

COMPORTAMIENTO DE DOS FAMILIAS DE ACEROS MICROALEADOS EN CONDICIONES DE FISURACION INDUCIDA POR HIDROGENO

A. Cayón, A. de Carlos, J.A. Alvarez y F. Gutiérrez - Solana

Universidad de Cantabria
Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales
E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos
Avda. de los Castros s/n, 39005 Santander

Resumen. En los últimos años, se ha producido un incremento del sector energético derivado del petróleo. Esto ha provocado un aumento de las explotaciones, como son las plataformas petrolíferas u “*off shore*”, así como la utilización de conducciones cada vez más largas y con mayores presiones, como los gasoductos y oleoductos. Paralelamente se ha producido una evolución en los materiales metálicos, que han tenido que mostrar una adecuada resistencia a la Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH). En este trabajo, se ha tratado de estudiar dos familias de aceros, microaleados, utilizados en las aplicaciones anteriores, ante el fenómeno de FIH. Inicialmente, se ha realizado un análisis de contenido en hidrógeno sobre muestras cargadas catódicamente y mediante inmersión en medio NACE y posteriormente se han realizado ensayos de propagación a baja velocidad de deformación, con probetas sometidas a carga catódica durante el ensayo, estudiando por último la relación que existe entre los resultados de ambos tipos de ensayos.

Abstract. In the recent years, the petroleum energy necessities have increased. This has produced an increase of the exploitations, as the off shore platforms, so as the need of larger and higher operating pressure conductions, like gas and oil pipelines. Parallely, an evolution of the metallic materials has been required, that must show an adequated Hydrogen Induced Cracking (HIC) resistance. In this work, it has been studied two types of microalloyed steel, structural microalloyed, for the HIC. Hydrogen content analysis have been performed on cathodically and in NACE standard solution charged coupons, then slow strain rate CT crack propagation tests have been realised on cathodically charged specimens during the test, finally studying the relation between the results from both testing.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo del siglo XX, se ha producido un fuerte incremento del consumo de los productos derivados del petróleo, y a pesar de que las reservas de crudo son limitadas, la fuente de energía del petróleo sigue siendo la predominante. Para atender a la creciente demanda, se han desarrollado numerosas explotaciones petrolíferas, algunas de ellas en alta mar u “*off shore*” donde las condiciones de trabajo de los componentes estructurales son extremas en temperaturas y presiones. Por otra parte, la enorme distancia entre las zonas productoras y los países consumidores ha obligado a la realización de canalizaciones de transporte de productos acabados, resultantes del refino del petróleo (oleoductos) y de gas (gasoductos) principalmente [1]. Además en el caso del gas natural, el transporte por tubería resulta muy competitivo, puesto que para transportarlo por cualquier otro modo, se debe realizar como GNL (Gas Natural Licuado) a $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica, para reducir su volumen y hacer dicho transporte competitivo. Este proceso presenta un coste a añadir, además de necesitar recipientes realizados con materiales de gran calidad.

Todo lo anterior hace que este creciendo de manera ilimitada la red de gasoductos a nivel mundial y que estos sean cada vez de mayor longitud, alcanzando miles de kilómetros de distancia, como sucede con los gasoductos que unen el yacimiento de Argelia con Italia y España, atravesando el Mediterráneo y el estrecho de Gibraltar respectivamente. Actualmente se encuentra en fase de ejecución el proyecto del gasoducto “Blue Stream”, de 1200 kilómetros de longitud, que permitirá exportar gas ruso a Turquía a través del Mar Negro, en donde se prevén alcanzar profundidades de 2200 metros (tres veces el récord actual de profundidad de tendido) [2].

Este impulso de la energía derivada del petróleo, ha llevado consigo una evolución en los materiales utilizados para las aplicaciones anteriores. Así, se han ido desarrollando aceros para conducciones y componentes estructurales optimizando, la resistencia mecánica, para obtener mejoras en las condiciones de transporte con mayores presiones; la tenacidad, para evitar problemas de rotura frágil en las condiciones agresivas de trabajo por ambiente y temperatura; la resistencia al deterioro, incluyéndose en ello los

procesos de fisuración subcrítica debidos a fatiga, condiciones ambientales, o ambos; la operatividad, garantizando una buena soldabilidad para su puesta en obra, y, finalmente el coste económico.

