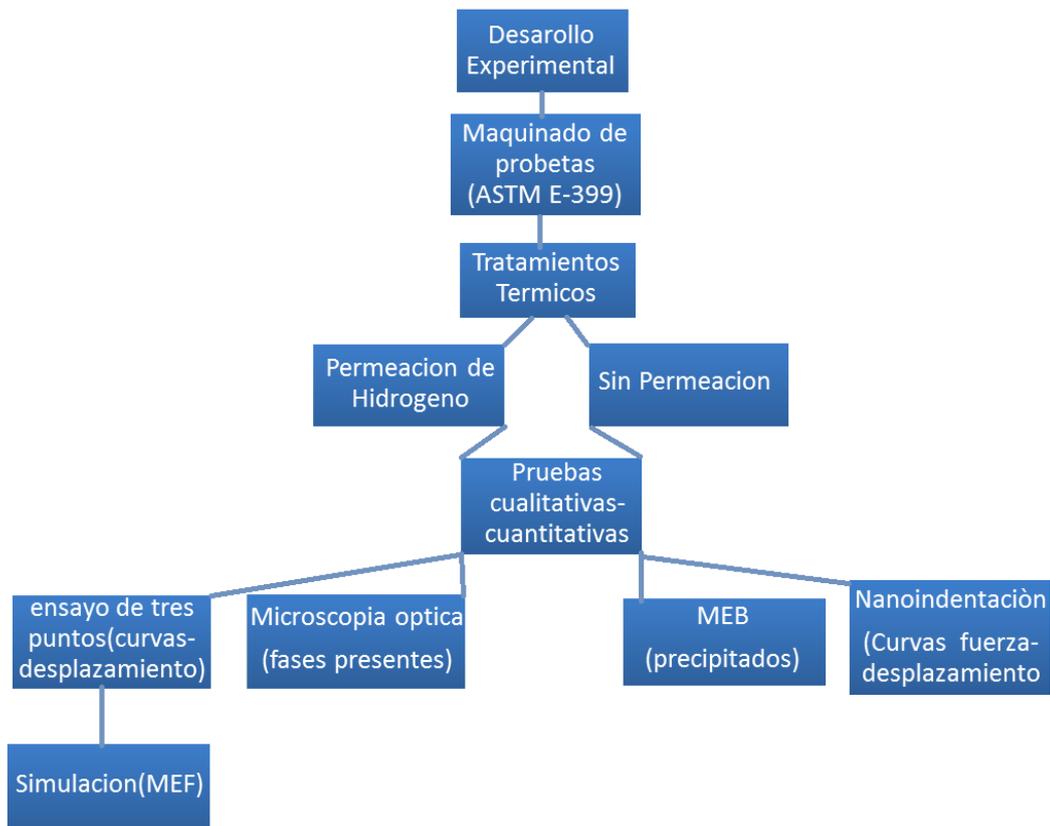


Figura 3.1 Experimentos cuantitativos y cualitativos para el acero API-X60

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Dimensiones de los Especímenes

Se prepararon muestras del acero API-X60 bajo la norma con dimensiones que se muestran en la figura 3.2 (a, b) con una composición química en porcentaje, como se muestra en la tabla 3.1.

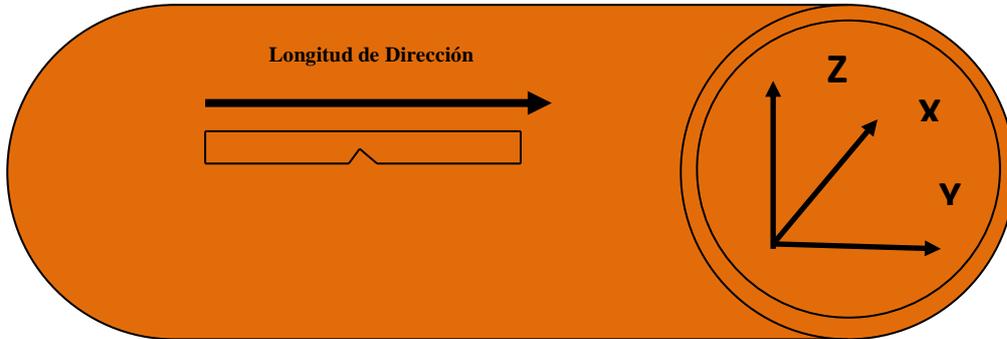


Tabla 3.1. Composición química del acero API-X60

C	Mn	Si	P	S	Al
0.020	1.57	0.14	0.013	0.0020	0.046
Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti
0.095	0.30	0.26	0.17	0.05	0.014

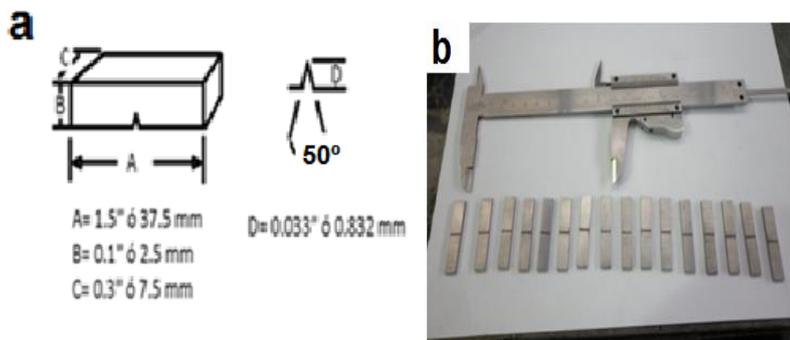


Figura 3.2. (a) Características de las dimensiones de los especímenes. (b) Especímenes maquinados del acero API-X60

3.2.2. Tratamiento Térmico

Los aceros son las aleaciones metálicas más importantes y más utilizadas en el ámbito industrial por presentar propiedades tan diversas como gran plasticidad y maleabilidad a elevadas temperaturas, alta resistencia al desgaste, etc. Por medio de tratamientos térmicos este material puede lograr excelente maquinabilidad, así como atractivas propiedades mecánicas [2]. Actualmente los aceros ocupan un lugar privilegiado como materia prima en los diferentes campos de la vida del hombre y su aplicabilidad tiene especial énfasis en las industrias de la construcción, automotriz, aeroespacial, biomédicas y de las telecomunicaciones, sin embargo se vive una etapa en la cual la implementación de nuevas tecnologías y nuevos materiales con características especiales como fibras de polímeros reforzadas, metales ligeros, cerámicos, entre otros

Por otra parte los aceros utilizados en la industria petroquímica son aceros con contenido bajo contenido de carbono que contiene elementos de aleación, adicionados con la finalidad de darle las propiedades deseadas y cuyo contenido de estos elementos en forma individual es inferior a 0,5% y en conjunto no superan el 1%. Entre los elementos agregados destacan el Nb, V o Ti como elementos formadores de carburo, aunque algunos otros elementos tales como Cu, Ni, Cr, y Mo pueden también estar presentes en pequeñas cantidades. Elementos tales como Al y N también exhiben un efecto importante sobre el comportamiento de los aceros microaleados. Cuando se quiere una aplicación en particular que demande de estos aceros, la microaleación es la solución ya que el contenido de los microaleantes en las cantidades justas va a permitir la formación de granos finos en la región austenítica y por consiguiente se obtiene inmejorables propiedades mecánicas, ya que el control de la microestructura guarda relación con el afino del grano y con el endurecimiento por precipitación durante el enfriamiento de la ferrita. Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C en una atmosfera dinámica de Ar durante 60 minutos seguida de un temple en agua a 20°C; como se muestra en la figura 3.3.

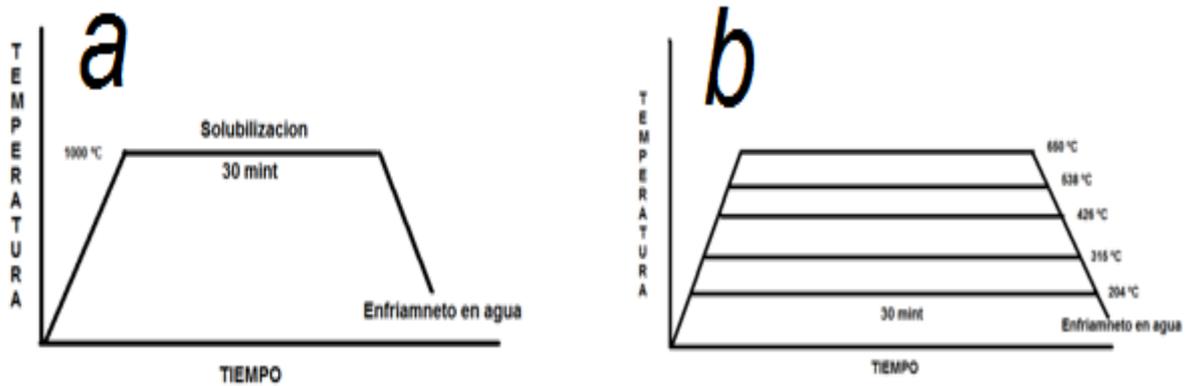


Figura 3.3. (a) Esquema de tratamiento de Solubilización y (b) Diseño del tratamiento de precipitación

Estos aceros de alta resistencia y baja aleación han sido comúnmente usados en tuberías para el transporte de hidrocarburos, así pues, el Instituto Americano del Petróleo ha clasificado a estos aceros como API, los cuales son especialmente usados en ambientes ácidos. En especial el acero API X60 es uno de los más usados para dicha aplicación. Las excelentes propiedades mecánicas están relacionadas directamente con el tamaño de grano y la precipitación de carburos y nitruros [1,2]. Se utilizaron muflas con atmósfera inerte y equipo para los tratamientos de precipitación como se muestran en la figura 3.4.

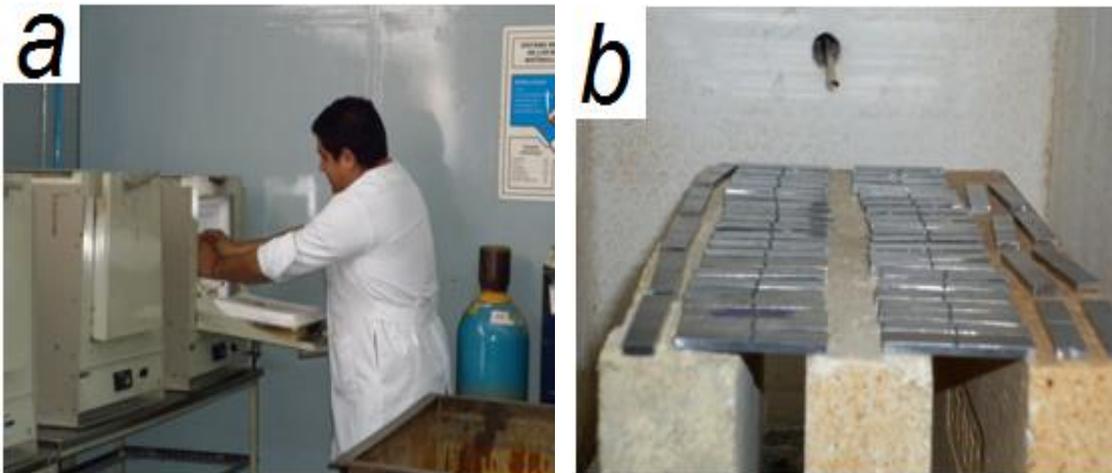




Figura 3.4. Procedimiento del tratamiento de precipitación (a) colocación de especímenes en la mufla; (b) distribución de los especímenes en la mufla; (c) inyección de gas inerte y (d) enfriamiento en agua

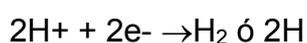
3.2.3 Permeación del hidrogeno.

Por otra parte el fenómeno de fragilización está asociado al Hidrógeno que está fuertemente relacionado a la aplicación de estos aceros. El acero en presencia de Hidrógeno disuelto en agua tiende a degradarse según el mecanismo siguiente [3]:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Combinación de Productos:

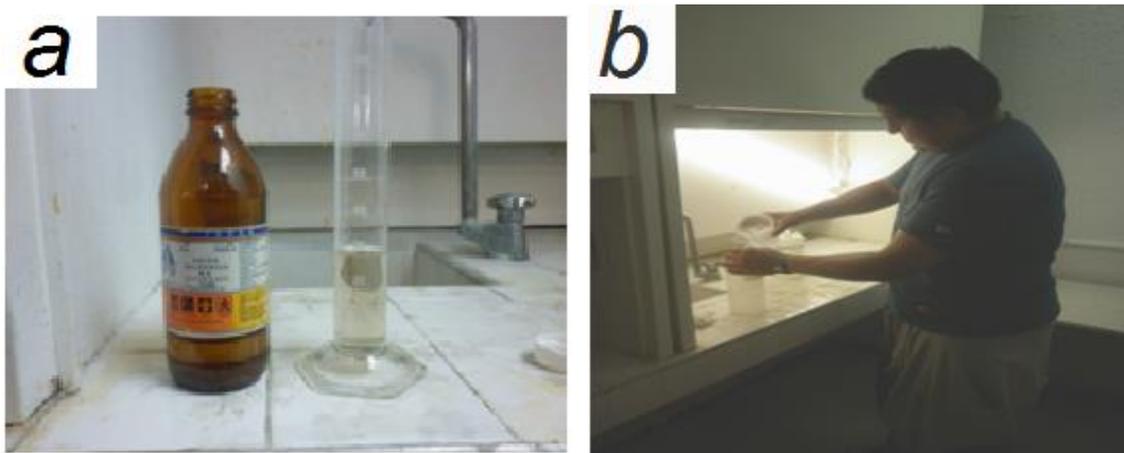


Reacción Neta:



La adsorción y absorción de hidrógeno es un fenómeno que se genera a partir del mecanismo antes descrito, el cual, tiene consecuencias graves y es causa de fallas en las tuberías debido al fenómeno de fragilización que genera el hidrógeno atómico al ser absorbido. Inicialmente fue realizado un ensayo de polarización potencio dinámica para determinar el potencial y la densidad de corriente para la generación de hidrógeno. Con esa información, y conociendo su difusividad y solubilidad en los aceros estudiados, fueron estimados los tiempos de saturación. La difusividad fue determinada con el método de Devanathan y Stachurski (1962).

La figura. 3.5. Muestra los ensayos de permeación de acuerdo a la norma ASTM G148-97. El hidrógeno fue producido en la célula de carga, vía método galvanostático, con una densidad de corriente de $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una solución $0,1\text{N}$ de NaOH con 2mg de As_2O_3 , que evita la recombinación de hidrógeno. La célula de detección fue polarizada a un potencial constante de $+300\text{mV}_{\text{SCE}}$ en una solución $0,1\text{N}$ de NaOH, para oxidar el hidrógeno permeado. La densidad de corriente asociada con esa oxidación fue monitoreada con el software EC-LAB v.10.02, controlado por un potencióstato multicanal PAR modelo VMP3 hasta que fue alcanzado el estado estacionario. En la figura 3.5. Se presenta el arreglo de celda de permeación de hidrogeno.



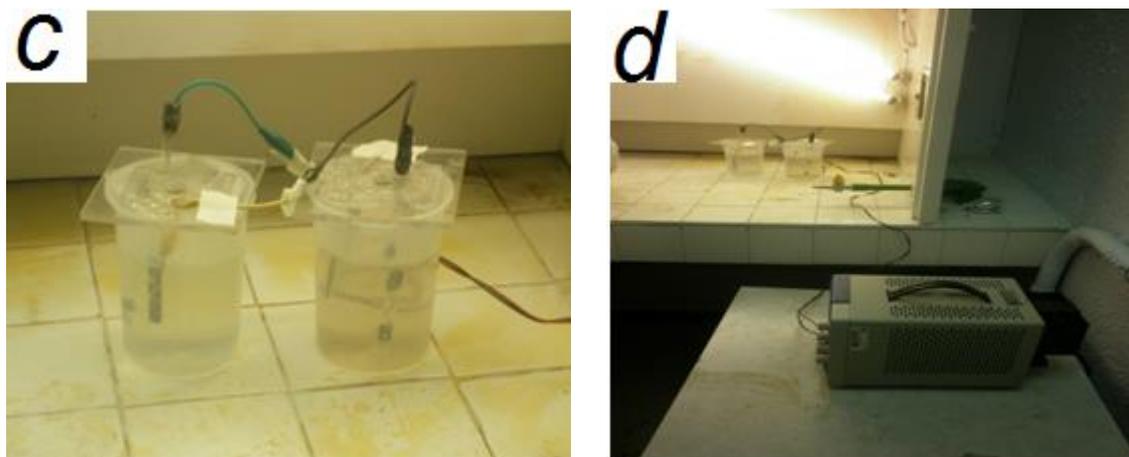


Figura 3.5. Celda de permeación de hidrogeno; (a) Reactivos; (b) Preparación de la solución; (c) inmersión de los especímenes en la solución y (d) construcción de la celda de permeación de hidrogeno

3.3. Estudio y caracterización de las probetas material API X 60

3.3.1. Metalografía y Microscopia Óptica

La metalografía es la parte de la metalurgia que estudia las características estructurales o de constitución de los metales y aleaciones, para relacionarlas con las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los mismos. La importancia del examen metalográfico radica en que, aunque con ciertas limitaciones, es capaz de revelar la historia del tratamiento mecánico y térmico que ha sufrido el material. A través de este estudio se pueden determinar características como el tamaño de grano, distribución de las fases que componen la aleación, inclusiones no metálicas como sopladuras, micro cavidades de contracción, escorias, etc., que pueden modificar las propiedades mecánicas del metal. En general a partir de un examen metalográfico bien practicado es posible obtener un diagnóstico y/o un pronóstico de las características del material.

De tal forma se realizó la metalografía a los especímenes con el tratamiento expuesto en este trabajo lo cual consto en la preparación de la superficie se logra, primero con un desbastado grueso para remover las zonas dañadas y oxidadas y con la finalidad de que la superficie quede completamente plana y sin irregularidades. Luego se hace el desbaste fino utilizando papeles abrasivos

de carburo de silicio, comenzando con el número 80, pasando por 120, 240, 400, 600, 1200 y en último lugar con el número 2000. Finalmente se realiza un pulido fino. El pulido fino se realiza mediante un disco giratorio cubierto con un paño especial, húmedo, cargado con partículas abrasivas, en este caso pasta de diamante de 3 μm y 1 μm . Posteriormente se atacaron con una solución que contiene 5 % de ácido nítrico concentrado y 95 % metanol, (Nital al 5%). Como se observa en la figura 3.6.



Figura 3.6. Examen metalográfico en cada espécimen; (a) dispositivo para los especímenes; (b) Desbasté grueso y fino; (c) Pulido y (d) Ataque químico

El microscopio consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de

lentes. El microscopio puede contar con una fuente de luz eléctrica que dirige la luz a través de la muestra. Los Microscopios Ópticos actuales tienen un poder resolutivo de $0,2 \mu\text{m}$, unas mil veces la del ojo humano

Con la finalidad de verificar la evolución de las muestras durante los diferentes tratamientos térmicos realizados se utiliza Microscopía Óptica, la cual refleja el estado micro estructural de las mismas para cada condición. Donde se determina las fases presentes para cada espécimen precipitado; en la figura 3.7. se tiene la infraestructura de microscopía óptica para este estudio de cada espécimen.

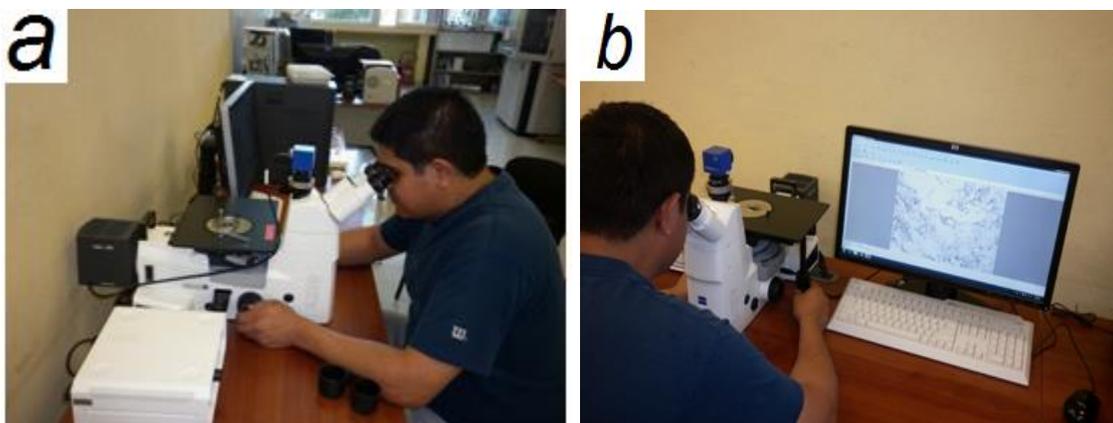


Figura 3.7. (a) Fotografía del sistema de microscopía óptica conformado por un microscopio metalográfico marca Olympus GX 51 y (b) una Cámara digital marca Olympus modelo DP-20 conectada a un computador.

3.3.2. Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento para obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas detallando de manera extraordinaria, sus características morfológicas y topográficas. También se puede observar cualquier tipo de espécimen o de materiales orgánicos (crustáceos, plantas, parásitos, hongos, invertebrados, plancton, protozoarios, bacterias, tejidos,

músculo, células, neuronas, cabello y pelo) y materiales inorgánicos (industria petroquímica, biodeterioro de obras y artes, pintura, papel, enlatados, balística, material geológico, material de electrónica y computación, metales, aleaciones, plásticos, vidrios, etc.

El estudio microestructural de las fases presentes y del tipo de precipitados, que se obtuvieron en las diferentes muestras se realizaron haciendo el uso de un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6063 L (SEM), con un voltaje de aceleración de hasta 100 kV, dotado de un analizador de espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS); Las muestras empleadas para MEB, fueron las mismas que se utilizaron en MO. En la figura 3.8 se observa el equipo.



Figura 3.8. Ensayo de EDS del acero API-X60

3.3.3. Fractografía

La fractografía es el método por el cual se realiza el análisis de las características de la fractura en un material para conocer sus causas y mecanismos, además de así conocer los motivos que provocan la falla de materiales. La fractografía da un sondeo visual del componente entero para obtener visión general del componente clasificar la fractura dúctil, frágil, torsional, fatiga, entre otros basándose en las características de la fractura estimar la manera de carga (tensión, flexión, torsión, compresión, doblado, entre otros) el nivel de esfuerzo relativo (alto, medio, bajo) y la orientación del esfuerzo.

Se realiza un análisis fractográfico experimental y/o manual donde se estudia las superficies de fractura generadas por la interacción del hidrogeno y sin la permeación del hidrogeno con los especímenes a estudio, además presentan los tipos de morfología de fractura que se originaron en este trabajo con microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis fractográfico. En la figura 3.9. se presenta una morfología de fractura del los especímenes a estudio



Figura 3.9. Fractografía de la zona total del espécimen de 205 °C sin hidrogeno

3.4. Prueba Mecánicas de las probetas material API X 60

3.4.1 Ensayo de tres puntos

En los materiales dúctiles, la curva Carga-desplazamiento suele pasar por un máximo; este esfuerzo máximo es la resistencia del material a la tensión. La falla se presenta a un esfuerzo menor, después de que la formación de cuello ha reducido el área transversal que sostiene la carga. En los materiales más frágiles, la falla se presenta en la carga máxima, cuando la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura son iguales. Se han utilizado una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas; marca Instron modelo 8502, con capacidad de 200 kN; con velocidad de avance 0.102 mm/min. Los equipos y los aditamentos están ubicados en la universidad autónoma metropolitana unidad Azcapotzalco, en el área de ciencia de los materiales, en departamento de ingeniería metalúrgica como se observa en la figura 3.10.

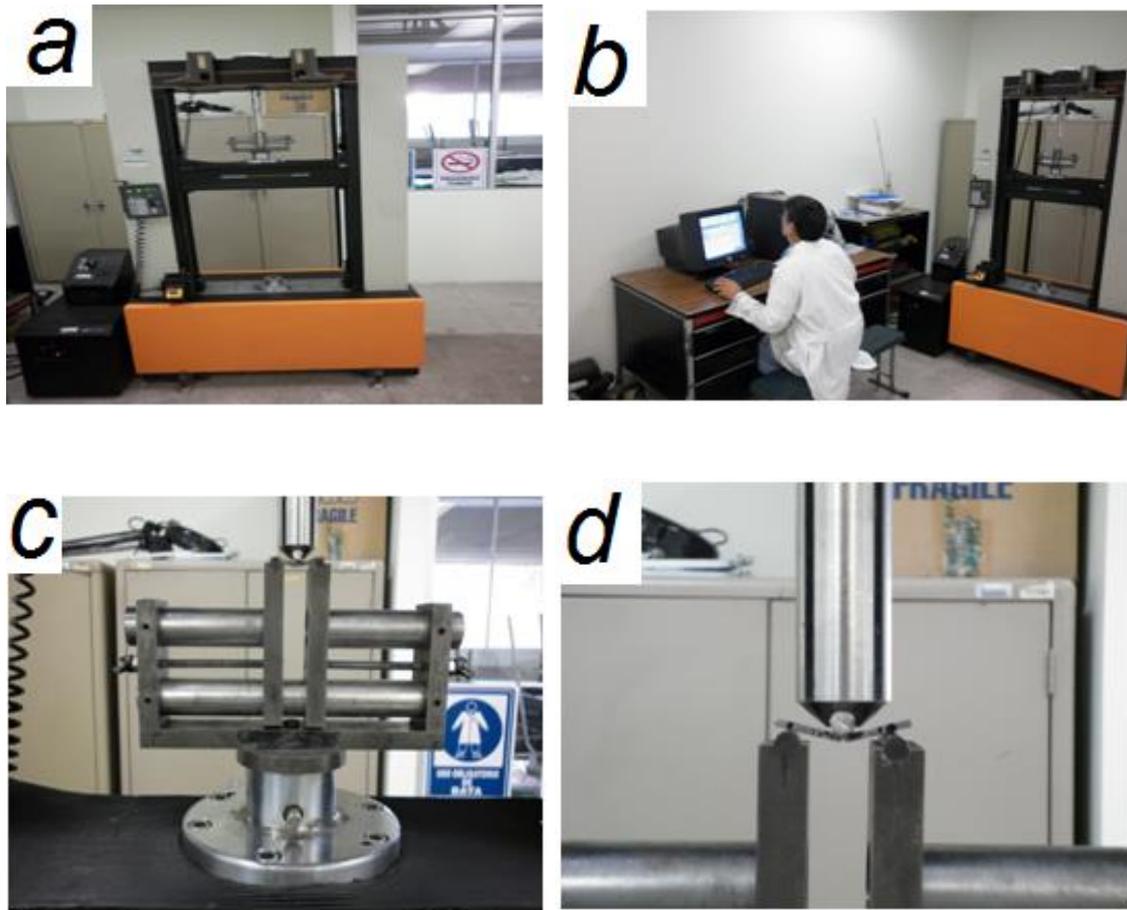


Figura 3.10. Máquina de ensayos universal;(a) maquina Instron; (b) software de almacenamiento de datos ;(c) aditamentos de ensayos de tres puntos y (d) ensayo de especímenes.

3.4.2 Ensayo de Nanoindentacion

La necesidad creciente de caracterizar las propiedades mecánicas a la escala nanométrica ha favorecido el desarrollo del ensayo de nanoindentación instrumentada. En los ensayos de nanoindentación, se mide de manera continua la carga aplicada y la profundidad de penetración del indentador en el material, durante un ciclo de carga y descarga. El análisis de las curvas de descarga permite determinar la área de contacto entre el indentador y el material ensayado y obtener propiedades mecánicas del material, especialmente dureza y módulo elástico. El presente estudio consiste en evaluar las propiedades del material estudio con los diferentes tratamientos

térmicos no convencionales establecidos en este trabajo; Mediante el equipo Ultra Micro Hardness Tester Mitutoyo como se muestra en la figura 3.11.



Figura 3.11. Ensayo de nanoindentación mediante el equipo Tester Mitutoyo.

3.5. Elemento finito propiedades mecánicas

3.5.1 metodología del elemento finito

El Método de Elementos Finitos, un potente método de cálculo de ayuda al diseño, pero que en ningún caso sustituye al conocimiento del funcionamiento de la pieza o sistema que se está diseñando. El MEF consiste en sustituir la pieza por un modelo, formado por partes de geometría sencilla, denominados elementos como se muestran en la figura 3.12; que forman la malla. Obteniendo las propiedades de estos elementos, se podrán entonces obtener las de la pieza que se está analizando. La solución obtenida del modelo de elementos finitos será una aproximación de la solución del sistema real, ya que se comete el denominado error de discretización al sustituir el sistema real por su modelo aproximado.

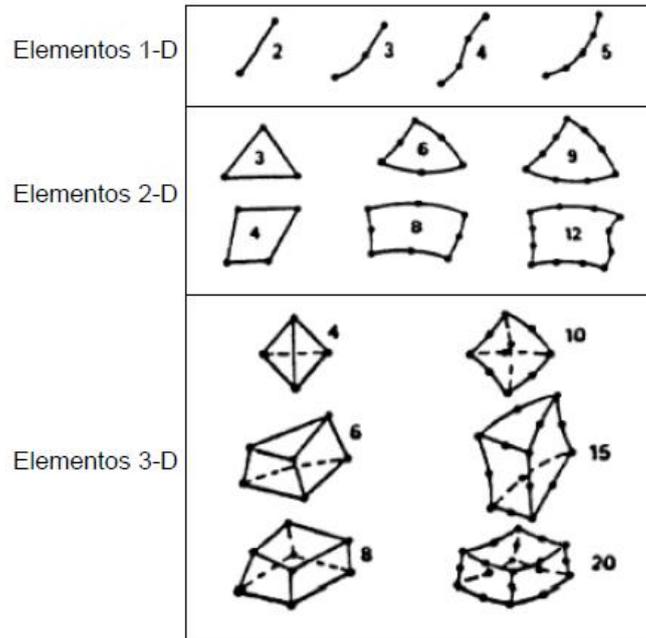


Figura 3.12. Tipos de elementos utilizados en el MEF

En el mercado existe actualmente una amplia gama de programas informáticos que aplican el MEF a la resolución de diversos problemas de ingeniería, los cuales cuentan además con las ventajas del crecimiento continuo de la potencia de cálculo de los ordenadores, así como de las notables mejoras en cuanto a visualización gráfica. Estos programas informáticos constan habitualmente de un preprocesador; en este módulo se realizan tareas tales como la construcción o importación de la geometría de la pieza o sistema, la discretización de la geometría en elementos finitos, así como la definición de las características del material, de las ligaduras y de la aplicación de solicitaciones. En esta fase se debe disponer conjuntamente de un buen conocimiento del modo de funcionamiento de la pieza o sistema mecánico a analizar, así como de la teoría del MEF y de las particularidades del programa informático que se esté utilizando, puesto que de todo ello dependerá el coste y la calidad de los resultados obtenidos. Además de un procesador: este módulo es el encargado de construir y resolver las ecuaciones del modelo matemático construido en el módulo preprocesador. Asimismo postprocesador que permite al usuario interpretar y manipular los resultados obtenidos en el procesador con el fin de determinar la validez del diseño y del modelo de elementos finitos utilizado, para evaluar la validez de la solución obtenida.

3.5.2. Simulación

Los principales tipos de simulación que se pueden realizar mediante el análisis por MEF son cálculos estáticos y dinámicos lineales, así como cálculos no lineales debidos a choques e impactos, grandes deformaciones, contacto, etc. Asimismo, mediante este método es posible analizar el comportamiento térmico, magnético y de fluidos del producto. La simulación también se ha aplicado al cálculo de la evolución de sistemas a lo largo del tiempo, como puede ser el cálculo de elementos trabajando a fatiga o bajo cargas dinámicas. Anteriormente, esto resultaba más difícil al realizarse con prototipos, aparte de conducir a ensayos destructivos que desperdician material. A los fabricantes les surgen preguntas como la duración de las piezas, el momento en que aparecerán grietas o cómo van a evolucionar dichas grietas. A menudo, los fallos por fatiga suelen aparecer cuando la pieza se encuentra en servicio, resultando costoso y hasta peligroso. Los programas de simulación de fatiga ayudan a contestar estas preguntas pasando de resultados de tensiones estáticas a predicciones en la vida de las piezas. Este es el fundamento de los módulos de fatiga o durabilidad que incluyen

Los elementos finitos consisten en un método de análisis en ingeniería que permite reproducir virtualmente a un componente o sistema mecánico en situación de trabajo real ofreciendo las ventajas de la reducción de costes, tiempo, equipamiento y accesibilidad necesarios en un análisis real. Actualmente el método ha logrado desarrollarse en casi todos los campos de la ingeniería por lo que un análisis con elementos finitos puede aplicarse a casi todos los problemas de la industria. Habitualmente el manejo del método ha requerido un profundo conocimiento físico-matemático pero en la actualidad la disponibilidad de software y hardware han puesto al alcance de los usuarios esta potente herramienta. Los programas disponibles para un análisis usando elementos finitos son fáciles de operar pero requiere entender su metodología para producir resultados de calidad.

Por otra parte en términos generales desde la perspectiva de la metodología del MEF, podemos considerar los siguientes pasos:

- Construcción del modelo de elementos finitos
- Resolución del modelo de elementos finitos
- Análisis de los resultados

Por otro lado se presenta el análisis por el método de elemento finito (MEF) de la probeta rectangular de ensayo de tres puntos (flexión), con esto se realizará la calibración del modelo tomando como base los resultados experimentales tomado como referencia. Se construye la geometría a partir de sus dimensiones reales en el software ABAQUS ®. La malla generada y las condiciones de carga para el análisis. El modelo del material fue establecido como isotrópico multi-lineal, debido al comportamiento que se observa en la curva carga-desplazamiento de las pruebas experimentales, con lo cual se realiza el modelado de la probeta. La razón de Poisson utilizada para el material es de 0.3.

El mallado de la probeta se realizó con elementos hexaédricos utilizando el elemento **DC2D8** en la dirección del eje x, el cual se caracteriza por ser empleado para el modelado en 2-D de estructuras sólidas. Éste se define por veinte nodos con tres grados de libertad en cada uno de ellos: traslaciones en las direcciones nodales “x” e “y”. Tiene capacidad para análisis de grandes desplazamientos, plasticidad, creep, etc. El modelo tiene como condiciones de frontera la restricción de los desplazamientos en todas las direcciones en la cara inferior. La carga se aplicó como una presión sobre la cara superior de la probeta, se implementaron pasos de carga dentro del análisis para facilitar la convergencia del modelo.

3.5.3. Modelo de elementos finitos.

3.5.3.1. Movilidad del hidrogeno

La secuencia de eventos de la movilidad del hidrogeno en los materiales ocurren en el sistema se ilustra en la Figura 3.13. De esta serie de etapas, se considera que la etapa controlante es el transporte de hidrógeno monoatómico en el acero mediante el mecanismo de difusión.

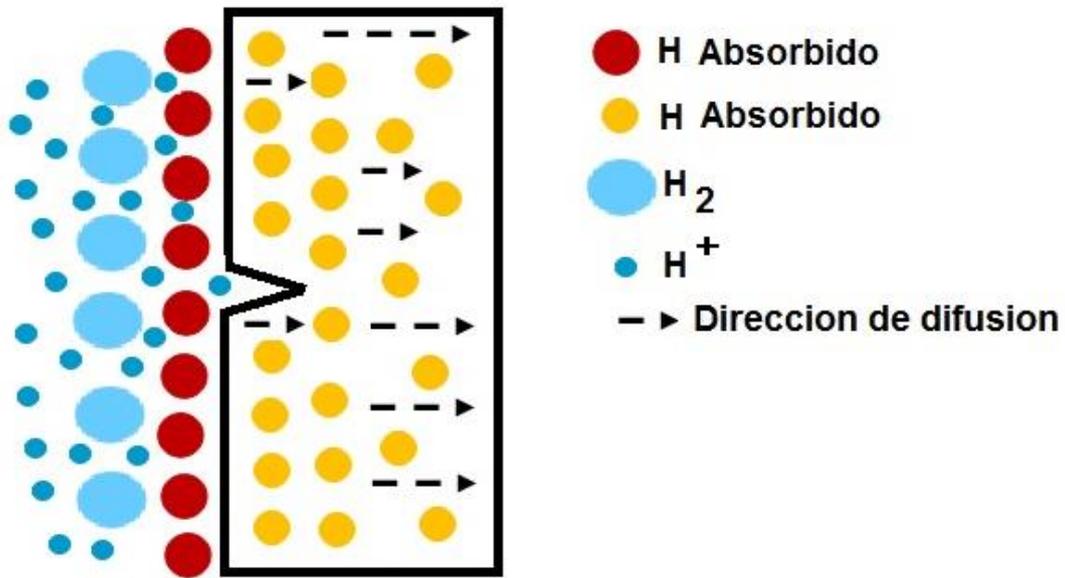


Figura 3.13. Diagrama que representa el transporte de hidrógeno a través de la probeta de acero.

De tal manera el modelo matemático permite calcular la evolución de la concentración de hidrógeno monoatómico al interior de la probeta como función del tiempo. Se consideró a un sistema isotérmico, que el coeficiente de difusión es constante, que el área transversal al flujo es constante y que las fronteras de la probeta alcanzan instantáneamente la concentración de hidrógeno definida por cada una de las soluciones acuosas. Se ignoró la posible presencia de trampas de hidrógeno, que constituirían un término de “generación” negativa. Entonces, la ecuación gobernante (3), condiciones a la frontera (4,5) y condición inicial (6) son:

$$-\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r * N_A) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(N_A) + \frac{\partial}{\partial z}(N_A)\right] = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (1)$$

Considerando transporte de materia en una dimensión, en dirección axial:

$$-\frac{\partial}{\partial z}(N_A) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2)$$

Con la primera ley de Fick la ecuación anterior se expresa:

$$-\frac{\partial}{\partial z}\left(-D_A \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad \text{en: } 0 \leq z \leq L \quad \text{y} \quad t > 0$$

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad \text{en: } 0 \leq z \leq L \quad \text{y} \quad t > 0 \quad (3)$$

Sujeta las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{C.F. 1:} \quad C_A(z, t) = C_{A,0} \quad \text{en: } x = 0, \quad t > 0 \quad (4)$$

$$\text{C.F. 2:} \quad C_A(z, t) = C_{A,L} \quad \text{en: } x = L, \quad t > 0 \quad (5)$$

Y la condición inicial:

$$\text{C.I.:} \quad C_A(z, t) = C_{A,0} \quad \text{en: } x \geq 0, \quad t = 0 \quad (6)$$

Estas ecuaciones se resolvieron numéricamente mediante el método explícito de diferencias finitas.

3.5.3.2. Estudio de difusión por Elemento Finito

El programa de elementos finitos ABAQUS se emplea para modelar el proceso de difusión de masa, es una extensión de la Ley de Fick, para el modelado de la difusión transitoria o de estado estacionario, tales como la difusión de hidrógeno en un metal Crank (1979). El modelo permite una uniforme solubilidad de la sustancia de difusión en el material base y para la difusión de masa debido a gradientes de temperatura o presión, la variable básica en la concentración normalizada.

$$\phi = \frac{c}{s} \quad (7)$$

La variable de solución básica (utilizado como el grado de libertad en los nodos de la malla) es la concentración normalizada" (a menudo también denominado como la actividad del material difusor), donde c es la concentración de masa en la difusión del material y s es la solubilidad en la base del material. Por lo tanto, cuando la malla incluye materiales distintos que comparten los nodos, la concentración normalizada es continua a través de la interfaz entre los diferentes materiales. El comportamiento de la difusión de masa es a menudo descrito por la ley de Fick

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (8)$$

La ley de Fick de acuerdo a Abaqus / Standard como un caso especial de la relación potencial químico general. Para establecer la relación entre la ley de Fick y el potencial químico en general, se escribe la ley de Fick como:

$$J = -D \left(s \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial s}{\partial x} \right) \quad (9)$$

La ley de Fick de acuerdo a ABAQUS como un caso especial de la relación potencial químico general. Para establecer la relación entre la ley de Fick y el potencial químico en general, se escribe la ley de Fick como

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \left(s \frac{\partial \phi}{\partial x} + \phi \frac{\partial s}{\partial x} \right) \quad (10)$$

La solubilidad es dependiente de la temperatura $s=s(T)$ por lo tanto, la ecuación 10 se reescribe :

$$\mathbf{J} = -s\mathbf{D} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \mathbf{D}\phi \frac{\partial s}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (11)$$

Por consiguiente, el factor (Efecto soret) la difusión dependiente de la temperatura con parámetro $k_s = \frac{\phi \partial s}{s \partial T}$, de la ecuación (11), se escribe

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \frac{\partial C}{\partial x} - \mathbf{D} s k_s \frac{\partial T}{\partial x} \quad (12)$$

Los términos en la ecuación 11 describen la concentración normalizada y la difusión por temperatura, respectivamente. El término de difusión impulsada por concentración normalizada es idéntica a la dada en la relación general. A partir de la segunda ley de Fick la ecuación 11 se deduce:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mathbf{D} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{k_s}{\phi} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (13)$$

Una cuestión importante en los problemas de difusión transitorios con elementos de segundo orden es la elección del paso de tiempo inicial. Debido a que existe una relación entre el paso de tiempo mínimo y el espacial tamaño del elemento, se puede producir oscilaciones espurias en la solución cuando el paso de tiempo inicial es menor que un cierto valor. ABAQUS no proporciona control sobre el incremento de tiempo inicial que se indica que el usuario debe asegurarse de que el valor dado es el adecuado. Un criterio sugerido por Hibbitt y cols. (2004):

$$\Delta t = \frac{\Delta l^2}{6D_H} \quad (14)$$

Donde D_H Es la difusión y Δl es la característica del tamaño de elemento.

Debido a que la razón de cambio de concentración normalizada varía ampliamente durante el análisis, se recomienda que incrementación de tiempo automático se utilice para el análisis de transitorios. Esto permite a los incrementos de tiempo para cambiar con el fin de mantener la precisión en el tiempo de integración. La precisión se controla mediante la especificación de la variación máxima concentración normalizada permite en cualquier nodo durante un incremento. Por último, el análisis de transitorios puede ser terminado por completar un período de tiempo especificado o al alcanzar el estado estacionario. El estado estacionario se alcanza cuando todos los cambios normalizado las concentraciones son inferiores a un tipo definido por el usuario.

3.5.3.3. Geometría del modelo

Empleando la difusión de masa en ABAQUS, un problema unidimensional se utiliza una malla de plano con sólo un elemento en la dirección como se muestra en la Figura .3.14 de acuerdo a la sección transversal de probetas

empleadas, se ha considerado la mitad de su sección y por simetría. El material es de acero API X 60 con dimensiones de 1.25 mm de base y 1 mm de altura.

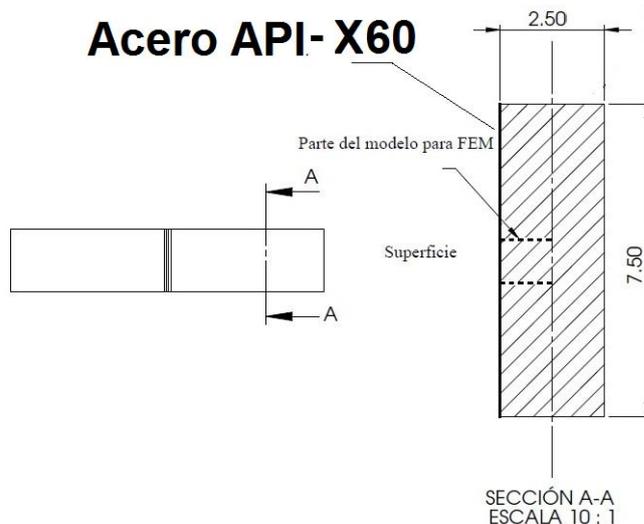


Figura. 3.14. Geometría y dimensiones del modelo de elemento finito

3.5.4. Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera de la difusión de hidrógeno son: La concentración de hidrógeno en la superficie es de 1.488 ppm y en interior con una concentración de 0 ppm, la permanencia de hidrógeno se realizó a temperatura ambiente (25 °C). Los parámetros de la simulación son especificados en la siguiente tabla:

Tabla 3.2: Propiedades de los materiales en la difusión de hidrógeno

MATERIAL	MATERIAL MODULO DE ELASTICIDAD (MPA)	RAZÓN DE POISSON	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE HIDROGENO (MM ² /H)	SOLUBILIDAD DE HIDROGENO (MMN-1/2)
X60	205940	0.3	0.36	1

3.5.5. Malla de elementos finitos

Ya que el problema es unidimensional, el gradiente es sólo a lo largo del espécimen, por lo tanto, se muestra en la figura 3.15 una malla 2D con elemento **DC2D8** en la dirección del eje x. La malla se refina cercad el borde de la probeta, donde los gradientes de concentración elevada se espera.

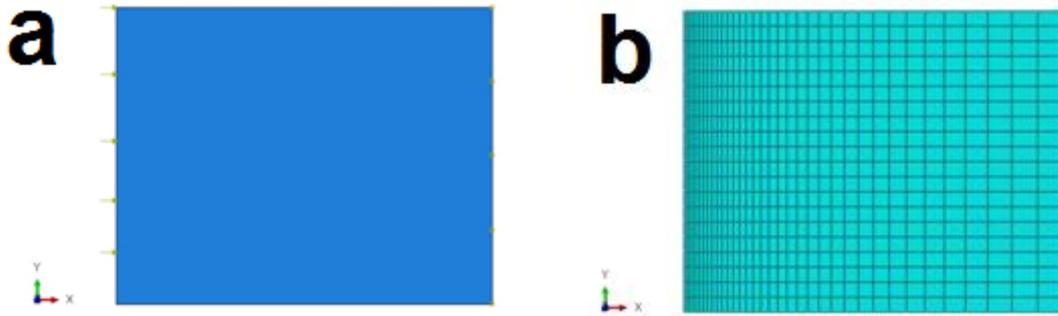


Figura. 3.15. (b) Modelo de elementos finitos y (a) condiciones de frontera

3.6. Modelo de elementos finitos de ensayo mecánico.

El Planteamiento del modelo a utilizar en esta sección se hará desde un punto de vista de ensayo mecánico, los pasos seguidos en el establecimiento de las relaciones requeridas. Posteriormente se analiza la aplicación de dichas ecuaciones, tanto para elementos loes elementos están sometidos a cargas axiales y de flexión, sin dejar de observar la deducción de las funciones de forma requeridas. La posibilidad de una frontera común entre dos regiones requiere suministrar cierta información para asegurar que los nodos en esta frontera común tengan los mismos números, sin importar que región está siendo considerada.