2. FIH EN ACEROS ESTRUCTURALES

En atención a lo anteriormente expuesto, los materiales metálicos, fundamentalmente el acero, han debido sintetizar entre sus propiedades mejoras en la resistencia mecánica, en la tenacidad y en la resistencia al deterioro principalmente. Esta última propiedad es fundamental en los aceros que se utilizan en la industria del petróleo. La presencia de impurezas, como el sulfuro de hidrógeno, H_2S , en las explotaciones de depósitos de gas natural o petróleo y en las conducciones de transporte posteriores, produce fenómenos de fisuración subcrítica producidos por el hidrógeno. El fenómeno de Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH), universalmente conocido como “*Hydrogen Induced Cracking*” (HIC), se empezó a conocer tras el accidente ocurrido en 1972 en una tubería submarina en el Golfo Pérsico [3-4]. La FIH es debida a la capacidad del hidrógeno a disociarse y difundir a través del acero. El hidrógeno atómico tiende a acumularse, según criterios de mínima energía en aquellas zonas con presencia de defectos, como son pequeños huecos, dislocaciones o alrededor de inclusiones. En estas zonas puntuales el hidrógeno tiene un doble efecto perjudicial. Por un lado, disminuye las fuerzas de cohesión del propio material (descenso de la tenacidad) y, por otro, la aparición de hidrógeno introduce un nuevo sumando a la fuerza de sollicitación en ese punto. En la figura 1 se puede observar el fenómeno comentado alrededor de una inclusión de Sulfuro de Manganeso [5]. En dicha figura se muestra como sin la presencia de hidrógeno, se tiene una fuerza de sollicitación σ^T , que es suma de una hipotética tensión residual presente en el material, σ^R , y la tensión aplicada, σ^a , la cual es contrarrestada por una fuerza cohesiva σ^C (tenacidad) del propio material. Sin embargo, cuando en el entorno del defecto existe hidrógeno, se produce la disminución de σ^C y el aumento de σ^T debido a que aparece un nuevo sumando, la presión producida por el hidrógeno P^H . El aumento de la sollicitación σ^T y la disminución de la tenacidad σ^C puede provocar una inestabilidad de carácter local, que genere el inicio de una fisura.

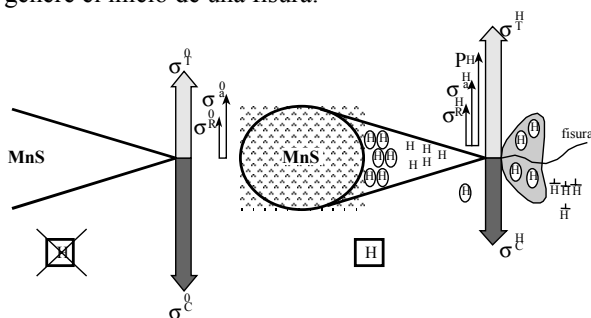


Fig. 1. Efecto de la presencia de inclusiones en la Fisuración Inducida por Hidrógeno.

En el ejemplo anterior ha quedado patente que el problema de la Fisuración Inducida por Hidrógeno es un problema local, en cuanto a que sucede en una determinada zona puntual. Por otra parte, es el inicio de una fisura que puede propagar para finalmente provocar la rotura del material y la inestabilidad del elemento estructural del que forme parte.

Por tanto, el fenómeno de FIH es un tipo de fisuración subcrítica inducido por un ambiente rico en hidrógeno y como tal, debe ser estudiado con la teoría de la Mecánica de Fractura.

3. OBJETIVOS Y METODOLOGIA

En este trabajo, se trata de determinar los parámetros de comportamiento de algunos aceros de uso frecuente en este tipo de aplicaciones y en condiciones de FIH, como base para posteriormente mediante modelos de aproximación local, aplicarlo a la evaluación del comportamiento de componentes y estructuras en las mismas condiciones.

El primer paso para determinar el comportamiento de los aceros en presencia de hidrógeno, ha consistido en evaluar la capacidad de absorción de hidrógeno de cada uno de los aceros en los ambientes simulados semejantes a los habituales de operación. Para ello, se sometió a los aceros a dos diferentes. El primero consistió en aplicar mediante polarización catódica una corriente eléctrica similar a la sufrida por dichos materiales en sus instalaciones de protección. El segundo se basó en la aplicación de un medio definido por NACE, [6] cuyas características simulan las condiciones ambientales internas de una tubería de transporte de gases. Posteriormente, se han realizado ensayos sobre probetas CT a baja velocidad de deformación, en ambientes con diferentes niveles de actividad de hidrógeno, establecidos por polarización catódica de forma continuada, analizándose la influencia de la sollicitación, a través de la velocidad de desplazamiento; y la actividad del hidrógeno, a través de la intensidad de corriente, en el comportamiento del material, visible en las curvas carga-desplazamiento y en el estudio fractográfico. Por último, se ha tratado de correlacionar el comportamiento de la fisuración producida en los ensayos en este ambiente, a partir de los resultados de concentración de hidrógeno para cada material.

4. CARACTERIZACION CONVENCIONAL DE LOS MATERIALES

En la realización de este trabajo, se han utilizado tres aceros. El primero es un acero microaleado ferrítico-perlítico con denominación API X65, obtenido mediante procesos de laminación termomecánica y utilizado en tuberías para el transporte de crudo. Los otros dos son aceros bainíticos microaleados de baja aleación también procedentes de coladas industriales, clasificados según denominación europea como 2.25Cr-1Mo y 3Cr-1Mo-0.25V, siendo utilizados en elementos estructurales de

plataformas petrolíferas. En la tabla 1, se muestra la composición química de cada uno de los aceros, proporcionada por los fabricantes.

Tabla 1. Composición química de cada acero.

Material	C	Mn	Si	Ni	Cr
X 65	0.066	1.31	0.28	0.022	0.044
2.25Cr - 1Mo	0.138	0.59	0.177	0.14	2.15
3Cr - 1Mo - 0.25V	0.13	0.524	0.057	0.196	3.02

Mo	Cu	Al	Sn	S	P	Ti	V
0.082	0.32	0.036	0.002	0.002	0.010	0.006	0.065
1.05	0.069	0.01	0.006	0.003	0.004	-	-
0.97	0.048	-	0.004	0.004	0.006	-	0.232

La caracterización microestructural de los aceros se ha realizado preparando pequeñas muestras para la observación mediante microscopio óptico y electrónico de barrido (SEM). La figura 2 muestra la microestructura obtenida en cada uno de los materiales acorde con lo esperado: el acero X65 tiene una estructura ferrítico perlítica, mientras que los aceros 2.25Cr – 1Mo y 3Cr – 1Mo – 0.25V presentan una estructura bainítica.

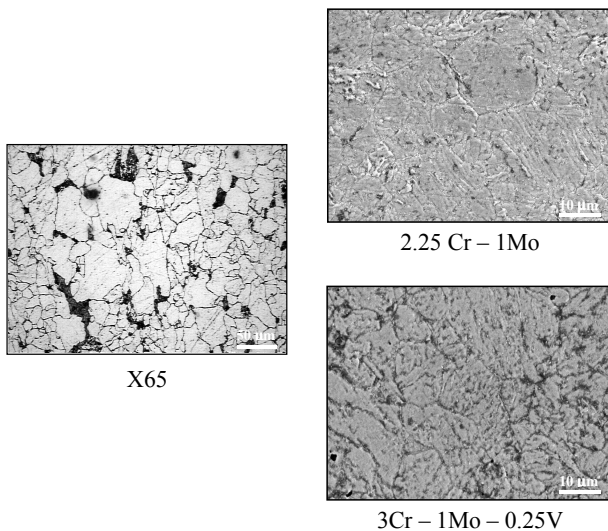


Fig. 2. Caracterización microestructural de los tres aceros.

Por otra parte, se han realizado ensayos de microdureza y de tracción para conocer el comportamiento mecánico de cada uno de los aceros.

En la tabla 2 se han representado los valores medios de microdureza obtenidos según la escala Vickers. Se han obtenido como media de 10 resultados, despreciando los dos valores mas extremos. No se observaron diferencias entre los resultados en la superficie y en el centro de la probeta.

Tabla 2. Resultados del ensayo de microdureza.

	HVN (Vickers)
X65	190
2.25Cr - 1Mo	230
3Cr - 1Mo - 0.25V	258

Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la tabla 3, así como los parámetros de ajuste obtenidos del comportamiento en el campo plástico, basándose en la ley de Ramberg–Osgood, expresada en la forma:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} + \alpha \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (1)$$

En el acero X65 se muestran los resultados en la dirección de laminación (L) y en la dirección transversal (T), para comprobar si existen diferencias significativas.

Tabla 3. Resultados del ensayo de tracción.

	X65-L	X65-T	2.25Cr - 1Mo	3Cr - 1Mo - 0.25V
Límite elástico (σ_0)	424 MPa	467 MPa	584 MPa	642 MPa
Módulo de elasticidad (E)	207.4 GPa	207.4 GPa	206.4 GPa	211.4 GPa
Tensión de rotura (σ_R)	603 MPa	633 MPa	776 MPa	820 MPa
Def. bajo carga máxima (ϵ_R)	13.7 %	17.8 %	9.2 %	7.64 %
α	10.04	12.99	0.592	0.354
n	5.1	6.56	9.4	18.5

Entre los resultados anteriores, merece destacarse que el acero X65 presenta una elevada deformación bajo carga máxima y una resistencia a tracción de nivel medio. Los aceros de baja aleación no presentan una deformación elevada pero tienen valores altos de tensión de rotura, siendo mayor la del 3Cr – 1Mo – 0.25V.