La configuración de la probeta y dimensiones empleada en el modelo de flexión tres puntos (SENB), se muestran en la Figura 3.16 . Consta de tres rodillos con un diámetro de 6.35 mm (1/4pulg), dos de apoyo en la parte inferior con una separación entre si de S y un rodillo en la parte superior en cual emplea la carga cuasiestatica. El modelo se realizó en 3D, el material

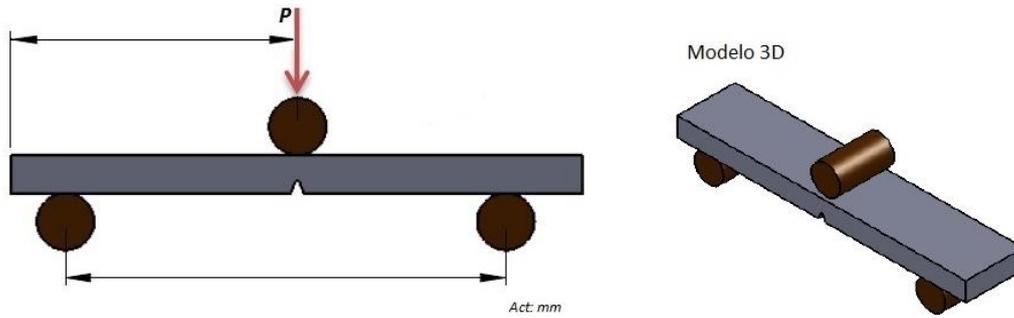


Figura. 3.16 Dimensiones del espécimen

Es de acero API-X60 las propiedades mecánicas se obtuvieron experimentalmente el cual tiene un comportamiento elastoplástico e isotrópico. Los rodillos son de acero, se modela como lineal elástico. En el módulo de propiedades mecánicas de ABAQUS emplea el esfuerzo real y la deformación real (logaritmo). Las propiedades del material fueron obtenidos experimentalmente, una conversión se realizó para obtener el esfuerzo real y deformación plástica.

$$\sigma_{real} = \sigma_{nom} (1 + \epsilon_{nom}) \quad (11)$$

$$\epsilon_{real} = \ln(1 + \epsilon_{nom}) \quad (12)$$

Una vez que se obtienen el esfuerzo real y la deformación plástica, se definen el módulo de propiedades del material.

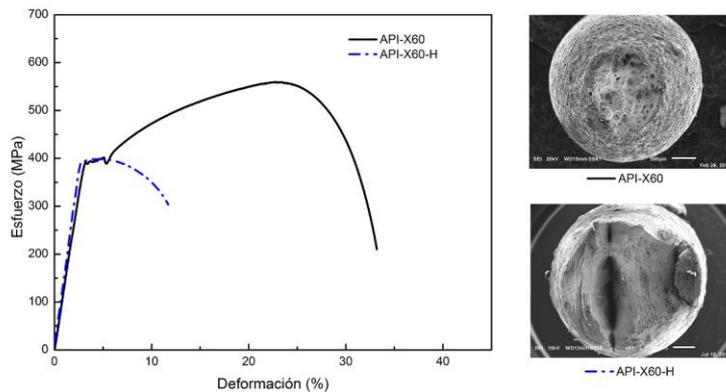


Figura. 3.17: Gráfica de esfuerzo vs deformación real de acero API X60 con y sin permanencia de Hidrógeno (API X60-H).

3.6.1. Condiciones de frontera.

La simulación numérica se implementa en un modelo 3D con deformación lenta empleando la plataforma de ABAQUS/Explicit. El modelo numérico consta de varios sólidos: Acero API X60 (SENB3), el impactor y dos rodillo de soporte, como se observa en la Figura 3.18. El rodillo superior el cual impactara con una velocidad inicial de 0.12 mm/min uniforme de traslación en dirección 2 ($V_2 = -0.12$), de acuerdo al análisis se define contacto entre los rodillos de soporte y el rodillo que impactara con respecto al material, con un coeficiente de fricción de cero. Las condiciones de frontera iniciales de los rodillo de soporte son $U_1=U_2=U_3=UR_1=UR_2=UR_3=0$ y para el rodillo que impactara es de $U_1=U_3=UR_1=UR_2=UR_3=0$.

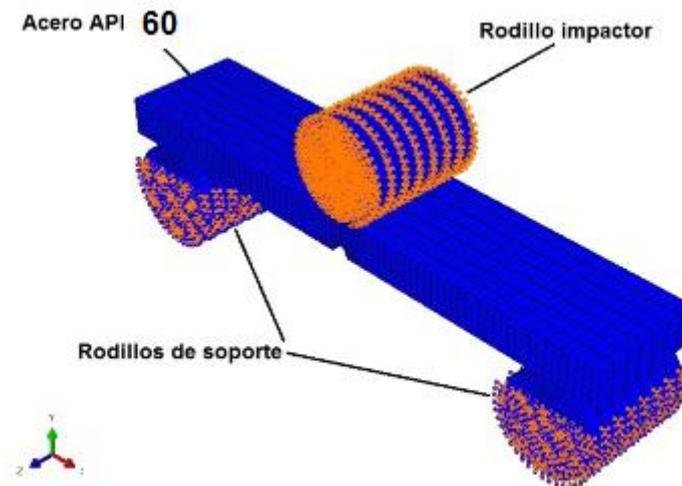


Figura. 3.18. Condiciones de frontera para FE

Las condiciones de frontera finales de los rodillo de soporte son $U_1=U_2=U_3=UR_1=UR_2=UR_3=0$ y para el rodillo que impactara tendrá un desplazamiento máximo de acuerdo a resultados del punto de $U_2=d_{max}$ para cada condición experimental.

3.7 Malla de elementos finitos

La malla se para los solido se emplearon elemento hexaédricos de 8 nodos y de integración reducida del tipo C3D8R, el contacto tangencial entre la probeta

de acero API X70 y los rodillos es sin fricción, en la Figura 3.19 muestra la malla y la zona donde se encuentra la muesca.

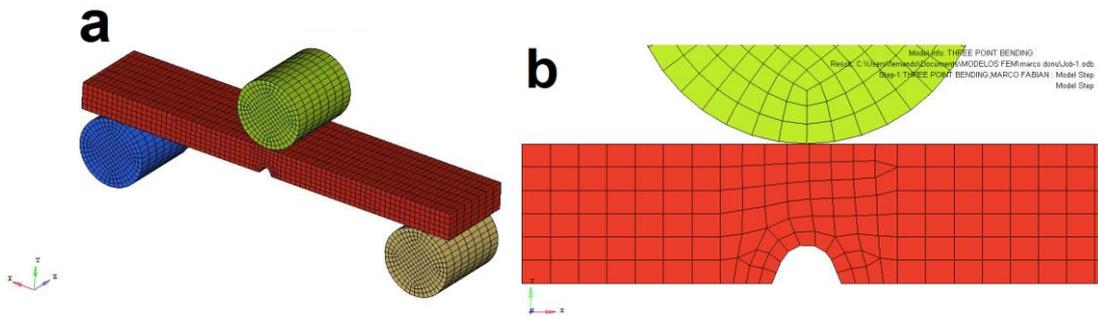


Figura 3.19. (a) Malla del modelo 3D, para flexión tres puntos y (b) Región de la muesca

Para las condiciones del acero API X70, en condiciones de revelado de esfuerzos y permanencia de Hidrógeno, los resultados de esfuerzo de flexión σ_{11} , a partir de las condiciones experimentales de la Tabla. 3.2 se muestran en la Figura 3.20.

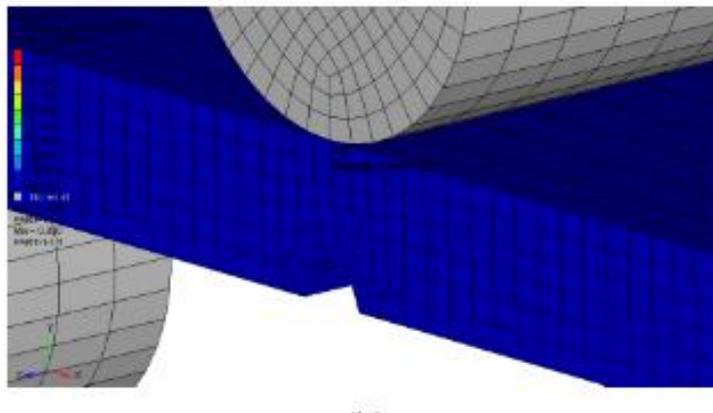


Figura 3.20 Historial de σ_{11} en el nodo 15

Deformación térmica es una deformación elástica que resulta de la expansión con el aumento de temperatura, o con la disminución de la contracción temperatura. La deformación térmica a una temperatura dada T se puede suponer que será proporcional al cambio de temperatura ΔT en un intervalo limitado de temperaturas y se describe como:

$$\varepsilon^{th} = \alpha(T - T_0) = \alpha\Delta T \quad (1)$$

Donde T es la temperatura de envejecimientos y T_0 una temperatura de referencia (temperatura ambiente) y α es la coeficiente de expansión térmica. La deformación elástica se satisface con la ley de Hooke, por lo que σ la tensión térmica se describe como

$$\sigma = E\varepsilon^{el} \quad (2)$$

De acuerdo a la deformación elástica y la deformación por expansión térmica, se tiene:

$$\varepsilon = \varepsilon^{el} + \varepsilon^{th} \quad (3)$$

Relacionando la Ec.1 y Ec.2

$$\begin{aligned} \nabla u &= \varepsilon^{el} + \varepsilon^{th} \\ \sigma &= E\varepsilon^{el} = E(\nabla u - \Delta T) \\ \nabla \bullet (E(\nabla u - \Delta T)) &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Por consiguiente, a partir de la ecuación de conducción de calor se obtiene

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \bullet (\kappa \nabla T) = 0 \quad (5)$$

Tabla 3.3: Propiedades térmicas del material en la simulación de flexión tres puntos.

Propiedades térmicas	constantes
Conductividad térmica	$\kappa = 45.833 \frac{J}{^{\circ}Cms}$
Calor específico	$c = 460 \frac{J}{kg^{\circ}C}$
coeficiente de expansión térmica	$\alpha = 12 \times 10^{-6} ^{\circ}C^{-1}$

La geometría del modelo y las condiciones de frontera se emplean de acuerdo a la sección anterior. Anexando las condiciones experimentales de envejecimiento de temperatura inicial T y el enfriamiento a temperatura final T₀ (temperatura ambiente), Por consiguiente la malla se empleó de acuerdo la sección anterior Figura 3.19 empleando el elemento tipo C3D8T de ocho nodos, acoplado con elementos térmicos y desplazamiento.(ver Fig. 3.21)

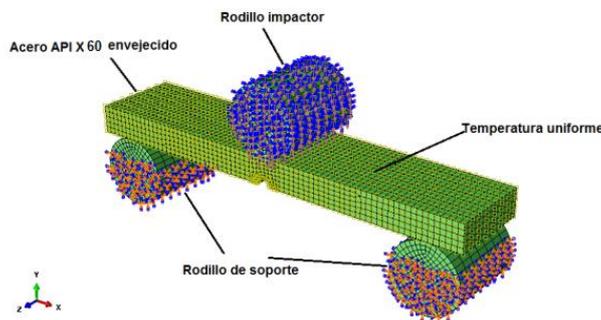


Figura. 3.21 Condiciones de frontera para FE, condiciones de envejecimiento.



Capitulo

IV

4.1. Análisis de Resultados

4.1.1. Introducción

Este presente capítulo presenta el análisis de los resultados del trabajo experimental-numérico, que se llevó a cabo en el capítulo 3. La primera parte se analiza el tipo de microestructura obtenido por cada tratamiento térmico no convencional. La segunda etapa el tipo y morfología del precipitado derivado de los tratamientos. La tercera etapa la influencia de permeación del hidrógeno en las propiedades mecánicas del material a estudio y la topografía de especímenes ensayados. La cuarta etapa se determina propiedades mecánicas con nanoindentación. La quinta etapa es la validación de los resultados experimentales por método de elemento finito.

4.2. Caracterización del acero api-60 tratado térmicamente

4.2.1 Metalografía y determinación de las fases presentes

Dong CF et. al y Koh SU et.al [1-2-3]; describen que el efecto de la microestructura en los aceros de transporte de hidrocarburos y la industria del petróleo, son de gran estudio; la gama de acero API son ampliamente estudiados sobre la difusión de hidrógeno. Por ello la importancia de obtener en los materiales de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) en general, comparada con aquella en los materiales con estructura cristalina centrada en el cuerpo (BCC) donde La difusividad del hidrógeno es mas vertiginosa. Las fases que retardan la difusión del hidrogenó de mayor a menor se tiene: martensita > bainita > perlita laminar > martensita revenida a alta temperatura > ferrita > cementita globular. Por otra parte en la figura 4.1; Muestra una fase ferrítica con islas de perlita, con un tamaño de grano de 9 a 10 micras, esto debido a los porcentajes de elementos aleantes como Nb, Mn y Ni, por consiguiente seda una refinación de grano y disminución de la perlita [4-5].

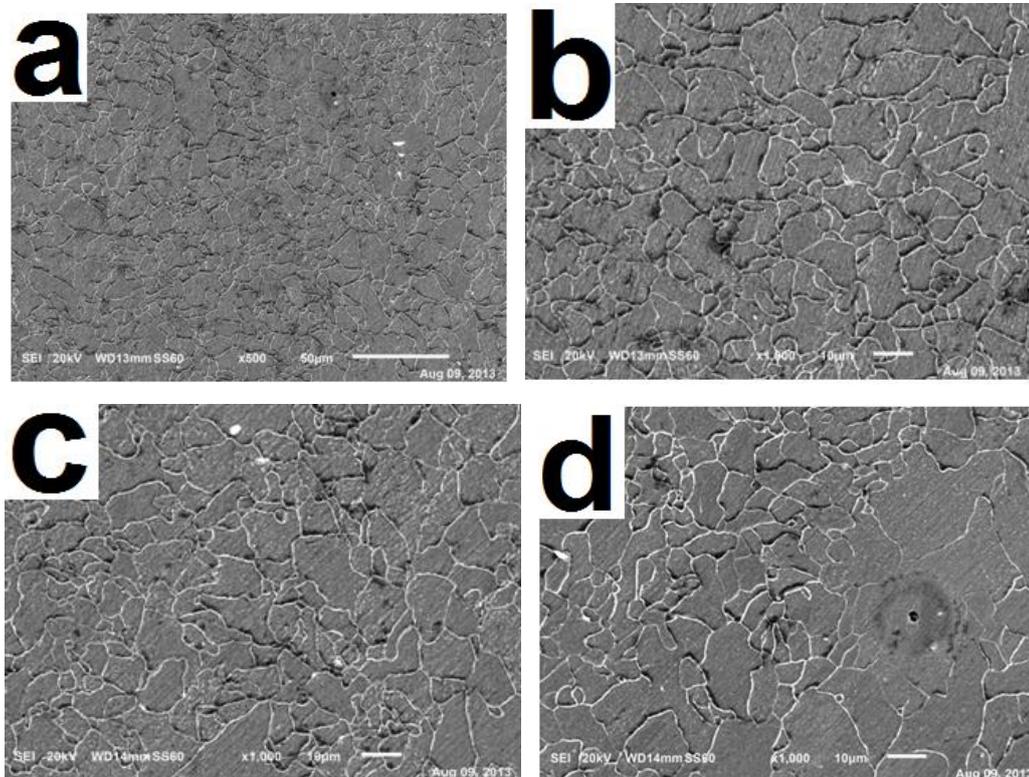
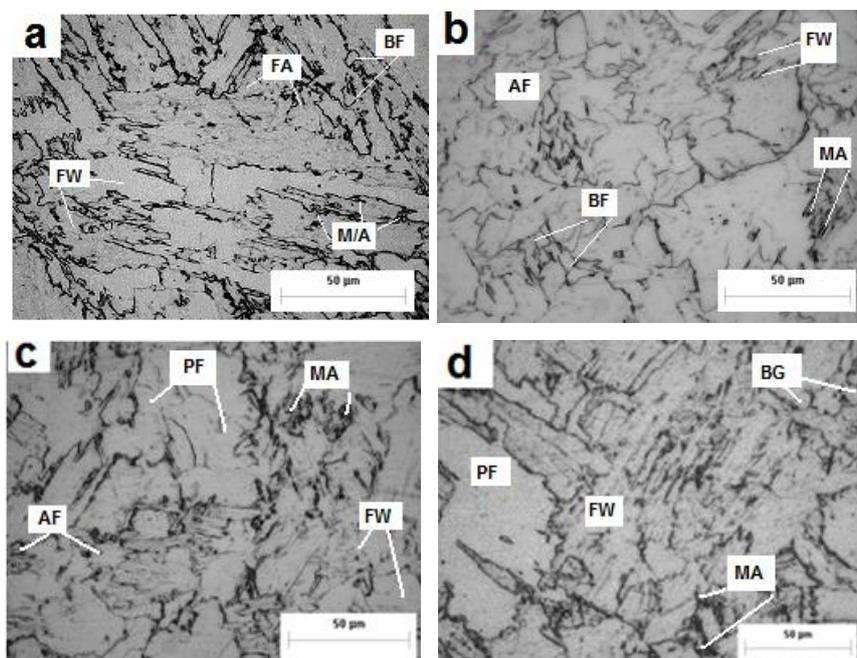


Figura 4.1. (a, b, c y d) Micrografías del material base sin tratamiento térmico no convencional, muestra una microestructura de grano ferrítico con pequeñas islas de perlita.

Asimismo en la figuras 4.2 (a), (b), (c), (d) y (e) se muestran las micrografías en función del tiempo de permanencia y medio del enfriamiento, en las micrografías se hace se presenten una variación de tamaño de grano y fases, teniendo un tamaño de grano mixto (grande y pequeño). De tal manera las figuras 4.2 (a),(b),(c),(d) y (e) presentan fases como la poligonal-ferrita (PF), bainita-ferrita (BF), ferrita-martensita (MA),ferrita widamastanten (FW) y Globular bainita (GB); que son derivadas por el tratamiento térmico no convencional y medio de enfriamiento. Por otro lado el tamaño de grano que muestran cada micrografía tiende hacer mas grande con un subestructura interna, esto lo da las características de estos materiales que son sometidos a estas temperaturas, esto da un incremento en el tamaño de grano ya que dentro del mismo se encuentra una estructura acicular partiendo del limite de grano a hacia la ferrita widmanstatten también conocida como ferrita acicular con cantidades de martesentia-austenita carburos como se muestra en las micrografías 4.2 (a),(b),(c),(d) y (e).



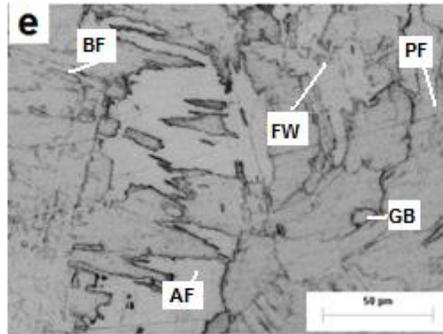


Figura 4.2. Micrografías por microscopía óptica del acero API-X60 con tratamientos no convencionales a temperaturas de; (a) 204°C, (b) 315°C, (c) 426 °C, (d) 538 °C y (e) 650 °C.

De tal manera en la figura 4.3. (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se presenta el tipo de microestructura formado en el acero y la formación de granos de PF. Este fue el resultado por el contenido de carbono del acero que supera el límite de solubilidad en PF. Como ya se ha mencionado anteriormente, la presencia de grandes cantidades de PF en la microestructura, en este tipo de aceros para tuberías debe evitarse [6-7]. Esto es por la razón de que PF es perjudicial para la resistencia y también provoca discontinua en el rendimiento en uso. A diferencia de los granos PF descritos anteriormente, las microestructuras de no equilibrio de ferrita se observaron generalmente para contener importantes densidades de dislocación interna, que es coherente continuo con rendimiento mostrado por estos productos de transformación [8].

En efecto los materiales sometidos a enfriamientos tienden a transformarse posterior a Bainita o Martensita con otros microconstituyentes, como se tienen en el presente estudio. Sobre las microestructuras de ferrita clasificados como PF o AF en el presente trabajo, parece que estos constituyentes esencialmente podrían ser productos de una transformación WF, pasando por una subsiguiente degeneración. Una posible razón por la PF es que requiere temperaturas relativamente altas para su formación en comparación con AF; además hay presencia BF quizás podría representar una verdadera "bainítica superior" que tiene un mecanismo de formación diferente [9].

El aumento en la velocidad de enfriamiento produce un aumento progresivo en la fracción de volumen AF a expensas de la PF, que gradualmente aumenta la fuerza. Cuando la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente alta para que se forme BF, GB y MA, la resistencia se mejora; aún más la tenacidad [10]. Por lo tanto, los resultados del presente estudio indican que a través de un cuidadoso control de enfriamiento continuo, se pueden obtener microestructuras con un equilibrio de propiedades potencialmente adecuadas para el desarrollo de calidad más alto en estos tipos de acero para tuberías se puede conseguir.

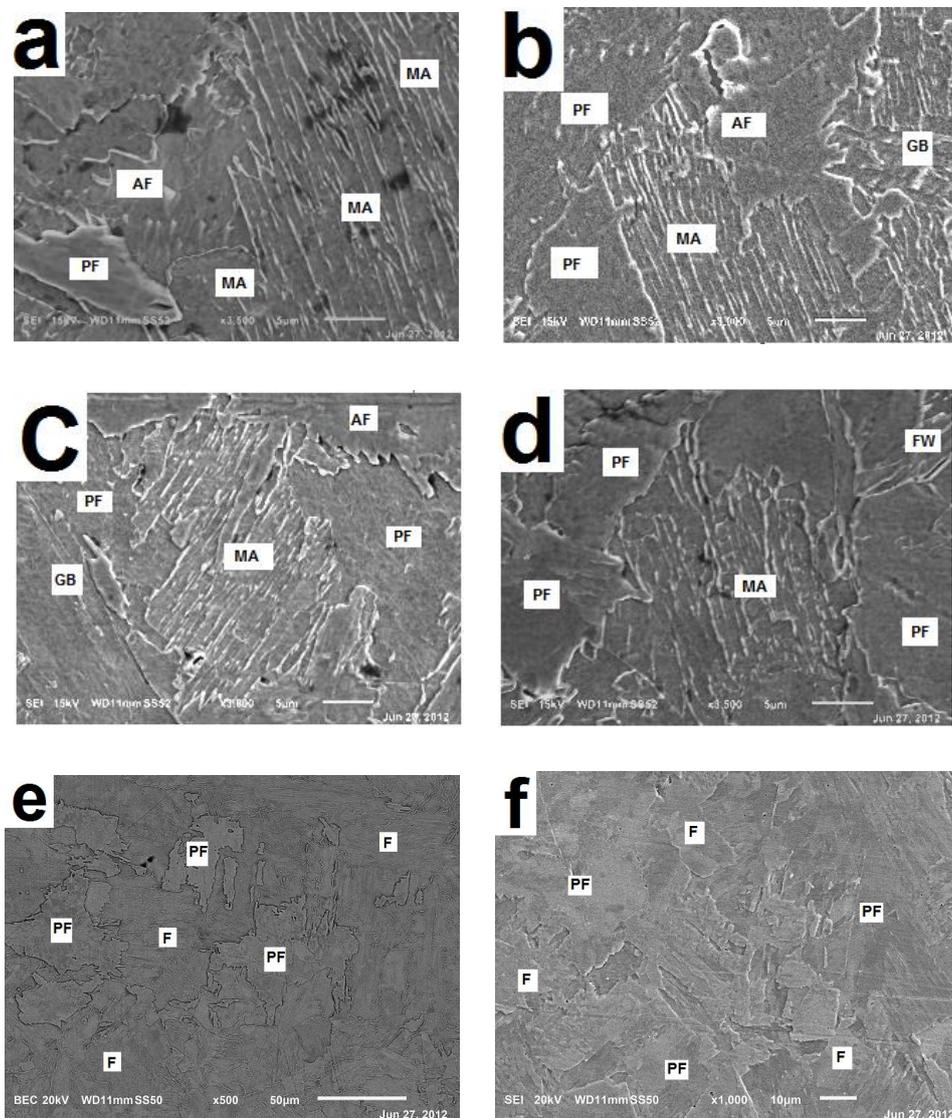


Figura 4.3. Micrografías por Electrónico de Barrido del acero API-X60 con tratamientos no convencionales a temperaturas de; (a) 204°C,(b) 204°C (c) 315°C, (d) 426 °C, (e) 538 °C y (f) 650 °C.

4.3. Estudio de la morfología del tipo de precipitado

Heilong Zou et. al. y Sunghak Lee et.al. [11-12]; muestran que los diferentes elementos de microaleación, tales como Nb, V, Ti, Ni, Mo, tienden formas precipitados en aceros microaleados de esta forma en los aceros grado API-X 60, utilizan diferentes elementos de microaleación, tales como Nb, V, Ti, Ni, Mo para compensar la pérdida en la resistencia debido a la reducción del contenido de carbono; Estos elementos contribuyen a aumentar la fuerza a través del refinamiento microestructural, fortalecimiento solución sólida y el endurecimiento por precipitación, asimismo estos elementos aleantes pueden modificar las propiedades mecánicas, físicas y químicas; a través de la mejora de la templabilidad y la modificación correspondiente de las microestructuras de transformación resultantes. Las adiciones de estos elementos de aleación debe estar diseñado para lograr una microestructura resistenten y tenaz

Se ha demostrado que la combinación de diferentes tipos de microestructuras contribuye a aumentar la resistencia y tenacidad en los aceros microaleados. En este tipo de materiales se ha desarrollado resultados académicos-tecnológicos; con una reducción significativa del tamaño de grano de ferrita y con un contenido de perlita; además del endurecimiento por precipitación a contribuido individualmente en estos materiales con más aumentos en resistencia y tenacidad.

M. Charleux et. al y R.G. Baker et. al [13-14] ; presentan en su estudios que cuando la cantidad de hay una cantidad de elementos aleantes como niobio, vanadio y titanio el retraso de la recristianización de austenita se observa a temperaturas significativamente más altas, por ello la mayor afinidad, obtenido una formación carbonitruro de niobio como se muestra en la Figura 4.4 (a, b, c, d, e y f). Los TiCN-VCN-NbCN son precipitados que se forman en estos aceros, además pueden variar en tamaños y formas dependiendo de la temperatura y otras condiciones durante el cual se formaron.

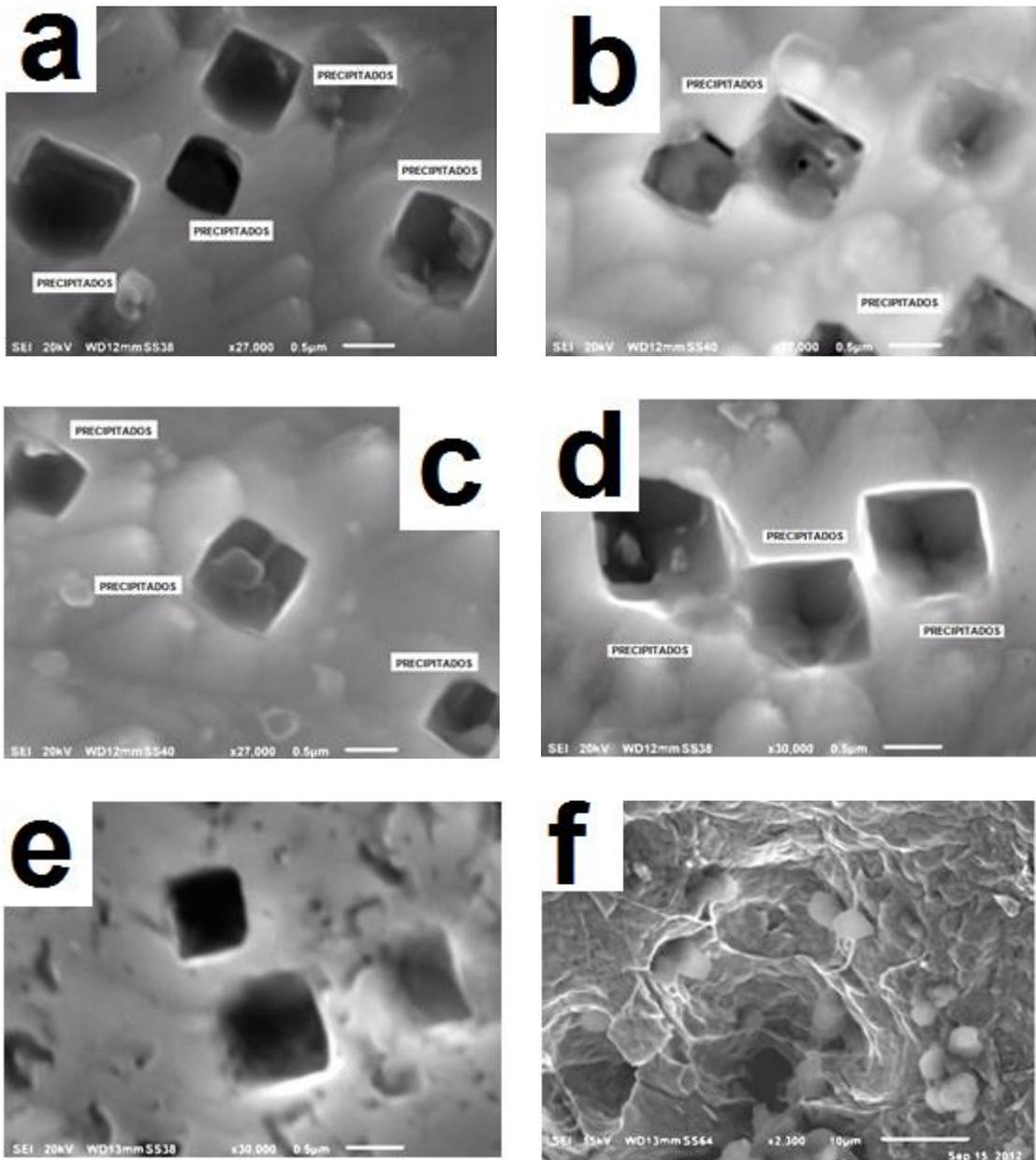


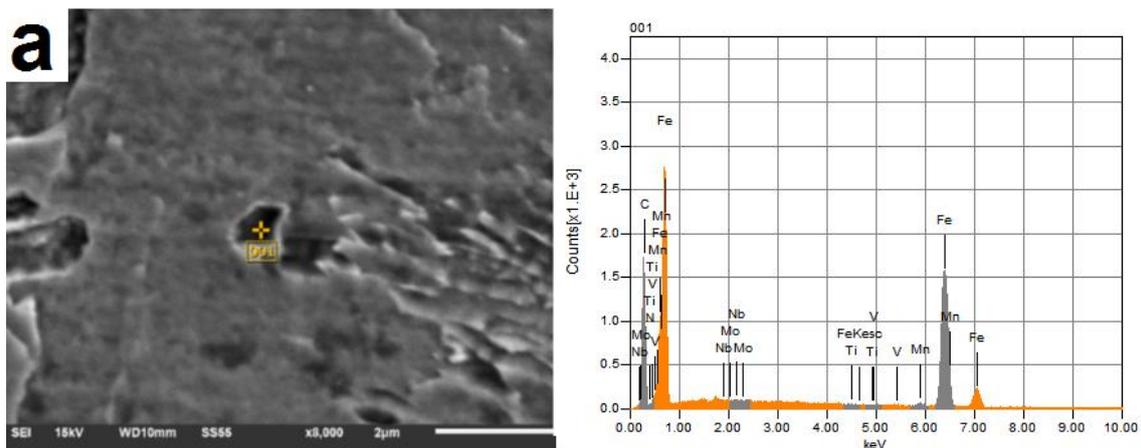
Figura 4.4. Las formas-morfologías de los precipitados del API-X60 a temperaturas de; (a) 204°C, (b) 204°C, (c) 315°C, (d) 426 °C, (e) 538 °C y (f) 650 °C.

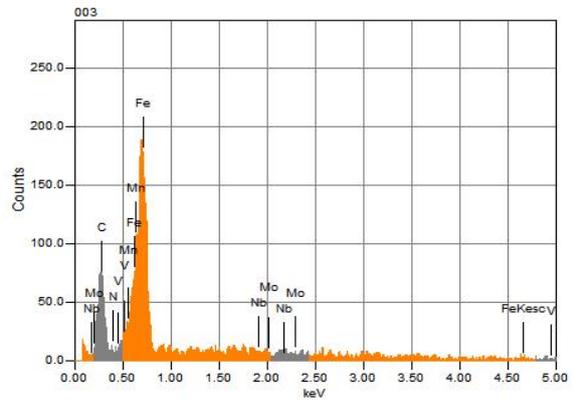
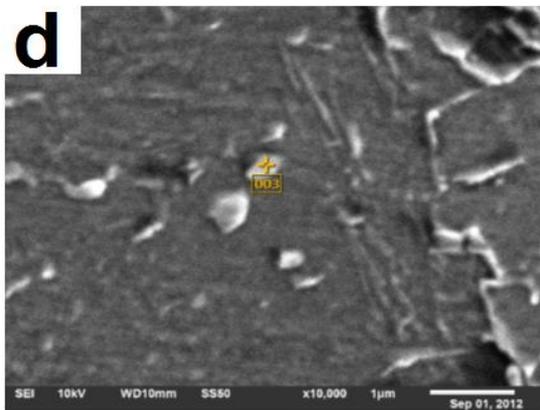
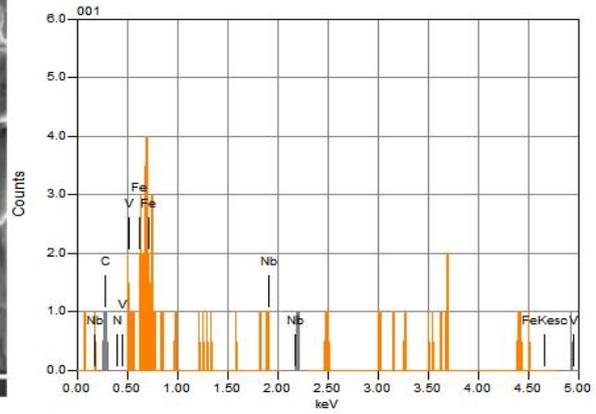
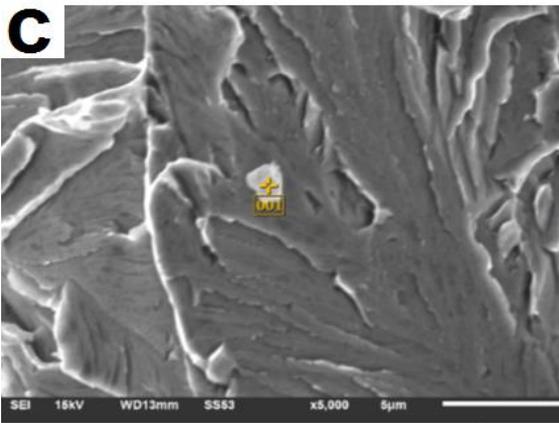
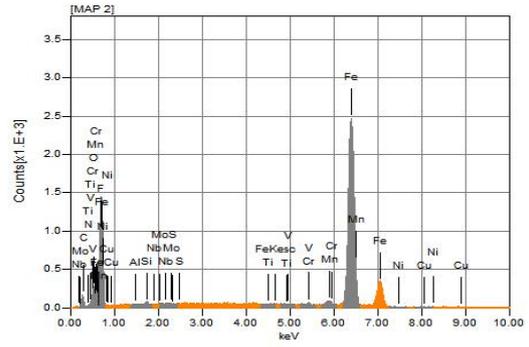
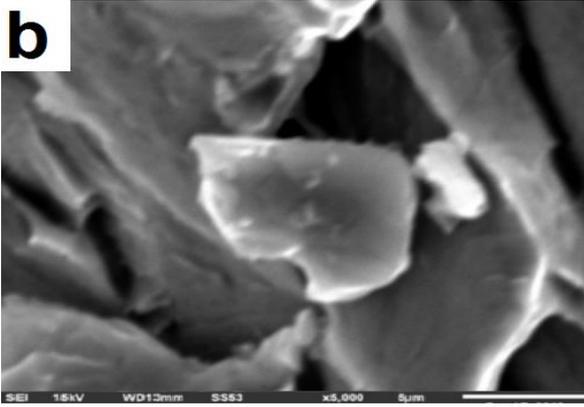
Las micrografía proporcionar un cuadro general de la cantidad y la distribución de los precipitados gruesos y finos de TiCN-VCN-NbCN. Curiosamente, una dispersión altamente abundante y densa de 10 nm a 2000 nm de diámetro de tamaño nano-carbonitruros de nobio y titanio. El análisis de EDS que se muestra en la figura 4.5(a, b, c, d, e y f) ; reveló que se presentan los precipitados TiCN-VCN-NbCN. Si bien Sung Man Lee et. al y M. Charleux et. al [15-16]; han mostrado que los elementos el Nb, V y Ti llegan a precipitarse

aleantes se precipitan por los medios de la nucleación. Por lo consiguiente, las concentraciones eficaces de la formación de precipitado solutos se definen como las concentraciones disueltas de solutos en austenita a la temperatura de la solución. La morfología y su tamaño promedio forma y la ubicación donde se encontraron de ocurrencia se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Tipos de precipitados y características geométricas

TIPO	TAMAÑO DE PRECIPITADO	MORFOLOGÍA DEL PRECIPITADITO	COMPUESTO DE PRECIPITADO
1	200 nm a 2000 nm	CUADRADA Y/O POLIÉDRICA	TI (TIN)
2	7 nm a 12 nm	ESFÉRICA	Nb + Ti (Nb/TiC)
3	Longitud 3 nm a 6 nm Diámetro 0.7 nm a 0.9nm	ACICULAR E IRREGULAR	Nb +Ti (Nb/TiC)
4	3 nm a 5 nm	ESFÉRICA	Nb +Ti (Nb/TiC)





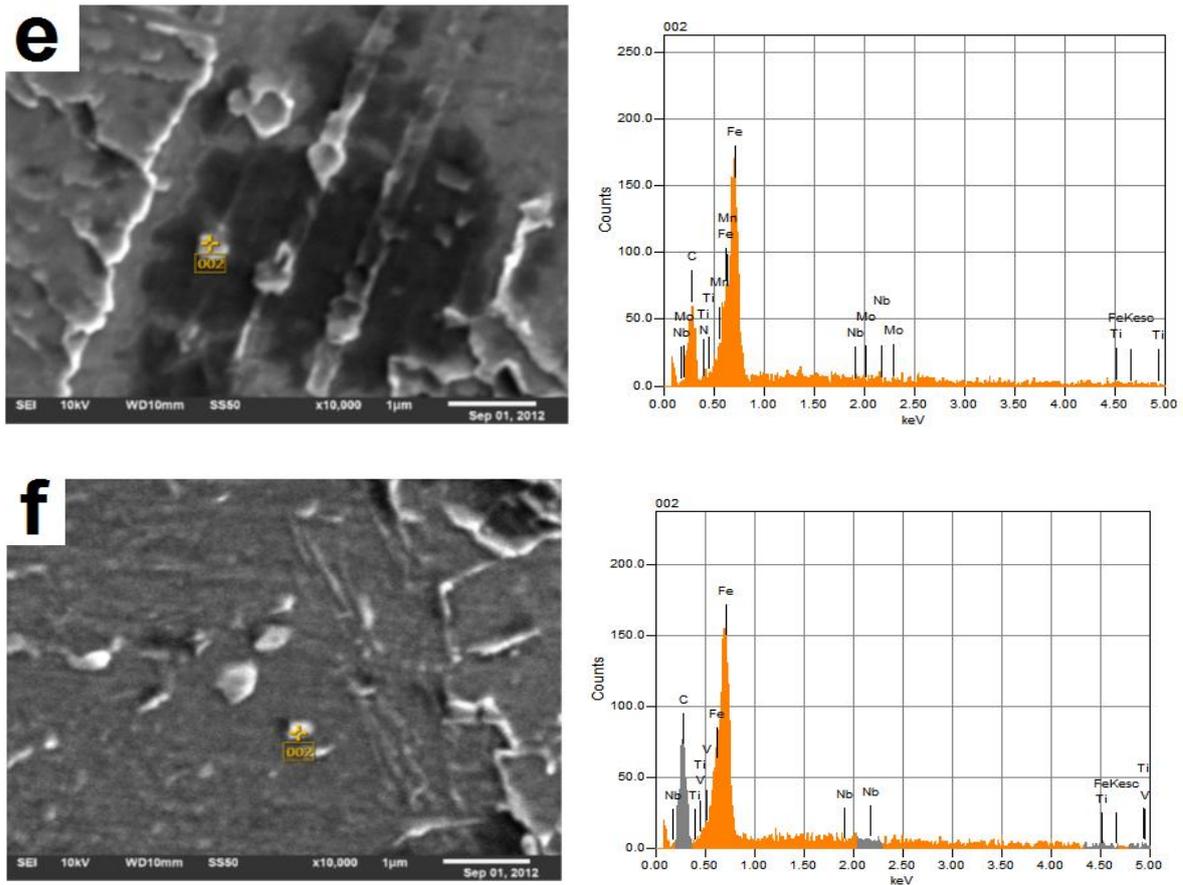


Figura 4.5. Micrografías de los precipitados que muestra el crecimiento de las partículas, la morfología y distribución de acero API-X60; con las temperaturas de envejecimiento; (a) 204 °C, (b) 315 °C, (c) 426 °C, (d) 204 °C,(e) 538°C y (f) 650 °C.

Los tipos precipitados se exhiben excelente estabilidad térmica durante el envejecimiento a 204, 315, 426, 538 y 650 °C ya que no había ningún cambio en el tamaño de partícula, sin embargó si una distribución uniforme como se muestra en la figura 4.6. (a, b, c, d, e y f)De tal manera la orientación cristalográfica de este tipo de morfología de precipitados en este estudio es (100), (100) y [011] [010], asimismo con una estructura FCC; Estas características cristalográficas son de los precipitados se mantienen constantes durante todo el proceso de envejecimiento.

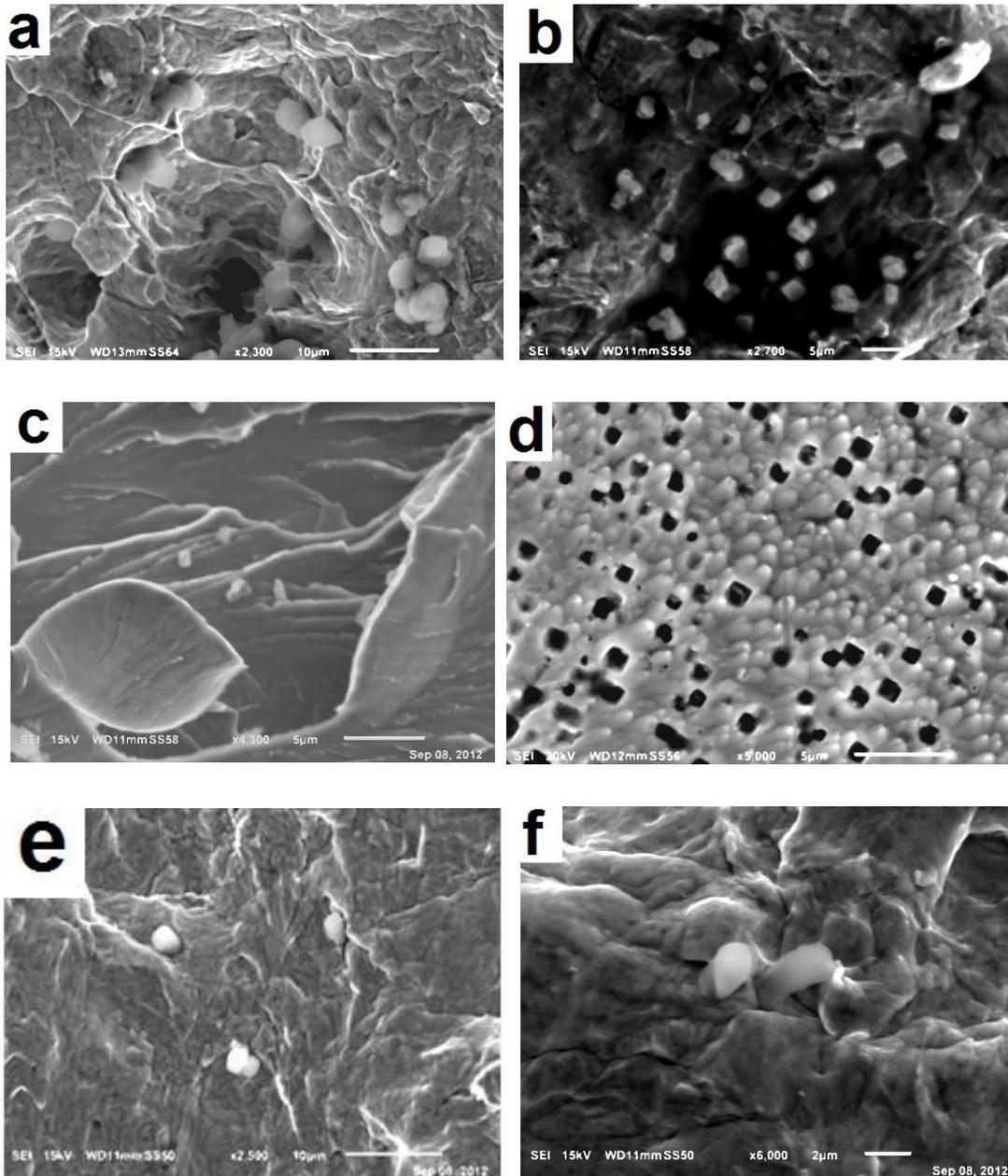
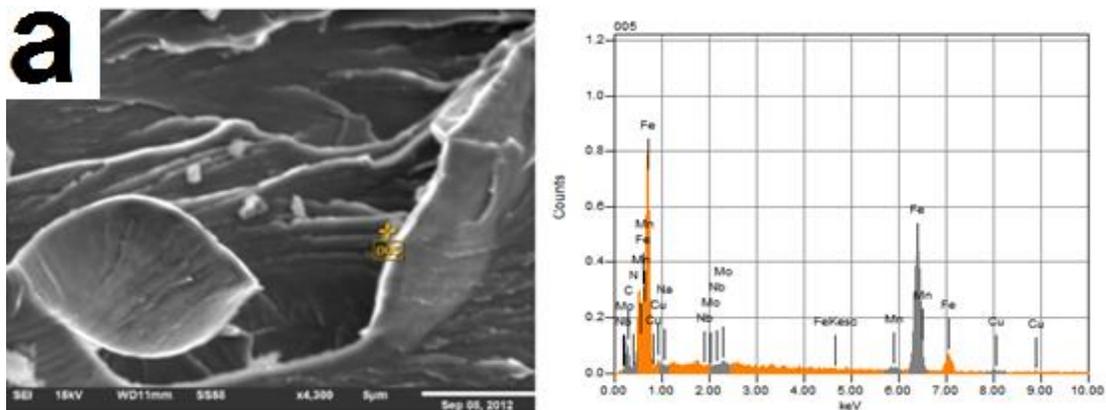


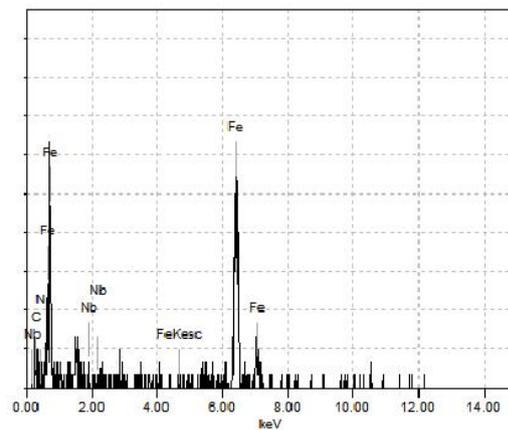
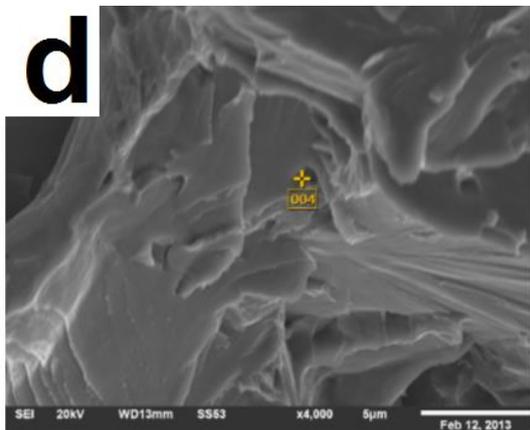
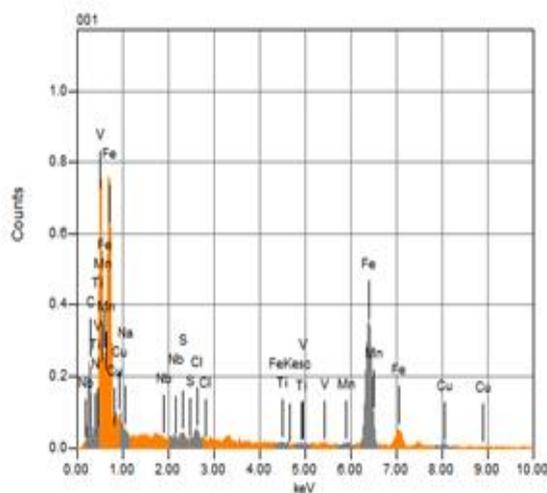
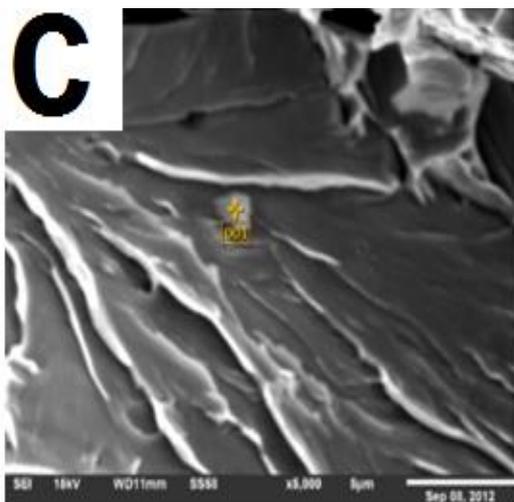
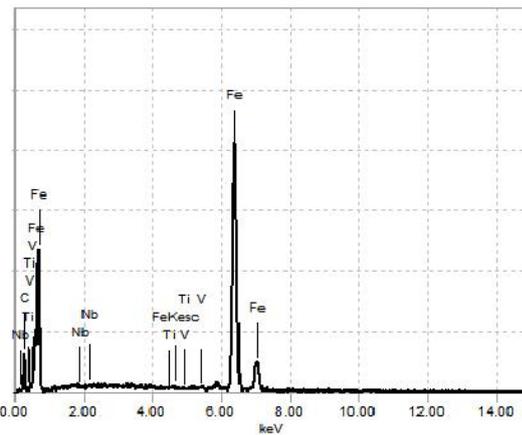
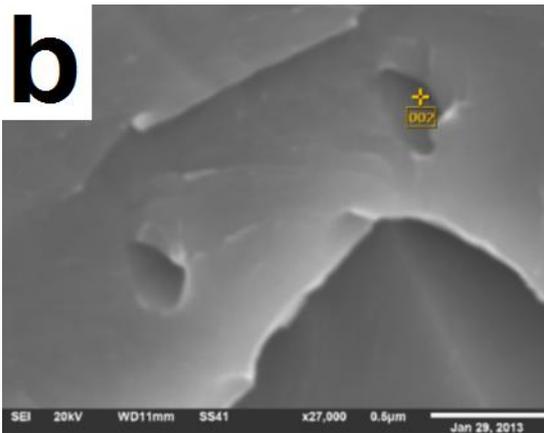
Figura 4.6. SEM micrográficas de los precipitados que muestra el crecimiento de las partículas, la morfología y distribución de acero API-X60; con diversas temperaturas de envejecimiento; (a) 204 °C, (b) 315 °C, (c) 426 °C, (d) 204 °C, (e) 538 °C y (f) 650 °C.