Por último se realizaron ensayos para determinar la tenacidad de cada uno de los materiales estableciendo las curvas de resistencia a la rotura, J_R . En la tabla 4 se han representado los valores de iniciación $J_{0.2}$, obtenidos de dichos ensayos [7].

Tabla 4. Resultados del ensayo de tenacidad.

Material	$J_{0.2}$ (KJ/m ²)
2.25 Cr - 1Mo	466.6
3Cr - 1Mo - 0.25V	297.5
X65	109.7

5. ENSAYOS DE ANALISIS DE CONTENIDO DE HIDROGENO

En el proceso de evaluación de la capacidad de concentración de hidrógeno, el primer paso ha sido realizar ensayos de carga en hidrógeno sobre cupones de cada uno de los materiales. Estos cupones son pequeñas muestras con forma cubica de 6 x 6 x 14 mm³, y para rentabilizar el proceso de carga se utilizan probetas formadas por tres cupones como se puede

observar en la figura 3. Una vez preparadas y pulidos los cupones, son sometidos al medio fragilizante. Como se ha comentado anteriormente, dos fueron los medios empleados: polarización catódica y carga en un medio definido por NACE. Cada uno de estos procesos requirió de un montaje experimental diferente, de acuerdo a la normativa existente y a experiencias previas.

5.1 Carga de hidrógeno mediante polarización catódica

El método utilizado para cargar de hidrógeno las muestras ha sido mediante polarización catódica en una disolución 1N H_2SO_4 . En la figura 3 se muestra un esquema del equipo utilizado.

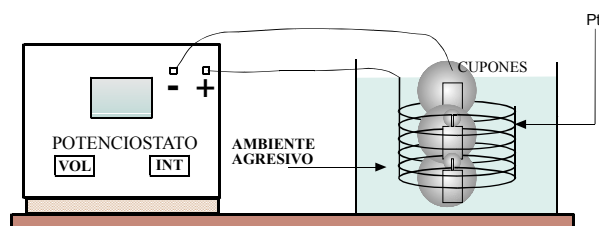


Fig. 3. Esquema del ensayo de carga catódica.

El ensayo en carga catódica consiste, en introducir las probetas en un medio ácido, durante 24 horas (tiempo de ensayo) y producir una corriente eléctrica continua entre el ánodo (rejilla de Platino) y el cátodo (probeta de acero). De esta forma se favorece la disociación de la molécula de hidrógeno $H_2 \rightarrow 2H^+$ existente en la disolución que rodea la probeta, de forma que los cationes de hidrógeno pueden ser absorbidos por el material y difundirse a través de él. La variable que controla la agresividad del medio es la intensidad de corriente por unidad de superficie de la muestra (mA/cm^2). Finalmente una vez cargada en hidrógeno, la muestra es limpiada y se pasa a cuantificar el contenido de hidrógeno en un equipo adecuado, LECO RH – 402.

5.1.1 Resultados

En la tabla 5 se presentan los valores obtenidos de concentración de hidrógeno para cada material y condición de intensidad establecida, así como, la concentración inicial de hidrógeno en cada material sin cargar catódicamente. Los valores obtenidos son media de ocho resultados presentando así mismo la dispersión asociada al valor medio. No obstante, para cada valor se realizan doce medidas, pero se desprecian los cuatro valores más extremos.

Tabla 5. Resultados de concentración de hidrógeno en cada material en ppm.

Acero	2.25Cr – 1Mo	3Cr – 1Mo – 0.25V	X65
Sin carga	0.63	1.41	0.29
Intensidad de corriente (24 h)			
5 mA/cm^2	5.96	8.04	1.25
10 mA/cm^2	-	-	1.32

En la figura 4, se han representado los resultados de la tabla anterior, observándose las diferencias de capacidad de absorción para cada uno de los aceros en todas las condiciones estudiadas.

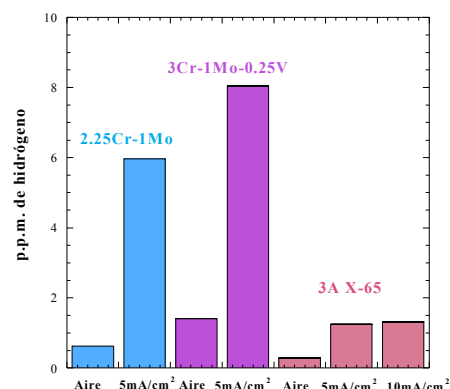


Fig. 4. Concentración de hidrógeno para cada material e intensidad de corriente.

Como se puede observar en la figura 4, el material con mayor capacidad de absorción es el 3Cr – 1Mo – 0.25V alcanzando valores de 8 ppm, ligeramente por encima del 2.25Cr – 1Mo. Comparativamente con los aceros bainíticos, el X65 tiene muy poca capacidad de retener hidrógeno.

En este primer análisis se muestra para los aceros de baja aleación una capacidad de atrapamiento importante, al pasar de 0.6 y 1.4 ppm en la condición de recepción a valores entre 6 y 8 ppm tras el proceso de polarización catódica. Este comportamiento se justifica debido a la presencia de una microestructura bainítica con presencia abundante de carburos, que actúan como trampas de hidrógeno. Este hecho queda patente, al mostrar el acero con mayor contenido en elementos microaleantes una mayor capacidad de atrapamiento (3Cr – 1Mo – 0.25V). En cuanto al acero X65, la escasa capacidad de atrapamiento mostrada de 0.29 a 1.32 ppm en las condiciones mas extremas, se asocia a su estructura en bandas ferrítico – perlíticas.

5.2 Carga de hidrógeno mediante medio NACE

Uno de los mayores campos de aplicación de los aceros X65, es en el transporte de gas por tubería. En este sentido se desarrolló por la NACE un procedimiento de ensayo que trata de reproducir las condiciones reales de trabajo de los aceros de tubería en laboratorio. Esta metodología ha sido aplicada al acero X65, con el objetivo de evaluar su comportamiento en el medio habitual de trabajo y asimismo para comparar con los métodos ya obtenidos en polarización catódica. El método utilizado consiste en introducir las muestras de acero durante 96 horas en el medio definido por la Norma NACE TM 0284-96 [6]. Esta Norma es de aplicación para aceros que van a ser empleados en conducciones de gas o petróleo. En la figura 5 se muestra un esquema del procedimiento de carga en hidrógeno en medio NACE.

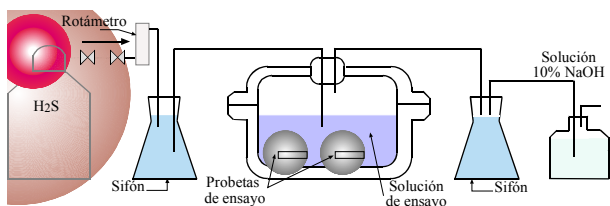


Fig. 5. Procedimiento de carga de hidrógeno en muestras de acero inmersas en medio NACE.

El recipiente donde se encuentra el medio ácido debe estar cerrado herméticamente. La carga de hidrógeno de las muestras se lleva a cabo en condiciones de pH constante en el medio. Para ello, una botella abastece de ácido sulfhídrico al citado medio y luego un pequeño tubo permite la salida del gas que se acumula en el interior, a un medio básico para disminuir la acidez del gas.

5.2.1. Resultados

En la figura 6, se han representado los resultados de concentración de hidrógeno, obtenidos mediante carga en medio NACE con pH = 5. Al igual que en el caso anterior, para cada valor se realizan doce medidas, se desprecian las cuatro extremas y se hace la media con ocho resultados. El valor resultante es 0.505 ± 0.2 .

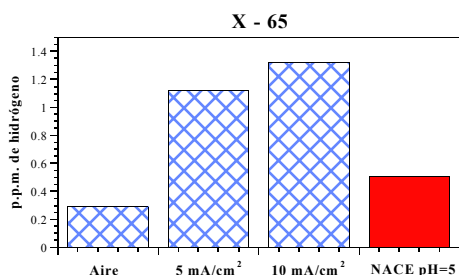


Fig. 6. Comparación del contenido de hidrógeno en muestras cargadas mediante polarización catódica y en medio NACE.

Los resultados ponen de manifiesto nuevamente al igual que los de carga catódica, que el material X65 es un acero con poca capacidad de atrapamiento de hidrógeno, siendo la cantidad atrapada en el medio NACE muy inferior a la obtenida en el medio menos agresivo de los ensayos de polarización catódica.