De tal manera que en la figura 4.6 (a, b, c, d, e y f) se obtienen por la técnica de SEM-EDS, la presencia del precipitado generado en el material a estudio, el cual nos presenta la formación de (TiNb y NbC,) C; El precipitado carbonitrúro tiene varios tamaños y formas dependiendo de la temperatura y otras condiciones durante el cual se formaron; Para distinguir las partículas Nb (C, N) formadas antes del envejecimiento de los que se forman durante el tratamiento,

el primero se describe como un precipitado primario y el último será designado como un precipitados secundario. Las micrografías ofrecen un panorama general de la cantidad y distribución de los precipitados gruesos y finos. Curiosamente, una dispersión abundante de diámetro de tamaño del nano-carbo-nobio y nano-carbo-titanio.

Los precipitados presentados en la figura 4.7 (a, b, c, d, y e) se analizaron mediante SEM-EDS; se pueden reconocer cuatro tipos distintos de partículas por su tamaño medio, forma y los tipos de Nb primario (C, N); Con los tratamiento térmicos se presentaron un pequeño número de precipitados de Nb cuboidal; además de un precipitado ligeramente redondo (C, N) como se tiene figuras 4.6 (a y b); Por lo tanto la composición química para aceros microladeados deben considerar la adecuación de la contenido de Nb y C.de esta forma (TiNb) C que consiste en una mezcla de TiC y NbC, aunque mezcla íntimamente con (Ti ~ Nb) N, domina el reacción de precipitación, y esto se traduce en un fuerte aumento debido a la rápida precipitación de TiC y NbC. Para el acero con elementos de aleantes como el Ti, Nb, y C y muy bajo contenido de nitrógeno.





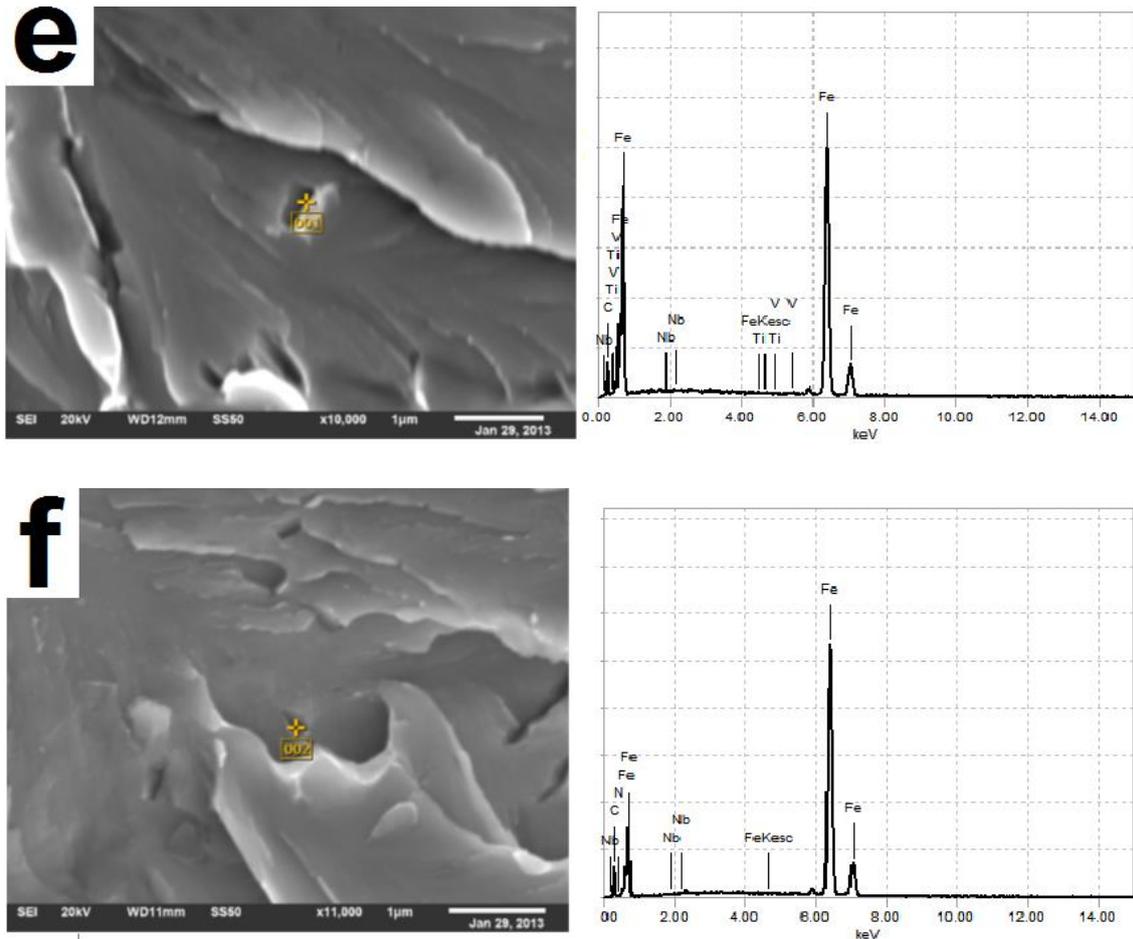


Figura 4.7. Tipologías de los precipitados del acero API-X60; con diversas temperaturas de envejecimiento; (a) 204 °C, (b) 315 °C, (c) 426 °C, (d) 204 °C, (e) 538°C y (f) 650 °C.

Los resultados concluyentes del SEM muestran la presencia de partículas 20nm a 200 nm para Nb, Ti y (Ti, Mn) NC; De acuerdo con los datos de las partículas contienen un aproximado cualitativo 33-25% de Nb y Ti; Algunos partículas sólo contienen Nb (NbCN carbonitruro); conjuntamente con morfologías de las partículas de (Ti, Nb) CN son más grueso desde 40 nm hasta 250 nm. De esta manera el Nb en estas partículas es menos de cerca de 15 - 20% aproximadamente. La posibilidad de análisis microdifracción de estas partículas está conectada con su pequeño tamaño (en contraste con las partículas del primer tipo), pero esto complica su observación y análisis de su composición por XRD.

4.4. Influencia de los tratamiento térmicos en las propiedades mecánicas acero API-X60 sin permeación de hidrogeno y con permeación de hidrogeno

4.4.1 Ensayo de tres puntos

Describen Yazici et. al. y Mohammad Abdur Razzak [17-18]; que en la décadas anteriores y en la actualidad el proceso de tratamiento térmico es ampliamente utilizado para conseguir las propiedades mecánicas elevadas a materiales metálicos, utilizados en la industria petroquímica y petrolera, los cuales deben tener unas propiedades mecanicas-fisicas-quimicas optimas en servicio. M.A. Maleque et. al. y Fatih Hayat et. al [19-20]; presentan en sus trabajos que los tratamientos térmicos es una combinación de calentamiento y enfriamiento aplicada a un metal o a una aleación particular en el estado sólido, para producir cierta microestructura y las propiedades mecánicas deseadas (dureza, tenacidad, resistencia a la fluencia, resistencia a la tracción, módulo de Young, porcentaje de alargamiento y el porcentaje de reducción). En la figura 4.8 se muestra el comportamiento del material a estudio con los tratamientos térmicos expuestos en este trabajo, además sin permeación de hidrogeno, donde se tiene que el espécimen base con tratamiento de revenido presenta un incrementó en carga en comparación con los especímenes tratados a diferentes temperaturas, de tal forma se observa un decrecimiento de la deformación con los demás tratamientos térmicos, además mostrando un cambio en la resistencia a la carga.

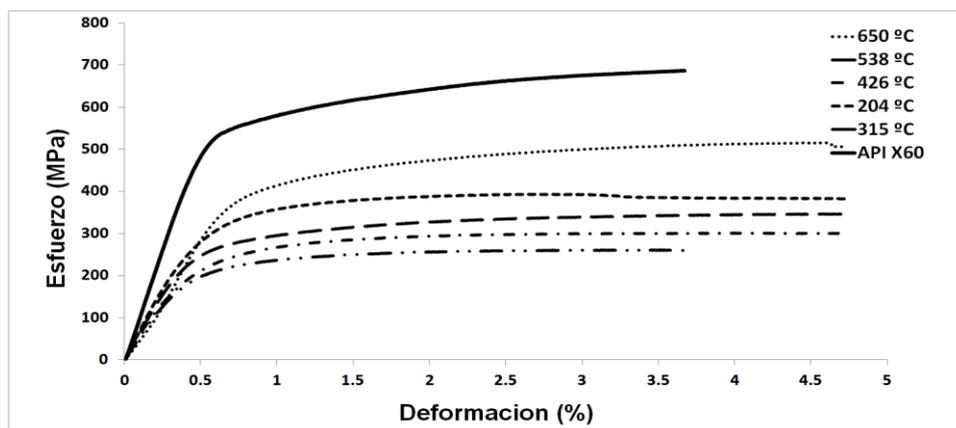


Figura 4.8. Grafica esfuerzo versus deformación de los especímenes con los tratamientos térmicos no convencionales; sin permeación de hidrógeno.

Por otro lado C. Ziobrowski et al, E. Gamboa et. al y Ayesha J. Haq et. al , [21-22-23] describen que los aceros API, que trabajan en medios que promuevan el ingreso de hidrogeno, sufren a menudo de dos tipos de fenómenos, estos son la Fisuración Inducida por Hidrogeno (FIH) y la fragilización por Hidrogeno. La FIH se produce cuando parte del hidrogeno generado en la superficie del material, como consecuencia de una reacción de corrosión, penetra y precipita en el interior, principalmente en interfaces entre matriz e inclusiones, iniciando una fisura que se propaga en aceros de baja resistencia mecánica. La fragilización por hidrógeno provoca, en la mayoría de los casos, una alteración de las propiedades mecánicas pudiendo conducir, en algunos casos, a roturas catastróficas. Para producirse necesita, además del hidrógeno, la presencia de tensiones y un material susceptible. Como así también a la acción agresiva del medio (presencia de H₂S, NaCl, etc.). Esto plantea la necesidad de obtener aceros que combinen alta resistencia mecánica y buena resistencia a la FPH, siendo estas a menudo poco compatible [24-25].

Por otra parte para evaluar la sensibilidad del hidrogeno en los aceros a estudio se muestra la gráfica 4.9; donde se tiene las curvas carga-desplazamiento de los aceros tratados térmicamente y donde se observa la influencia de hidrógeno fue evidente durante la prueba de ensayo de tres puntos a temperatura ambiente tanto en la base y bajo los tratamiento térmicos propuestos en estudio permeados por hidrógeno.

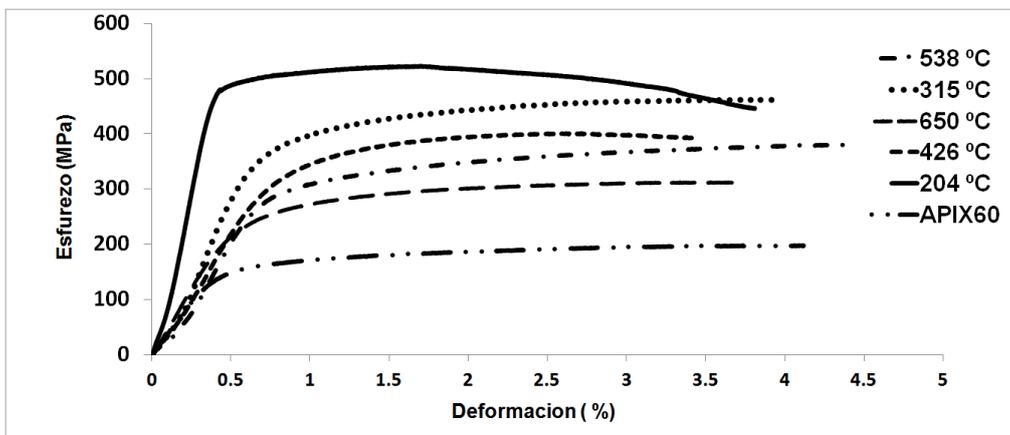
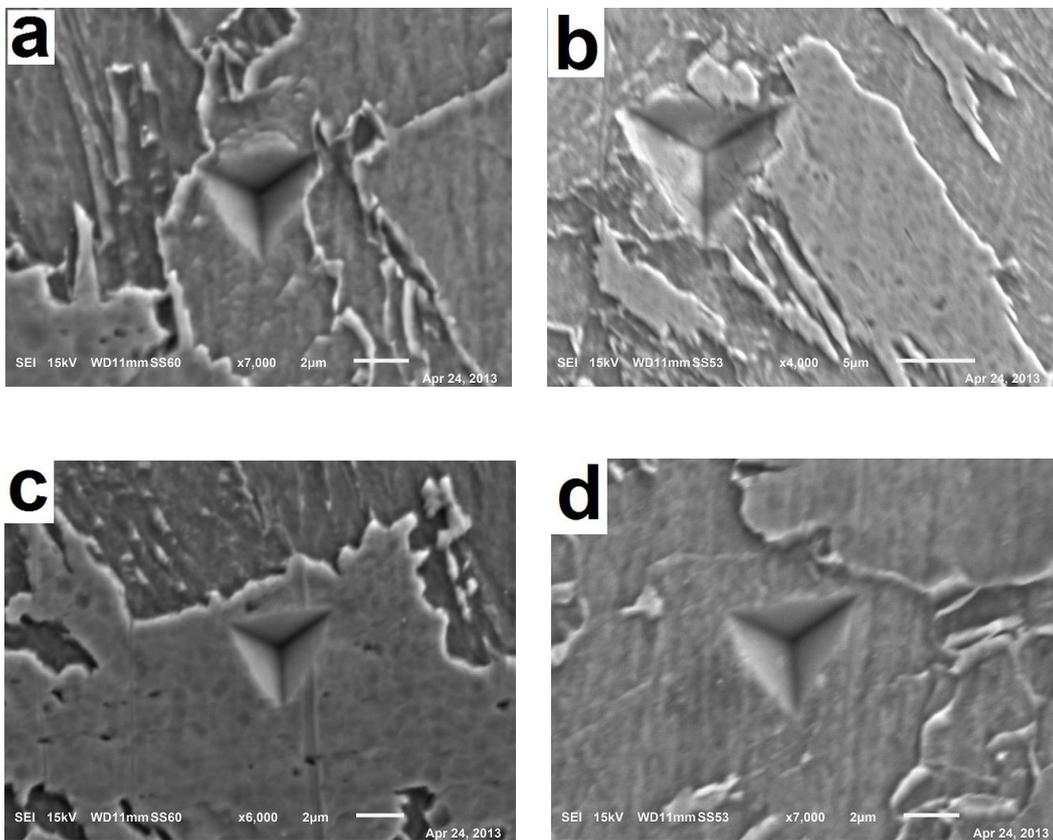


Figura 4.9. Grafica esfuerzo versus deformación de los especímenes con los tratamientos térmicos no convencionales; con permeación de hidrógeno.

4.4.2. Ensayo de Nanoindentacion.

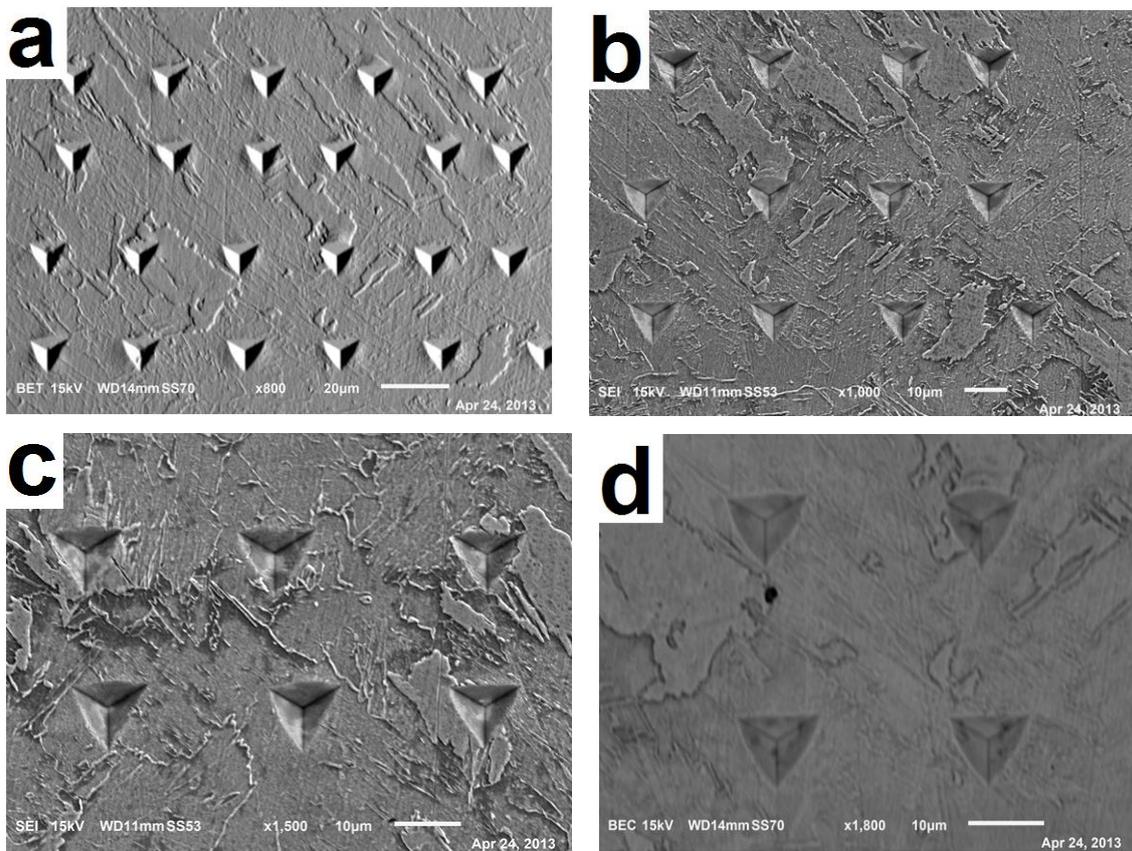
Choo WY, Lee JY et. al y Ch. A. Wert,[26-27] formalizan la importancia el estudio de mejorar las características microestructurales, en consecuencia con unas propiedades mecánicas que retarden el mecanismo que realiza el hidrogeno en los aceros API, la degradación, corrosión y fragilizacion por hidrógeno la movilidad y/o difusión hidrogeno se ve afectada por el tipo de microestructura y tipo de precipitado formado en acero API; por lo tanto un tipo de microestructura, como de precipitado pueden reducir la movilidad del hidrógeno, por ende se somete a ensayo de nanoindentacion con la finalidad de observar el comportamiento de propiedades mecánicas y dar soluciones viables que sean empleadas en estos materiales que interactúan con hidrogeno



En la figura 4.10 con diversas temperaturas de envejecimiento; (a) 650 °C, (b) 538 °C, (c) 204 °C y (d) 315 °C.

En este estudio se presentan fases como la poligonal-ferrita (PF), bainita-ferrita (BF), ferrita-martensita (MA), ferrita widamastanten (FW) y Globular bainita (GB); que son derivadas por el tratamiento térmico no convencional y medio de enfriamiento, las cuales se evalúan por nanoindentacion para cada

tratamiento; donde En la figura 4.10 y 4.11. Se muestra el ensayo de nanodureza en a los especímenes con tratamiento térmico, con la presencia de diferentes; con los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de nanoindentación se determinó la dureza y modulo elástico, de las fases presenten de. Además unos estudios presentan el comportamiento del límite elástico; el cual se puede evaluar mediante ensayos de medición dureza instrumentada; por ello mediante se ensayó de nanodureza evaluó el limite elástico en este trabajo



La figura 4.11 Imágenes de nanoindentación de diferentes zonas de las fases (a) PF, (b) MA, (c) DP y (d) BF.

S.W. Thompson et. al. y T. Abe. Et. al. [28-29]; muestran en su trabajo de aceros microaleado sus propiedades mecánicas; con ello y tomando en consideración los estudios anteriores se determina las propiedades mecánicas bajo la técnica de nanoindentación instrumentada, los cuales se presentan en la figura 4.12 y 4.13. Se muestran los promedios de la variación de las

propiedades mecánicas; ya que dependieron del tipo de microestructura obtenida por los tratamientos térmicos para este material, En la tabla 4.2 se han agrupado los tipos de fases presentes, en la cual destacan las microestructura ferrítica, martensita y bainítica; con una mezcla de ellas. En los valores de las propiedades mecánicas obtenidas se tiene un margen de error para la dureza 20 Kg/cm² y del límite elástico de 60 MPa.

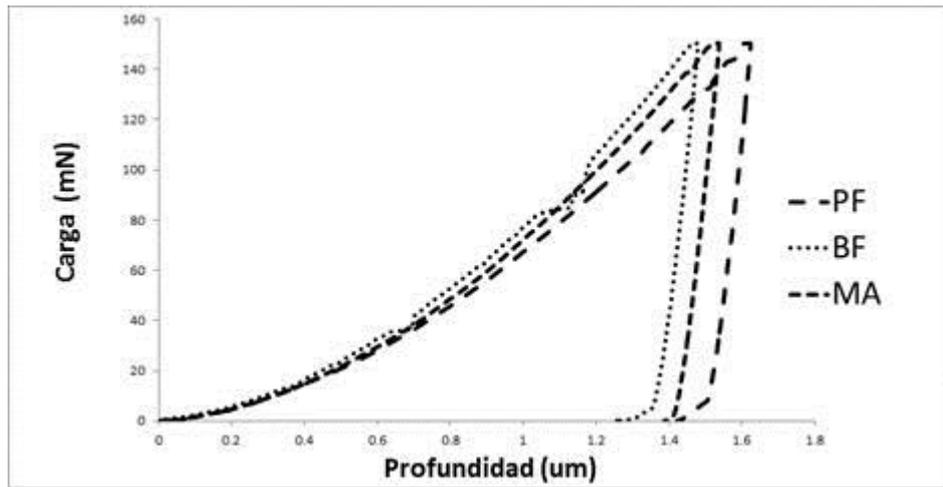


Figura 4.12. Grafica Carga-Profundidad de las obtenidas en condiciones de tratamiento térmico con una carga aplicada de 150 mN.

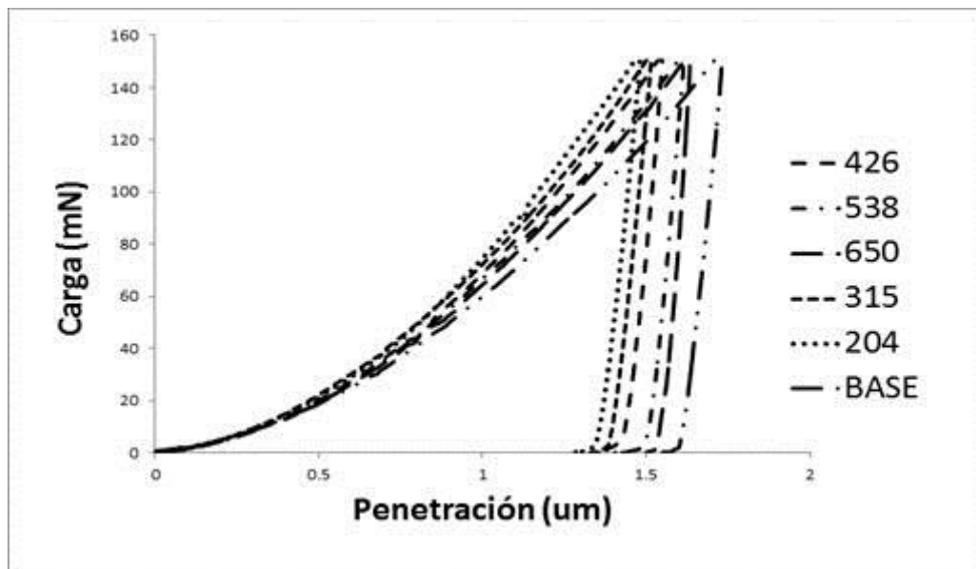


Figura 4.13. Grafica carga-penetración obtenidos en condiciones de tratamiento térmico con una carga aplicada de 150 mN.

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de las fases presentes del acero api-X60 tratado térmicamente

TEMPERATURA DE TRATAMIENTO (°C)	MICROESTRUCTURAS (FASES)	LIMITE ELÁSTICO (MPA)	MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPA)	HARDNESS (Kg/cm ²)
204 y 315	Martensita-Bainita-Ferrita	438 a 1248	193 a 215	228 a 323
538 y 650	Poligonal-Ferrita	269 a 745	175 a198	200 a 272
426	Martensita-Austenita	373 a 1000	207 a183	214 a 294

El efecto de los tratamiento térmicos en el acero de estudio, genera una transformación y/o cambio microestructural con las temperatura de tratamiento, con el medio de enfriamiento propuesto en este estudio, además se tiene las fases de ferrita, martensita, bainita y una mezcla de ellas. El tratamiento térmico afecta las propiedades mecánicas de cada espécimen a temperaturas de exposición, como de enfriamiento, dando que la temperatura 204°C y 315°C; tiene un incremento en propiedades mecánicas como se observa en los valores obtenidos por nanoindentacion. Además la variedad de fases, dan un efecto las propiedades mecánicas de este material de modo muy significativo en módulo de elasticidad, dureza y límite elástico. El EDS muestra la evidencia del precipitados y la morfología del carbonitruros (Nb, Ti) C, N, que se muestran en este estudio; igualmente estos precipitados conducen a cambios en la dureza, como en límite de elasticidad,

4.4.3. Presencia de grietas en los aceros tratados térmicamente permeados con hidrógeno.

Uno de los problemas en estos aceros es la presencia de grietas, las cuales son generadas por el hidrogeno, lo cual ha impulsado a la investigación de nuevos tratamientos térmicos aplicados a estos aceros de baja aleación, con la búsqueda de tener una mayor resistencia ante el fenómeno de fragilización

inducida por hidrógeno. En la literatura relacionada con el tema han sido convenientemente expuestos los elementos microestructurales que retrasan el crecimiento de grietas. Este fenómeno que ocurre en estos aceros de presencia de grietas por hidrógeno suele un deterioro en las propiedades mecánicas y la vida útil del material; por ello en este estudio se presentan la formación de grietas en cada uno de los tratamientos térmicos, dando hincapié a la susceptibilidad de la formación de grietas dependiendo de las fases presentes. En la figura 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19; muestra el conjuntamente del tamaño de las grietas medidas tras permeación de hidrogeno 4.5 horas y el ensayo de flexión, con el fin de visualizar de una manera clara si la aparición de las grietas debidas al hidrógeno se concentra en alguna región determinada del material o si por el contrario su aparición es totalmente aleatoria.

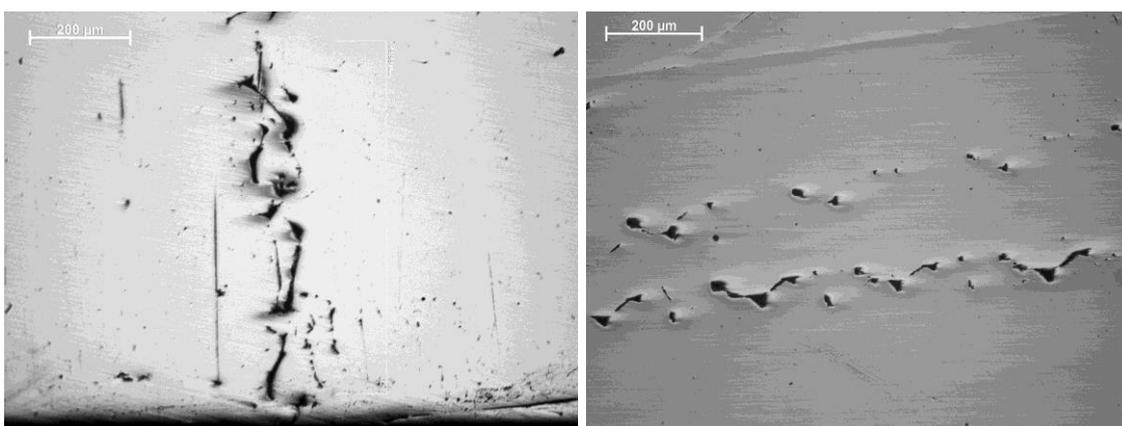


Figura 4.14. Micrografías de grietas presentes en el acero base API-60 permeado con hidrógeno

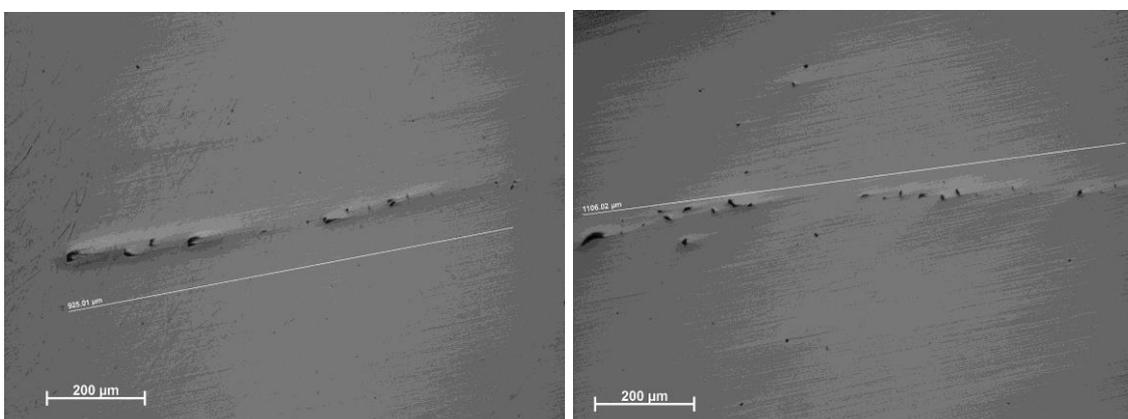


Figura 4.15. Micrografías de grietas presentes en el acero a 204°C; permeado con hidrógeno.

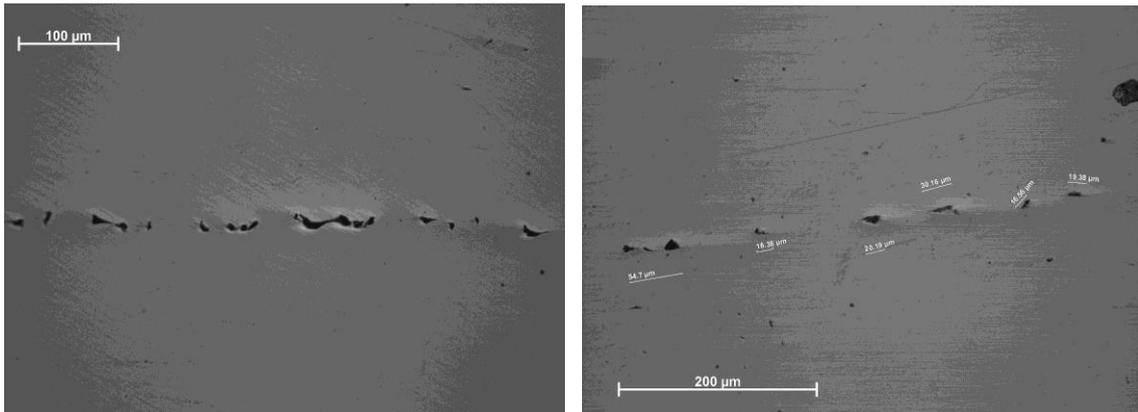


Figura 4.16. Micrografías de grietas presentes en el acero a 315°C; permeado con hidrógeno.

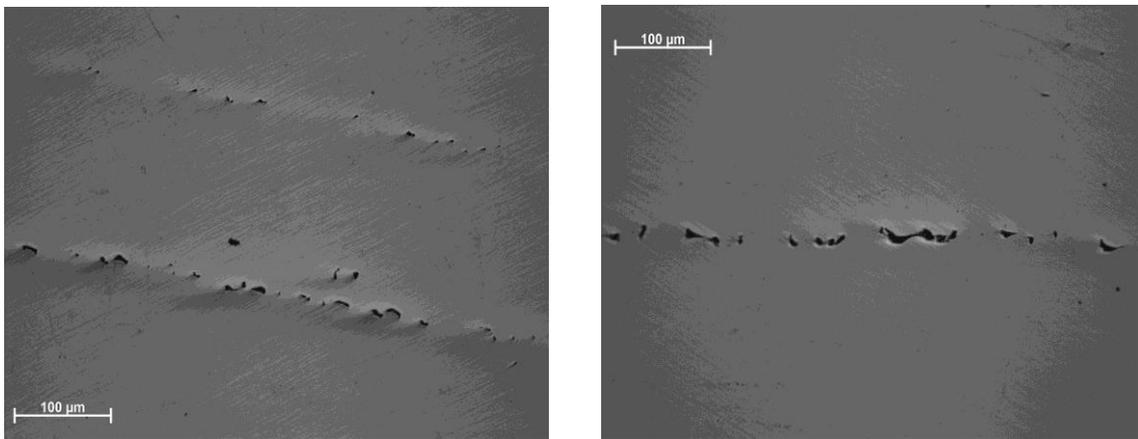


Figura 4.17. Micrografías de grietas presentes en el acero a 426°C; permeado con hidrógeno.

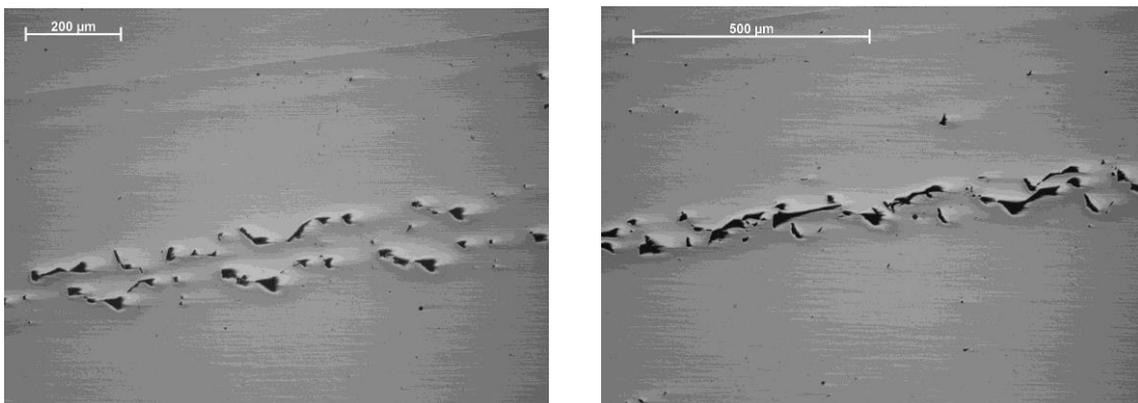


Figura 4.18. Micrografías de grietas presentes en el acero a 538°C; permeado con hidrógeno

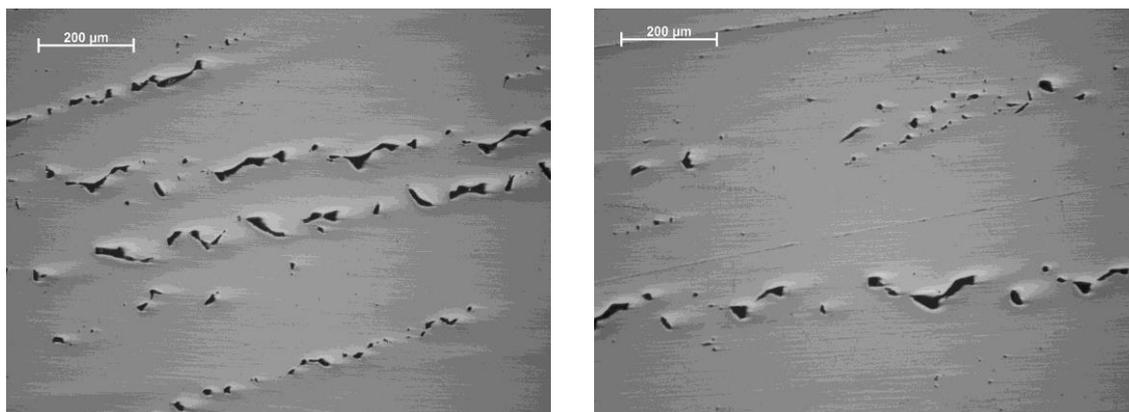


Figura 4.19. Micrografías de grietas presentes en el acero a 650°C; permeado con hidrógeno

Los resultados obtenidos reflejan sin lugar a dudas que las grietas debidas a la difusión de hidrógeno se presentan principalmente en los aceros con tratamiento térmico de 426°C, 538°C y 650 °C; además se observa la acumulación de inclusiones en zonas específicas, ligadas al proceso de solidificación del acero, el crecimiento de las grietas de hidrógeno, generadas en las regiones del anteriormente citadas, progresa siempre a través de las bandas de perlita, por ende se observan con mayor frecuencia en el acero base y 426°C, 538°C y 650 °C. El material tratado térmicamente a 204°C y 315°C el efecto del hidrógeno es menor cantidad por el tipo y morfologías de grietas mostradas en este estudio, además tienen un aumento trampas de hidrógeno por lo precipitados y fases en este material.

4.4.4. Caracterización fractográfica del acero API-X60 con y sin hidrógeno.

El modo de fractura de los aceros sin premiación de hidrógeno se muestra en la figura 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25; Se tiene una fractura dúctil en el material base; se trata de una fractura a lo largo de planos cristalográficos; Estas morfologías muestran características interesantes cuando se propagan de un grano a otro con diferente orientación. Los precipitados e inclusiones; sin embargo complican el proceso de fractura, y producen marcas superficiales que son fácilmente identificables como clivaje; como se muestran en este estudio.

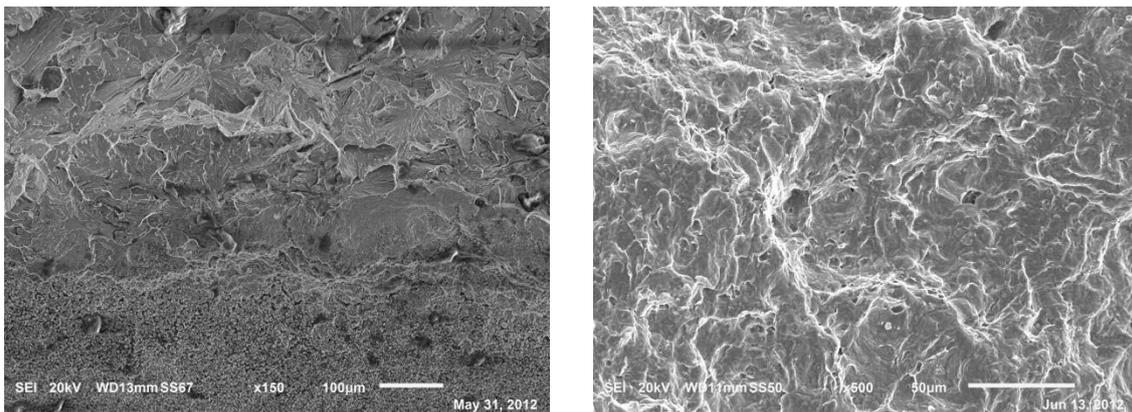


Figura 4.20. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; del material base

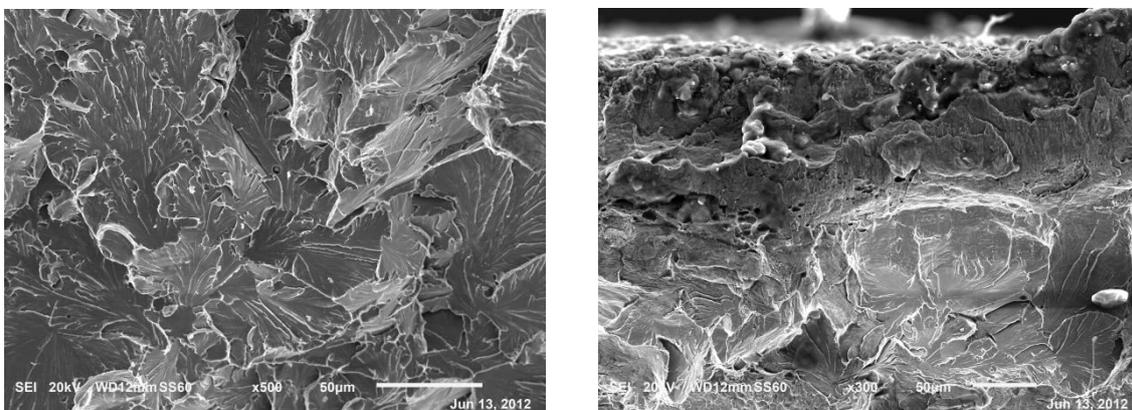


Figura 4.21. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 650°C.

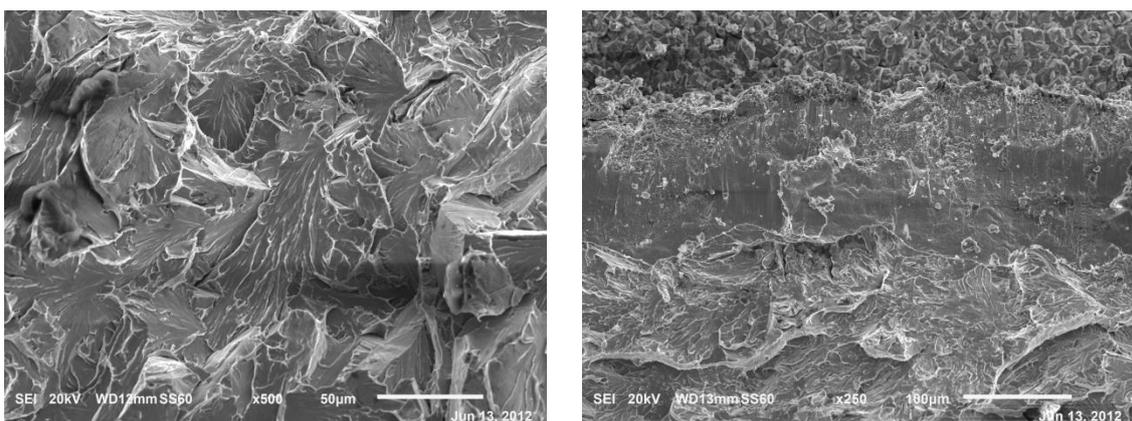


Figura 4.22. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 538°C

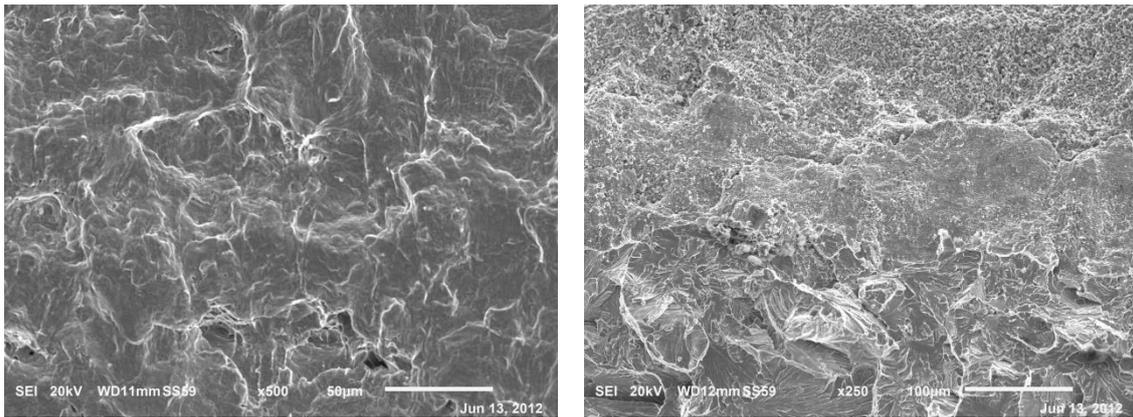


Figura 4.23. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 426°C

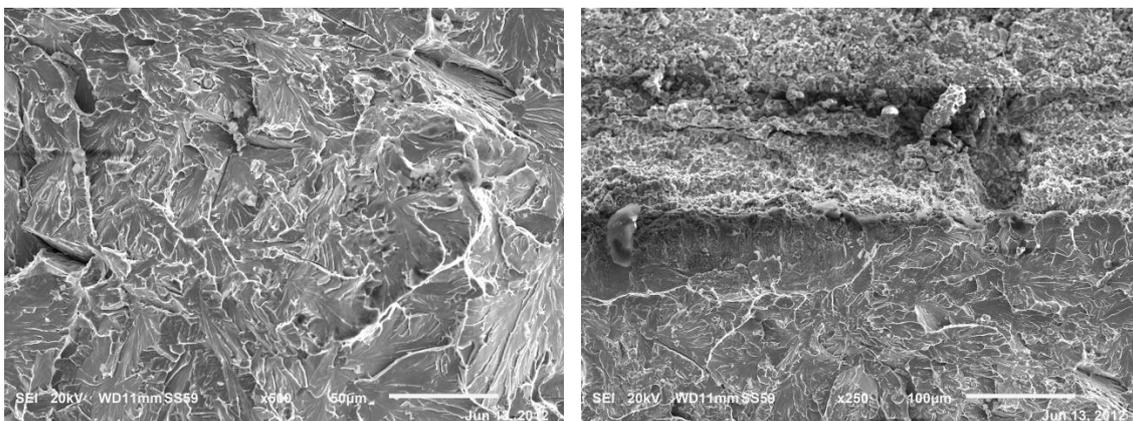


Figura 4.24. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 315 °C.