Por último, con el fin de determinar la fortaleza del atrapamiento del hidrógeno contenido en las muestras de acero X65, se ha realizado la extracción de hidrógeno regulando la potencia o la temperatura de las probetas para, así, poder diferenciar el hidrógeno débilmente atrapado, el cual se extrae con temperaturas y potencias bajas, del fuertemente atrapado que precisa temperaturas y potencias elevadas para su extracción. La potencia máxima o fusión del material nos determina la cantidad total de hidrógeno en la muestra. Este proceso se ha repetido para muestras deformadas y sin deformar para poder observar la posible influencia de la

deformación del acero en la capacidad de atrapamiento de hidrógeno. En la tabla 6, se pueden observar los valores de concentración de hidrógeno de muestras inmersas en medio NACE con pH = 5, en función de la potencia de extracción, que se han representado en la figura 7.

Tabla 6. Resultados de concentración de hidrógeno (ppm) en el material X65 en medio NACE y para distintos niveles de plastificación.

	$\epsilon = 0 \%$	$\epsilon = 5 \%$	Potencia del horno
NACE pH = 5.0	0.055	0.166	10 %
	0.248	0.315	30 %
	0.405	0.675	67 %
	0.505	1.012	Fusión

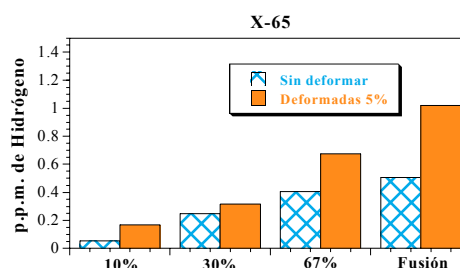


Fig. 7. Concentración de hidrógeno en muestras de acero plastificadas y sin plastificar inmersas en medio NACE, para distintas potencias de extracción.

En la figura anterior y en la tabla de valores, se pone de manifiesto que el efecto de la plastificación es importante en la capacidad de atrapamiento en este acero ya que, prácticamente en todos los niveles de potencia de extracción el incremento de hidrógeno obtenido es del mismo orden del existente en el material sin deformar, máxime teniendo en cuenta que el nivel de deformación plástica evaluado es tan solo del 5%. Por otra parte, se observa que el hidrógeno débilmente atrapado (potencias 10% y 30%), representa un pequeño porcentaje del hidrógeno total, que sólo con potencias altas o fundiendo la muestra se puede extraer.

6.- ENSAYOS DE PROPAGACION A BAJA VELOCIDAD DE DEFORMACION EN CONDICIONES DE FIH.

El método de ensayo empleado consistió, en la aplicación de carga mediante aplicación de una velocidad de desplazamiento constante, mientras la probeta (tipo CT) se encuentra inmersa en el medio agresivo, disolución 1N H_2SO_4 , y sometida a polarización catódica, registrándose la curva que relaciona la carga P y la abertura en la línea de carga COD. En la figura 8 se representa un esquema del método empleado para realizar este tipo de ensayo, así como la geometría de la probeta utilizada [8].

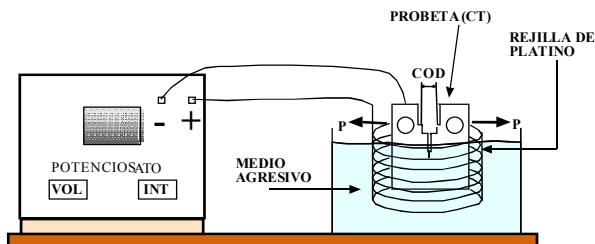


Fig. 8. Esquema del ensayo de tracción a baja velocidad de deformación en ambiente.

Las dimensiones de la probeta CT vienen dadas por el espesor de las planchas de material (20 mm en el acero X65 y 25 mm para los aceros 2.25Cr – 1Mo y 3Cr – 1Mo – 0.25V).

Las variables que intervienen en el ensayo son la velocidad de desplazamiento de la probeta, v_d (m/s), la intensidad de corriente que actúa sobre la probeta, i (mA/cm²), y la longitud de fisura inicial de la probeta, a_0 (mm).

El valor del factor de intensidad de tensiones durante el ensayo, se puede obtener según el método empleado en [7-8]. Este método está basado en el estudio de la *General Electric Company*, bajo el patrocinio del *Electric Power Research Institute*, GE-EPRI [9]. Este trabajo proporciona soluciones para probetas ensayadas en régimen elastoplástico. El valor de la integral J se puede obtener a través de fórmulas matemáticas sencillas que proporcionan sus componentes elástica, J_e y plástica, J_p . Posteriormente, se puede obtener una expresión del factor de intensidad de tensiones umbral equivalente, correspondiente al inicio de la propagación, a través de la expresión:

$$J_i = \frac{K_{Ji}^2}{E'} \quad (2)$$

siendo

$$E' = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad \text{para casos de deformación plana y}$$

$E' = E$ para tensión plana, según se establece en [7]. Por similitud con la notación de la Mecánica de Fractura en elasticidad lineal se denomina K_{th} al valor umbral de inicio de la propagación K_{Ji} .

La longitud de fisura se obtiene en la intersección de la curva P-COD obtenida en el ensayo, con las curvas teóricas de carga-desplazamiento para valores constantes de fisura, obtenidas por métodos analíticos basados en ajustes de la curva de tracción según (1), a partir de los parámetros de Ramberg-Osgood [7-8]. El abandono por la curva real de la teórica para la longitud inicial señala el punto de iniciación del proceso de fisuración que define, cómo se ha indicado K_{th} . La velocidad de propagación se determina evaluando la variación de longitud de fisura frente al desplazamiento

COD y teniendo en cuenta que la velocidad de variación del COD permanece constante a lo largo del tiempo y es igual a la velocidad de desplazamiento del ensayo, v_d :

$$\frac{da}{dt} = \frac{a_{i+1} - a_i}{\Delta t} = \frac{\Delta a}{\Delta COD} = \frac{\Delta a}{\Delta COD} \cdot v_d \quad (3)$$

En la figura 9, se muestra un esquema de los pasos que se utilizan para calcular el valor de a en función de algún otro de los parámetros de ensayo, como pueden ser COD, K_I , t , etc., como se hizo en [8].

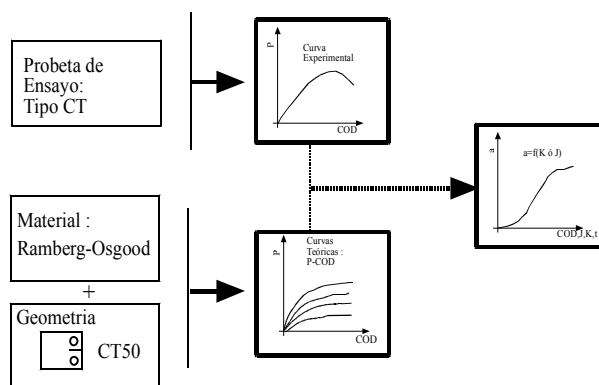


Fig. 9. Esquema del procedimiento de determinación de longitudes de fisura durante el ensayo de tracción a baja velocidad de deformación.

6.1 Resultados y análisis en aceros microaleados

En la tabla 7, se encuentran las características de cada uno de los ensayos, realizados con probetas CT de espesor 25 mm.

Tabla 7. Condiciones de ensayo para los materiales de baja aleación.

Material	Condiciones de Ensayo			Material	Condiciones de Ensayo		
	i (mA/cm ²)	v_d (m/s)	a_0 (mm)		i (mA/cm ²)	v_d (m/s)	a_0 (mm)
2.25Cr – 1Mo	1	10^{-7}	28.7	3Cr – 1Mo – 0.25V	1	10^{-7}	29.8
	5	10^{-7}	26.8		5	10^{-7}	26.9
	10	10^{-7}	29.5		10	10^{-7}	26.0
	5	10^{-8}	28.3		5	10^{-8}	27.4
	10	10^{-8}	29.0		10	10^{-8}	26.0
	5	10^{-9}	29.0		5	10^{-9}	27.4

La figura 10 muestra las curvas carga-desplazamiento obtenidas para ambos aceros y con una velocidad de desplazamiento constante y densidades de corriente distintas.

En ellas se pone de manifiesto como al aumentar la intensidad de corriente, el material es mas susceptible a la FIH y se obtienen valores de resistencia mecánica cada vez mas bajos.

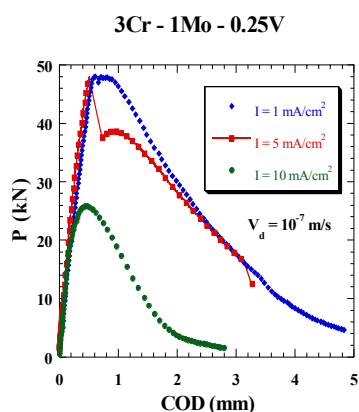
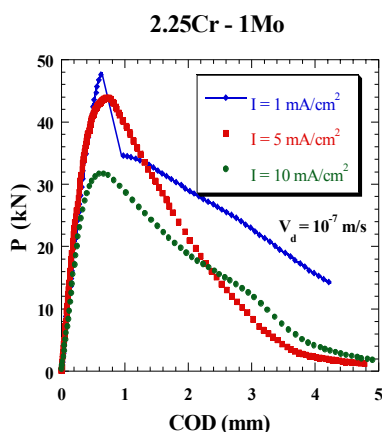


Fig. 10. Curvas P-COD correspondientes a los materiales 2.25Cr – 1Mo y 3Cr – 1Mo – 0.25V, para una determinada velocidad de desplazamiento.