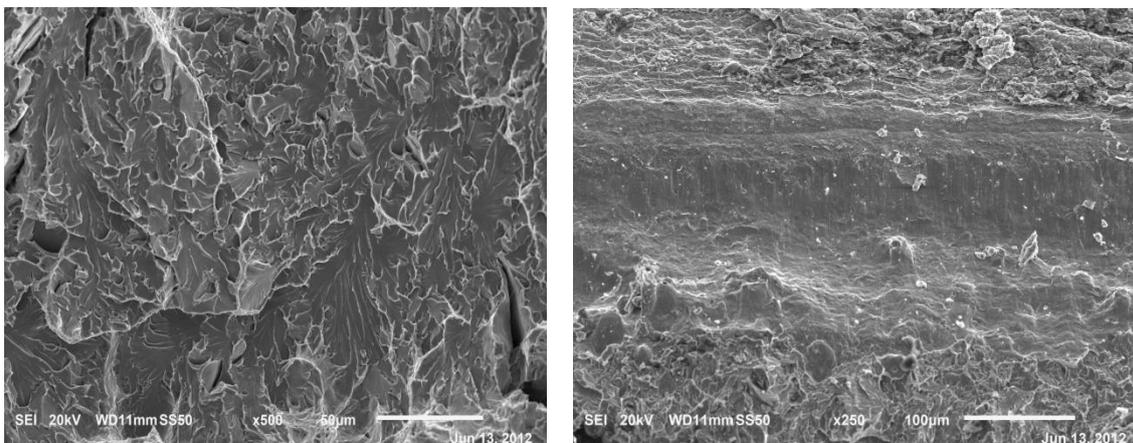


Figura 4.25. Morfología de la superficie de fractura sin hidrógeno; a temperatura de 204 °C.

La morfología de la superficie de fractura de las especímenes de estudio de los aceros X60 sin hidrógeno y predominantemente dúctil por ruptura de *dimples*, existiendo entretanto, algunas regiones pequeñas de fractura por cuasi clivaje

Las figuras 4.26, 4.27, 4.28 4.29, 4.30, 4.31 y 4.32 muestran imágenes de la superficie de fractura de probetas del acero X60 sin y con hidrógeno, en las que se verifica que la morfología de fractura predominante en ambas condiciones también es de cuasi-clivaje por ruptura de *dimples*. A pesar de que el proceso de carga de hidrógeno permitió llegar a una condición de saturación, la presencia de pocas fisuras en la superficie de las probetas hidrogenadas explica la pequeña pérdida de ductilidad mostrada por este acero y, consecuentemente, la susceptibilidad a la permeación de hidrógeno, dado que la formación de esas fisuras es atribuida a la acción del hidrógeno. Las figuras 4.26, 4.27, 4.28 4.29, 4.30.4.31 y 4.32 muestran imágenes de la superficie de fractura de probetas con hidrógeno.

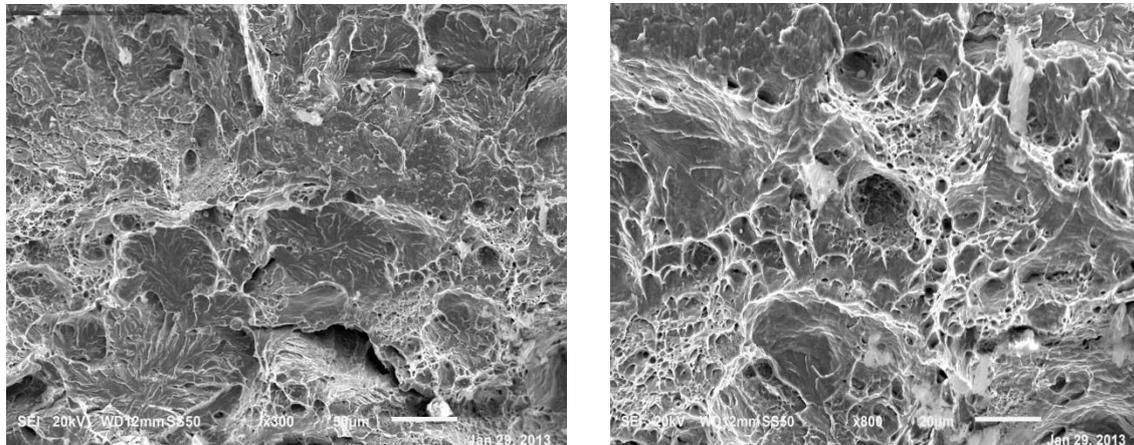


Figura 4.26. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 650 °C.

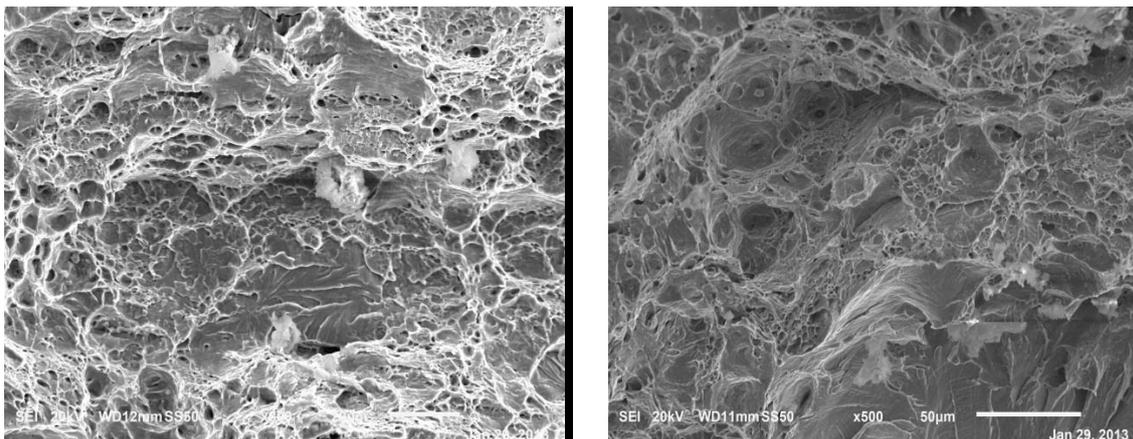


Figura 4.27. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de base.

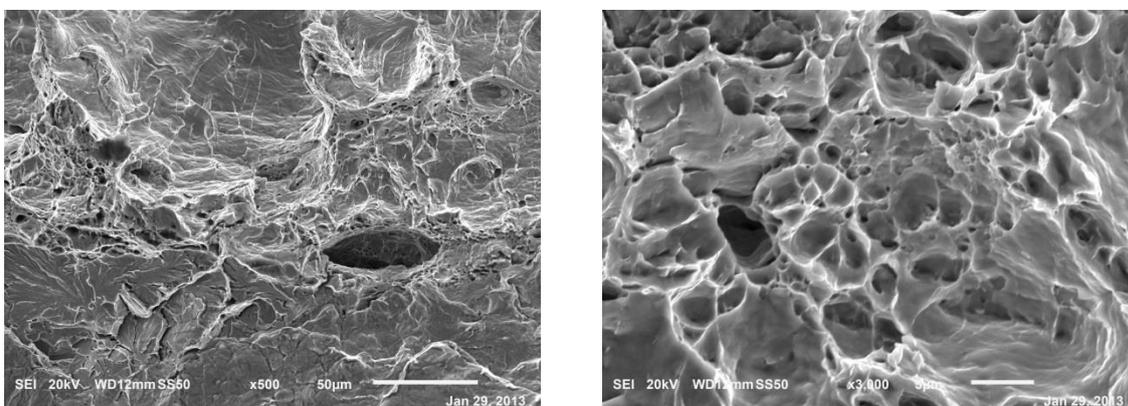


Figura 4.28. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 538 °C.

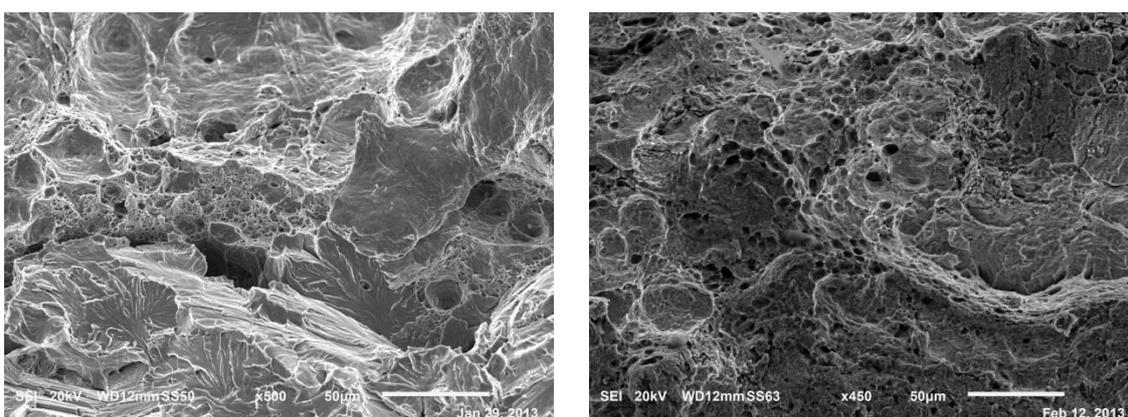


Figura 4.29. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 426 °C.

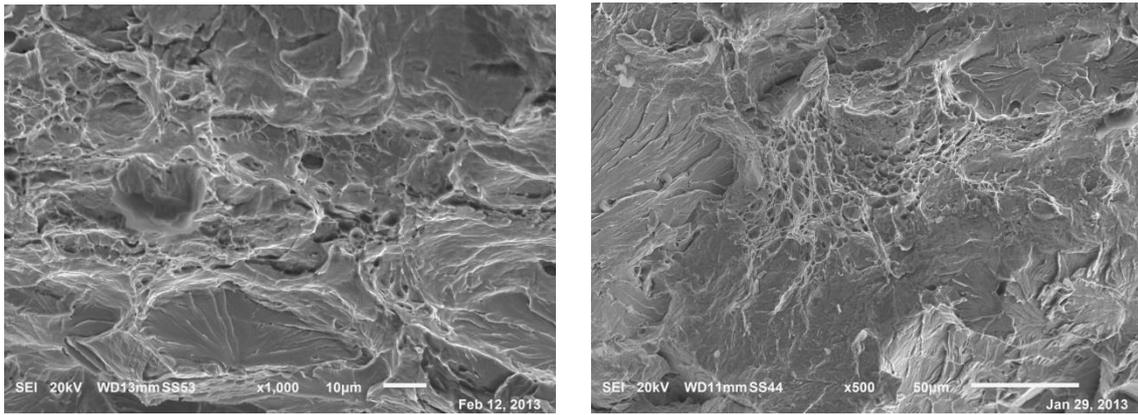


Figura. 4.30. Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 315 °C.

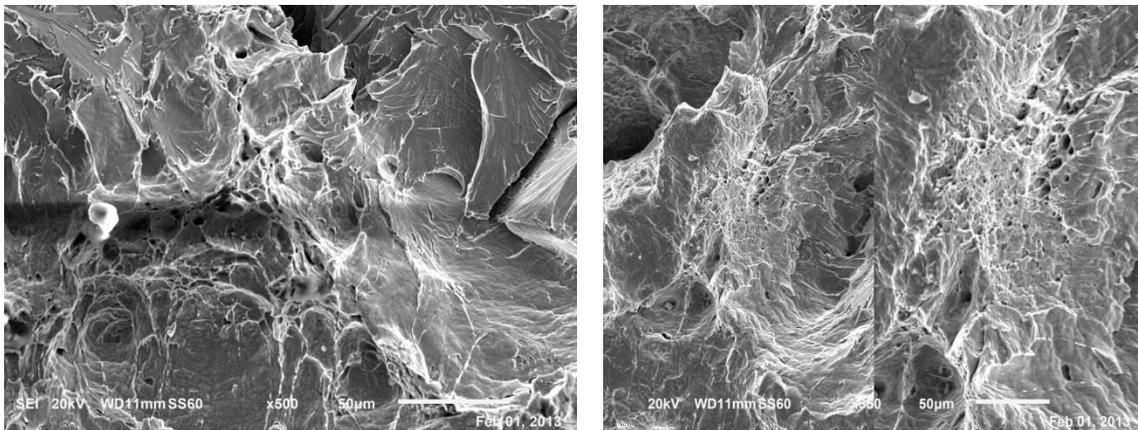


Figura. 4.31 Morfología de la superficie de fractura con hidrógeno; a temperatura de 204 °C.

Una particularidad de efecto del hidrógeno sobre el acero X60 en la condición de este ensayo, es la existencia de regiones con modo de fractura por cuasi clivaje, característico de procesos de premiación de hidrógeno. Estas regiones Las superficies fracturadas presentan alguna deformación plástica, pero también ciertas características de clivaje. Pueden presentar facetas de clivaje, con depresiones o copas (dimples). La definición formal de cuasiclivaje es un modo de fractura parecido al clivaje en el sentido que produce facetas planares o muy cercanamente planares, además el mecanismo de fractura frágil por clivaje, se puede ocasionar por la elevada concentración de hidrógeno en la zona de proceso, esto justifica la aparición de abundantes grietas secundarias, que se observaron en las micrografías.

4.4.5 Índice de fragilización del acero API-X60

De tal forma para evaluar la índice de fragilizacion en los aceros tratados térmicamente permeados por hidrógeno; mediante los valores obtenidos de graficas carga -desplazamiento, tomando la siguiente ecuación

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2WD^2} \quad (\text{MPa})$$

Donde, P es la carga (N), L es la longitud de la muestra (mm), W es el ancho del espécimen (mm), D es el espesor de la muestra (mm). De esta manera se tiene una estimación cuantitativa del efecto del hidrógeno; que se puede expresar en términos de índice de fragilidad de hidrógeno (IES). Este se puede definir como la relación de propiedades dadas cuando medida en la presencia de hidrógeno y ausencia de hidrógeno para que, en ausencia de hidrógeno y se da por la ecuación.

$$I_H = \left(\frac{\sigma_f - \sigma_{fH}}{\sigma_f} \right) \times 100$$

De este modo, se tiene en la figura gráfica 4.32 ; el índice de fragilizacion para cada acero tratado térmicamente con la premiación de hidrogeno, mostrando un cambio considerable para cada tratamiento.

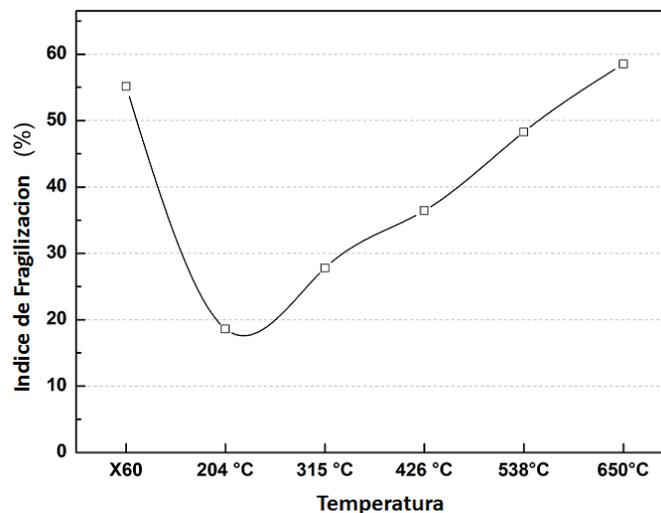


Figura 4.32. Grafica del estudio de fragilizacion a los especímenes tratados térmicamente; con premiación de hidrógeno

Los resultados del índice de fragilizacion, además del efecto de las propiedades mecánicas; que se obtiene mediante la prueba de flexión y ensayo de nanoindentacion; para evaluar la resistencia del material a la fragilizacion

por hidrógeno; presentan un incremento en la temperaturas 204°C y 315°C. Además se debe tener en cuenta el tipo de microestructura y precipitados que se obtuvieron en este estudio; ya que estos influyen en los valores obtenidos en este trabajo experimental de investigación doctoral.

4.4.6. Resultados movimiento del hidrogeno por método elemento finito

El proceso de difusión transitoria fue modelado para 5 horas. El análisis se realizó en tres etapas, a fin de comparar los resultados en momentos específicos durante el transitorio: 1, 2, 4 y 5 h, los resultados se muestran en la Figura 4.33. La variación de la concentración con el tiempo determinado por el FEM se representa en la Figura 4.34. Comparación con los resultados analíticos es excelente.

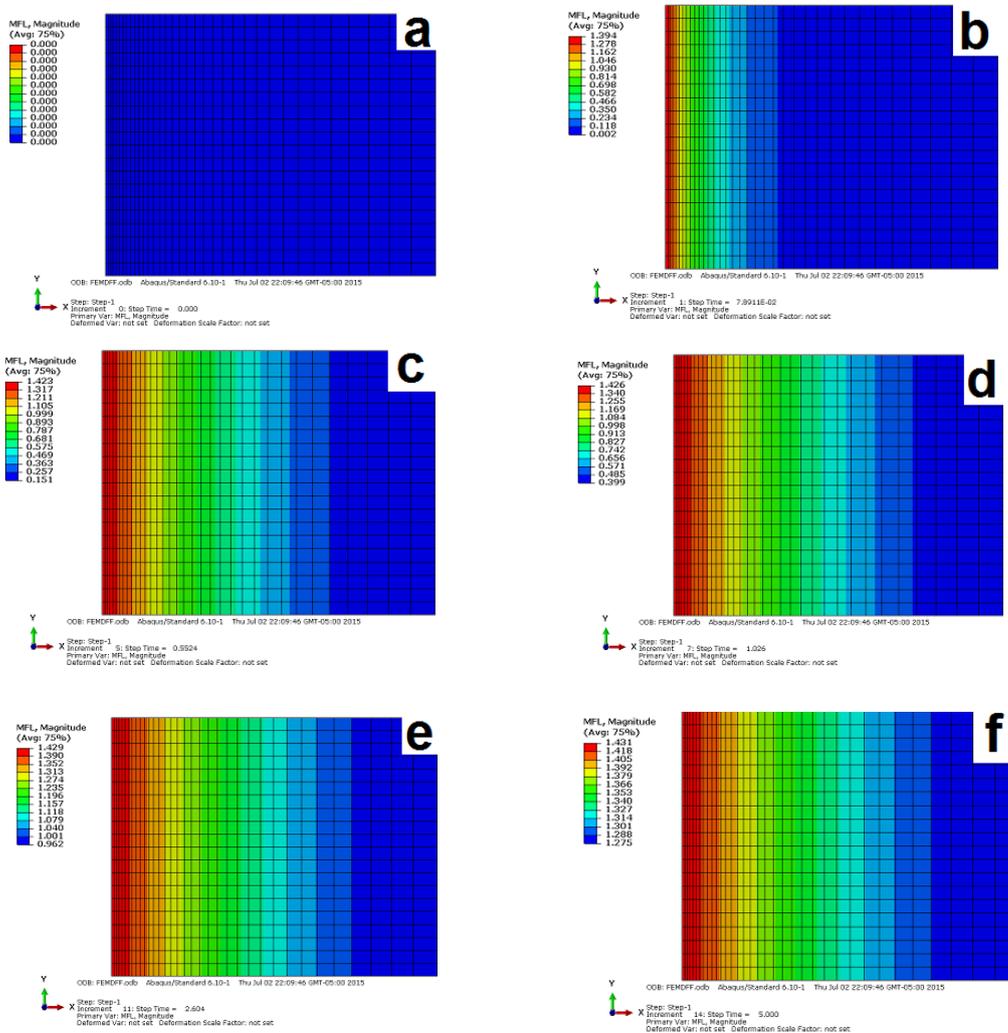


Figura 4.33. Contorno de la concentración normalizada a lo largo del acero API X60 con hidrógeno por FEM; con tiempos de (a) sin hidrógeno (b) 9 minutos (c) 50 minutos (d) 1 hora, (e) 2.6 horas y (f) 5 horas.

En la Figura 4.34 se observa el perfil de concentración para el tamaño del espesor del espécimen y a distintos valores de tiempos, para que el flujo de Hidrógeno alcance un estado estacionario, en comparación de los resultados analíticos se muestra una correlación

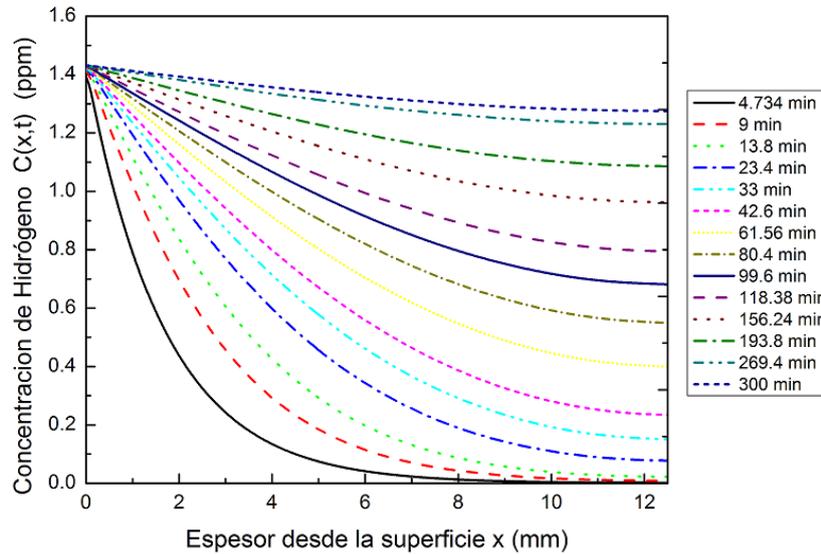
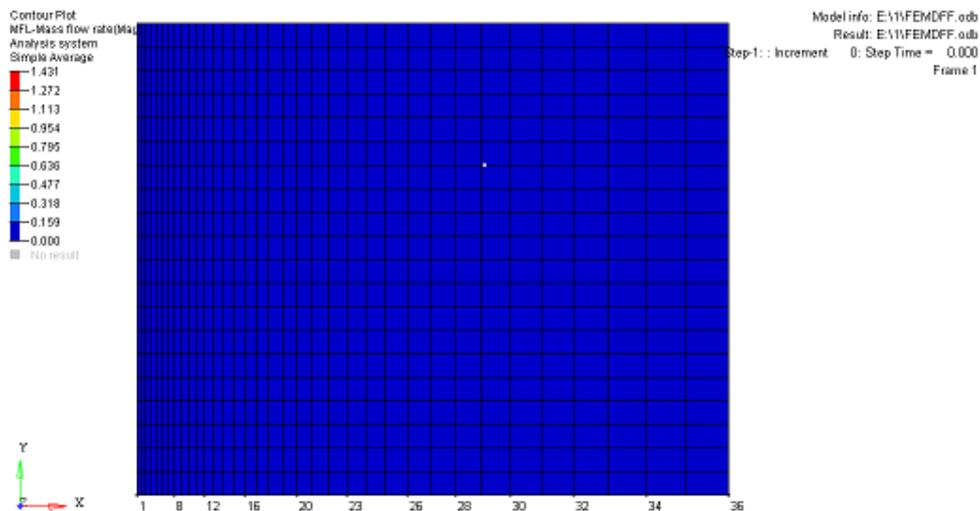


Figura. 4.34 Perfil de concentración de Hidrógeno a diferentes tiempos a lo largo del espécimen de 12.5 mm por FEM.

En la Figura 4.35, se observa el flujo de Hidrógeno, para observar el flujo se consideran los los nodos que se muestran en la Fig.4.35 a desde la superficie y en la parte central de la probeta a una distancia de 12.5 mm, el historial del contorno de la concentración con el flujo a un estado estacionario se muestra en la Figura 4.35 b



(a)

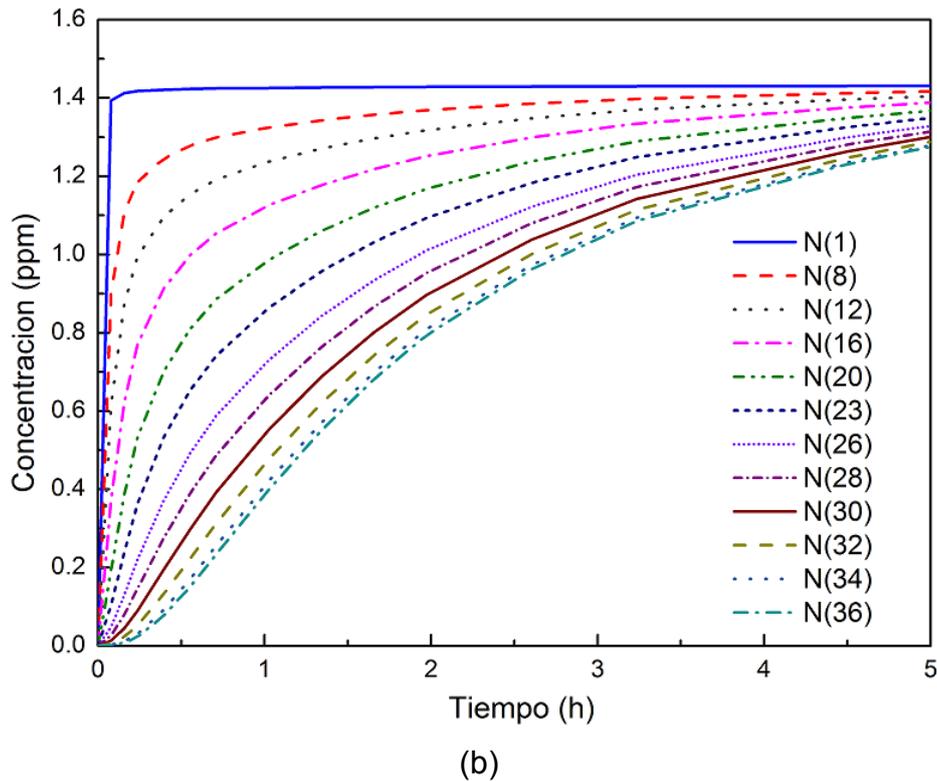


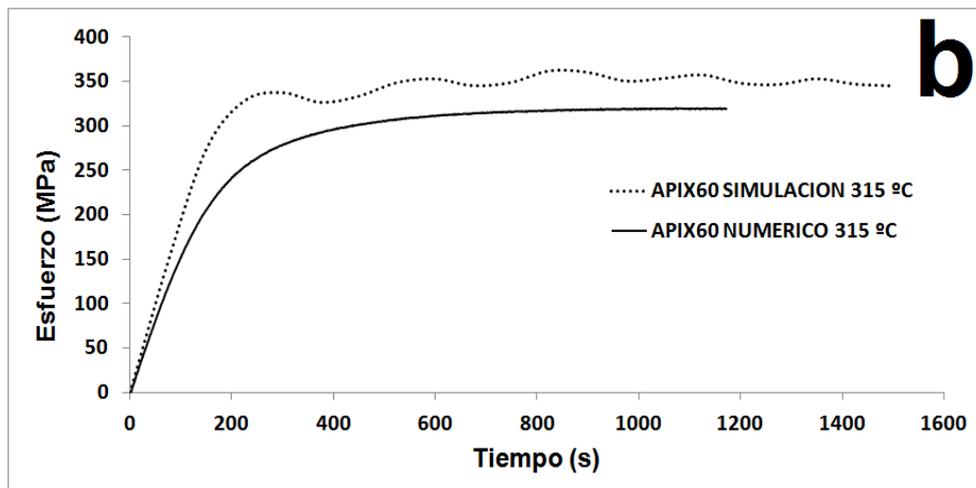
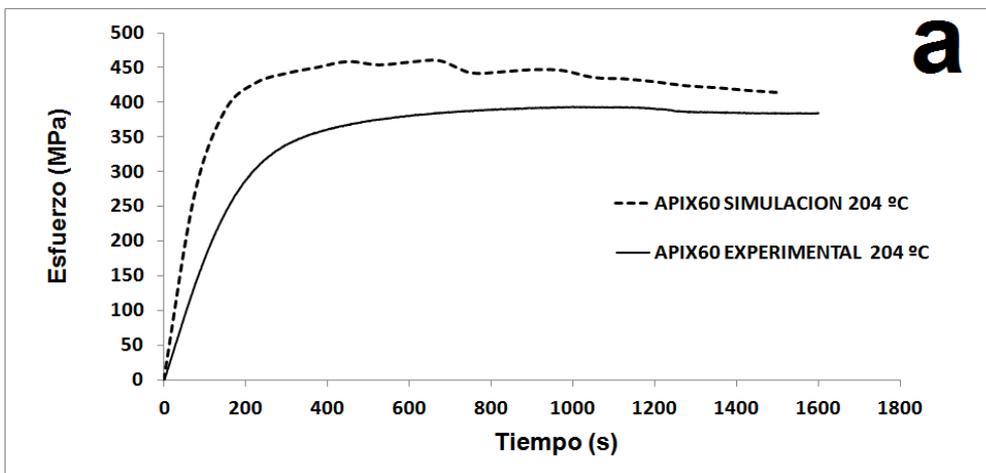
Figura 4.35: Concentración de Hidrógeno a diferentes zonas obtenido por FEM

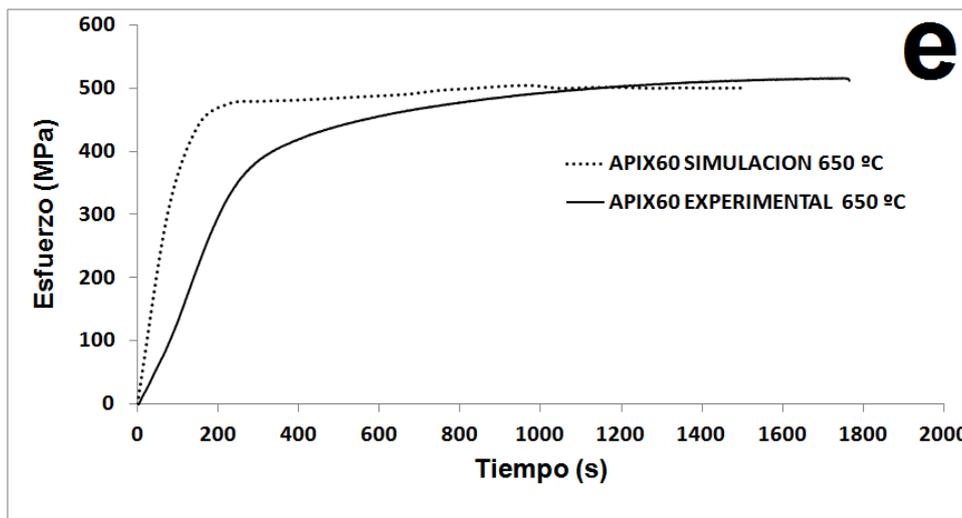
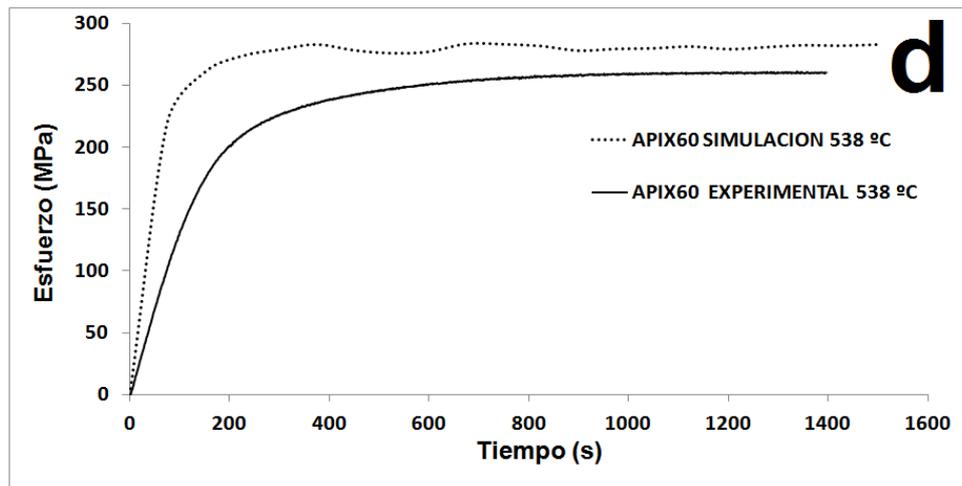
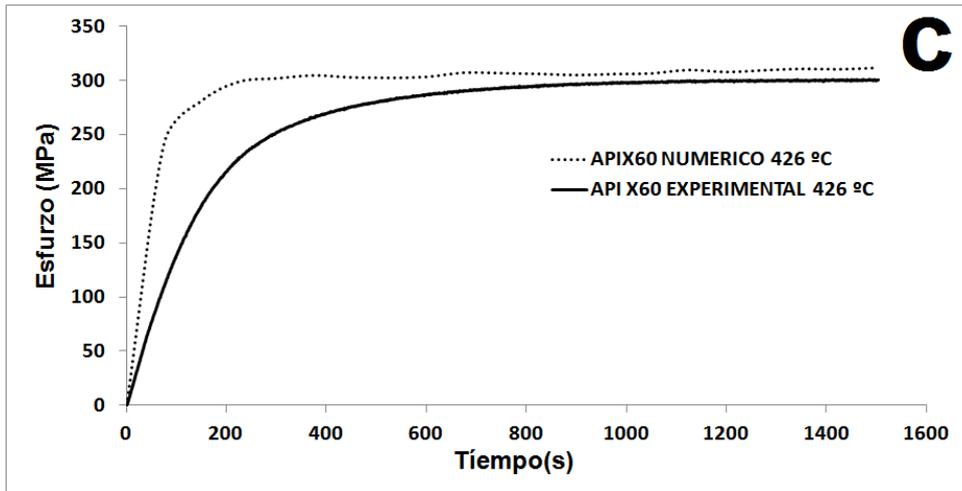
4.4.7. Resultados del ensayo de tres puntos por el método elemento finito

El uso del elemento finito en aplicaciones de ingeniería ha crecido rápidamente en los últimos años. Análisis de elementos finitos (FEA) se basa en el cálculo numérico que calcula todo parámetros y límites dados. Apoyado con procesadores potentes y desarrollo de software continuo, el método de los elementos finitos está avanzando rápidamente. El análisis con elemento finito es un análisis numérico aproximado y cuyos resultados, en cierta medida, dependen del tamaño de la malla de elementos finitos utilizada, por ello es que en cada aplicación se tiene que realizar un modelo calibrado, esto es, un modelo con el número determinado de elementos en donde, por más que se incrementen ya no cambia algún valor de interés (esfuerzo, desplazamiento, deformación, etc.) en cierto punto.

Con el fin de reproducir las pruebas experimentales, el modelo de elementos finitos se ha generado utilizando las propiedades de los materiales, condiciones

de contorno y dimensiones medias de los modelos a pequeña escala. Los resultados numéricos se compararon con los obtenidos de las pruebas experimentales. Los resultados numéricos y experimentales en general, mostraron en los gráficos una buena correlación entre los ensayos numéricos y experimentales. Los resultados sin permeación de hidrogeno se presentan en las Figura 4.46; asimismo en la figura 4.47 se muestra con permeación de hidrogeno se de mostró que la simulación tiene un comportamiento análogo y se pueden reproducir los experimentos con buena precisión.





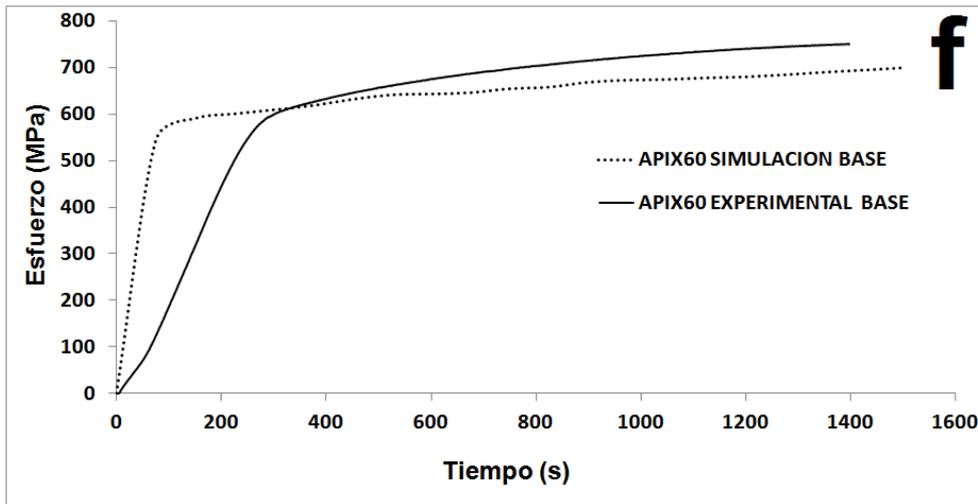
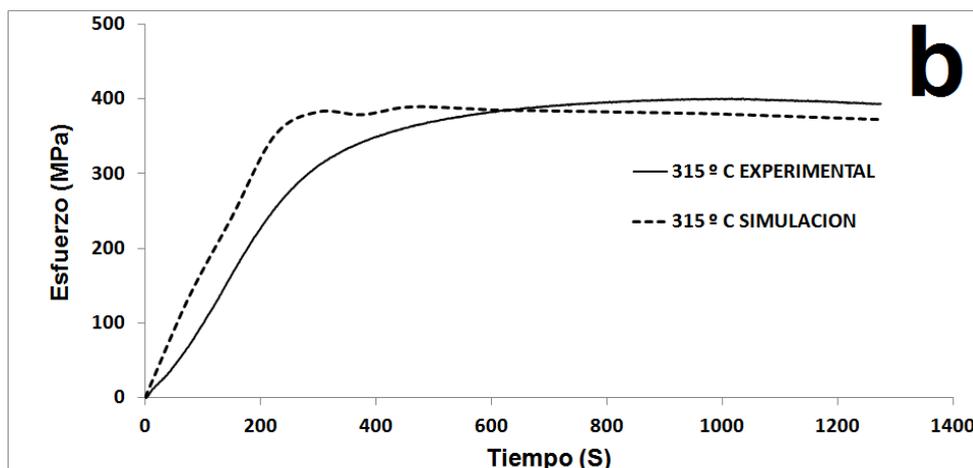
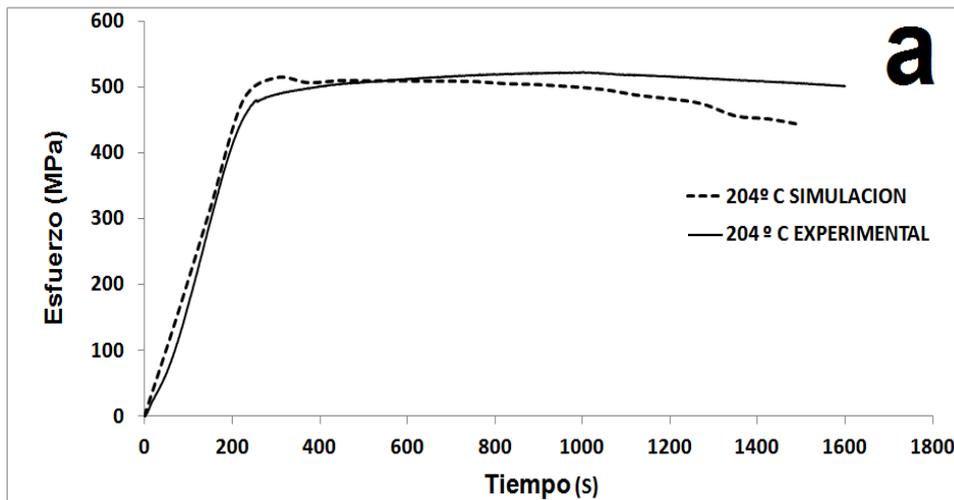
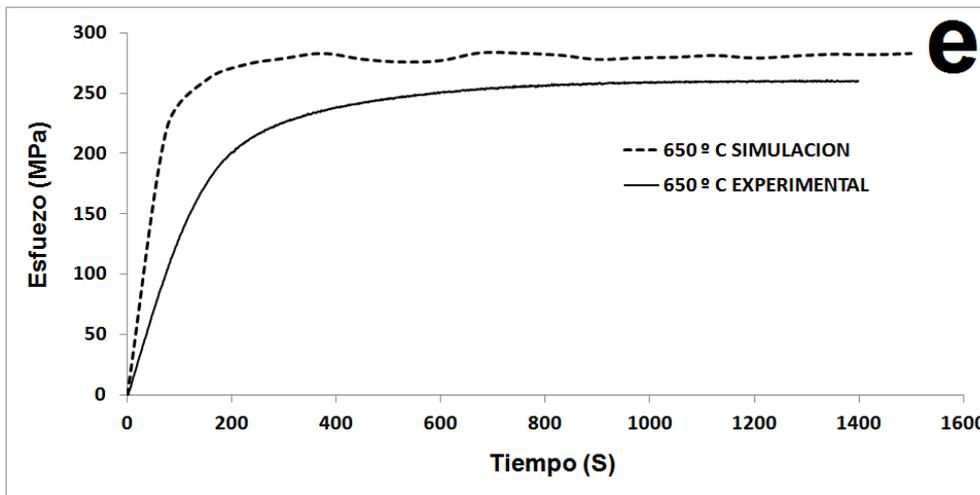
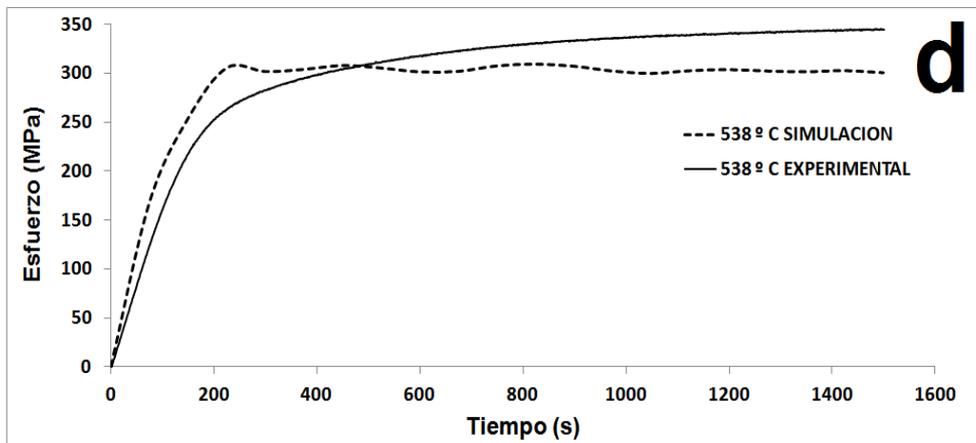
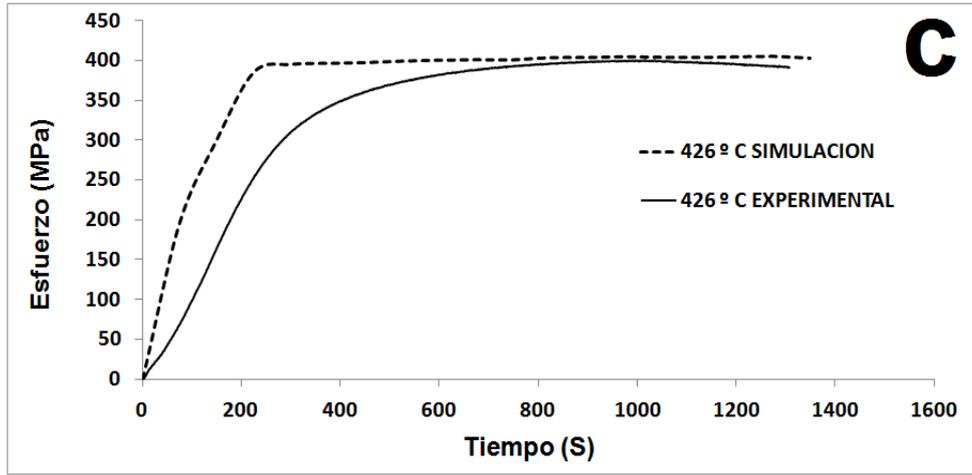


Figura 4.36 Comportamiento Experimental-Simulación para el acero API-X60, con condiciones (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C y (f) Base.





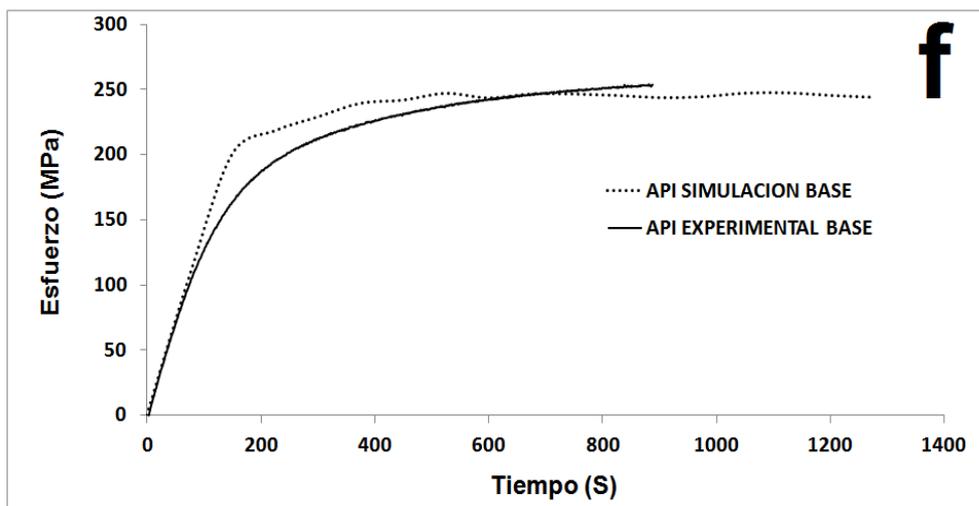


Figura 4.37 Comportamiento Experimental-Simulación para el acero API-X60, en condiciones (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C y (f) Base; con permeación de hidrogeno

Después de la validación de los resultados experimentales, mediante la simulación fue posible determinar los factores de concentración de esfuerzos para el acero API-X60; con las geometrías y condiciones de contorno. Las simulaciones que se describen en esta sección son prerequisites esenciales hacia el cumplimiento de todos los objetivos de nuestro proyecto doctoral.

Por otro lado en la tabla 4.3 y 4.4; se muestran los valores obtenidos experimental-simulación; con permeación de hidrogeno y sin hidrogeno; Mostrando una concordancia de los resultados para cada de estudio. Además algunas discrepancias pueden atribuirse a las posiciones del ensayo. De esta manera se tienen para las condiciones del acero API X60, en condiciones de revelado de esfuerzos y permanencia de hidrógeno, los resultados de esfuerzo de flexión; a partir de las condiciones experimentales de la Tabla. 4.3 y 4.4 se muestran en la Figura. 4.38 y 4.39.

Tabla 4.3. Resultados experimentales-simulación de propiedades del acero API X60, con permeación

Acero API-X60	Esfuerzo Máximo Condiciones de Prueba con hidrogeno <u>experimental</u> (Mpa)	Esfuerzo Máximo Condiciones de Prueba con hidrogeno <u>simulación</u> (Mpa)
650 °C	312.885±12.4	352.750
538 °C	380.193± 9.08	421.584
426 °C	400.456±11.23	456.295
315 °C	461.805±9-79	524.396
204 °C	523.262±11.09	583.295

Tabla 4.4 . Resultados experimentales-simulación de propiedades del acero API X60, sin permeación.

Acero API-X60	Esfuerzo Máximo Condiciones de Prueba sin hidrogeno <u>simulación</u> (Mpa)	Esfuerzo Máximo Condiciones de Prueba sin hidrogeno <u>experimental</u> (Mpa)
650 °C	516.153	595.999±10-56
538 °C	393.316	428.656±11.22
426 °C	347.207	397.586±12.56
315 °C	301.325	344.092±10-98
204 °C	261.264	295.526±11.45

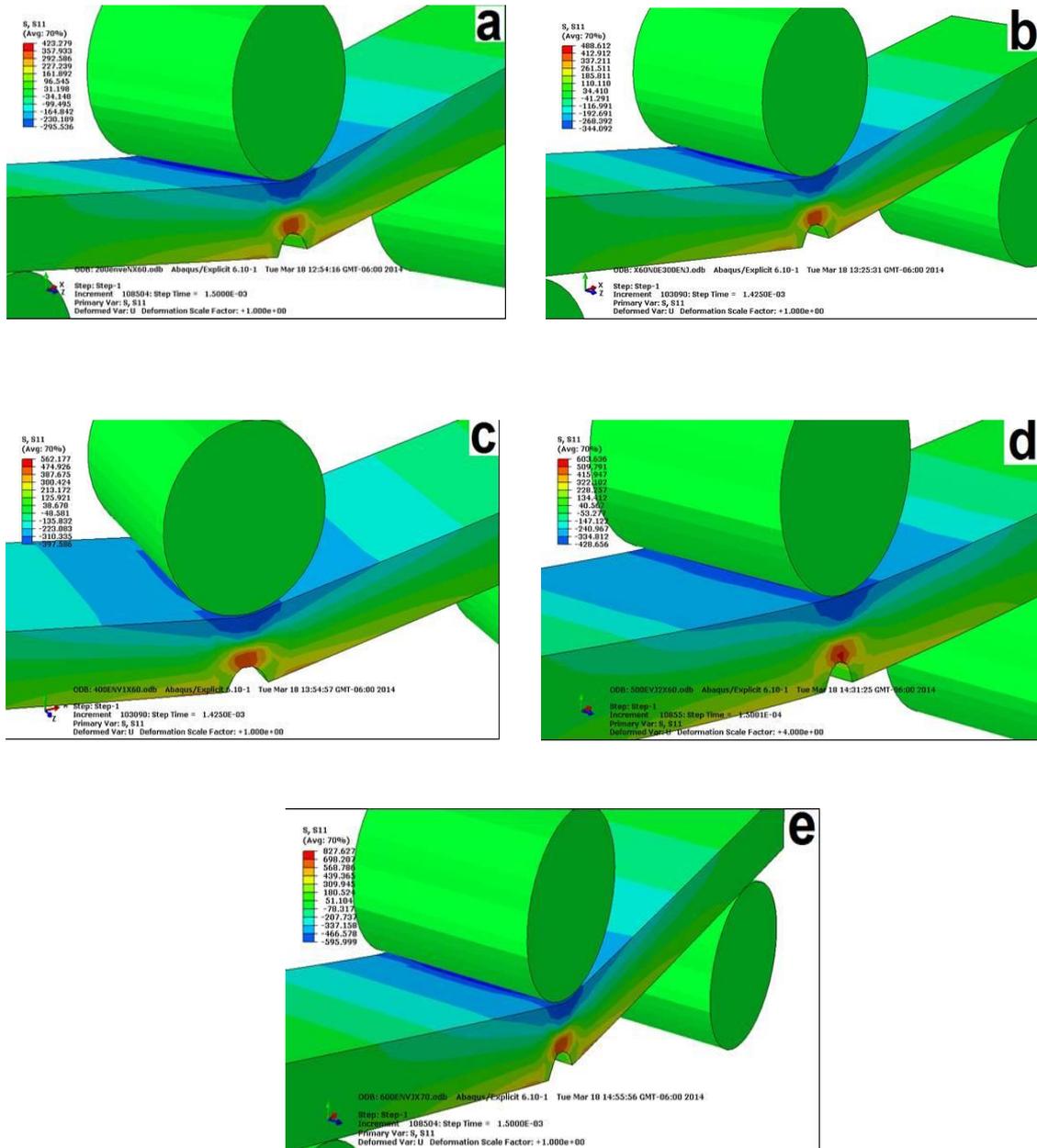


Figura. 4.38. Esfuerzo de flexión obtenido por MEF; para el acero API-X60, en condiciones sin permeación de hidrogeno; (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C.

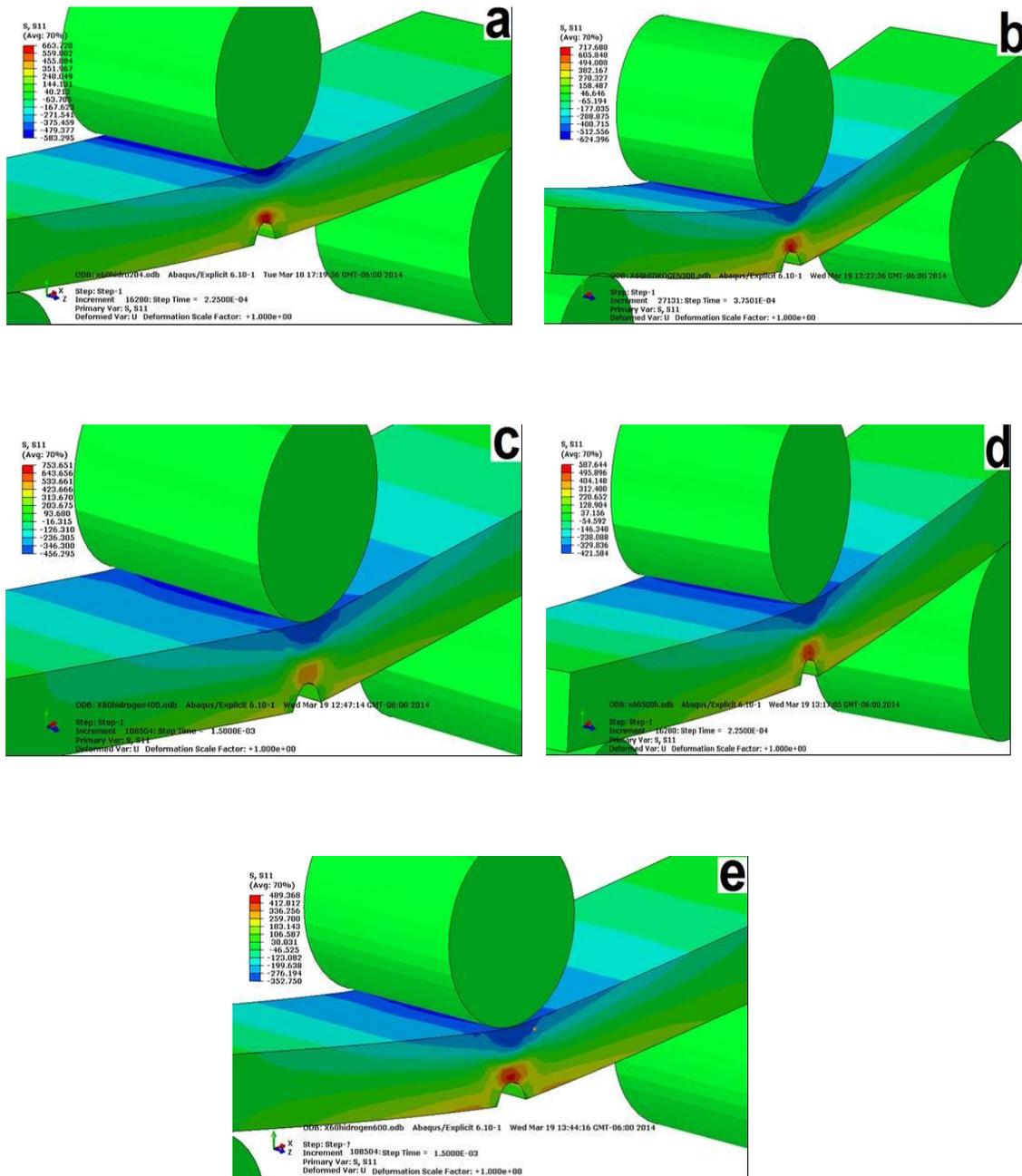


Figura. 4.39. Esfuerzo de flexión obtenido por MEF; para el acero API-X60, en condiciones con permeación de hidrogeno; (a) 204, (b) 315, (c) 426,(d) 538, (e) 650 °C.

La simulación numérica permite obtener los valores de la esfuerzo de flexión ejercida sobre la superficie de la probeta para cada instante de tiempo, y compararlos con los registros obtenidos experimentalmente. Además Se presentan zonas en las que aparecen de color rojo más intenso. Se puede ver que la zona superior tiene por un lado el nivel más alto de esfuerzos y por otro

lado, posee una gran zona comprometida con este nivel de esfuerzos, especialmente en la parte de la muesca como se muestra en la figura 4.37 y 4.38. Los valores de esfuerzo de flexión obtenida experimental y numérica son similares, aunque las diferencias alcanzan en un rango de 2 a 8 %, como se observa en las figuras 4.37 y 4.38

Bibliografía

- [1] Dong CF, Li XG, Liu ZY, Zhang YR. Hydrogen-induced cracking and healing behaviour of X70 steel. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 484 2009, pp. 966-972.
- [2] Dong CF, Liu ZY, Li XG, Cheng YF. Effects of hydrogen charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 34, 2009, pp. 98799- 884.
- [3] Koh SU, Kim JS, Yang BY, Kim KY. Effect of line pipe steel microstructure on susceptibility to sulfide stress cracking. *Corrosion Science*. Vol. 60 2004, pp.244-254.
- [4] Byoungchul Hwang, Yang Gon Kim, Sunghak Lee, Young Min Kim, Nack J. Kim, and Jang Yong Yoo, Effective Grain Size and Charpy Impact Properties of High-Toughness X70 Pipeline Steels, *Metallurgical And Materials Transactions A* Vol. 36A, 2005, pp. 2107-2114
- [5] Byoungchul Hwang, Young Min Kim, Sunghak Lee, Nack J. Kim, and Seong Soo Ahn, Correlation of Microstructure and Fracture Properties of API X70 Pipeline Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36A, 2005, pp. 725-739
- [6] Y. Komizo, S. Okaguchi, M. Hamada, A. Yamamoto, I. Takeuchi. Metallurgical Design of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines, *Proceedings of The Thirteenth (2003) International Offshore and Polar Engineering Conference, Honolulu, Hawaii, USA, (2003)*, pp 10-18
- [7] Luppo, M. y O.J. Garcia, *The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel*, *Corrosion science*. Vol. 32 (10), (1991), 1125-1136

- [8] Luu, W.C. y J.K. Wu, *The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels*. Corrosion Science, Vol. 38 (2), (1996), pp. 239-245
- [9] Parvathavarthini, N., S. Saroja y R.K. Dayal, *Influence of Microstructure on the Hydrogen Permeability of 9%Cr-1%Mo Ferritic Steel*, Journal of Nuclear Materials: Vol 264, (1999), pp. 35-47
- [10] F. Huang • X. G. Li • J. Liu • Y. M. Qu • J. Jia • C. W. Du. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. J Mater Sci (2011) 46:715–722
- [11] Heilong Zou and J.S. Kirkaldy. Carbonitride Precipitate Growth in Titanium/Niobium Microalloyed Steels, Metallurgical Transactions A Volume 22A, (1991), pp. 1511-1524
- [12] Sunghak Lee, Dongil Kwon, Young Kook Lee, and Ohjoon Kwon. Transformation Strengthening by Thermomechanical Treatments in C-Mn-Ni-Nb Steels. Metallurgical And Materials Transactions A Vol.26A, (1995), pp.1093-1100
- [13] M. Charleux, W.J. Poole, M. Militzer, and A. Deschamps, Precipitation Behavior and Its Effect on Strengthening of an HSLA-Nb/Ti Steel, Metallurgical And Materials Transactions A Vol 32A, (2001), pp.1635-1647
- [14] R.G. Baker and J. Nutting: in *Precipitation Processes in Steels*, The 808-17. Iron and Steel Institute, London, 1959, pp. 1-21.
- [15] Sung Man Lee and Jai Young Lee, The Effect of The Interface Character Of Tic Particles On Hydrogen Trapping In Steel. Metall. Vol. 35,(1987) , pp. 2695-2700,
- [16] M. Charleux, W.J. Poole, M. Militzer, And A. Deschamps, Precipitation Behavior and Its Effect on Strengthening of an HSLA-Nb/Ti Steel, Metallurgical And Materials Transactions A Volume 32A, (2001), pp1635-1647
- [17] Mohammad Abdur Razzak, Heat treatment and effects of Cr and Ni in low alloy steel, Bull. Mater. Sci., Vol. 34, (2011), pp. 1439–1445
- [18] Yazici, M., Durmus, A., Bayram, A., Influence of Morphology of Martensite on Tensile and Strain Hardening Properties of Dual Phase Steels, Materialprüfung, 45 5, pp. 214-219, 200

- [19] M.A. Maleque, Y.M. Poon, H.H. Masjuki, The effect of intercritical heat treatment on the mechanical properties of AISI 3115 steel. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 153–154, (2004), pp. 482–487
- [20] Fatih Hayat , Huseyin Uzun, Effect of Heat Treatment on Microstructure Mechanical Properties and Fracture Behaviour of Ship and Dual Phase Steels. *Journal of Iron and Steel Research, International*. Vol 18(8), (2011), 65-72
- [21] C. Ziobrowski, P. Bruzzoni, A. Hazarabediany J. Ovejero García, influencia de los oxidos en el daño por hidrogeno de un acero microaleado, *Jornadas SAM - CONAMET – AAS*, (2001), pp 299-306
- [22] E. Gamboa, N. Coniglio, R. Kurji, G. Callar , Hydrothermal ageing of X65 steel specimens coated with 100% solids epoxy, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 1505–1510.
- [23] Ayesha J. Haq, K. Muzaka, D.P. Dunne, A. Calka, E.V. Pereloma. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels, *international journal of hydrogen energy*. Vol.38 (2013) 2544-2556
- [24] Bruzzoni P, Garavaglia R. Anodic iron oxide films and their effect on the hydrogen permeation through steel. *Corrosion Science*. Vol 33, (1992), pp. 1797-17807.
- [25] S. K. Akay, M. Yazici, A. Avinc, the effect of heat treatments on physical properties of a low carbon steel, *Proceedings of the Romanian Academy, Series A, Volume 10*, (2009), pp. 10–20
- [26] Choo WY, Lee JY, Cho C.G. *Mater. Scien.* (1981), Vol.16, pp.1285-1293.
- [27] Ch. A. Wert , *Topics in Applied Physics*, (1978) Vol 29, pp. 305-330
- [28] S.W. Thompson and G. Krauss, *Mechanical Working and Steel Processing; Proceedings of the Iron and Steel Society*, 467–481, (1989).
- [29] T. Abe, K. Tsukada, I. Kozasu, in: J.M. Gray et al., (Ed.), *Proceedings of International Conference on HSLA Steels: Metallurgy and Applications*, Beijing, p. 103, (1985).

V. CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

El acero API-X60 se ha estudiado; mediante tratamiento térmico no convencional, además de permeación de hidrogeno y sin permeación de hidrogeno; con el objetivo de obtener sus propiedades mecánicas experimental-simulación por el ensayo mecánico de tres puntos; emitiendo los siguientes resultados:

En las temperaturas de tratamiento a la que fue expuesto el material se obtuvieron; las fases poligonal-ferrita, bainita-ferrita, ferrita-martensita, ferrita widamastanten y Globular bainita (GB); que son derivadas por el tratamiento térmico no convencional y medio de enfriamiento

A las temperaturas de estudio del tratamiento térmico no convencional se mostraron un tipo de precipitado de morfología Acicular y/o Abuja irregular; además de una morfología esférica, los cuales mediante microscopia electrónico de barrido (EDS) se muestran en este estudio; asimismo se tiene los precipitados con un tamaño que puede ir de 200 nm hasta 2000nm; el cual derivar en un compuesto Nb + Ti (Nb/TiC) y Ti (TiN). De tal manera los precipitados que son trampas de lata energía influyeron en este estudio.

A las temperaturas investigación del material API-X60; se obtuvieron las propiedades mecánicas del modulo de elasticidad y limite elástico, con el ensayo de nanoindentacion, con la propósito de mostrar-revelar las fases presentes Martensita-Bainita-Ferrita, Poligonal-Ferrita y Martensita-Austenita obtenidas durante cada tratamiento

El acero API-X60 mediante prueba de tres puntos; a cada temperatura de exposición, con la permeación de hidrogeno, igualmente sin la permeación de hidrogeno, se obtuvieron los resultados experimentales; el cual mostro un incremento en resistencia con la temperatura 204, 315 y 426, °C; además las temperaturas 538 y 650 °C; decrecieron en resistencia con la permeación de hidrogeno. Los espécimen sin permeación de hidrogeno a las temperaturas estudias en este trabajo doctoral se muestran también, exponiendo sus resultados en resistencia y deformación. De este modo se manifiesta que con la carga de hidrogeno se encuentran grietas presentes y mostrando un tipo de

morfología de fractura por hidrogeno; para cada temperatura; esto corrobora la influencia del hidrogeno a cada temperatura de tratamiento.

Igualmente Hidrógeno precargado aumenta la formación de microgrietas y de macrofisuras a lo largo del material. También se tiene una formación de grietas sobre superficies. Se observa a temperaturas de 426, 538 y 650 °C; las superficies de fractura revelando la fragilización por hidrógeno en este material, tiendo las caracteriza del cambio en la superficie de fractura de una más dúctil a fractura frágil.

Se presento un espécimen sometido a flexión para predecir las propiedades mecánicas experimentales; sometidas a permeación de hidrogeno; mostrando un cambio significativo en la carga máxima y deformación unitaria para cada espécimen tratado térmicamente. Con ello se muestra que el hidrogeno permeado en cada espécimen tiene una influencia sobre cada tratamiento y microestructura resultante. Los cambio de difusión del hidrogeno en este estudio, depende de la temperaturas de tratamiento y la formación tipo de microestructura obtenida; Igualmente del precipitado obtenido en este estudio para cada temperatura; al mismo tiempo se obtiene el índice de fragilización para cada espécimen tratado térmicamente; las temperaturas 426, 538 y 650 °C. Sometidas a hidrogeno son mas propensas a la fragilización por hidrógeno.

Los resultados obtenidos por elementó finito se comparan con los experimentos; son muy similares, la metodología del elementó finito presento la evaluación del material sometido a hidrogeno; esta técnica es una útil herramienta en análisis de las propiedades de los materiales. El resultado de este estudio por elemento finito, mostro que existen zonas críticas en las que se muestra el esfuerzo admisible y la deformación del material, pero nunca llegando hasta el limite de ruptura. Con esta modelación se pudo identificar las zonas críticas y su extensión, en las configuraciones de la muesca. El método de elementos finitos muestra que, para los casos de estudio para cada temperatura de tratamiento, se obtienen una concordancia con los resultados experimentales alcanzados.

Con los resultados obtenidos se recomienda:

- Realizar ensayos de nanoindentación con permeación de hidrógeno en el sitio de prueba.
- Estudio y evaluación mediante elemento finito de los ensayos de nanoindentación en el sitio
- Evolución de tenacidad a la fractura por ensayo de impacto a tiempos y temperaturas establecidas en este trabajo.

VI. PUBLICACIONES EN REVISTAS Y CONGRESOS

Characterization Microstructural and Mechanical of X-60 Steel Heat-Treated
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1481 © 2012 Materials Research Society
N. López Perrusquia, J. A. Ortega Herrera, M.A. Doñu Ruiz, V. J. Cortes
Suarez, L. D. Cruz Rosado.

Study of Hydrogen Induced in a Steel micro-alloyed Heat Treated
Diffusion in solid and liquids DLS 2013
N. López-Perrusquia, M.A. Doñu-Ruiz, J. A. Ortega-Herrera, G. Urrolagortia-
Calderón, Y.E. Vargas-Oliva.

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties in micro
alloyed steel
35 Congreso Internacional de Materiales y Metalurgia
N. López-Perrusquia, M.A. Doñu-Ruiz, C. R. Torres San-Miguel, J. A. Ortega-
Herrera, V. J. Cortes-Suarez, D. Sánchez-Huerta.

Effect of Hydrogen on the Mechanical Behavior of API X70 Ageing
Diffusion in solid and liquids DLS 2013
M.A. Doñu Ruiz, **N. López Perrusquia**, A. Ortega Herrera, G. Urrolagortia
Calderón, V. J. Cortes-Suarez, S. Rodríguez Gonzales

Effect of the Aging Treatment in Micro-Alloyed Steel
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1481 © 2012 Materials Research Society
M. A. Doñu Ruiz, J. A. Ortega Herrera, **N. López Perrusquia**, V. J. Cortés
Suárez,
L. D. Rosado Cruz.

Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Aluminum AA 6061 Alloy
Hardened by Precipitation
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1373 © 2012 Materials Research Society
M. A. Doñu Ruiz, V. J. Cortés Suárez, **N. López Perrusquia**, L. D. Rosado
Cruz, F. de J. Valencia Jara, A. Altamirano Torres.

Propiedades Mecánicas en Aceros Api-X52 Envejecidos
IV Congreso Nacional De Ciencia e Ingeniería de Materiales
M.A. Doñu Ruiz, **N. López Perrusquia**, V. J. Cortes Suarez, J. A. Ortega
Herrera, Miguel Ángel Sánchez Salazar

Hydrogen Embrittlement on Micro-Alloy Steels Ageing
XXII International materials research congress
M.A. Doñu Ruiz, J. A. Ortega Herrera, **N. López Perrusquia**, Tomas de la
Mora, V. J. Cortés Suárez.

Characterization Microstructural and Mechanical of X-60 Steel Heat-Treated

N. López Perrusquia^{1*}, J. A. Ortega Herrera¹, M.A. Doñu Ruiz¹, V. J. Cortes Suarez², L. D. Cruz Rosado³.

¹Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME, Adolfo López Mateos, Zacatenco. México.D.F. 07738. México.

²Univerisdad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 Azcapotzalco 02200, México .D.F. Área de Ciencia de los materiales.

³Universidad Politécnica del Valle de México, Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales. Av. Mexiquense, Tultitlán. Edo. México. México.

*E-mail: nlopezp0803@ipn.mx

ABSTRACT

In this paper was study the effect of heat treatment on mechanical properties of an API X-60 steel used for storage and transportation of hydrocarbons. In the first stage evaluation are mechanical properties of steel heat treated by the technique of the three-point test according to ASTM 399-90 was carried out. In the second stage, characterization of the type of failure and microstructure through optical microscopy (OM) was determined; also heat treated samples were then mechanically tested for hardness (HRC) and nano-indentation. The presence of alloying elements by scanning electron microscopy (SEM) and the fracture surfaces generated in the steel with varying times, temperatures and cooling medium generated by different modes of solicitation (Bending), likewise with loading rates were determined. The results revealed a ductile fracture and microstructures (PF) ferrite-pearlite (DP), bainite -ferrite (BF) and martensite-retained and martensite/retained austenite (MA). Finally, this article discusses the effect of heat treatment followed by precipitation hardenable of steel API X-60 on the mechanical properties

Keywords: steel, optical metallography, scanning electron microscopy (SEM), hardness, nano-indentation

INTRODUCTION

Generally, heat treatment improves steels toughness and hardness, and it is absolutely necessary for the proper functioning of steels. The heat treatment usually consists of austenitizing, quenching and is followed by multiple tempering. After this procedure the steels gain properties that are suitable for industrial applications [1-2]. The steels specified API X-60 in the API standard (American Petroleum Institute), are mainly are used in the oil industry, where the principal alloying elements added to steel in widely varying amounts either singly or in complex mixtures are nickel, chromium, manganese, molybdenum, vanadium, niobium, silicon and cobalt; these alloying elements permit Precipitation hardening of steels API X-60 for hydrocarbons and storage are being proposed for such an application, yielding improved

mechanical properties and increased life-time. Also the type of microstructure of the steel pipe is a significant feature that is required to increase its mechanical, physical and chemical properties. The test material is commercial steel API X-60, this type of steel is hot rolled, which is subsequently rapidly cooling; a structure obtained as austenite, pearlite and cementita [3-4]. Furthermore steel for transport and storage require better microstructural characteristics and mechanical properties for increased service life therefore this study aims to study the microstructural changes with conventional thermal treatments to observe their behavior in the mechanical properties of this material.

EXPERIMENTAL

Materials

The studied steel API X-60 with chemical composition shown in table I, with microstructure comprising ferrite and pearlite, typical of these steels is shown in figure 1.

Table I. Chemical composition of studied material (wt%).

Steel	C %	Mn%	Si%	P %	S %	Cr%	Ni%	V %	Nb%	Ti%
API X- 60	0.21	1.52	0.19	0.012	0.003	0.16	0.15	0.05	0.03	0.01

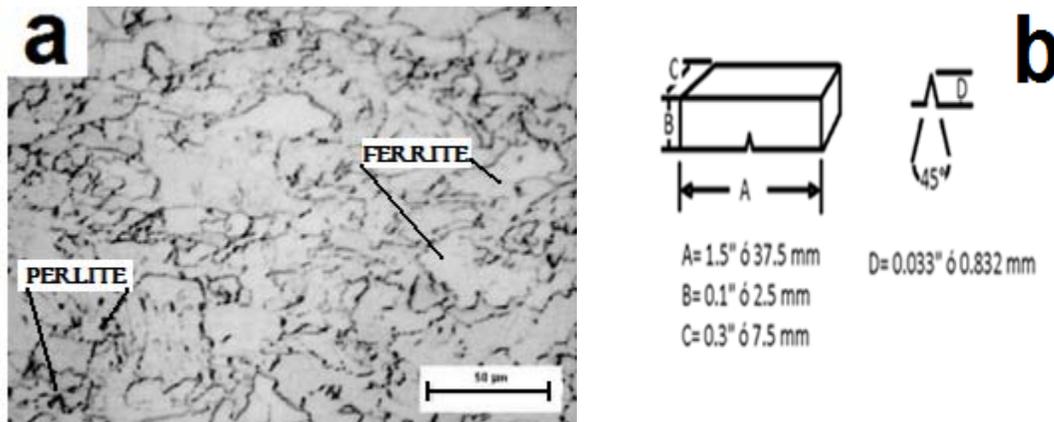


Figure 1. (a) Micrograph of API-X60 steel base and (b) Test specimen of three points.

Heat treatments

The API X60 steel were heat treated at 1000 ° C, with inert argon atmosphere, with 20 minutes to solubilize; retention thereafter of treatments at 204, 315, 426, 538 and 650 ° C for 30 minutes; with water quench.

Metallography

Microstructural characterization and fracture type present was determined by a metallographic microscope Olympus GX 51 etched with 2 % nital and observed by scanning electron microscopy JEOL 6063 L (SEM) to reveal the morphology of the phases.

Hardness and nano-indentation

Heat-treated samples were tested for various mechanical properties. Average HRC readings were determined by taking five hardness readings at different positions on the samples, using a CV-Instrument - 700 universal hardness tester and treatment using a Mitutoyo MXD200 computer also was completed with the instrumented nanohardness Ultra Micro Hardness Tester Mitutoyo

Technique of three-Point

Bending tests were performed on a Universal Mechanical Testing Machine, Instron brand model 8502, with capacity of 20 kN, with feed rate 0.102 mm / min.

RESULTS AND DISCUSSION

The microstructural characterization by optical microscopy is shown in the figure 2 where observed ferrite structure proeutectoid white, also with dark areas perlite also the formation of martensite and bainite a similar result observed by C. Hurtado et. al. and Wei Wang et. al. Furthermore after the steelwork heat treatment, were obtained a microstructure is homogeneous bainite. Small randomly distributed carbide particles, not completely resolved by optical microscopy, are present in the bainitic matrix, probably Mo, Ti, Nb and V carbides.

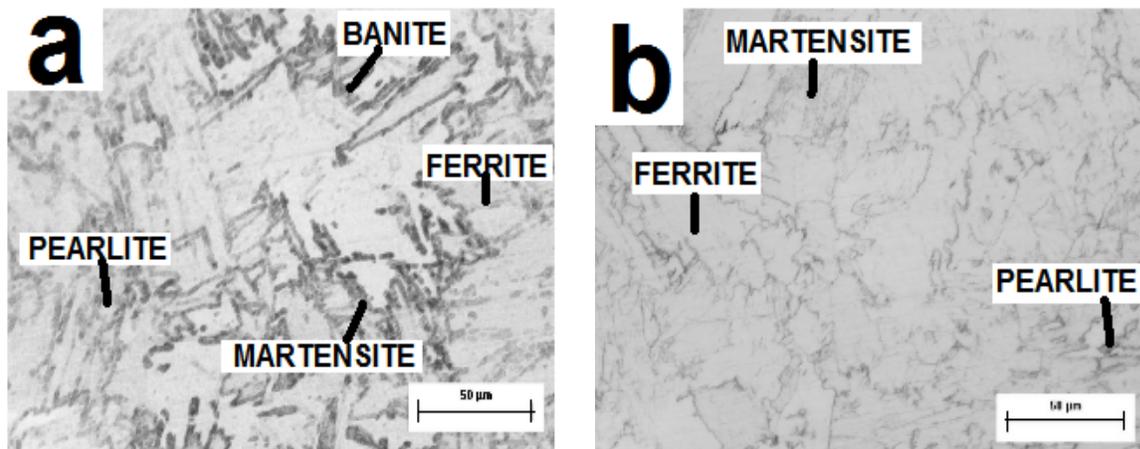


Figure 2. Microstructure of API X-60 consisted of ferrite-pearlite, bainite and martensite-colonies (20X): (a) 625 ° C and (b) 204 ° C

Moreover in the micrographs shown in figure 2 is a higher concentration of the ferrite phase. Likewise, the perlite which is found in these steels depends on several variables such as the initial size of retained austenite, before transformation γ / α also the chemical composition of steel and the cooling rate during treatment [7-8]. Scanning electron microscopy shows perlite structure with a grain size of ferrite and retained austenite. Figure 3 shows a magnification of 800X of the ferrite grain shape irregular proeutectoid [9-10]. Furthermore have perlite grains with different orientation and with a very irregular layer of cementite, besides martensite areas. Likewise an EDS were performed where the alloying elements are disclosed which tend to form TiN, NbC, Ti₂S, among others, as shown in figure 3.

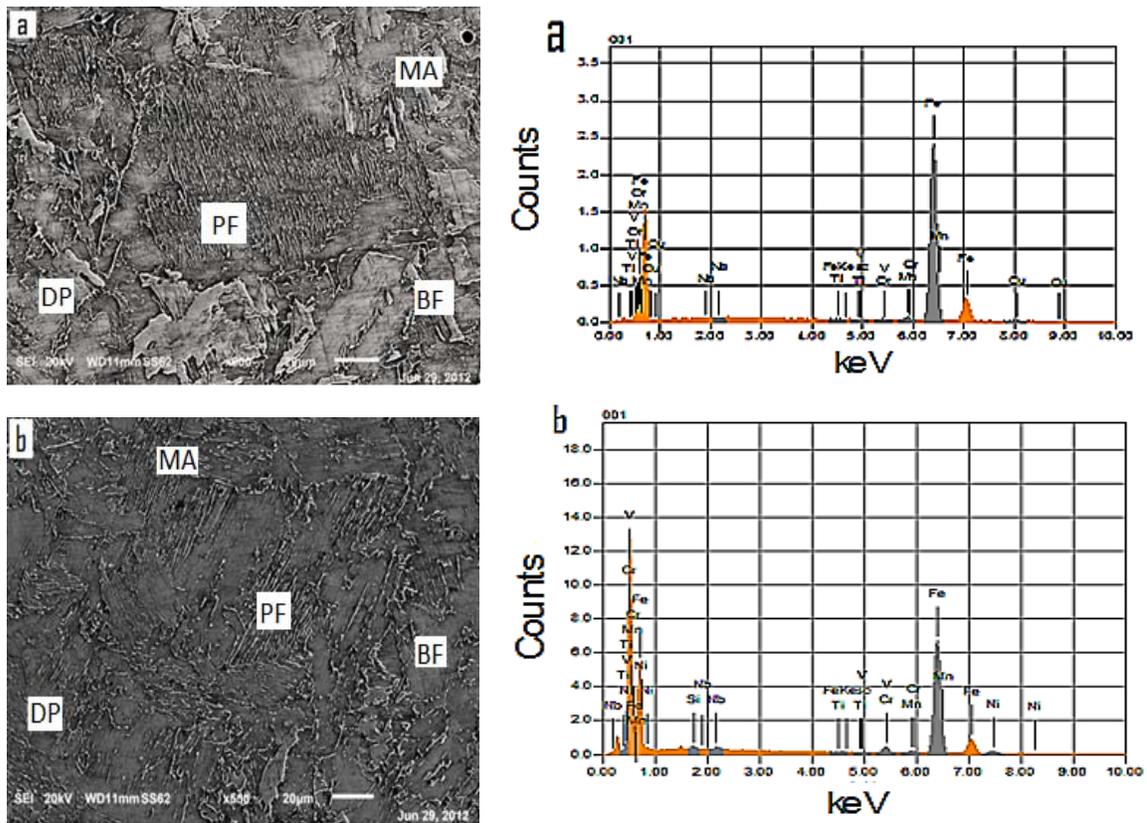


Figure 3. Micrographs of API - X60; etched with 2%; (a) 204 ° C and (b) 625 ° C; polygonal ferrite grains (PF) and in some regions, islands of second phases with degenerate pearlite (DP), bainite ferrite (BF) and martensite/retained austenite (MA) and spectrum of the analysis the area of mapping (a) 204 ° C and (b) 625 ° C.

Figure 4 (a) shows a change of hardness with each treatment, where treatment at 204°C shows a greater increase in comparison to other temperatures in these cases [11-12]. Figure 4 (b) illustrates the nano-indentation tests.

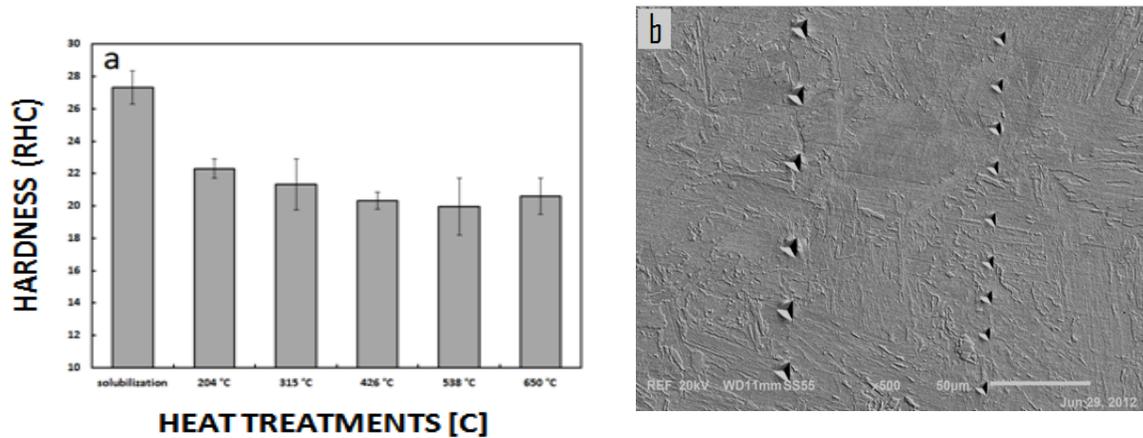


Figure 4. (a) Schematic diagrams showing the data of hardness (HRC) API- X60 steel heat treated, (b) Profile of nanoindentation of API-X60 steel whit specimen 204 ° C.

Figure 5 (a) shows that there an increase in the load of the specimen at 204 ° C, followed by 315 ° C, subsequently have a low hardness of the other specimens heat treated. It also presents ductile fracture type for this steel with the heat treatment applied, also precipitation observed in the fracture zone figure 5 (b).

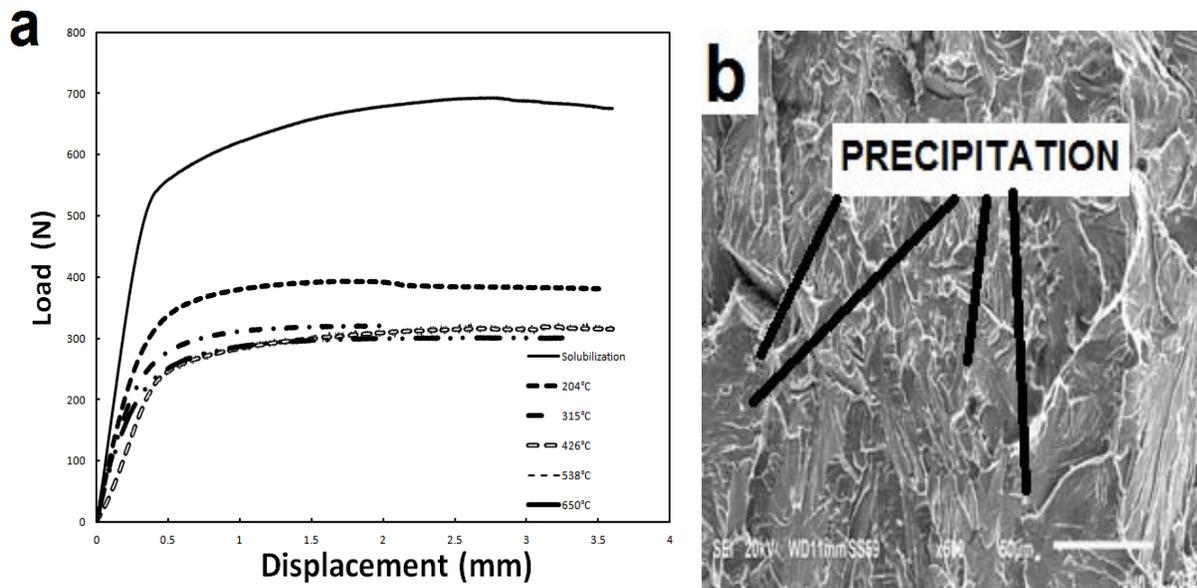


Figure 5. (a) Curves load-displacement of heat-treated specimens (b) type of fracture of the specimen at 204 ° C.

Table II presents the mechanical properties obtained with the treatments proposed in this paper [13]. Likewise shows the effects of heat-treated on the hardness, modulus of elasticity and load maximum.

Table II. Mechanical properties of API-X60 steel heat treated.

Materials	Heat Treatment	Hardness (HRC)	Modulus of Elasticity (Gpa)	Load Máximum (N)	Hardness (Hv)
X-60	solubilization	27.23 ±1.40	255	693.57	340.34 ±2.23
X-60	204°C	22.30 ±0.59	215	321.38	290.23±1.34
X-60	315°C	21.32 ±1.58	207	319.64	244.23 ± 2.13
X-60	426°C	20.32 ±0.52	200	315.78	237.34 ± 1.98
X-60	538°C	20.60 ±1.74	198	302.29	228.78 ±1.12
X-60	650°C	19.95 ± 1.14	193	297.67	223.12 ±1.08

CONCLUSIONS

In this paper we study the influence of the heat-treatment on API-X60 steel. Microstructural characterization studies by optical microscopy and scanning electron microscopy show a ferrite structure with small islands of pearlite, retained austenite also have been found on this steel. This steel also showed a brittle fracture. Likewise there is a change in mechanical properties with the heat treatments described in this paper, The results obtained applying constant load and slow strain rate of tests on API- X60 steels having different mechanical properties of heat-treated and can be summarized as follows: the treatment at 204 ° C presents a change in modulus of elasticity, maximum load and hardness greater than the other treatments. The typical EDS spectrum presents to alloying elements presents in steel API-X60. Moreover they reached the precipitates formed on the surface, thus it is expected that this work give emphasis for future work on the hydrogen embrittlement, because these treatments is to allow the precipitates retard the hydrogen embrittlement of these materials that are used for storage and transportation of hydrocarbons, in addition to storage of bio-fuels.

ACKNOWLEDGEMENTS

Two of the authors gratefully acknowledge the support given by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia, CONACyT through the Doctoral Program of Instituto Politecnico Nacional and Promep.

REFERENCES

1. Wei Wang *et. al.* *Mater. Sci. and Engin.* **A 502**, 38–44 (2009).
2. C.Y. Chen, H.W. Yen, F.H. Kao, W.C. Li, C.Y. Huang, J.R. Yang, S.H. Wang. *Mater. Sci. and Engin.* **A 499**, 162–166 (2009).
3. G Ananta Nagu, Amarnath, T K G Namboodhiri, *Bull. Mater. Sci.* **26**, 435–439 (2003).
4. S.H. Salleh, M.Z. Omar, J. Syarif, S. Abdullah, *J. of Sci. Res.* **34**, 83-91 (2009).
5. R. P. Todorov and Kh. G. Khristov, *Metal Science and Heat Treat.* **46**, 49-53 (2004).
6. G. F. da Silva, S. M. Tavares, J. M. Pardal , M. R. Silva, H. F. G. de Abreu, *J. Mater Sci.* **46**, 7737–7744 (2011).
7. V. Venegas, F. Caleyó, T. Baudin, J.M. Hallen, R. Penelle, *Corro Sci.* **5**, 1140–1145 (2009).
8. L. Chaowen, Y. Wang, Y. Chen, *J. Mater Sci.* **46**, 6424–6431 (2011).
9. F. Huang, X. G. Li, J. Liu, Y. M. Qu, J. Jia, C. W. Du, *J Mater. Sci.* **46**, 715–722 (2011).
10. C. Hurtado Noreña, P. Bruzzoni, *Mater. Scien and Eng.* **A 527**, 410–416 (2010)
11. J. Sojka, P. Váňová, P. Jonšta, L. Rytířová, Jerome, *Acta Metall. Slova*, **12**, 462 – 468 (2006).
12. M. Abdur Razzak. *Bull. Mater. Sci.* **34**, 1439–1445 (2011).
13. B.S. Motagi, Ramesh Bhosle. *Intern. Journ. of Engin. Res. and Devel.* **2**, 07-13 (2012).

Study of Hydrogen Permeation in a Micro-Alloyed Heat Treated Steel

N. López-Perrusquia^{1,2,a}, M.A. Doñu-Ruiz^{1,2,b}, J. A. Ortega-Herrera^{2,c},
G. Urrolagortia-Calderón^{3,d}, Y.E. Vargas-Oliva^{1,e}.

¹Universidad Politécnica del Valle de México, Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales. Av. Mexiquense, Tultitlán. Edo. México. México

²Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME, Grupo de Mecánica Computacional, Adolfo López Mateos, Zacatenco. México.D.F. 07738. México

³Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME, Grupo de Biomecánica, Adolfo López Mateos, Zacatenco. México.D.F. 07738. México

^anlopez0803@ipn.mx, ^bmdonur0800@ipn.mx,
^coeha430210@hotmail.com, ^durrio332@hotmail.com, ^eoasiserick@hotmail.com

Keywords: Microalloyed, Heat Treatment, Hydrogen, Microstructural, Mechanical Properties.

Abstract. In this work, an experimental research was conducted to determine of effects hydrogen permeation a micro-alloyed heat treatment steel in order to determine the mechanical properties of the material in this work [1]. Small specimens were taken from the micro-alloyed API-X60 steel. Moreover, by the technique of the three-point test according to ASTM 399-90, the load-displacement curves for each heat treatment with and without hydrogen permeation are determined. Likewise the samples were then mechanically tested for hardness by the technique of nanoindentation to obtain the elastic modulus and hardness of the studied specimens [2]. Scanning electron microscopy (SEM) determines the type of fracture; also EDS revealed the type of precipitate formed in the surface of the material [3]. The optical analysis showed the following microstructures; ferrite/pearlite, bainite/ferrite and martensite/retained-austenite [4]. Finally the experimental and statistical results showed effect of hydrogen permeation and heat treatment on the mechanical properties of the micro-alloyed API X-60 grade pipeline steel.

Introduction

During the last 10 years of oil extraction, transporting oil-storage container and the demand for biofuels has generated calls for improved materials that are resistant to corrosive gases and impurities from the extraction and storage of this energy in turn has increased the demand for resistant steels against hydrogen embrittlement and corrosion [5-6]. In addition, biogas, biofuel, the byproduct petroleum gas and hydrogen have emerged as alternative energy sources for which materials are needed to increase their lifespan [7-8]. Also one of the fundamental points of these steels is to extend the deterioration in using them for transport and storage of petroleum products and petrochemical biofuel. The situation of these materials are their short use by the problems caused by the hydrogen therefore becomes an interesting issue for the development of materials that enhance their life by using unconventional heat treatments [9-10]. In such a way to perform this research work, unconventional heat treatments and hydrogen permeation for each treatment were conducted and their mechanical behavior was observed by three point testing and nanoindentation.

Experimental details

The chemical composition of the studied steel API X-60 is shown in Table 1 and reveals a composite microstructure with ferrite and pearlite. Typical rolled steels were machined to the standard specimens according to ASTM 399-90 for three point testing as shown in Fig. 1. The specimens were heat treated at 1000°C within an inert argon atmosphere, with 20 minutes to

solubilize residence, subsequently the treatments were performed at 204, 315, 426, 538 and 650°C, for 30 minutes remaining in the flask, with water cooling. The hydrogen permeation tests were conducted according to ASTM G148-97. Furthermore, microstructural characterization and the type of present precipitate was determined by means of a metallographic microscope Olympus GX 51, and by scanning electron microscopy with Ja EOL 6063 L and energy dispersive spectroscopy (EDS). The next test was done with the instrumented hardness Ultra Micro Hardness Tester from Mitutoyo. Finally, the mechanical properties of steel without and with hydrogen permeation were determined by flexion tests, which were performed on a universal mechanical testing machine, Instron brand model 8502, with a capacity of 200 kN and a forward speed of 0102 mm/min.

Table 1. Chemical composition of API-X60 steel

steel	C %	Mn%	Si%	P %	S %	Cr%	Ni%	V %	Nb%	Ti%
API X- 60	0.21	1.52	0.19	0.012	0.003	0.16	0.15	0.05	0.03	0.01

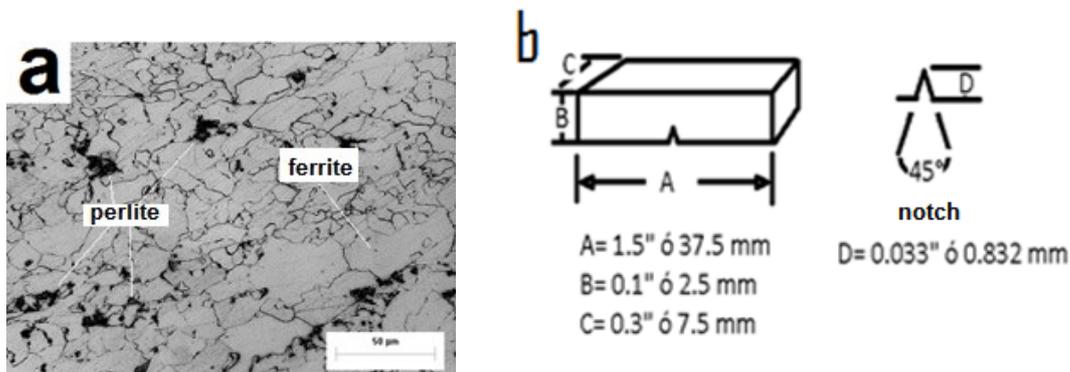


Fig. 1. (a) Micrograph of API-X60 base steel and (b) specimen for three point tests

Results and discussion

The microstructural characterization by optical microscopy is shown in Figure 2 (a) and (b) with treatment times, staying times and cooling medium and resulted in a variation of grain size and phase, having a size of mixed grain (large and small) [7]. Thus, Fig. 2, (a) and (b) show phases as polygonal ferrite (PF), bainite-ferrite (BF), martensite-austenite (MA), ferrite widamastanten (FW) and Globular bainite (GB); which are derived by conventional heat treatment and cooling medium.

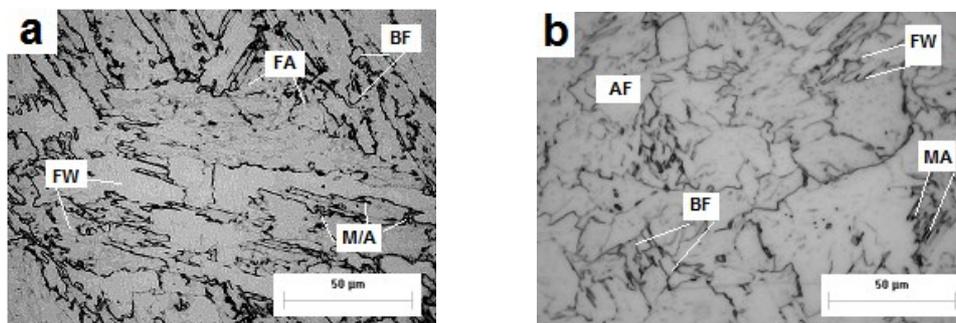


Fig. 2. Optical Micrographs of API-X60 steel for temperatures of (a) 204°C and (b) 315°C.

Fig. 3. (a) and (b) show pictures of the fracture surface after three point bending tests of the API-X60 steel specimens with and without hydrogen. They show a ductile fracture mode in the case of steel without hydrogen permeation. Also the existence of regions with quasi cleavage fracture and

mixed ductile-brittle processes characteristic of hydrogen permeation in these API steels could be observed. In the steels with hydrogen induction, cleavage dominant facet were observed in the steels.

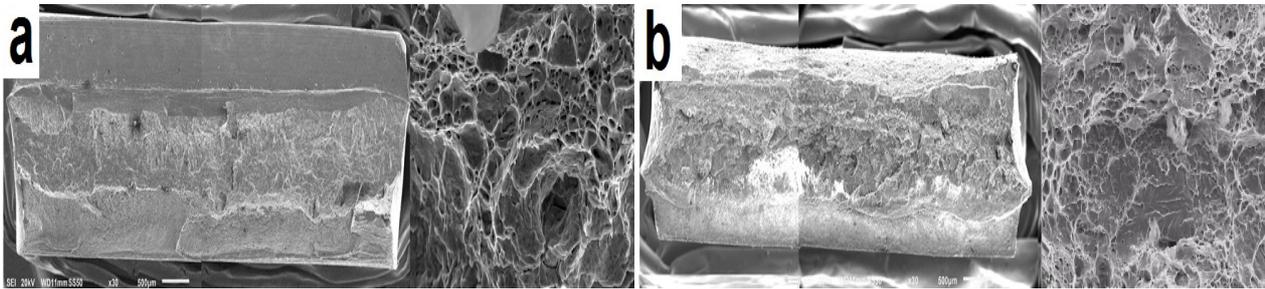


Fig. 3. Macro and micrographs of the fracture surfaces of three point bending samples corresponding to: (a) API-X60 steel with uncharged hydrogen, (b) API-X60 steel with charged hydrogen.

SEM micrographs are shown in Fig. 4 which present the structure as pearlitic with ferrite and retained austenite. It also has areas of pearlite, bainite and martensite globular with different orientation [11-12]. Thereof to evaluate the presence of the precipitates formed in the material, an EDS analysis is performed where the alloying elements revealed to form TiN, NbC, Ti₂S, among others, as shown in Fig. 5. The VCN-NBCN TiCN-precipitates are formed in these steels, and can vary in size and shape depending on the treatment temperature [13-14-15].

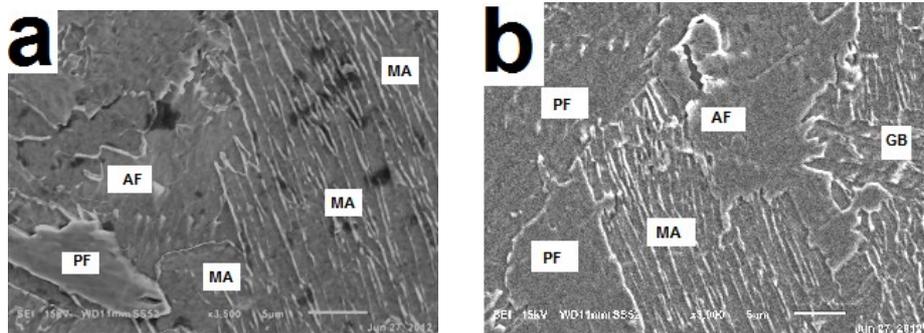
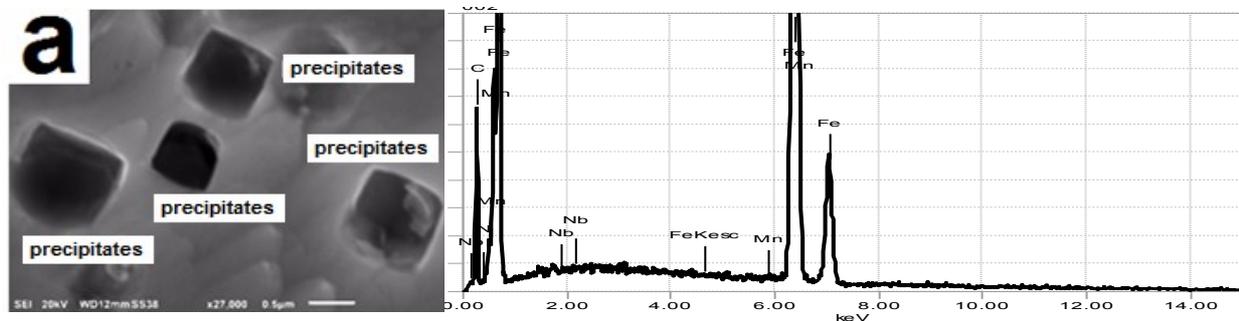


Fig. 4. SEM micrographs illustrating of phases API-X60 steel at temperatures of (a) 204°C and (b) 315°C.



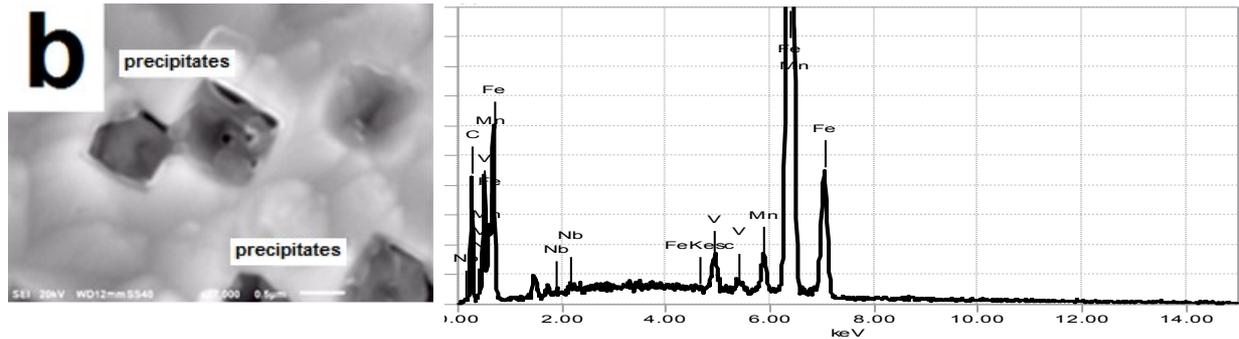


Fig. 5. Morphology of the precipitates in the API-X60 steel at temperatures of (a) 204°C and (b) 315°C.

On the other hand, the test results of nanohardness show that a greater hardness H_v is obtained for the treatment at 204°C, giving an increase in hardness, as shown in Fig.6. (a). It also shows the matrix nanoindentation in order to determine elastic modulus as shown in Fig. 6 (b).

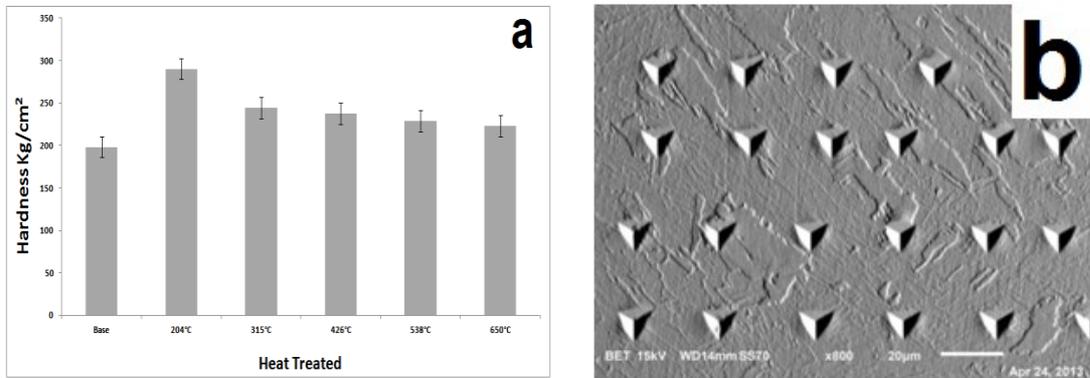


Fig. 6. a) Hardness scales for API X60 steel, (b) Berkovich indentation marks produced along the API X60 steel with 204°C heat treatment.

Fig. 6. (a) and (b) show that there is an increase in the resistance of the specimen at 204°C, followed by 315°C, subsequently the other heat treated specimens have lower resistance. It also presents the ductile fracture type of steels based on, for example, treatment times. On the hand it shows the results of the nanoindentation test for each treatment temperature in Fig. 7. (a) and (b). Fig. 8. (a) and (b) gives the variation of the mechanical properties with regards to temperature and aging constituent phases bainite ferrite (BF), degenerate pearlite (DP) and polygonal ferrite (PF)

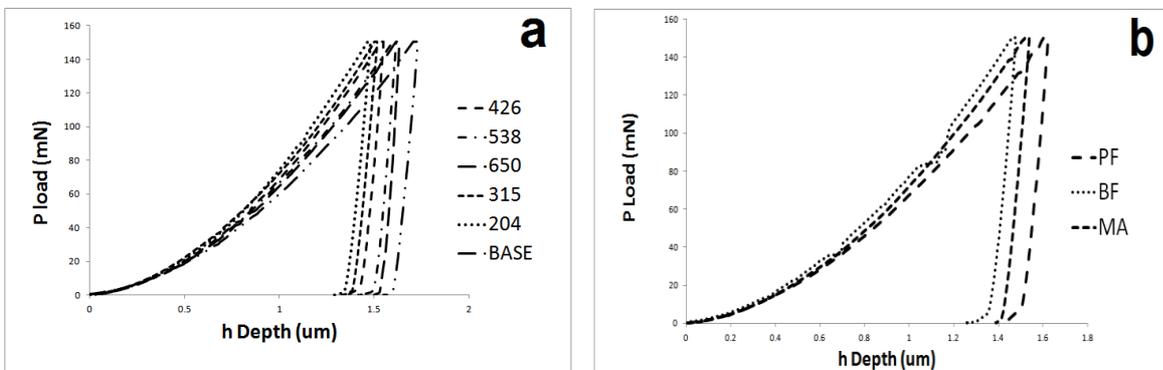


Fig.7. (a) Load–displacement obtained in heat treatment conditions with an load of 150 mN and (b) load-displacement curves on different phases with an load of 150 mN

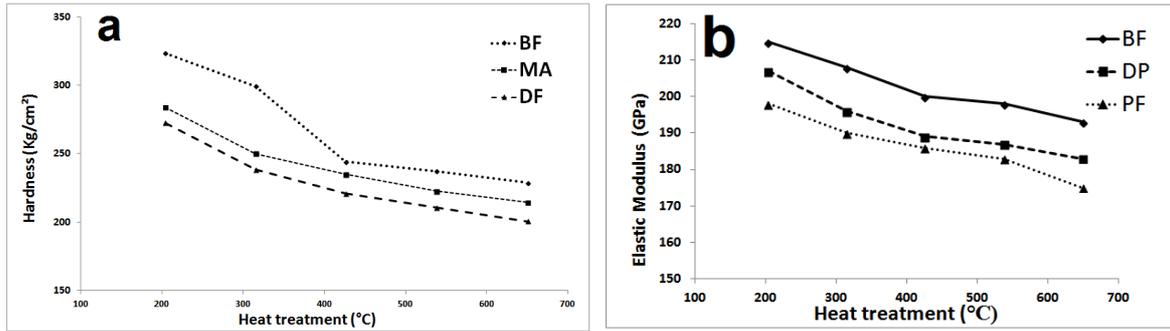


Fig. 8. Variation of (a) hardness and (b) elastic Modulus with microstructure developed by the heat treatment

Fig. 9. (a) shows the variation of load and displacement that reflects the characteristic hardening, embrittlement process. This phenomenon results from hydrogen saturation that occurs in the matrix and this triggers the embrittlement process itself, leading to a change in mechanical properties. Fig. 9. (b) shows the index of embrittlement with treatment conditions, observing the effect for each treatment temperature in this study.

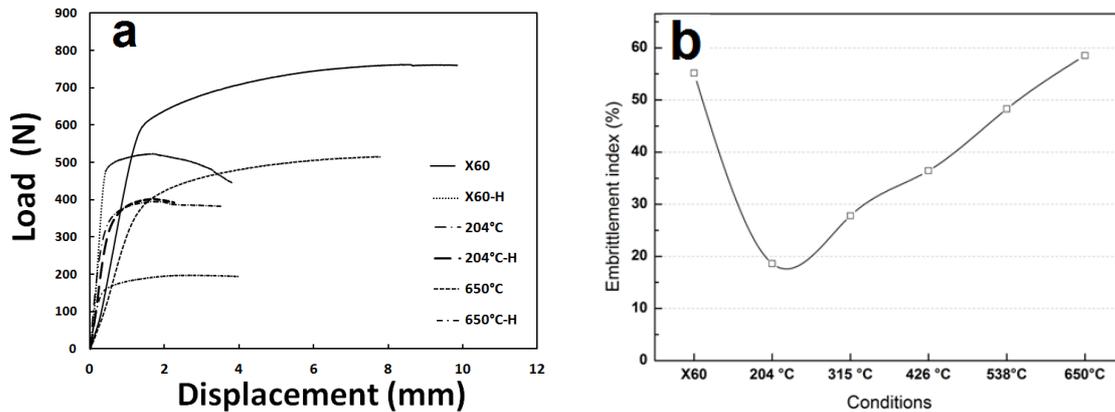


Fig. 9. (a) Load-elongation curves obtained from the specimens charged with H and uncharged H; (b) Variation of embrittlement index for each heat treatment

Conclusions

The API steel demand for pipes currently requires a higher resistance to hydrogen embrittlement. This is why this study investigated views of mechanical engineers and metallurgists. Each heat treatment presented a structural change, such as the non-circular ferrite (AF), degenerate pearlite (DP), bainitic ferrite (BF) and polygonal ferrite (PF), equiaxed ferrite grains, the dark etching areas of the microstructure consist of martensite formed in untransformed austenite (γ) during quenching. The mechanical property related to the heterogeneity associated with the multiphase microstructure developed by the heat treatment. Besides, the presence of precipitates obtained in this study influence the mechanical properties

The values of the load-displacement show the results of the tests for the base material, 650°C and 204°C, with H charged and uncharged H, providing a distinct change in mechanical properties. On the other hand, the embrittlement index values show a dependence of heat treatment and microstructure obtained; in such a manner there is a range of results showing the base specimen, 426°C, 538°C and 650°C, are more susceptible to embrittlement than the 204°C and 315°C.

Acknowledgements

The study was conducted out by using a key IDCA UPVMEX 9885-CA-4 PROMEP the federal resource, secretary of higher education. The author thanks CONACYT and COMECYT for the support of the release of this work.

References

- [1] P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni, P. Bruzzoni: *Corros. Sci.* Vol. 54 (2012), p. 106–118
- [2] N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler, R.T. Condon, A.E. Stevenson, A.J. Slifka: *Corros. Sci.* Vol. 59 (2012), p. 1–9
- [3] J. Moon, C. Park and S. Ju. Kim: *Met. Mater. Int.* Vol. 18, No. 4 (2012), p. 613-617,
- [4] S.H. Hashemi, D. Mohammadyani: *Inter. Jour of Press. Vess. and Pipin.* Vol. 98 (2012), p. 8–15
- [5] B.S. Motagi, Ramesh Bhosle: *Inter. Jour. of Engine. Resear. and Develop.* Vol. 2 (2012), p. 07-13
- [6] G. Ananta Nagu, Amarnath and T.K.G Namboodhiri: *Bull. Mater. Sci.* Vol. 26 (2003), p. 435–439.
- [7] M. Abdur Razzak: *Bull. Mater. Sci.* Vol. 34 (2011), p. 1439–1445
- [8] A. Adebayo and J.T. Stephen: *Resear. Jour. of Appl. Sci.* Vol. 3 (2008), p. 162-166.
- [9] T. Senthilkumar and T.K. Ajiboye: *Jour. of Miner. and Mater. Charact. and Engine.* Vol. 11 (2012), p.143-152.
- [10] D.A. Fadare, T.G. Fadara and O.Y. Akanbi: *Jour. of Miner. & Mater. Charact. and Engine:* Vol. 10 (2011), p.299-308,
- [11] J. Adamczyk, A. Grajcar: *Jour. of Achiev. in Mater. and Manufac. Engin.* Vol. 22 (2007), p. 13-20
- [12] S. Man Lee and J. Young Lee: *Acta metall.* Vol. 35 (1987), p. 2695-2700.
- [13] M. Yu. Matrosov, L.I. Éfron, A.A. Kichkina, and I.V. Lyasotskii: *Met. Sci. and Heat Treat.* Vol. 50 (2008), p.136-141
- [14] Q. Gui-Ying, X. Fu-Ren, Z. Xiao-Bing, C. Ya-Bin, L. Bo, Z. Xiao-bing: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* Vol. 19 (2009), p. 1395–1399
- [15] Y.F. Cheng: *Inter. Jour. of Hydro. Ener.* Vol. 32 (2007), p. 1269-1276.
- [16] S.L.I Chan, J.A Charles: *Mater. Sci. and Tech.* Vol. 2 (1986) p. 956-962
- [17] Y.-H. Lee, H. Moo Lee, Y.-I. Kim, and S.-H. Nahm: *Met. Mater. Int.* Vol. 17 (2011), p. 389-395.
- [18] R. Wang: *Corros. Sci.* Vol 51 (2009), p. 2803–2810



INSTITUTO TECNOLÓGICO
de saltillo



CARTEL 15

**EFFECT OF HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE
AND MECHANICAL PROPERTIES IN MICRO ALLOYED
STEEL**

N. López-Perrusquia^{1,3}, M.A. Doñu-Ruiz^{1,3}, C. R. Torres San-Miguel^{1,4}, J. A. Ortega-Herrera¹, V. J. Cortes-Suarez², D. Sánchez-Huerta³

¹ INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, SEPI-ESIME

² UNIVERISDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD AZCAPOTZALCO

³ UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DEL VALLE DE MÉXICO, GRUPO CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

⁴ INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN DEL AUTOMÓVIL, ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

SALTILLO, COAHUILA 23, 24 Y 25 DE OCTUBRE DEL 2013.

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties in micro alloyed steel

N. López-Perrusquia^{1,3, a}, M.A. Doñu-Ruiz^{1,3,b}, C. R. Torres San-Miguel^{1,4,c}, J. A. Ortega-Herrera¹, V. J. Cortes-Suarez², D. Sánchez-Huerta³.

¹Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME, Grupo de Mecánica Computacional, Adolfo López Mateos, Zacatenco. México .D.F. 07738. México. Tel, 5729600 ext. 54731 y 54824

²Univerisdad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 Azcapotzalco 02200, México .D.F. Área de Ciencia de los materiales. Teléfono: 53189000 ext. 2136

³Universidad Politécnica del Valle de México, Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales. Av. Mexiquense, Tultitlán. Edo. México. México. Tel. 5062-6466

⁴Instituto Universitario de Investigación del Automóvil, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid. Carretera Valencia, Km 7, Madrid España.

^anlopezp0803@ipn.mx, ^bmdonur0800@ipn.mx, ^cctorress@ipn.mx

Abstrac: In the present investigation we studied the effect of heat treatment at 204 ° C, 315 ° C, 426 ° C, 538 ° C and (e) 650 ° C in a stainless API-X60, in which phases and microstructures evaluates obtained and hence the evaluation of mechanical properties. For this characterization were employed techniques optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), instrumented nanoindentation testing and energy dispersive spectroscopy (EDS). The effect of thermal treatment shows a microstructure consisting of polygonal ferrite, ferrite-martensite and bainite-ferrite, in addition to zone and / or regions ferrite- widamastanten, also of globular-bainite. Type precipitated (Nb, Ti) C, N formed in the material was observed by SEM. Lastly the values of were obtained hardness, elastic modulus and yield strength, for each specimen heat treated under nanoindentation test; in such a way obtaining an increase of mechanical properties depending on the microstructure and processing temperatures.

Keywords: nanoindentation, microstructures, precipitates, heat treatment, mechanical properties

Efecto del Tratamiento Térmico en la Microestructura y Propiedades Mecánicas en un acero microaleado

Resumen: En la presente investigación se estudió el efecto del tratamiento térmico a 204°C, 315°C, 426°C, 538°C y (e) 650°C en un acero API-X60; en el cual se evalúa las fases o microestructuras obtenidas y con ello la valoración de la propiedades mecánicas. Para ello, se emplearon técnicas de caracterización de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), ensayo instrumentado de nanoindentación y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El efecto de los tratamientos térmicos muestra una microestructura constituida por poligonal-ferrita, ferrita-martensita y Bainita-Ferrita, además de con zona y/o regiones de ferrita-widamastanten, asimismo de globular- bainita. El tipo de precipitado (Nb, Ti) C,N formado en el material, se apreció por MEB. En último lugar se consiguieron los valores de dureza, módulo elástico y límite elástico, para cada espécimen tratado térmicamente, bajo los ensayos de nanoindentación; de tal manera obteniendo un incremento de las propiedades mecánicas dependiendo de la microestructura y temperaturas de tratamiento.

Palabras claves: nanoindentación, microestructuras, precipitados, tratamiento térmico, propiedades mecánicas.

I.- Introducción

Los aceros microaleados, son utilizados en la industria automotriz, como en las tuberías, válvulas de paso, en el transporte de petróleo, hidrocarburos y gas natural, donde este tipo de aceros su vida útil se ve afectada por el fluido y/o gas que trasladan; sino también por las condiciones de suelo, como las ambientales en las cuales operan estos aceros [1-2]. Uno de los factores usuales en la degradación de las propiedades mecánicas de los aceros API; es el contacto, como la exposición con el hidrógeno, lo que ocasiona un comportamiento de fragilización por hidrógeno en estos materiales; por lo tanto es importante el estudio de mejorar las características microestructurales, en consecuencia con unas propiedades mecánicas que retarden este mecanismo que realiza el hidrógeno en los aceros API [3-4]. Por otra parte la movilidad y/o difusión de hidrógeno se ve afectada por el tipo de microestructura y tipo de precipitado formado en el acero API; por lo tanto un tipo de microestructura, como de precipitado pueden reducir la movilidad del hidrógeno [5-6-7]. En años recientes, varias investigaciones se han dado la tarea de realizar cambios microestructurales y ver los tipos de precipitados que se obtienen, con diferentes temperaturas de tratamiento térmico, con la finalidad de observar el comportamiento de propiedades mecánicas y dar soluciones viables que sean empleadas en

estos materiales que interactúan con hidrogeno. De tal manera Andenna y Torella [8]; presentan los diferentes tipos de microestructuras obtenidas con parámetros de tratamiento térmico, donde se observó el efecto de cada microestructura obtenida en este estudio, posteriormente Don et, al y Xue et. al. [9-10-11]; describen el comportamiento de la microestructura cómo influye en la movilidad y/o difusión del hidrogeno, además Park et al. y Huang et. al. [12-5]; realizan una investigación de la capacidad del tipo de microestructura y los precipitados, para atrapar el hidrogeno, con la finalidad de aumentar la vida útil de estos aceros. Por ello este artículo investiga el efecto del tratamiento térmico seguido de un temple, con el propósito de obtener las características microestructurales obtenidas y las propiedades mecánicas en el acero API-X60 tratado térmicamente.

II.- Desarrollo experimental

Caracterización material base

El material utilizado en este trabajo es un acero API-X60 con una composición química, cómo se muestra en la tabla I. La figura 1. Muestra la microestructura del material base

Tabla I. Composición química en wt%.

Steel	C %	Mn%	Si%	P %	S %	Cr%	Ni%	V %	Nb%	Ti%
API -X60	0.21	1.52	0.19	0.012	0.003	0.16	0.15	0.05	0.03	0.01



Figura 1. Microestructura del material base

Tratamiento Térmico

Se utilizaron especímenes con dimensiones 3.7 mm largo, ancho 7mm y espesor 3mm como se muestra en la figura 2 (a); en la figura 2(b) se tiene los tiempos y permanencia de los tratamientos térmicos.

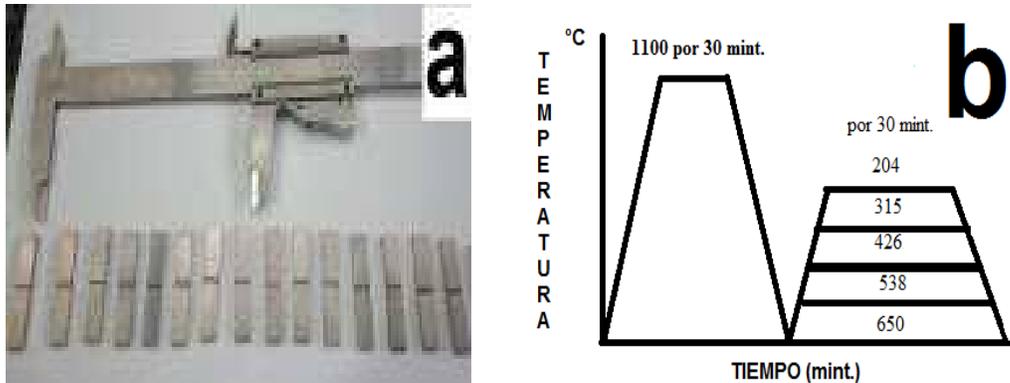


Figura 2, (a) especímenes del acero API-X60 y (b) tiempo y permanencia de tratamiento térmico.

Caracterización de las Fases

Los especímenes tratados térmicamente fueron sometidos a una caracterización microestructural por Microscopía óptica (MO) con un microscopio ZEISS AX10, empleando un ataque químico con nital del 2 al 5 %; Además mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB); con un microanálisis químico por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS) se revelan la presencia de los tipos de precipitados hallados, utilizando un equipo JSM-6010LA.

Propiedades Mecánicas

Se determinaron el módulo de elasticidad, límite elástico [13-14-15] y la dureza; con el ensayo instrumentado de nanoindentación con una carga 150 Mn.

III.- Resultados y Discusiones

En la figura 3. Muestra el cambio de la microestructura del acero API-X60, después de someterse a los tratamientos expuestos en este estudio. Mediante el ataque químico con nítrico 3%, se revelan las fase presentes como se observan el figura 3 (a) y (b), donde se tiene una estructura bainita-ferrita (BF), ferrita-martensita (MA), con pequeñas zonas globular bainita (GB); asimismo en la figura 3(c) y (d), presentan fases como la poligonal-ferrita (PF), ferrita-martensita (MA), ferrita widamastanten (FW) y globular bainita (GB); en último lugar la figura 3 (e), muestra una microestructura compuesta por poligonal-ferrita (PF) y ferrita widamastanten (FW); el tipo de microestructura que se presentan en las micrografías dependen del tratamiento térmico y enfriamiento..

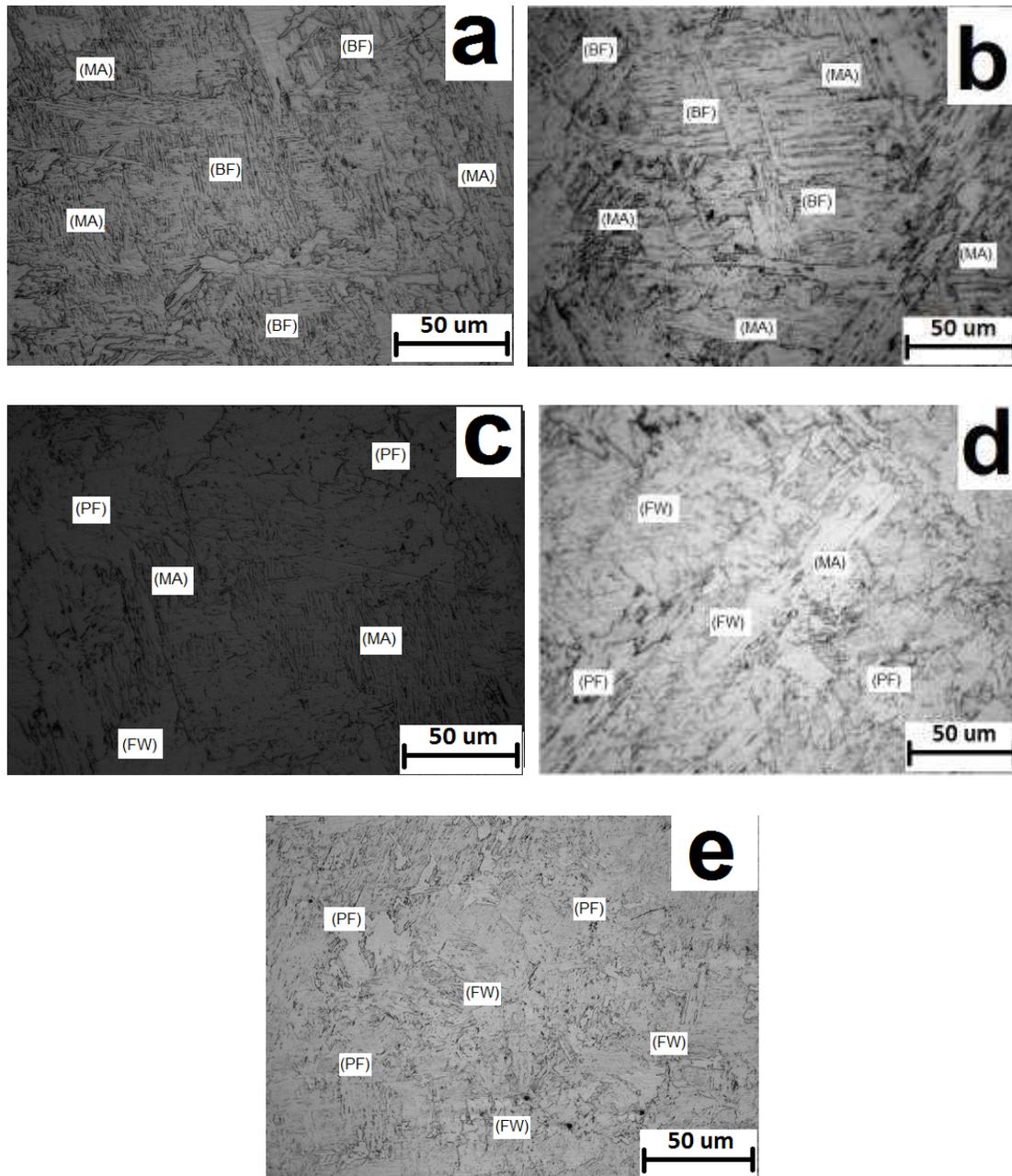


Figura 3. Micrografías por microscopía óptica de los diferentes tiempos de tratamiento; (a) 204°C, (b) 315°C, (c) 426°C, (d) 538°C y (e) 650°C

En la figura 4 se puede observar la presencia de la morfología de los tipos de precipitados de acuerdo con la solubilidad de equilibrio en la rango de temperatura austenítica y teniendo en cuenta la química composiciones. Mediante un EDS, se revelan los elementos aleantes que tienden a formar TiN, NbC, TiCN, VCN y NbCN, son precipitados que se forman en estos materiales, ya que en su composición química se; hallan elementos aleantes como Nb, Ti y V;

que tienden a formar precipitados pueden variar en tamaños y formas dependiendo de la temperatura de tratamiento.

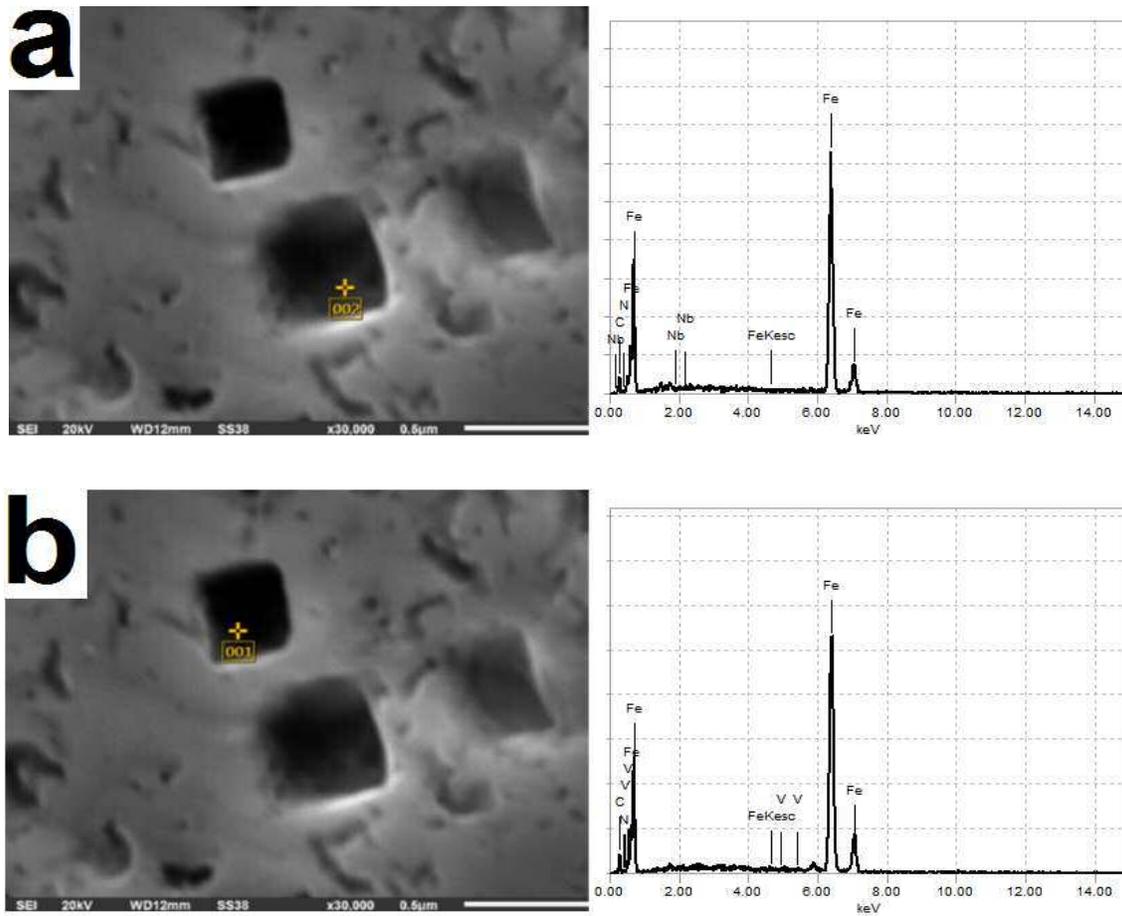
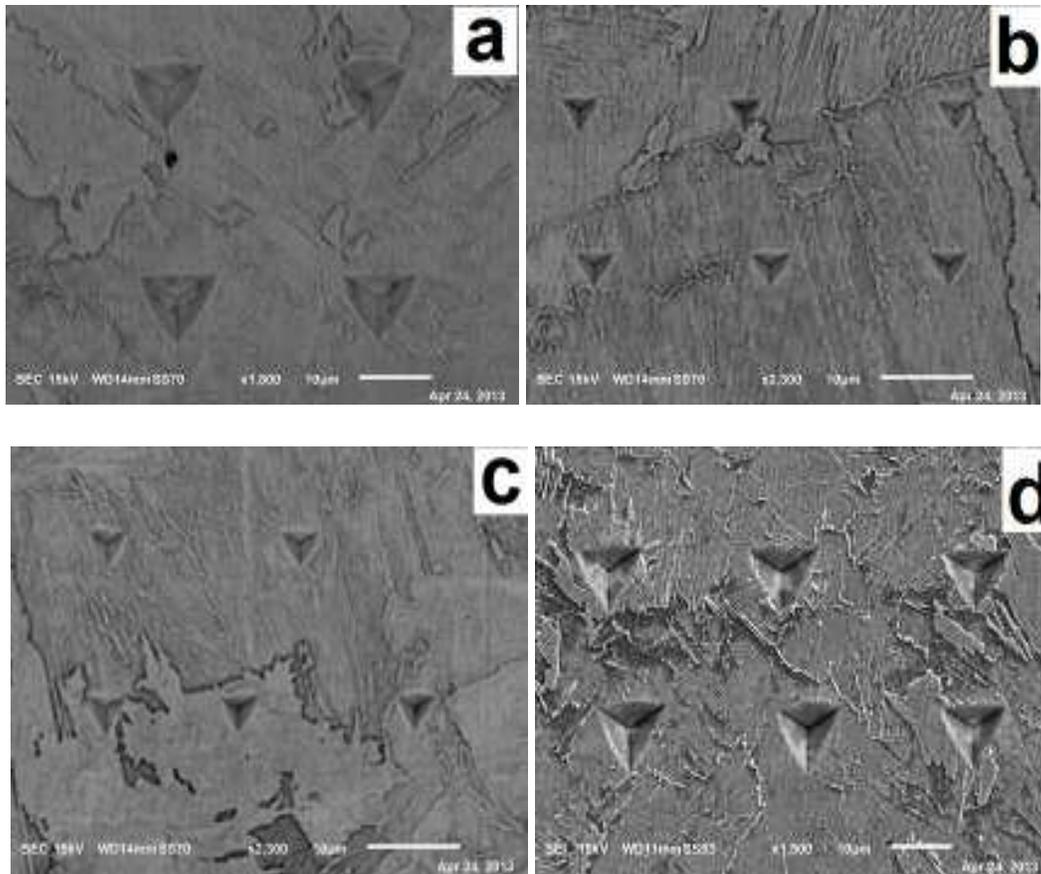


Figura 4. (a) y (b) Micrografías de la morfológica del precipitados, con tratamiento térmico a 204°C.

En la figura 5 se muestra el ensayo de nanodureza en a los especímenes con tratamiento térmico, con la presencia de diferentes; con los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de nanoindentación se determinó la dureza y módulo elástico, de las fases presentes. Además unos estudios presentan el comportamiento del límite elástico; el cual se puede evaluar mediante ensayos de medición dureza instrumentada [13-14-15]; por ello mediante se ensayo de nanodureza evaluó el límite elástico en este trabajo.



La figura 5 Imágenes de nanoindentación de diferentes zonas de las fases (a) PF, (b) MA, (c) DP y (d) BF

Por otro lado, se tiene la presencia ferrita-acicular/martensita-austenita, asimismo la influencia de los elementos aleantes como el Ti, V, Nb y Ni en un parámetro que se manifiesta en las propiedades mecánicas, tomando en consideración los estudios anteriores se determina las propiedades mecánicas bajo la técnica de nanoindentación instrumentada [16-17]. En tabla II, se presentan los promedios de la variación de las propiedades mecánicas; ya que dependieron del tipo de microestructura obtenida por los tratamientos térmicos para este material, En la tabla II se han agrupado los tipos de fases presentes, en la cual destacan las microestructura ferrítica, martensita y bainítica; con una mezcla de ellas. En los valores de las propiedades mecánicas obtenidas se tiene un margen de error para la dureza 20 Kg/cm^2 y del límite elástico de 60 MPa.

Tabla II. Propiedades mecánicas de las fases presentes del acero api-X60 tratado térmicamente

Temperatura de tratamiento (°C)	Microestructuras (Fases)	Límite elástico (MPa)	Módulo de elasticidad (Gpa)	Hardness (Kg/cm ²)
204 y 315	Bainita-Ferrita	1248 a 438	215 a 193	323 a 228
538 y 650	Poligonal-Ferrita	745 a 269	198 a 175	272 a 200
426	Martensita-Austenita	1000 a 373	207 a 183	294 a 214

IV.- Conclusiones

El efecto de los tratamientos térmicos en el acero de estudio, genera una transformación y/o cambio microestructural con las temperaturas de tratamiento, con el medio de enfriamiento propuesto en este estudio, además se tiene las fases de ferrita, martensita, bainita y una mezcla de ellas. El tratamiento térmico afecta las propiedades mecánicas de cada espécimen a temperaturas de exposición, como de enfriamiento, dando que la temperatura 204°C y 315°C; tiene un incremento en propiedades mecánicas como se observa en los valores obtenidos por nanoindentación. Además la gran variedad de microestructuras diferentes, dan un efecto en las propiedades mecánicas de este material de modo muy significativo en módulo de elasticidad, dureza y límite elástico. El EDS muestra la evidencia de los precipitados y la morfología de los carbonitruros (Nb, Ti) C, N, igualmente estos precipitados conducen a cambios en la dureza, como en límite de elasticidad, además una influencia en el comportamiento mecánico del material. Finalmente este primer estudio dará hincapié, para evaluar la influencia del hidrógeno en las fases y los precipitados obtenidos en este estudio.

V.-Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo por el IDCA 9885 con clave UPVMEX-CA-4 del recurso federal de PROMEP; subsecretaría de educación superior. Los autores agradecen a CONACYT, por el apoyo de la divulgación de este trabajo.

VI .- Referencias

- [1] Pressouyre G.M. and Bernstein I.M., Metall. Trans. A, (1978), Vol. 9A, pp.1571-1580.
- [2] Choo WY, Lee JY, Cho C.G. Mater. Scien. (1981), Vol.16, pp.1285-1293.
- [3] Ch. A. Wert, Topics in Applied Physics, (1978) Vol 29, pp. 305-330

- [4] Yazdipour N, Haq AJ, Muzaka K, Pereloma EV. *Comput. Mater. Scien.* (2012), Vol. 56, pp. 49-57.
- [5] Huang F, Liu J, Deng ZJ, Cheng JH, Lu ZH, Li XG. *Mater. Scien. and Engin. A.* (2010), Vol. 527, pp. 6997-7001.
- [6] Stevens MF, Bernstein IM. *Metall. Trans A* (1989), Vol. 20A, pp. 909-919.
- [7] Wei F.G. and Tsuzaki K., *Metall. Mater. Trans. A*, (2004), Vol. 35A, pp. 3155-3163.
- [8] Andenna, C. and Torella, R. *Hydrogen Transport and Cracking in Metals: Proceedings of a Conference Held at the National Physical Laboratory, Teddington, UK, (1994) (The Institute of Materials Book , No 605. Pp. 240-252*
- [9] Dong C.F, Li XG, Liu Z.Y, Zhang Y.R. *Jour. of Allo. and Comp.* (2009), Vol. 484, pp. 966-972.
- [10] Dong C.F, Liu ZY, Li XG, Cheng Y.F. *Inter. Jour. of Hydro. Ener.* (2009), Vol. 34, pp. 9879-884.
- [11] Xue HB, Cheng YF. *Corrosion Science* (2011), Vol. 53, pp. 1201-1208.
- [12] Park GT, Koh SU, Jung HG, Kim KY. *Corrosion Science* (2008), Vol. 50, pp. 1865-1871.
- [13] D. Tabor: *J. Inst. Afetals*, 1951, vol. 79, pp. 1-18.
- [14] D. Tabor: *The Hardness of Metals*, p. 102, Clarendon Press, Oxford, 1951.
- [15] J. R. Cahoon, W. H. Broughton, And A. R. Kutzak, *Metall. Trans.* (1970), Vol. 2, pp. 1971-1979.
- [16] S.W. Thompson and G. Krauss, *Proceedings of the Iron and Steel Society*, (1989), pp. 467-481.
- [17] T. Abe, K. Tsukada, and I. Kozasu; *Proc. of Int. Conf. on HSLA Steels: Metallurgy and Applications*, 00. by J.M. Gary et al., Beijing, 1985, pp. 103.

Effect of Hydrogen on the Mechanical Behavior of API X70 Ageing

M. A. Doñu Ruiz¹, N. López Perrusquia¹, J. A. Ortega Herrera¹, G. Urriolagoitia Calderón¹, V. J. Cortés Suárez², S. Rodríguez Gonzales³.

¹Instituto Politécnico Nacional, Grupo Mecánica Computacional, SEPI-ESIME-IPN, Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F., 07738, México

²Universidad Autónoma Metropolitana UAM unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Azcapotzalco, México D.F., 02200

³Universidad Politécnica del Valle de México UPVM, Grupo Ciencia en Ingeniería de Materiales, Av. Mexiquense s/n, Tultitlan. Estado de México

Keywords: fracture, API X70, bending test, embrittlement index.

Abstract: The present work reports on the effect of hydrogen on the mechanical behavior of API 5L X70 ageing. Bending test specimens underwent solution treatment in an electric induction furnace at 1100°C for 30 min under argon atmosphere and water quenching and then ageing process for five temperatures in the range between 204 to 650°C for 30 min of time exposition and water quenching, respectively. The microstructural characterization was examined by scanning electron microscopy (SEM) and matrix samples ageing showed microstructures, acicular ferritic, polygonal ferrite, bainitic-ferrite, degenerate perlite and retained austenite and energy dispersive spectroscopy (EDS) evidencing the presence of carbonitrides type Nb, Ti, V (N, C). Hydrogen was introduced in a sample of bending test, through cathodic charging, applying a current density of 50 mA/cm². Three point bend test was carry out on specimen on API X70 with and without hydrogen and the result showed a reduction of ductility and 65% of index of embrittlement (I_H). Also, samples undergoing ageing with hydrogen showed an increase in bending stress compared to a sample undergoing ageing without hydrogen, and the parameter (I_H) decreased in the range of 21 to 29% due to the formation of traps. The fracture surface of bend tested samples were examined using a SEM.

Introduction

High strength low alloy (HSLA) steels or microalloyed steels are technologically important structural materials in application included pipelines (of crude oil or natural gas transport) [1]. The hydrogen diffuses at room temperature and accumulates at the microstructural defects such as voids, dislocations, grain boundaries, precipitates and triple junctions [2]. The diffusion of hydrogen is affected by the microstructural presence of various defects attracting the hydrogen and trapping it. In the literature the trapping sources in metal are categorized in chemical and physical trapping sources [3].

The effect of mechanical properties is obtained by slow bending tests [4] to evaluate the material resistance to hydrogen embrittlement at high levels of strain. To evaluate the load versus mid span deflection, the bending stress σ_f and the bending strain ε_f is given by Eq. 1 and Eq. 2, respectively.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2WD^2} \quad (\text{MPa}) \quad (1)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6dD}{L^2} \quad (\%) \quad (2)$$

where, P is the load (N), L is the length of the sample (mm), W is the width of the sample (mm), D is the depth or thickness of the sample (mm), and d is the displacement/mid span deflection (mm)

A quantitative estimate of the effect of hydrogen can be expressed in terms of hydrogen embrittlement index HEI (I_H). This can be defined as the ratio of a given property when measured in the presence of hydrogen to that in the absence of hydrogen and it is given by the following equation:

$$I_H = \left(\frac{\varepsilon_o - \varepsilon_H}{\varepsilon_o} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

Where ε_o is the maximum bending strain in the case without hydrogen charging, and ε_H is the maximum bending strain in the case with hydrogen charging. A large value of HEI signifies a large effect of hydrogen on ductility.

In this work the effect of hydrogen on the mechanical properties and embrittlement of API X70 ageing is studied using three point bend tests. Hydrogen was introduced into alloy by in situ cathodic charging using an aqueous sulfuric acid electrolyte and the microstructure and fracture surface were examined by SEM.

Experimental Work

API X70 steel according to API 5L specification was used as specimen composed of 0.027% C, 1.51% Mn, 0.13% Si, 0.014% P, 0.002% S, 0.035% Al, 0.093% Nb, 0.28% Cu, 0.27% Cr, 0.16% Ni, 0.004% Mo, 0.004% V, 0.011% Ti, 0.16% N and Fe balance. The microstructure of acicular ferrite is observed in Fig 1a and the API X70 sample for the three point bend test is shown in Fig. 1b. A thermal treatment was carry out which consisted of two phases: i) The solution treatment introducing samples in a electric induction furnace at 1100°C for 30 min under argon atmosphere and water quenching, ii) Ageing process at temperature 204, 315, 426, 538, and 650°C for 30 minutes and water quenching, respectively.

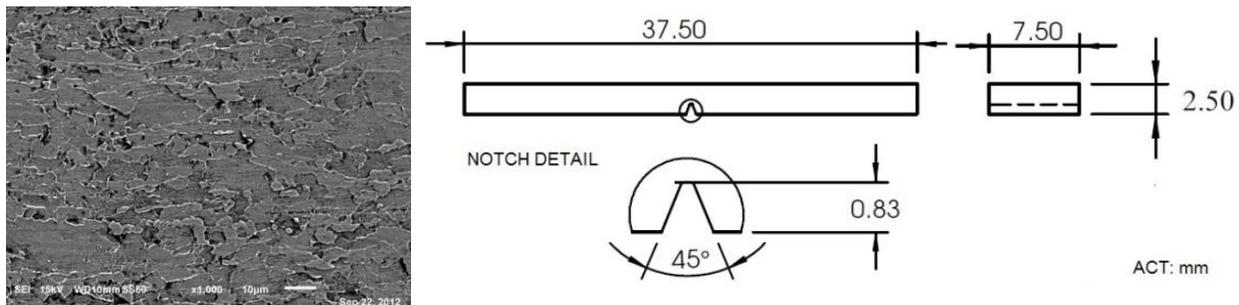


Fig. 1. a) View of the microstructure parallel to the rolling direction in API X70 steels, and b) sample of bending test.

The electrochemical hydrogen permeation developed by Devanathan-Stachurski [5] was employed, the hydrogen cathodic charging is carried out in a 0.5M H_2SO_4 electrolytic solution at room temperature (25°C) using a current density of 50 mA/cm², hydrogen was pre-charged for 4 h 30 minutes before the bend test, the hydrogen pre-charging time was selected based on the hydrogen diffusivity in HSLA [6].

The three point bend test was used to study the mechanical behavior on API X70 ageing steel samples in the presence and absence of hydrogen. The tests were carried out in five different ageing temperature conditions, seven sets of identical API X70 steel samples in each of the six different test conditions. The three point bend test was carried out using a three point bending test fixture on a

instron UNITED STM1 universal testing machine. The crosshead speed of 0.12 mm/min was used confirming [7].

Conventional metallographic techniques and etching with 2 to 5% nital solution and JSM-6010LA SEM) were used to examine the microstructure and the fracture surface of the tested samples under different conditions were examined. The EDS characterization evidenced the presence and formation of precipitates.

Results and discussions

Microstructural characterization

The microstructure of the API X70 ageing obtained by SEM is shown in Fig. 2.

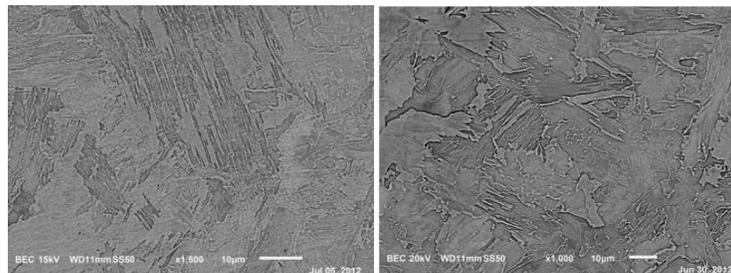


Fig. 2. SEM microstructure to temperature aging of a) 315, and b) 650°C

Figure 2 at the condition aging of 315°C and 650°C, respectively reveals islands with brighter contrast and shows a phase with featureless appearance for polygonal ferrite (PF), acicular ferrite (AF), martensite and retained austenite (MA). Higher magnification reveals second phases on API X70 aging, in Fig. 3 at the condition 204°C, and shows as the secondary phases degenerated islands of perlite (DP) and bainite ferrite (BF). In this result, MA and BF includes many carbide particles.

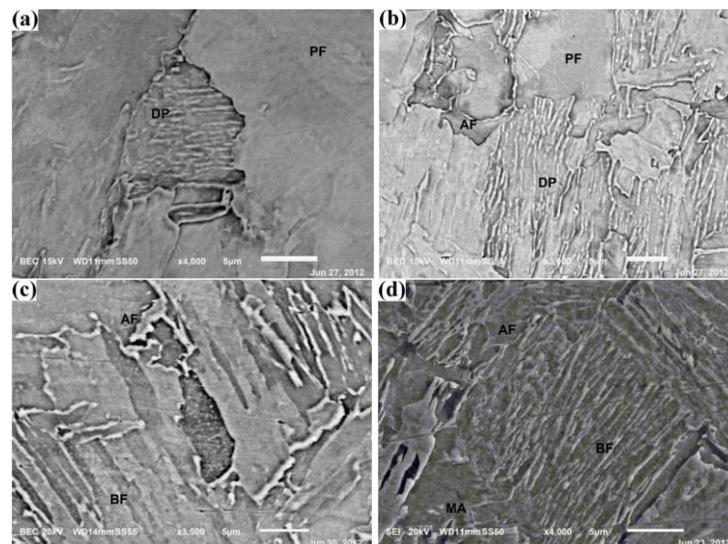


Fig. 3. Higher magnifications obtained by SEM, micrographs reveal second phases distributed between ferrite grains at the condition 204°C aging.

Figure 3 shows the microstructure at the condition 315°C aging. The ferrite grains are smooth, and the equiaxed ferrite grains are separated by continuous, linear boundaries. The dark etching areas of the microstructure consist of martensite that formed in untransformed austenite (γ) during

quenching. Hence, at the condition 650°C again, it shows a slightly coarsened ferrite microstructure as some ferrite has grown the volume fraction of PF (see Fig. 2b), increased with increasing the temperature aging. So, some precipitation strengthening by Nb (C, N) occurs during the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation during cooling.

Figure 4 shows the plot of counts versus KeV obtained during SEM microanalyses carried out in precipitate areas on API X70 aging treatment, the type of precipitates evidence with the size in the range of 5 to 3 μm .

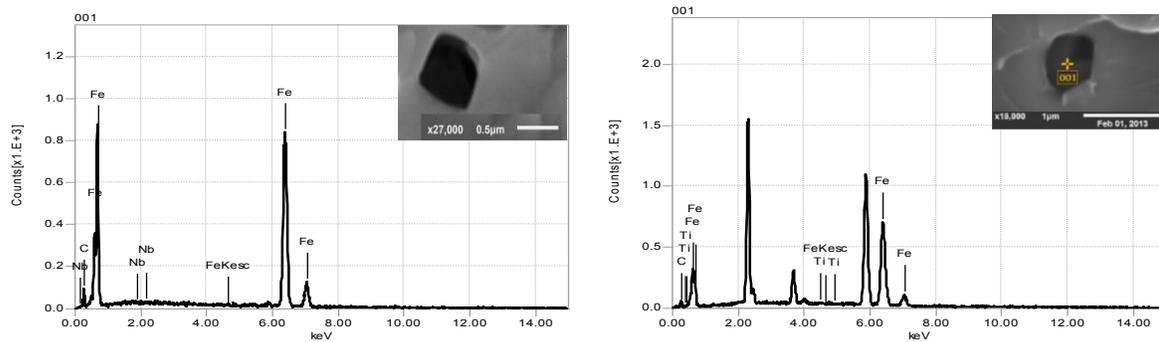


Fig. 4. EDS spectrum on API X70 aging at temperature of 204 and 315°C.

The presence of the elements such as Nb, Ti, V, C and N, EDS evidence the presence precipitation of the fine (Nb,Ti)(C,N) from ferrite generated at low temperature resulted in the effective precipitation strengthening effect.

Tree point bend test

Figure 5a shows typical bending stress-bending strain curves for the three point bending specimen at the condition with presence of hydrogen (**H**) and absence of hydrogen. Figure 5b summarizes the ductility response of this material for both, i.e. charged an uncharged condition.

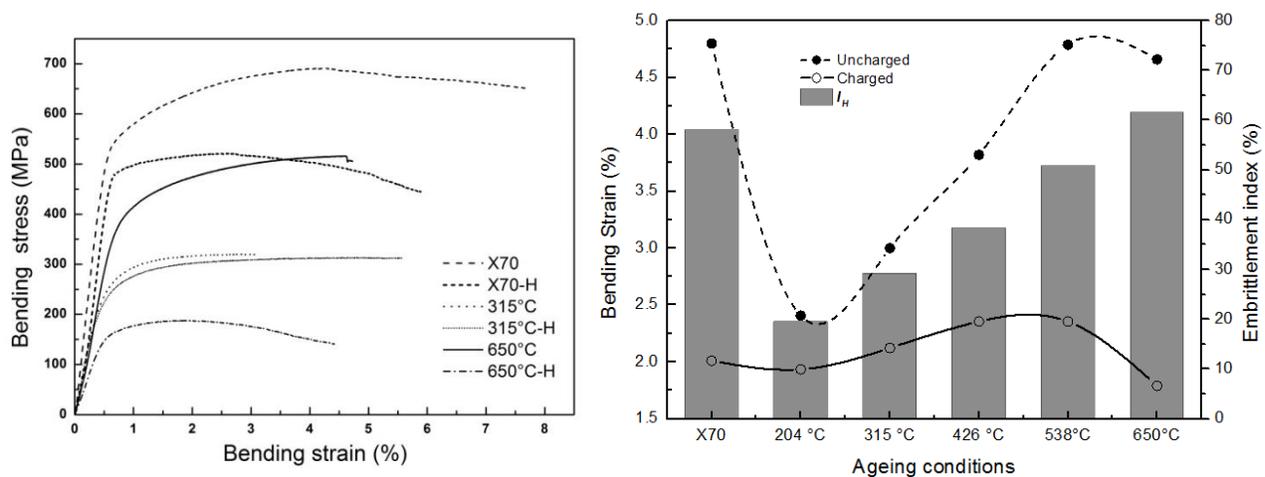


Fig. 5. a) Bending stress vs. bending strain curves obtained during slow bending tests of API X70 in different test conditions and b) average bending strain, ductility for charged and uncharged tests at ageing conditions and Index of hydrogen embrittlement (I_H).

In the uncharged condition, this material is highly ductile in the bend behavior and there is a dependence on the aging condition. In the charged condition, however the behavior is strongly

microstructural dependent. In particular, it may be separated in categories: ageing at the condition of less than 500°C, some ductility was observed and ageing condition at temperatures above 500°C, there are effects of hydrogen and the ductility is reduced. Figure 5b plots the index of hydrogen embrittlement for different aging conditions with the effect of ductility.

For the tested X70 sample, it was observed a maximum bending stress of 760.91 and 521.59 MPa at a corresponding bending strain of 4.80% and 2.0%, without and with presence of hydrogen, respectively. The HEI for the sample tested with hydrogen charging shows a very high value of 58.08, indicating that the presences of hydrogen effects the material ductility.

The bend stress and strain values of sample at the condition 315°C ageing was observed to have a maximum bending stress of 393.32 MPa at the corresponding bending strain of 2.46%, the sample tested with hydrogen charging was seen to have a maximum bending stress of 365.71 MPa at the corresponding bending strain 1.93%, the effect of hydrogen decreases and the HEI in this case is 21.24% due to the formation of traps [8,9]. In the case of samples tested of 650°C ageing observed a maximum bending stress of 516.15 MPa and a corresponding bending strain of 4.66% and for hydrogen charging, the observed maximum bending stress was 188.35 MPa and corresponding bending strain of 1.78%, the HEI in this case is 61.60%. It is seen that the presence of hydrogen lowers the bending stress and bending strain values drastically.

SEM images of fracture surfaces of API X70 three point bend test sample tested under different conditions are presented in Fig. 6.

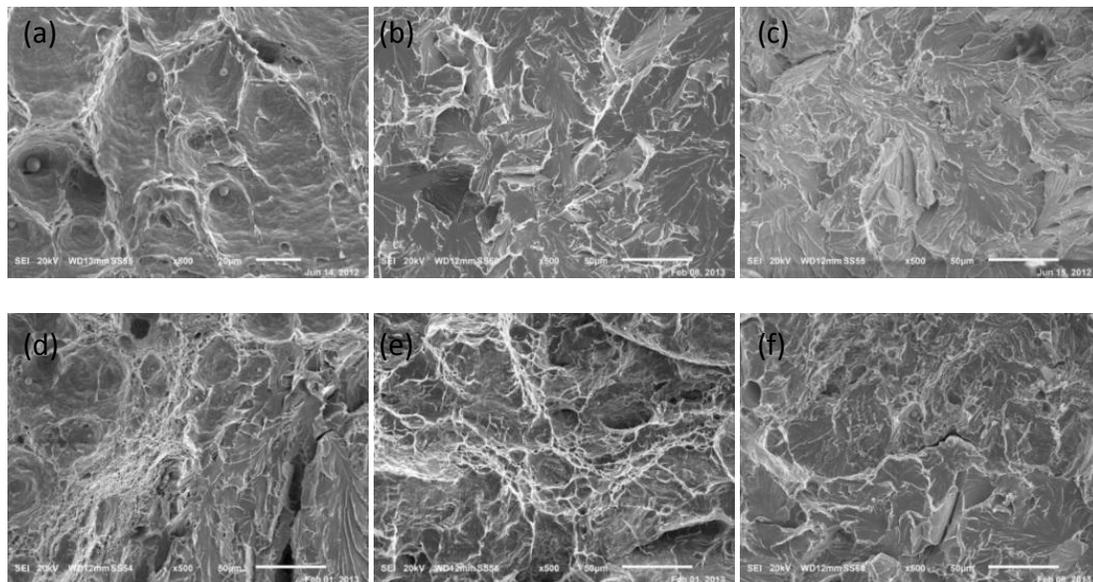


Fig. 6. SEM fracture surface images of three-point bending a) API X70 and d) API X70-H, b) 315° and e) 315°-H, c) 650° and d) 650°- H.

The fracture surface of the sample API X70 tested with neither hydrogen charging Fig. 6a is seen to have a ductile type fracture resulting from microvoid nucleation. The fracture surface of the sample tested with hydrogen charging (Fig. 6d) is seen to have quasi-cleavage fracture regions: cleavage facets and region of microvoids. The fracture surface of the sample tested at the conditions of 315°C ageing (Fig. 6b) shows the cleavage and the presence of hydrogen (Fig. 6e) and exhibited a mixed ductile brittle fracture. The condition of 650°C ageing (Fig. 6c) exhibited cleavage fracture with facets containing river markings and with charging hydrogen (Fig. 6f) showed cleavage fracture with micro cracks.

Conclusions

The API X70 with and without hydrogen charging was observed to have a drastic reduction in bending stress and bending strain values. The HEI for sample API X70 tested with hydrogen charging shows a very high value of 58.9%. The sample tested at the condition 204 and 315°C ageing on API X70, with hydrogen charging, the HEI decrease of 21.24 to 29.23% due to the formation of traps, associated with the multiphase microstructure develop by the ageing treatment and the formation of carbonitrides (V,Nb, Ti) (C,N). The API X70 sample tested at the condition 426 and 650°C ageing, with hydrogen charging, the HEI increases from 38.35 to 61.68%, indicating that the presence of hydrogen affects the material drastically and reduces the ductility.

References

- [1] Davis, J. R. "High strength low alloy steels." *Alloying: Understanding the basics*. ASM International. Materials Park, Ohio, USA (2001): 193-209.
- [2] C. Shiga, A. Kamada, T. Hatomura, K. Hirose, J. Junichi, and T. Sekine. Technical Report 4, Kawasaki Steel Technical Report, Kawasaki Steel, Japan, 1981, p. 97–109.
- [3] Wert, Ch A. "Trapping of hydrogen in metals." *Hydrogen in Metals II*. Springer Berlin Heidelberg, 1978. 305-330.
- [4] ASTM E 855-08, Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading, American Society of Testing and Materials, 2009, p 779–787
- [5] Devanathan, M.A.V., and Z. Stachurski. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* Vol. 270 (1962) 90-102.
- [6] Shreir, L.L., R.A. Jarman, and G.T. Burstein. Butterworth-Heinemann, Oxford, England 4 (1994): 44.
- [7] ASTM G129-00. "Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking." (2004).
- [8] J.G. Jung, J.S. Park, J. Kim, Y.K. Lee: *Materials Science and Engineering A* Vol. 528 (2011), 5529-5535.
- [9] R.A. Oriani: *Acta Metallurgica* Vol. 18 (1970) 147-157.

Effect of the Aging Treatment in Micro-Alloyed Steel

M. A. Doño Ruiz^{1*}, J. A. Ortega Herrera¹, N. López Perrusquia¹, V. J. Cortés Suárez²,
L. D. Rosado Cruz³

¹Instituto Politécnico Nacional, Grupo e Ingeniería Mecánica Computacional, SEPI-ESIME, Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F., 07738, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana UAM unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Azcapotzalco, Mexico .DF, 02200;

³Universidad Politécnica del Valle de México UPVM. Av. Mexiquense s/n esquina Av universidad politécnica, Col villa esmeralda, 54910, Tultitlan. Edo de México.

*E-mail: mdonur0800@ipn.mx

ABSTRACT

This work study the effect on aging thermal treatment on micro-alloyed steels API X70 pipe, microstructure and mechanical properties such a yield strength (Y), hardness (Hv) and Young's modulus (E) are presented in this work. Thermal treatment consists of two phases: i) The solution treatment introducing samples in a electric induction furnace at 1100 °C for 30 min under argon atmosphere and water quenching, ii) aging process for five temperature in the range between 204 to 650 °C for 30 min of time exposition and water quenching, respectively. The microstructural characterization was examined by optical microscopy and matrix samples aging showed microstructures like acicular ferritic, polygonal ferritic and bainitic-ferritic, and the secondary phases were examined by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) obtained by SEM evidencing the presence of precipitates composed of vanadium (V), niobium (Nb) and titanium (Ti). The mechanical properties were evaluated by depth sensitive indentation test at the samples aging, the results showed increase of the (Hv) and (E) to the conditions of low temperature aging.

Keywords: microstructural, hardness, second phases, nano-indentation, scanning electron microscopy (SEM).

INTRODUCTION

High strength low alloy (HSLA) steels or microalloyed steels are a technologically important structural materials in application included pipelines (of crude oil or natural gas transport), body parts in automotive industry and pressure vessels [1]. A lot of researches have dealt with the acicular ferrite dominated microstructure and its properties [2,3].

These steels contained small amounts of alloying elements, such as titanium, niobium and vanadium, which enhance the strength through the formation of stable carbides, nitrided or carbonitrides are important in the control of austenite recrystallization.

The mechanical characterization of the materials is represented by hardness and is defined as the resistance of permanent deformation. In depth sensing indentation, hardness H is defined as the mean contact pressure P_m under the loaded indenter, $H=P/A= P_m$ and is calculate as the indenter load P divided by the projects contact area A . Yield strength Y can, be calculate from the mean contact pressure P_m (or hardness). For soft metal with low hardness compared to elastic modulus, yield stress is usually calculated according to Tabor [4] as $H=CY$, where the H is the

hardness, C is a constant and Y is the representative stress, concluded that C is from 2.8 to 3 for coppers and mild steels. Jhonson`s study [5] proposed the relationship between hardness and yield strength.

$$p_m / Y = A(B + \ln(k(E / Y)\epsilon_{rep})) \quad (1)$$

Where A , B and k are constants ($A=4/3$, $B=2/3$ and $k=5/3$). Actually, the right-hand part of Eq. 1 corresponds to the constraint factor C , which depends on ϵ_{rep} and the ration E/Y that characterises the material susceptibility to plastic flow.

The values of representative strain ϵ_{rep} for Vickers and Berkovich indenter vary from 0.0115 to 0.042. In this study, the behavior of the material beneath the pyramidal indenter was assumed to be a plane strain deformation and ϵ_{rep} is defined as value of 0.033, values obtained by Ogasawara [6].

In the present work, the mechanical properties of API X70 microalloyed steel subjected to aging treatment, and the relation between microstructure and evaluation of the mechanical properties by depth sensitive indentation test was discussed.

EXPERIMENTAL

Microalloyed steel plates 37.5x2.5x7mm which belong to API X70 steel according to API 5L specification were used as specimen with composed of 0.027% C , 1.51% Mn , 0.13% Si , 0.014% P , 0.002% S , 0.035% Al , 0.093% Nb , 0.28% Cu , 0.27% Cr , 0.16% Ni , 0.004% Mo , 0.004% V , 0.011% Ti , 0.16% N and Fe balance and in the Figure 1a show the microstructure in direccion hot rolling. Thermal treatment consists of two phases: i) The solution treatment introducing samples in a electric induction furnace at 1100 °C for 30 min under argon atmosphere and water quenching, ii) Aging process at temperature 204, 315, 426, 538, and 650 °C for 30 minute and water quenching, respectively , according to the diagram presented in Figure 1b. The specimens were cross-sectioned along the rolling direction, mechanically ground and polished by conventional metallographic techniques and etching with 2 to 5% nital solution. ZEISS AX10 optical microscopy and JSM-6010LA scanning electron microscope (SEM) were used to examine microstructure characterization. Also, the EDS evidenced the presence of precipitates.

Depth sensitive indentation test were carried out using a dynamic ultra microhardness tester DUH-211S, the sample were indented at room temperature with a Berkovich diamond with 115°C triangular pyramid indenter, the peak load applied is 100 mN to estimate the elastic modulus and microhardness of the constituent phases.

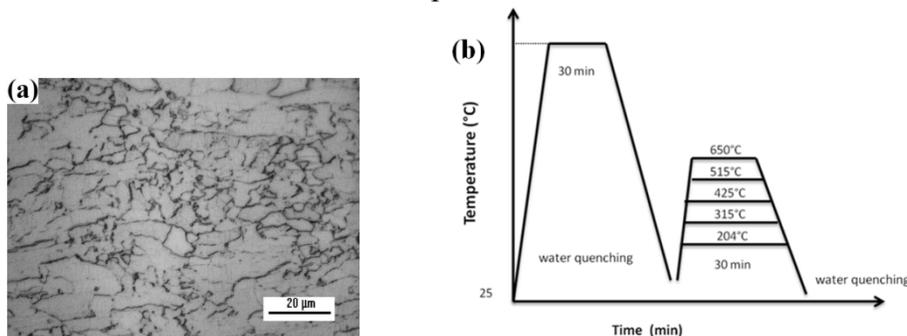


Figure 1. a) View of the microstructure parallel to the rolling direction in API X70 steels, 100X and b) schematic of diagram of the aging treatment processing.

RESULTS AND DISCUSSION

Microstructural characterization

Figure 2 shows the optical and scanning electron microstructure of API X70 after aging.

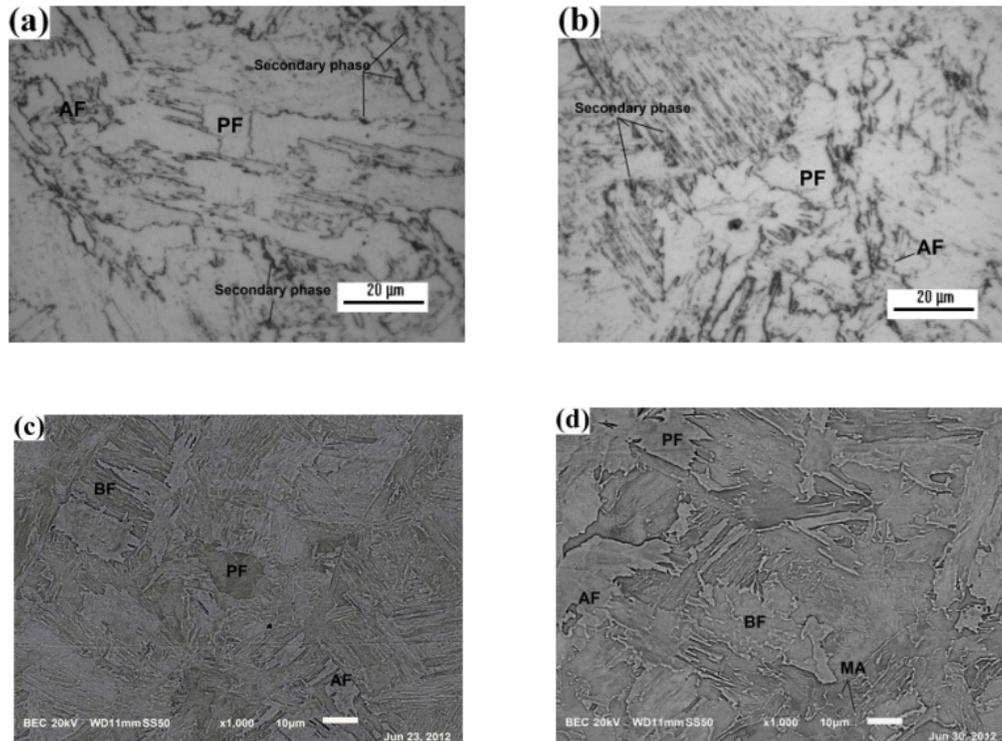


Figure 2. Microstructure obtained by optical microscopy at the temperature aging of a) 204 °C and b) 650 °C and SEM microstructure to temperature aging of c) 204 °C y d) 650 °C

Optical microstructure show in Figure 2a and Figure 2b at the temperature aging of 204°C and 650°C, respectively, reveals mixed morphology of ferrite grains (α) along with the distribution of low dark color phases at the ferrite grain boundaries, the correspondent SEM micrograph shown in Figure 2c and Figure 2d at the condition aging of 204°C and 650°C, respectively reveals island with brighter contrast and show phase with featureless appearance for polygonal ferrite (PF), acicular ferrite (AF), martensite and retained austenite (MA).

Higher magnification obtained by SEM reveal second phases on API X70 aging, in figure 3 at the condition 204°C, show the secondary phases of islands degenerate perlite (DP), bainite ferrite (BF). In this result, MA and BF includes many carbide particles.

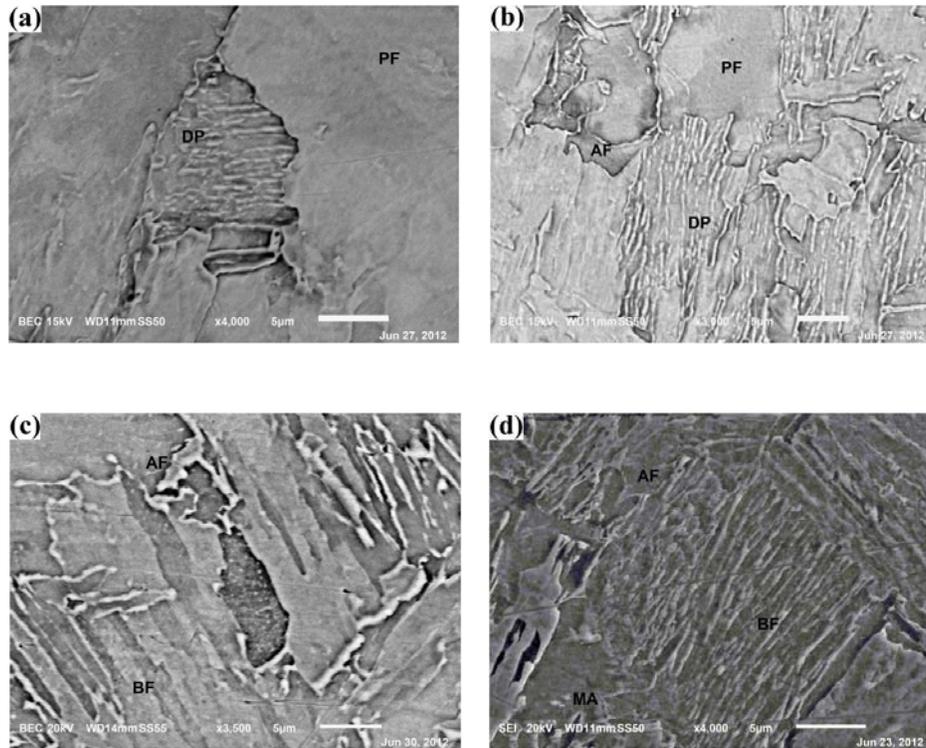


Figure 3. Higher magnifications obtained by SEM, micrographs reveals second phases distributed between ferrite grains at the condition 204°C aging.

The microstructure on API X70 consist acicular ferrite (see Figure 1a), Figure 3 shows the microstructure at the condition 204°C aging. The ferrite grains are smooth, and the equiaxed ferrite grains separated by continuous, linear boundaries. The dark etching areas of the microstructure consist of martensite that formed in untransformed austenite (γ) during quenching. Hence, at the condition 650 °C again, shows a slightly coarsened ferrite microstructure as some ferrite were grown the volume fraction of PF (see Figure 2b and Figure 2d) increase with increase the temperature aging. So, some precipitation strengthening by Nb (C, N), occurs during the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation during cooling.

EDS by scanning electron microscopy

Figure 4 show the plot of counts versus KeV obtained during SEM microanalyses carried out in areas precipitates on API X70 aging treatment at 204°C, the type of precipitate evidence, which vary in size from several microns.

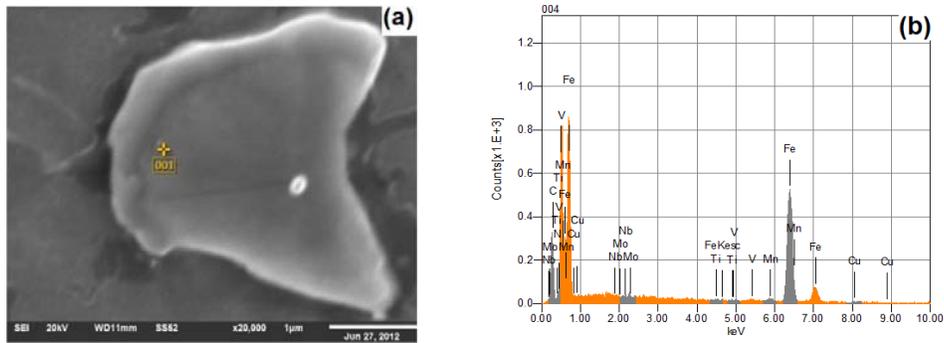


Figure 4. a) SEM micrograph and d) corresponding EDS spectrum on API X70 aging at 204°C.

The microstructure observed the presence of carbides in the matrix ferrite Figure 4a. according the figura 4b, the presence of the element such as Nb, Ti, V, C and N, EDS analyses of particles were performed and the chemical composition is listed in Table I. The presence precipitation of the fine (Nb,Ti)(C,N) from the ferrite generate at low temperature resulted in effective precipitation strengthening effect.

Table I. Chemical composition for the analysed spectra in mass fractions.

Element	C	N	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Nb	Mo
ms%	13.54	27.43	0.16	0.15	0.79	57.06	0.36	0.16	0.4

Depth Sensitive indentation

Figure 5 shows the response of the aging treatment to depth sensitive indentation test with different phase with constant load. The indentations were obtained after aging at 538 °C, the elastic modulus could be calculate from the slope of the load displacement curve using the Oliver and Pharr equations [7] and figure 5d show the behavior of the load displacement of the constituent phases.

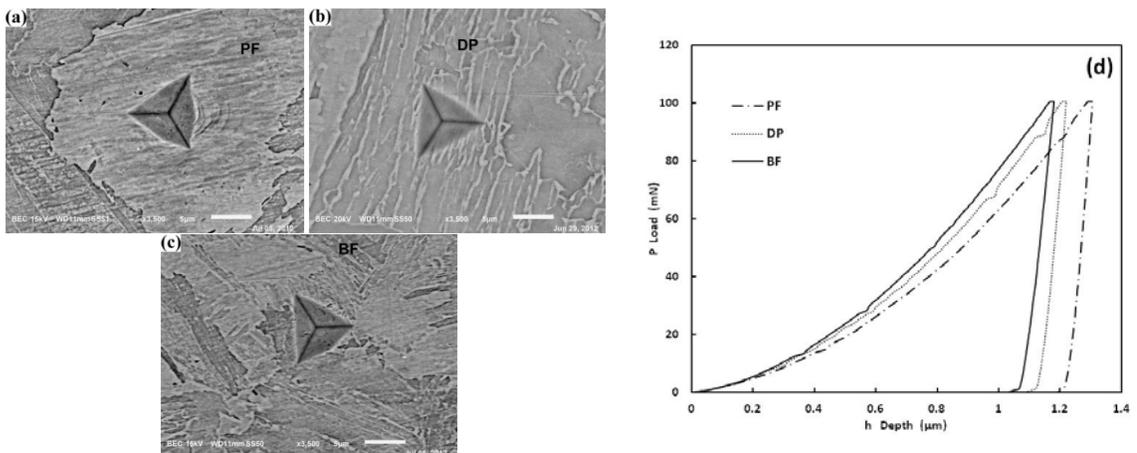


Figure 5. SEM images of nanoindentation of differents phases a) PF, b) DP and c) BF and d) load-displacement curves on different phases.

Figure 6a show the behavior of the load-displacement obtained in the phase PF and the Figure 6b show the results the microhardness obtained to different temperatures aging.

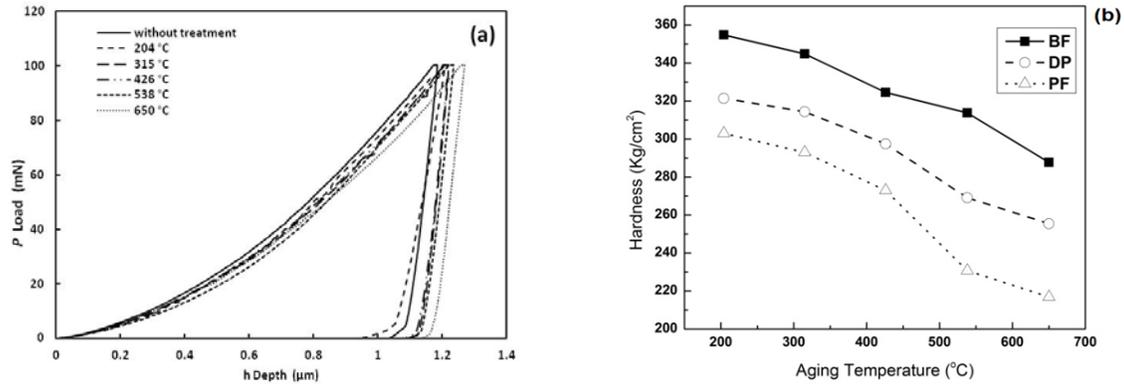


Figure 6. a) Load-displacement curves on API X70 aging at different temperature on the phase PF and b) variation of microhardness on different phases, with different temperature aging conditions.

Figure 7 present the mechanical properties related to the homogeneity associated with the single phase microstructure develop by the aging treatment, Figure 7a and 7b show aging curve plotted modulus elastic and yield strength between aging temperature, respectively. The yield strength was obtained by equation 1, depth sensitive indentation test was carry out on DP, BF and PF with constant load applied, the load-displacement curves with distinctly different slopes during the load cycle.

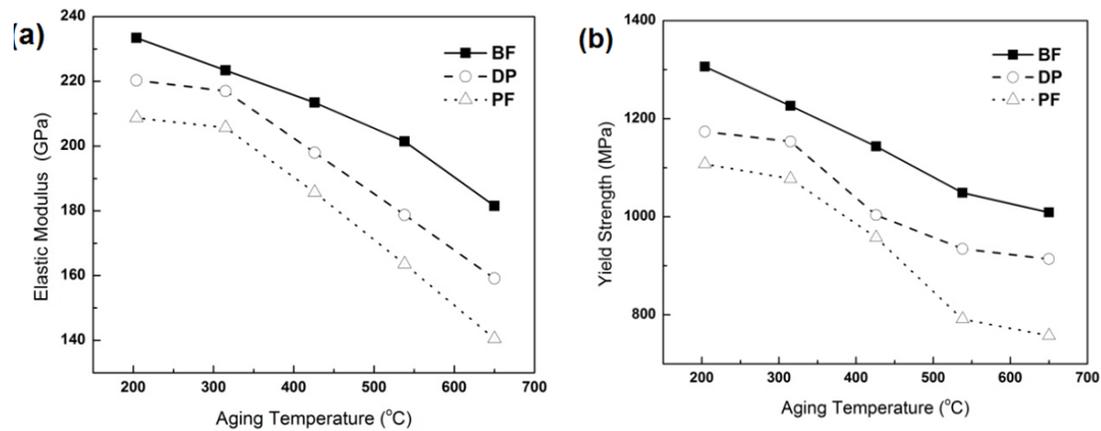


Figure 7. Variation of a) elastic modulus and b) yield strength with aging temperature after water quench on API X70.

The variation of mechanical properties values with regard to aging temperature and constituent phases BF, DP and PF. The elastic modulus of the concerned phase are in range of 181 to 233GPa (BF), 159 to 220 (DP) and 149 to 208 GPa (PF) with an average error margin of 4 GPa. The variation of the microhardness change from 287 to 354 Kg/cm² (BF), 255 to 321 Kg/cm² (DP) and 216 to 302 Kg/cm² (PF) with an average error margin of 15 Kg/cm² and the variation of the yield strength obtained are range 1008 to 1306 MPa (BF), 913 to 1173 MPa (DP) and 757 to 1107 MPa (PF) with an average error margin of 70 MPa. According Thompson *et al.*

[8] the mechanical properties of low-carbon steels with acicular ferrite/MA microstructures showed that yield strengths ranged from 450 to 985 MPa. Hence, the molybdenum (Mo) contained steels exhibited higher strength and the yield strength increased. Nb and Ti additions play an important role in the microstructure formation [9].

CONCLUSIONS

The present study evaluate the effect of the aging treatment in API X70 micro-alloyed steel, the aging significantly affects the properties of the material and depth sensitive indentation is a powerful technique for evaluate the mechanical properties of materials. The mechanical properties related to the heterogeneity are associated with the multiphase microstructure develop by the aging treatment. The heat treatment temperature of 204 °C increase the properties and micro alloyed steels without treatment having a yield strengths, report in literature about 690 MPa, and the present work by aging treatment are obtained values of 757 to 1306 MPa. The EDS evidence the formation of carbonitrures (Nb,Ti) C,N and the change the mechanical properties. The presence of Nb, Ti (C, N), lead to changes in the mechanical behavior of the material: the yield strength and the microhardness increase.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the CONACyT of Mexico City.

REFERENCES

1. J. Davis, *High-Strength Low-Alloy Steels*. ASM International, second edition ed.,1990.
2. M. Milizer, Warren J. Poole. *Material Technology*, Steel Research, **69**, (1998).
3. R. W. K. Honeycomb, London Edward Arnold Publishers (1998).
4. D. Tabor *The Hardness of Metal* published in the Oxford classics series. New York: Oxford University Press; 2000.
5. K. L. Johnson *Contact Mechanics*, UK: Cambridge University Press, (1985).
6. N. Ogasara, *J. Mater Research*, **20**, 2225-2234, (2005).
7. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Research*, **7**, 1564 (1992).
8. S.W. Thompson and G. Krauss, Mechanical Working and Steel Processing; Proceedings of the Iron and Steel Society, 467–481, (1989).
9. T. Abe, K. Tsukada, I. Kozasu, in: J.M. Gray et al., (Ed.), *Proceedings of International Conference on HSLA Steels: Metallurgy and Applications*, Beijing, p. 103, (1985).

Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Aluminum AA 6061 Alloy Hardened by Precipitation

M. A. Doñu Ruiz¹, V. J. Cortés Suárez², N. López Perrusquia¹, L. D. Rosado Cruz³, F. de J. Valencia Jara³, A. Altamirano Torres²

¹Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME, Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F., 07738, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana UAM unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Azcapotzalco, México .DF, 02200.

³Universidad Politécnica del Valle de México UPVM. Av. Mexiquense s/n Esquina Av. Universidad Politécnica, Col Villa Esmeralda, 54910, Tultitlan. Edo de México.

ABSTRACT

The present work reports on the effect of hydrogen on mechanical properties of aluminum AA 6061 hardened by precipitation. Test specimens are solution treated in an electric induction furnace at 803 K during 1 hour and then precipitation hardened during 4 hours at 423, 448 and 473 K. The heat treated specimens are subjected to a hydrogen cathodic charging process during 0, 24 and 96 hours and then tested under monotonic uniaxial tensile loading according to ASTM E8-03. Scanning electron microscopy characterization of tensile fracture surfaces reveals that hydrogen charging of precipitation hardened specimens enhances intergranular cracking by microvoid coalescence and intragranular cleavage fracture. The results show that, although hydrogen charging causes embrittlement of precipitation hardened aluminum AA 6061, the effect is a function of time; short time cathodic charging increases the ductility of the alloy.

INTRODUCTION

Aluminum alloys containing Mg and Si as major alloying additions are widely used for automotive applications because of their good combination of properties. The heat treatable Al-Mg-Si alloys of the 6xxx series are often chosen for these applications, since they show a good combination of formability, corrosion resistance and weldability [2]. The hardening phase in these alloys has recently been identified to be the coherent metastable β'' phase [1]. The introduction of hydrogen into aluminum alloy systems generally has a deleterious effect on the mechanical properties and particularly on the fracture toughness [3, 5]. The embrittlement resulting from the presence of solute hydrogen can be induced during processing or service in a gaseous or liquid corrosive environment. Strengthening of Al-Mg-Si alloys is based on a precipitation hardening process [6–8] and numerous investigations have reported on the effect of external hydrogen intake on the deformation and fracture behavior of precipitation hardened alloys[6,7]. The purpose of this work is to evaluate the effect of cathodic hydrogen charging on the mechanical properties and fracture behavior of aluminum AA 6061 hardened by precipitation.

EXPERIMENT

The nominal chemical composition of the aluminum AA 6061 alloy used in the present study is 0.40-0.80% **Si**, 0.80-1.20% **Mg**, 0.7% **Fe**, 0.15-0.4% **Cu**, 0.15% **Mn**, 0.04-0.035% **Cr**,

0.25% **Zn**, 0.15% **Ti**. Tensile specimens are solution treated at 803 K for 1 hour and quenched in water. Artificial aging is carried out at 423, 448 and 473 K during 4 hours followed by water quenching to room temperature. The heat treatments are performed using two Lindberg model 51894 furnaces. Hydrogen cathodic charging is carried out in a 0.5M H₂SO₄ electrolytic solution using a current density of 7.5 mA/cm² during 0, 24 and 96 h. Tensile tests are carried out at room temperature according to ASTM E-8-03 using a universal testing machine (UNITED SSTM1). The fracture surfaces of the tested specimens are examined using a scanning electron microscope (SEM JEOL JSM 5900).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of aging heat treatment on mechanical properties

The tensile stress-strain curves for each condition of aging are shown in Figure 1 and Table I lists the tensile properties of AA 6061; ultimate tensile strength (UTS), yield strength (YS), fracture stress (FS), reduction of area at fracture (RA) and elongation to fracture (EL), each data point represents the average of at least five tests.

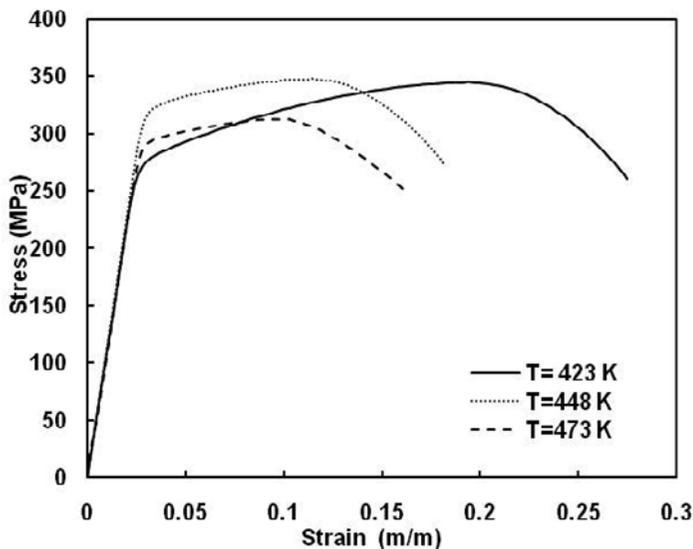


Figure 1. Stress-strain curves for aluminum AA6061 aged at different temperature for 4 hours cooled in water.

Table I. Tensile Properties of AA 6061 with different aging conditions

Temperature (K)	Time (h)	YS (MPa)	UTS (MPa)	FS (MPa)	RA (%)	EL (%)
423	4	266.80	344.80	260.30	35.25	27.80
448	4	311.70	348.00	272.00	34.25	19.70
473	4	288.00	312.30	250.00	35.88	17.20

The optimum strength is observed after aging at 448 K while underaging and overaging are observed at 423 and 473 K, respectively. The same trend is observed for the elongation to fracture with very little effect on the reduction of area at fracture. Thus, according with the results shown in Table I, the optimum aging treatment is 4 hours at 448 K.

Effect of cathodic hydrogen charging.

Figure 2a shows the effects of hydrogen charging on the stress-strain curves of AA 6061 aged 4 hours at 448 K. Figure 2b presents the change in YS, UTS, FS and RA of AA 6061 as a function of charging time and Table II lists the tensile properties for the various conditions tested. The tensile property data shows that hydrogen charging during 24 hours of aged (4 hr, 448 K) AA6061 causes a small decrease in YS and UTS. Comparing the data presented in Table I and Table II, it can be observed that a similar effect occurs in underaged and overaged samples. Increasing the charging time to 96 hours causes only a small increase in the tensile strength of the samples (see Table II). In contrast, the ductility of the charged samples, as measured by RA at fracture, first increases significantly after 24 hours and then drops dramatically after 96 hours. In is noteworthy that, on a percentage basis, the effect of hydrogen charging is much more pronounced on RA than on EL. This result is surprising considering that a number of researchers [8-10] have indicated that the ductility of Al-alloys decreases significantly when they are cathodically charged with hydrogen. In the present work, RA exhibits a different behavior for charging times up to 24 hours: RA increases by more than 25% with respect to the uncharged condition (Figure 2b).

Table II. Effect of hydrogen charging on the tensile properties of AA 6061.

Temperature (K)	Charging time (h)	YS (MPa)	UTS (Mpa)	FS (MPa)	RA (%)	EL (%)
423	24	274.5	341.1	277.5	34.00	27.18
448	24	292.4	321.8	229.0	43.25	18.62
	96	290.0	329.0	313.0	21.75	16.00
478	24	280.4	307.0	241.0	31.25	19.93

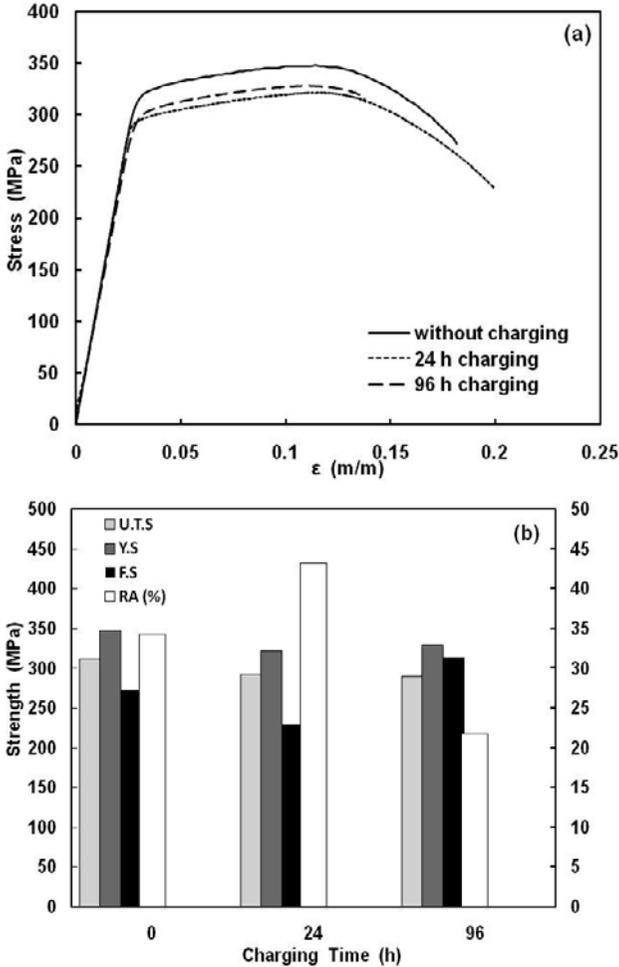


Figure 2. Effect of hydrogen charging time on: a) stress-strain curves and b) yield strength (YS), ultimate tensile strength (UTS), fracture stress (FS) and reduction of area at fracture (%RA), of AA 6061 artificially aged during 4 hours at 448 K.

SEM observation of the fracture surfaces

The effect of hydrogen charging time on the fracture surfaces of specimens of AA 6061 artificially aged at 448 K during for 4 hours is shown in Figures 3 and 4. As can be seen in Fig. 3a, the fracture surface of the specimen aged at 448 K during 4 hours exhibits a fibrous central

region, which is associated with the nucleation and growth of the crack, surrounded by a zone of ductile tearing, which represents the final separation resulting in a ductile cup and cone type fracture. Figure 4a illustrates the dimpled morphology (average dimple diameter of 11.6 μm) of the fracture surface which is characteristic of the tensile fracture of high ductility materials. As can be seen, the dimples are separated by thin regions of ductile tearing and exhibit conical shapes with very fine second phase particles within them.

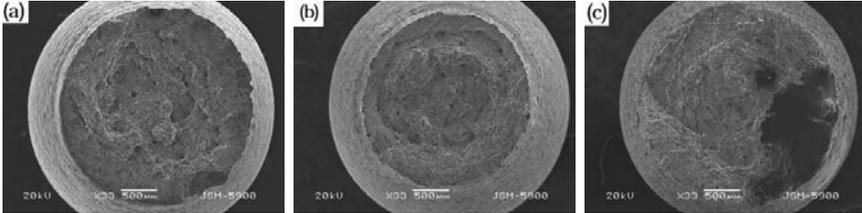


Figure 3. Effect of hydrogen charging time on the fracture surfaces of specimens of AA 6061 artificially aged at 448 K during for 4 hours a) 0 h, b) 24 h, c) 96 h.

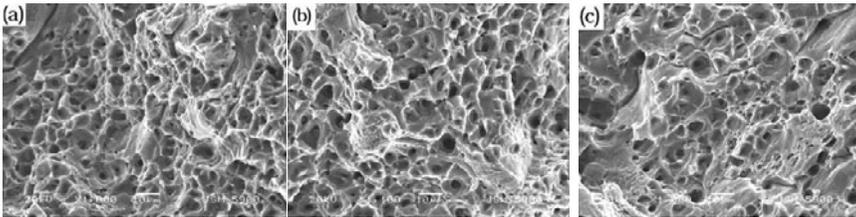


Figure 4. High magnification SEM micrographs of the fracture surfaces of specimens of AA 6061 showing ductile fracture with elongated dimples; (a) charging time: 0 hr, (b) charging time: 24 hr; and mixed ductile-brittle fracture with elongated dimples and intergranular cleavage facets; (c) charging time: 96 hr.

Similar fracture surface characteristics are observed in the sample charged during 24 hours (Figure 3b). In this case, however, there is an increase in the magnitude of the plastic deformation in the center of the specimen which resulted in a larger reduction of area at fracture (see Figure 2b) and an increase in average dimple diameter to 12.4 μm . Some regions of quasi-cleavage fracture can also be observed in Figure 4b: smooth, flat regions separated by zones of ductile tearing. These regions are related to hydrogen induced crack initiation sites. In contrast, the dimples are a clear indication of ductile fracture initiated by nucleation of microvoids at the interfaces between the matrix and the β (Mg_2Si) precipitate particles.

As can be appreciated in Figures 3c and 4c, hydrogen charging during 96 hours significantly changed the mode of fracture compared with the uncharged and 24-hour charged specimens. In this case, the cup-cone type of fracture is not developed and the reduction of area at fracture is

significantly reduced (Figure 3c). In addition, at high magnifications (Figure 4c), intergranular brittle fracture regions are clearly visible and the dimple diameter and density in the central part of the fracture surface are severely reduced. Also, regions of dimpled ductile fracture are separated by large regions of transgranular fracture where faceted patterns and steps suggest the occurrence of cleavage.

CONCLUSIONS

Optimum mechanical properties of aluminum AA 6061 alloy are obtained after artificial aging during 4 hours at 448 K. Hydrogen cathodic charging during 96 hours of aged specimens causes embrittlement. However, the results of the present investigations showed that short-term (up to 24 hours) cathodic hydrogen causes a 25% increase in reduction of area at fracture. Increasing the hydrogen charging time from 24 to 96 hours changes the appearance of the fracture surface from 100% dimpled cup-cone to mixed ductile-brittle fracture with elongated dimples and intergranular cleavage facets.

ACKNOWLEDGMENTS

Two of the authors gratefully acknowledge the support given by *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*, CONACyT through the Doctoral Program of Instituto Politécnico Nacional

REFERENCES

1. G. A. Edwards, k. Stiller, g. L. Dunlop and m. J. Couper, *Acta Metallurgica* 46 (1998) 3893.
2. G. B. Burger, A. K. Gupta, P. W. Jeffrey, and D. J. Lloyd, *Mater. Charact.* 35 (1995) 23.
3. L. Cristodoulou, H. M. Flower, *Acta Metallurgica*, 28 (1980) 481-487.
4. A. I. Onuchukwu, S.P. Trasatti, S. Trasatti, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1815.
5. Wookil Jang, Sangshik Kim, Kwangseon Shin. *Metallurgical and Materials Transactions*, 33 (2002) 1755.
6. R. P. Wahi and M. von Heimendahl, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 24, (1974) 607.
7. S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Treholt, U. Tundal, and O. Reiso, *Acta Mater.* 46, 3283 (1998).
8. ASM Handbook, Volume 4, *Heat Treating*.1997.pg. 1862-1960.
9. Jang, W. K. and Kim, S. S., *Scripta Materialia* 67 (1999) 503.
10. Wookil Jang, Sangshik Kim, Kwangseon Shin, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33a (2002) 1757.

Characterization of the Fracture of an Automobile Drum Brake

N. López Perrusquia¹, M. A. Doña¹, V. J. Cortez², D. Sánchez³, F. Vázquez³

¹Instituto Politécnico Nacional. SEPI-ESIME U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco.
México.D.F. 07738. México. E-mail: nlopezp0803@ipn.mx

²Univerisdad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 Azcapotzalco
02200, México .D.F. Área de Ciencia de los materiales.

³Universidad Politécnica del Valle de México, Av. Mexiquense s/n, esquina Av. Universidad
Politécnica, Col. Villa Esmeralda, C.P. 54910, Tultitlán, Estado de México.

ABSTRACT

In this research we studied the fracture of a cast iron drum for 3.5 ton trucks, and it seeks to determine the causes that led to a series of cracks in different areas of the part of drum brake during the manufacturing process, casting or machining. The work followed the methodology usually used in failure analysis; we used the following analytical techniques: visual inspection, penetrating liquids, fractography, metallography, chemical analysis and mechanical testing of hardness. The analysis of the automotive part surface is divided into four sections which are the flange, track, belt and covers powders which were evaluated by the above techniques to determine the failure of the piece. Metallography analysis in each section of the piece showed different microstructure on gray cast iron; showing that pieces works with different cooling conditions during manufacture, giving a mechanism of failure-prone fragile.

Keywords: Fracture, Casting, Microstructure, Optical Metallography, Hardness.

INTRODUCTION

The failure analysis is a useful tool because it not only seeks to identify the mechanisms that cause breakage or degradation of mechanical faults and equipment but also establishes responsibilities and probably more importantly, to facilitate the taking of corrective measures that prevents recurrence of the failure [1-2]. The life of automotive components depends critically on their properties mechanical, physical and chemical made during the casting. One of the main possible failures is due to impact and wears resistance [3-4]. The two main functions of a drum is the transmission of a considerable mechanical strength and heat dissipation from, this means operating at medium or high temperatures. Many materials can fulfill these functions, however, for reasons of performance, stability, raw material costs and ease of production, gray iron is the material commonly used. Gray irons are used for automotive brake drums have a long lifespan. They have a high thermal coefficient; on the other hand have excellent wear resistance [5-6]. In the case of ferrous, gray iron castings are widely used in the automotive industry, where operating conditions of automotive components subject to wear, abrasion and surface corrosion. The gray iron can be machined easily, even with hardness that provide good wear resistance has great resistance under conditions where the flow of lubricant is insufficient to maintain a lubricating film. It has outstanding properties for applications involving vibration conditions. The comprehensive strength is important when the gray iron used for machine foundations or supports [7]. Like all fragile materials, the comprehensive strength of gray iron is much larger than its

tensile strength, and is largely a function of shear strength. Understanding Failure usually occurs along an oblique plane, unless the sample is large enough to allow bending failure [8].

EXPERIMENTAL

In this study the company Motor Lermmerz provides the automotive component of brake drum of 3.5 ton. The failure analysis of brake drum was studied using the following techniques; a) Visual analysis through penetrating liquids by standard ASTM E165, b) Fractography, using scanning electron microscopy (SEM) model ARL 3520 OES, c) Metallography according to ASTM E3, using an optical microscopy Olympus GX 51 and scanning electron microscope JOEL JSM 6360 LV, d) Chemical analysis, using emission spectrometer ARL 3520 OES, e) Mechanical hardness test using a universal hardness tester Brinell Wilson agree ASTM E10. These tasks to determine the cause of cracking of gray iron drum.

Chemical Composition

Table I gives the average chemical composition, evaluated on brake drum fail this was done in parallel during the metallographic study by SEM. Carbon equivalent (CE) and the degree of saturation (Sc).

Table I. Average chemical composition (wt. %) in brake drum gray cast iron.

<i>Element</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Al</i>
<i>(wt.%)</i>	5.40	1.378	0.630	0.0111	0.2833	0.1646	0.050	0.0133	0.005
<i>Element</i>	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Pb</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>CE</i>	<i>Sc</i>
<i>(wt. %)</i>	0.3662	0.001	0.0282	0.005	0.001	0.005	90.4	5.85	1.41

The chemical composition shows that the carbon content is not appropriate in this composition is to the right of the eutectic point, resulting in a hypereutectic cast. It is necessary to correct the chemical composition to get the percentage of carbon between 2.5-3.75% C.

RESULTS AND DISCUSSION

Visual Analysis

The gray iron drum has a crack in the flange section, such as dust covers, the growth of these cracks is axial and of various lengths. Figure 1 shows the cracks in the flange section that goes from the surface of the flange to the center and covers powders drum.

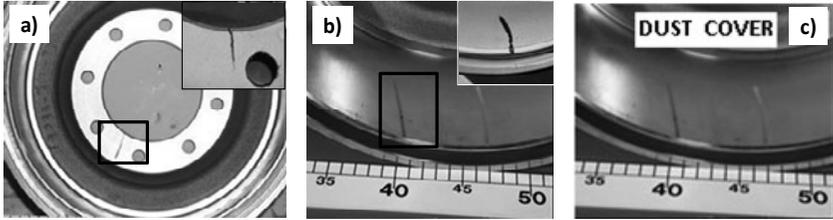


Figure 1. Penetrant liquids inspections of drum brake of gray cast iron, b) show crack of flange zone and c) Fracture zones dust cover.

Microstructural characterization

Figure 2 show micrographic gray cast iron of the fracture zone on dust cover and flang of the automotive component, in figure 2a and b shows a microstructure of gray iron type C and B, with matrix pearlitic and ferritic, the ferrite is found around the graphite flakes. Figure 2c shows a structure type E which delineates in the form of ribs interdendritic spaces with preferred orientation and figure 4d shows the features segregation for a interdendrite form randomly distributed [9]. The result of such chips is not indicated, since in applications of are gray iron drum graphite type A, close to the eutectic membership (4.3% C).

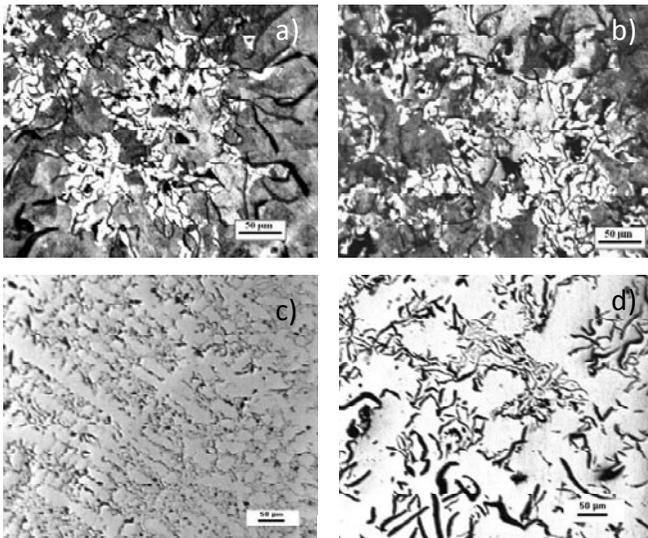


Figure 2. Microstructure of gray cast iron; a) and b) Fracture zone of the dust cover, flake graphite in matrix of pearlite; etched, 200X, c) Flake type E and d) Flake type D fracture zone of the flange, 100X.

The fracture zones of the dust cover and flange of the automotive component; chips that have this type form are in fracture zones have a gross morphology, corresponding to gray cast hypereutectic very high carbon content. These sheets are usually disordered orientation. Such flakes are usually present in casting low carbon and high pouring temperature which causes failure.

Hardness Test

Hardness was determinates in each zone of the brake drum of gray cast iron, whit the average values shown in table II.

Table II. Average hardness scale HB of different zone fracture of the brake drum

Part of brake drum	Hardness (HB)
Brake drum without fail	218.4±2.6
Dust Cover	177.4 ± 7.26
Flange	169.8 ± 6.69

The HB hardness, according to Table III, due to metallographic analysis shows different sizes, types and distribution of graphite flakes with no homogeneous morphology, which is not under specifications for gray iron drum.

Fractography Analysis

The figure 3 present the inside the crack in each zone of the drum brake, the fracture surface showed two regions clear and dark zone that corresponds to zone uncracked and zone cracked, respectively

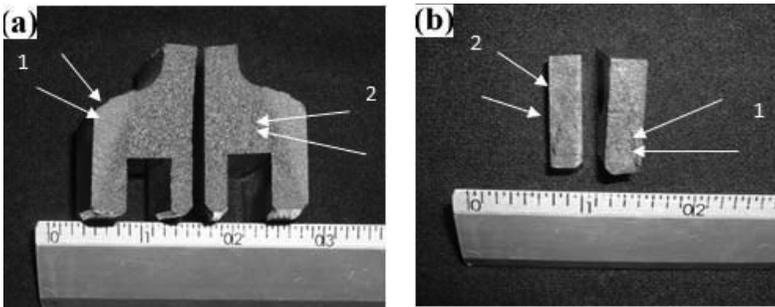


Figure 3. Show the fracture surfaces a) Duster cover and b) Flange, number one is crack area and number two is good area, respectively.

The micrographic obtained by SEM shows in figure 4a quasi-cleavage fracture, this area belongs to the flange this fracture occurs before the crack front of the main facets are produced by tearing and then joining coalescence of micro cavities and figure 4b show the area covered by dust which has a pearlitic matrix.

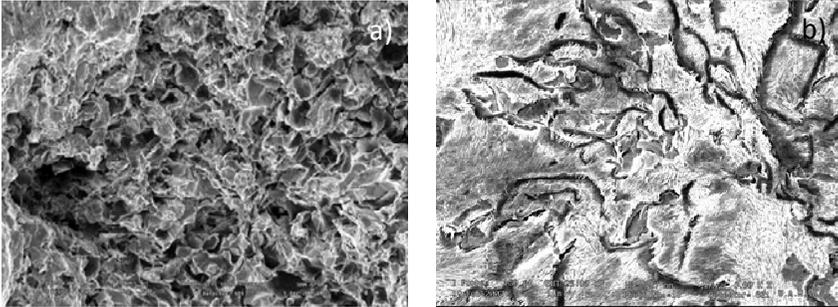


Figure 4. SEM micrographs of (a) flange zone, aspect of quasi-cleavage fracture and (b) pearlitic structure with graphite flakes.

CONCLUSIONS

The chemical composition of the grey cast iron show the content is not appropriate and the results obtained are a hypereutectic cast. This gives emphasis to reduce the mechanical properties and thus breaking the brake drum; to solve this problem is necessary to correct the chemical composition, the percentage of carbon should be between 2.5-3.75 C (wt.%). Another part that influenced the fracture of the drum is the variability of the types of flakes; this is due to the cooling rate, which depends on the thickness of the parts and the condition of green mold, is another factor that also exerts an influence on the quality and microstructure of the castings. On the other hand, the slow cooling is recommended that favor the formation of graphite type A and B, and the formation a pearlitic structure homogeneous in the matrix of the gray cast iron, to obtain the mechanical properties that are required for these automotive parts. Finally, the hardships that were obtained are low; this is due to the different morphologies of graphite phases that are in the matrix. The hardness limit of brake drums on the gray cast iron is 180-220 HB.

REFERENCES

1. S. F. Hassan, M. R. Alam, Failure Analysis of Gearbox and Clutch Shaft from a Marine Engine, *Journal of Failure Analysis & Prevention*, **10**, 393-398(2010)
2. Mehmet Şimşir Effect of Heat Treatment on Fracture Behavior of Steel-Wire-Reinforced Gray Cast Iron, *International Journal of Fracture*, **151**:121–133, (2008).
3. J. Luo, R.A. Harding, and P. Bowen, Evaluation of the Fatigue Behavior of Ductile Irons with Various Matrix Microstructures, *Metallurgical and Materials Transactions*, **33**, 3722-3730, (2002).
4. P. I. Talanov, V. I. Kantorovich, A. D. Sherman and Yu. A. Morozov, The resistance of cast iron brake drums to heat checks, *Metal Science and Heat Treatment*, **12(12)**, 1045-1046, (1970).
5. C. Branco. V. Infante, A. Sosa. A Failure Analysis Study of Wet Liners in Maritime Diesel Engines, *Engineering Failure Analysis*, **19**: 403-421, (2002).
6. R. Venkata Rao, Machinability Evaluation of Work Materials Using a Combined Multiple Attribute Decision-Making Method, *International Journal Advanced Manufacturing Technology*, **28**: 221–227, (2006).
7. O. Maluf, M.T. Milan, and D. Spinelli, Effect of Surface Rolling on Fatigue Behavior of Pearlitic Ductile Cast Iron, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **13**:195-199, (2004).
8. S. Y. Buni, N. Raman and S. Seshan, The role of graphite morphology and matrix structure on low frequency thermal cycling of cast irons, *Proceedings of Indian Academy of Sciences (Sadhana)*, **29**, 117–127, (2004).
9. ASTM A 247-06, Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings. P. 1-5.



ARTÍCULO 034

INFLUENCE OF AGING HEAT TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF 6061 T6 ALLOY

M. A. Doñu Ruiz¹, Noé López Perrusquia¹, Víctor J. Cortés Suárez², Leoncio D. Rosado Cruz³, A. Villegas Caramillo³

¹Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME

²Universidad Autónoma Metropolitana UAM, Azcapotzalco, Departamento de Materiales

³Universidad Politécnica del Valle de México UPVM

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO
9, 10 y 11 DE NOVIEMBRE DE 2011



INFLUENCE OF AGING HEAT TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF 6061 T6 ALLOY

M. A. Doñu Ruiz^{1,a}, Noé López Perrusquia^{1,b}, Víctor J. Cortés Suárez^{2,c}, Leoncio D. Rosado Cruz^{3,d}, A. Villegas Caramillo^{3,d}

¹Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME, Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F., 07738

²Universidad Autónoma Metropolitana UAM, Azcapotzalco, Departamento de Materiales, México .DF, 02200.

³Universidad Politécnica del Valle de México UPVM. Tultitlan. Edo de México. 54910,

^amdonur0800@ipn.mx, ^bnlopezp0800@ipn.mx, ^cvjcs@correo.azc.uam.mx, ^dledarc_24@live.com.mx, ^ev_c_a_77@hotmail.com

ABSTRACT: This paper presents an experimental study in the behavior of the mechanical properties of aluminum specimens of AA 6061 T6 by artificial ageing. The precipitation hardening is a thermal treatment, quenching (water) and artificial aging process. The solubility was induction furnace at temperature of 520 °C for 1 hours and artificial aging is carried out at temperatures 150, 175 and 200 °C for 4 hours of treatment, respectively. The specimens were subjected to monotonic uniaxial tensile tests by ASTM E8-03. The results showed the influence of temperature on artificial aging with the optimum mechanical properties for the condition of 175 °C and these are evaluating the influence of time, with conditions 4, 6 and 8 hours. Finally the mechanical properties influences on the aging temperature which shows increased mechanical properties, with high fracture stress and good ductility.

RESUMEN: Este trabajo presenta un estudio experimental sobre el comportamiento de las propiedades mecánicas en probetas de aluminio AA 6061 T6 por envejecimiento artificial. El endurecimiento por precipitación es un tratamiento térmico, temple (agua) y envejecimiento artificial. La solubilidad se realizo a la temperatura de 520 °C durante 1 horas y el envejecimiento artificial se lleva a cabo a la temperatura 150, 175 y 200 ° C durante 4 horas de tiempo de tratamiento, respectivamente. Las muestras fueron sometidas a pruebas de ensayos de tracción uniaxial por la norma ASTM E8-03. Los resultados mostraron la influencia de la temperatura en el envejecimiento artificial con propiedades mecánicas óptimas para la condición de 175 °C y estas se analizan con la influencia del tiempo, con condiciones de 4, 6 y 8 horas. Finalmente en comportamiento mecánico influye en la temperatura de envejecimiento el cual muestra aumento en las propiedades mecánicas, incremento al esfuerzo de fractura y ductilidad.

Keyword: Aluminum 6061; artificial ageing; ductility;

Palabras claves: Aluminio 6061T6; Envejecimiento; Ductilidad



1. INTRODUCTION

The reason why the Al-Mg-Si alloys are used in automotive and aerospace parts applications [1, 2], overall properties of these alloy have such a corrosion resistance, fatigue strength, formability and weldability. The 6xxx-serie (Al-Mg-Si) of aluminum alloys belongs to the group of heat treatable alloys with Mg_2Si being the intermetallic hardening phase which precipitates in the Al-matrix. In this series, AA6061 is one of the most widely used alloys [3]. The solution heat treatment is performed at temperature of 500 °C to obtain the supersaturated solid solution. Artificial ageing is obtained by heating to about 200 °C for various amounts of time and leads to precipitation of various phases [4].

Precipitation hardening is a process that enhances the mechanical properties of aluminum alloys (Al-Mg-Si) by the formation of extremely small uniformly dispersed particle of a second phase within the original phase matrix of the aluminum. The precipitate kinetic of solid-state reactions study described by Youcef Aouabdia and Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov [5-7] the particle nucleates and grows; by the diffusion of solute atoms into it from the matrix phase.

Artificial ageing be accomplished not only below the equilibrium solvus temperature, addition below a meta-stable miscibility gap called Guinier-Preston (GP) zone solvus line. The strengthening of Al-Mg-Si alloys is based on a precipitation hardening process and the precipitation sequence in the Al-Mg-Si alloy is described in [9-13].The precipitations from the supersaturated solid solution have been extensively studied in aluminum alloys. [6, 11-13]. In this study, are evaluate the behavior of mechanical properties of aluminum alloy 6061-T6 by through precipitation hardening process and describes the effect of mechanical properties by artificial again.

2. EXPERIMENT

The dimensions of tensile specimens were according to ASTM E8-03 and are illustrate in figure 1 and the chemical composition of aluminum AA 6061 alloy in the nominal T6 condition is listed in table I. Tensile specimen were solid solution treated at 520 °C for 1 hours (solvus temperature of the β phase in the α phase) and water quenched to room temperature. Immediately following quenching, the specimens were aged at temperature of 150, 175 y 200 °C for 4 hour, respectively. Likewise, Tensile test according to ASTM E-8-03 were carried out at room temperature using an instron testing machine UNITED SSTM1, for each condition of ageing treatment specimen. The fracture surfaces of the tested specimens were observed using a scanning electron microscope SEM JEOL JSM 5900.

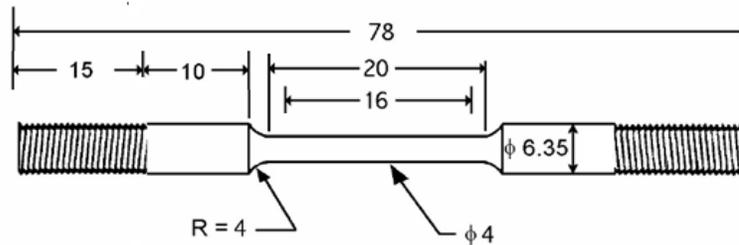


Figure 1. Schematic of tensile specimens of the 6061 T6 (act: mm)

Table I Chemical Composition of Aluminum Alloy 6061 T6.

Element	<i>Si</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu,</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti.</i>
Wt %	0.40-0.80	0.80-1.20	0.7	0.15-0.4	0.15	0.04-0.035	0.25	0.15

3. RESULTS AND DISCUSSION

The tensile properties of the AA 6061 aluminum alloy were evaluate according to the ASTM-E8-03 Standar for each artificial aged condition. Five test specimens were used for each condition. The engineering stress-strain curve of the examined materials for aging condition are shown in figure 2. The tensile properties, such as ultime tensile strength (*UTS*), yield strength (*YS*), fracture stress (*FS*)and plasticity (reduction of area (*%RA*) and elongation (*%EL*)). Were extracted from the stress-strain curves. The results of tensile tests of the effect of temperature on specimens aged on aluminum are shown in figure 2.

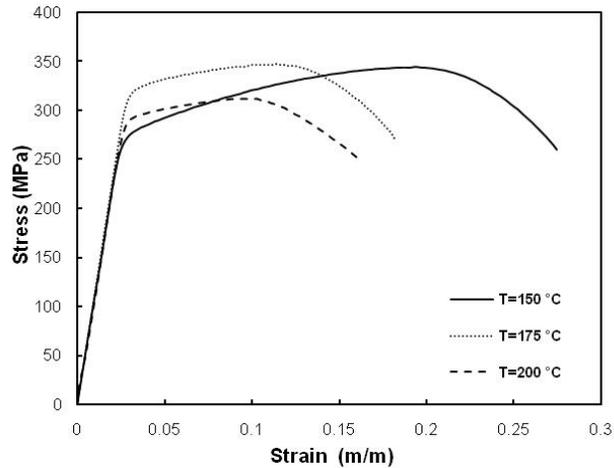


Figure 2. Stress-strain curve for aluminum 6061 aged at different temperatures for 4 hours cooled in water.

In the figure 2, for the condition of Aluminum 6061 175°C for 4 hour, are show that the mechanical properties are greater than those of the aluminum base alloys. Compared with the AA 6061 T6 without again condition, show increased the tensile strength and exhibited good ductility, although it was decreased. The trend of optimal mechanical properties is obtained on the condition 175 °C, these properties decreases at 150 °C (under aging) and 200 °C (over aging). The (%*EL*) elongation shows the same trend, so the reduction of area (%*RA*) shows a noticeable loss in ductility with increasing aging temperature to 175 °C, however, this trend is stable to 200 °C. According to Table II for the condition of the aging to 175 °C with 4 hour is obtained excellent mechanical properties.

Table II. Tensile Properties of Al 6061 with different aging conditions

Temperature (°C)	Time (h)	(<i>YS</i>) (MPa)	(<i>UTS</i>) (MPa)	(<i>FS</i>) (MPa)	(<i>RA</i>) (%)	(<i>EL</i>) (%)	Reference
without aging	0	275	310			12	[14]
150	4	266.80	344.80	260.30	35.25	27.80	Present Study
175	4	311.70	348.00	272.00	34.25	19.70	
	6	310.80	347.20	253.10	28.75	19.90	
	8	310.00	347.60	235.40	28.75	19.60	
200	4	288.00	312.30	250.00	35.88	17.20	

Once determined the effect aging temperature and obtained the best mechanical properties (UTS), (YS), (FS) and plasticity ($\%RA$) ($\%EL$), it was carry out tensile test on specimens at the condition of $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ at different times of aged 4, 6 and 8 h (see figure 3) to study the influence time. The figure 3 shows the stress-strain curve for the condition of aging at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ at different times and the result are show in table I. The curve stress strain does not significantly modify the mechanical properties of the material, this is true when observing the curves of these three trials superimposed on one another in the graphs.

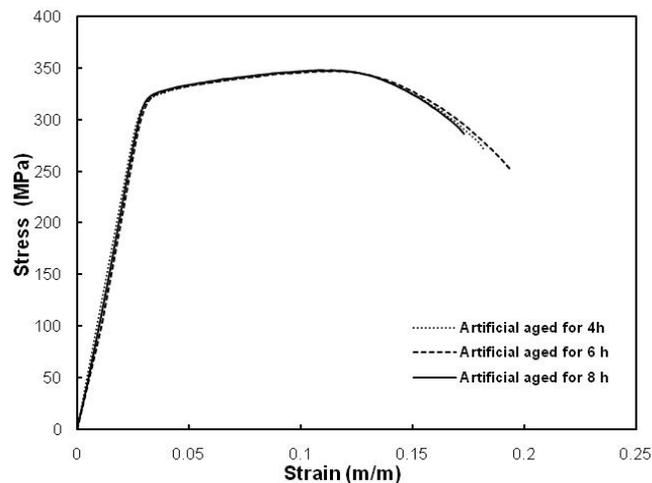


Figure 3. Stress-strain curve for aluminum 6061 aged at temperature $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different hours cooled in water.

W.F. Miao and D.E. Laughlin [11] described that artificial aging at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, the hardening in aluminum alloy is mainly caused by the precipitation of needle like β'' (Mg_5Al_6) with a monoclinic structure (fine needle-shape zone along $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ [9,10]), however, the mechanical properties of aluminum has an effect on aging temperature and stabilizes the hours of aging.

The fractographic study has been done on the tensile specimens. Figure 4 shows the fracture surface of the AA 6061 T6 specimens taken by SEM. The fracture mechanism is analyzed the behavior of aluminium AA 6061 artificial ageing. Observing under SEM micrographs the specimen of $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h ageing the fracture surface are show in figure 4 a) and figure 4 b) show high magnification 1000X.

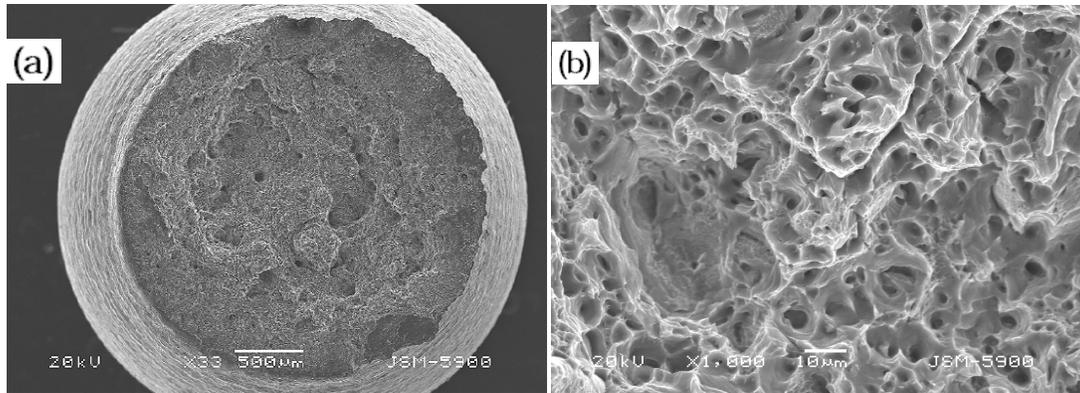


Figure 4. Scanning electron macrographs of fracture surface from tensile tests on Al 6061 T6 a) SEM fractographs after tensile specimen showing ductile surface morphology b) ductile fracture with elongated shape simples.

Figure 4 a) shows the fracture surface of the specimen aged at for 175 °C 4 hours. There is a fibrous central region, which is associated with the nucleation of the crack, this central region is surrounded by a zone of ductile tearing, which represents the separation final with ductile fracture type cup and cone. Figure 4 b) seen round and deep pores, which are a demonstration of high ductility. Predominantly an average pore size of 11.6 µm in diameter. The pores have a conical geometry, separated by small regions of ductile tearing, very fine precipitates are lodged within the pores.

4. CONCLUSIONS

The artificial ageing presented a positive effect on mechanical properties of the aluminum 6061-T6. As a preliminary research at evaluating the precipitation hardening on aluminum Alloy 6061 T6, this study identified the effect in properties mechanical in different artificial ageing temperature. SEM results has provided an importance evidence of the relevance artificial ageing on the formation hardening precipitates, this analysis show that the optimum aged could be achieved at 175 °C at 4 hour of ageing time,



ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the support given by CONACyT through the doctoral program of Instituto Politecnico Nacional.

REFERENCES

- [1] S.J. Murtha, New 6xxx aluminum alloy for automotive body sheet applications, SAE Int J Mater Manuf 104(1995), pp. 657–666.
- [2] G. B. Burger, A. K. Gupta, P. W. Jeffrey, and D. J. Lloyd, Mater. Charact. 35, 23 (1995).
- [3] J. Buha, R. N. Lumley and A. G. Crosky, Microstructural development and mechanical properties of interrupted aged Al-Mg-Si-Cu alloy, Metallurgical And Materials Transactions A Volume 37, Number 10.
- [4] E. A. Starke Jr, Aluminum Alloys: Thermal Treatments, Encyclopedia of Materials: Science and Technology Pages 116-118.
- [5] Youcef Aouabdia, Abdelhamid Boubertakh, Smail Hamamda, Precipitation kinetics of the hardening phase in two 6061 aluminium alloys, Materials Letters 64 (2010) 353–356
- [6] Birol Y, Karlik M. Scripta Mater 2006;55:625.
- [7] Avrami M. J Chem Phys 1939;7:1103.
- [8] R. P. Wahi and M. von Heimendahl, Phys. Stat. Sol. (a). 24, 607 (1974).
- [9] S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Treholt, U. Tundal, and O. Reiso, Acta Mater. 46, 3283 (1998).
- [10] ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating. 1997. pg. 1862-1960.
- [11] W.F. Miao and D.E. Laughlin, Precipitation Hardening In Aluminum Alloy 6022, Elsevier Science Ltd, Scripta Materialia, Vol. 40, No. 7, pp. 873–878, 1999
- [12] G. A. Edwards, k. Stiller, g. L. Dunlop, m. J. Couper, The Precipitation Sequence In Al-Mg-Si Alloys, Elsevier Science, Acta mater. Vol. 46, No. 11, pp. 3893±3904, 1998.
- [13] Junzhou Chen, Liang Zhen, Shoujie Yang, Wenzhu Shao, Shenglong Dai, Materials Science and Engineering: A Volume 500, Issues 1-2, 25 January 2009, Pages 34-4.
- [14]. ASM: Metals Handbook, Desk Edition (Materials Park, OH: ASM Int., 1998).

Certificate of Participation

DSL271

We certify that **Dr. Noe Lopez Perrusquia** attended successfully the 9th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL-2013, Madrid-Spain, 24-28 June, 2013.

During the conference, Dr. Noe Lopez Perrusquia presented the work(s) entitled:

Study of Hydrogen Induced in a Steel micro-alloyed Heat Treated
N. López Perrusquia, M.A. Doñu Ruiz, J. A. Ortega Herrera, G. Urrolagortía Calderón Y.E. Vargas-Oliva



Professor Andreas Öchsner
DSL CONFERENCE CHAIR

Certificate of Participation

DSL270

We certify that **Mr. Marco Antonio Doñu Ruiz** attended successfully the 9th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL-2013, Madrid-Spain, 24-28 June, 2013.

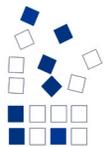
During the conference, Mr. Marco Antonio Doñu Ruiz presented the work(s) entitled:

Effect of Hydrogen on the Mechanical Behavior of API X70 Ageing
M. A. Doñu Ruiz, N. López Perrusquia, J. A. Ortega Herrera, G. Urriolagoitia Calderón,
V. J. Cortés Suárez, S. Rodríguez Gonzales



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Öchsner'.

Professor Andreas Öchsner
DSL CONFERENCE CHAIR



August 2012

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Noe Lopez Perrusquia, Jose Angel Ortega Herrera, Marco Antonio Doñu Ruiz, Victor Jorge Cortes Suares, Leoncio David Cruz Rosado* presented the contribution:

CHARACTERIZATION MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL OF A STEEL X-60 HEAT-TREATMENT, in the Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds Symposium at the XXI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 12th to 16th, 2012.

Sincerely,

Sergio Mejía Rosales
President





August 2013

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Marco Antonio Doñu Ruiz, Jose Angel Ortega Herrera, Noe Lopez Perrusquia, Tomás de la Mora Ramírez, Víctor Jorge Cortés Suárez* presented the contribution: **HYDROGEN EMBRITTLEMENT ON MICRO-ALLOY STEELS AGEING**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds Symposium at the XXII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 11th to 15th, 2013.

Sincerely,

Armando Salinas Rodríguez
President





IV

Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Otorga la presente

CONSTANCIA

a

*N. López Perrusquia, J. A. Ortega Herrera, M. A.
Doñu Ruiz, F. Vasquez Ramirez, J. J. Perez Montes
De Oca, E. Dimas Celestino.*

Por el trabajo presentado (oral)

MECHANICAL PROPERTIES OF A STEEL API X-60 HEAT TREATED

"Amor, Orden y Progreso"

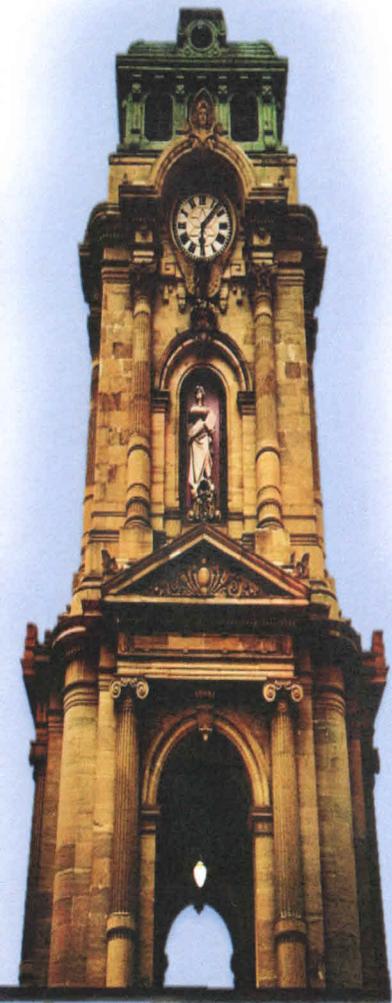
Pachuca de Soto, Hgo., del 18 al 22 de febrero de 2013

Dr. Ernesto Chigo Anota
Presidente de Comité Nacional



Cuerpo Académico de
Materiales UA-EH-CA-8

Dr. Jesús García Serrano
Presidente del Comité Local



SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

Otorga el presente

Reconocimiento

a:

Noe Lopez Perrusquia

Por su participación como **CONFERENCISTA** en el
36 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales

Saltillo, Coahuila, Noviembre 2014.

Ing. Arnoldo Solís Covarrubias

Director del Instituto Tecnológico de Saltillo





El comité organizador del VI Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Otorga la presente

CONSTANCIA DE PARTICIPACIÓN

A:

Noe López Perrusquia

Por haber presentado en la sesión de póster el trabajo titulado
Efecto del hidrogeno permeado en un acero microaleado

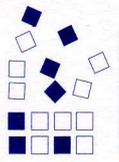
<http://intranet.matematicas.uady.mx/cncim/2015/cache/constancia142.11.pdf>



Dr. Enrique Vigueras Santiago
Coordinador Nacional



Dr. José Rurik Farías Mancilla
Coordinador Local



August 2011

TO WHOM IT MAY CONCERN

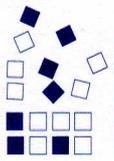
P r e s e n t

This is to certify that *Marco Antonio Doñu Ruiz, Víctor Jorge Cortés Suárez, Noe Lopez Perusquia, David Leoncio Rosado Cruz, Felipe de Jesus Valencia Jara, Alejandro Altamirano Torres* presented the contribution:

EFFECT OF HYDROGEN ON MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM AA 6061 HARDENING BY PRECIPITATION, in the Advanced Structural Materials Symposium at the XX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2011.

Sincerely,

Sergio Mejía Rosales
President



August 2011

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

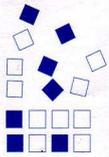
This is to certify that *Noe Lopez Perrusquia, Marco Antonio Doñu Ruiz, V. Jorge Cortez Suarez, David Sanchez Huitron, Frumencio Vazquez* presented the contribution:

CHARACTERIZATION OF THE FRACTURE OF AN AUTOMOBILE DRUM BRAKE

, in the Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds Symposium at the XX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2011.

Sincerely,

Sergio Mejía Rosales
President



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2011

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Noe López Perrusquia, Marco Antonio Doñu Ruíz, Benjamin Lopez Salazar, Victor Jorge Jorge Cortez Suarez, David Leoncio Cruz Rosado* presented the contribution:

Estudio y Determinación de la Composición Óptima de la Arena de Fundición Empleada para Piezas Aluminio en una Microempresa

, in the Strategies for Academy-Industry Relationships Symposium at the XX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2011.

Sincerely,

Sergio Mejía Rosales
President

Estudio de la Falla de Roles para Cuerdas Metálicas

³L. D. Rosado Cruz, ¹M. A. Doñu Ruíz, ¹N. López Perrusquia ¹, J. A. Ortega Herrera, ²V. Jorge Cortez Suarez, J. A. Juanico Lorán

¹Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería Mecánica Computacional, SEPI-ESIME U.P. Adolfo López Mateos,

²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Azcapotzalco D.F

³Universidad Politécnica del Valle de México, Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tultitlán, Estado de México
mdonur0800@ipn.mx

Resumen: Este estudio se realizó en herramientas de manufactura (roles para cuerda metálicas) para el maquinado de cuerda en ejes de acero AISI 1144, para determinar la causa de su falla de estos roles en servicio. En la metodología se empleó análisis visual de la pieza, inspección de líquidos penetrantes, ensayos de dureza HRC, microscopía óptica, microscopía electrónico de barrido y análisis de espectroscopía de energía dispersiva. El estudio muestra que la falla ocurrió por fatiga, en la zona cercana a la periferia del rol que presenta carburos irregulares en la matriz y con dureza irregular, asimismo con la presencia de cambios microestructurales. Por ende, el rol presenta una grieta en la periferia, esto conlleva posteriormente al colapso y fractura del rol. Los diversos factores que ocasionaron la fractura y con estudio metalúrgico, determinados que el tratamiento térmico no fue el óptimo.

Palabras claves: cuerdas, falla, fractografía, herramientas