Comparando ambos materiales, se observa como, a la velocidad de ensayo señalada, el efecto de la intensidad es mas acusado en el material 3Cr – 1Mo – 0.25V, puesto que para un valor elevado de intensidad, 10 mA/cm², la curva P-COD tiene menos desarrollo a pesar de la mayor resistencia mecánica de este acero.

En la figura 11, se han representado las curvas P-COD poniendo de manifiesto la influencia de la velocidad de deformación.

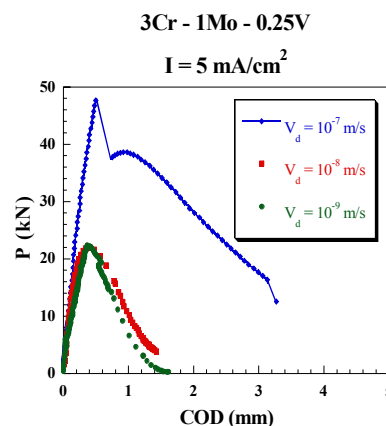
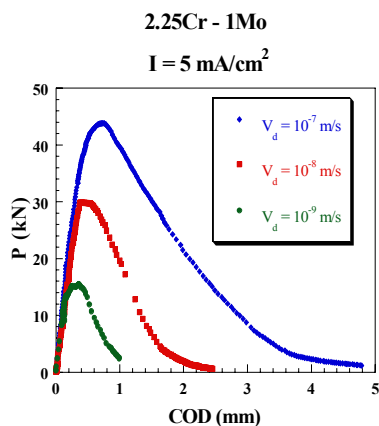


Fig. 11. Curvas P-COD correspondientes a los materiales 2.25Cr – 1Mo y 3Cr – 1Mo – 0.25V, para una determinada intensidad de corriente.

En este caso, se puede observar como el material se hace mas susceptible a la FIH al disminuir la velocidad de sollicitación. Sin embargo, la influencia en cada uno de los materiales es distinta. Por un lado, en el acero 2.25 Cr – 1Mo la disminución de la velocidad de sollicitación de la probeta hace que disminuya la curva P-COD progresivamente, mientras que por otro lado, en el acero 3Cr – 1Mo – 0.25V la disminución de la velocidad de sollicitación produce una disminución brusca para un salto intermedio, v_d de 10^{-7} a 10^{-8} m/s, manteniéndose constante para velocidades de ensayo mas bajas.

A partir de las curvas carga-desplazamiento obtenidas durante el ensayo, y teniendo en cuenta el valor de la integral J obtenida en el instante de inicio de la propagación, J_{th} , deducida según [10], se han obtenido los valores del factor de intensidad de tensiones umbral K_{th} a partir de (2) y el valor medio de la velocidad de propagación de fisura subcrítica, da/dt (3). En las tablas 8 y 9 quedan recogidos los resultados obtenidos.

Tabla 8. Valores del factor de intensidad de tensiones obtenidos en los ensayos de los materiales 2.25Cr – 1Mo y 3Cr – 1Mo – 0.25V.

K_{th} (MPa.m ^{1/2})	2.25Cr - 1Mo			3Cr - 1Mo - 0.25V		
	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$
$v_d = 10^{-7} \text{ m/s}$	120	112	94	132	128	70
$v_d = 10^{-8} \text{ m/s}$	80	84	60	96	56	44
$v_d = 10^{-9} \text{ m/s}$	42	54

Tabla 9. Valores de la velocidad media de propagación subcrítica de fisura.

da/dt (m/s)	2.25Cr - 1Mo			3Cr - 1Mo - 0.25V		
	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$
$v_d = 10^{-7} \text{ m/s}$	2×10^{-7}	6×10^{-7}	8×10^{-7}	2.5×10^{-7}	3×10^{-7}	9×10^{-7}
$v_d = 10^{-8} \text{ m/s}$	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-7}	2.5×10^{-7}	1×10^{-7}	1.5×10^{-7}	3×10^{-7}
$v_d = 10^{-9} \text{ m/s}$	2×10^{-7}	1.5×10^{-7}

En la figura 12, se representan los valores del factor de intensidad de tensiones, para cada una de las velocidades de ensayo e intensidad de corriente utilizadas.

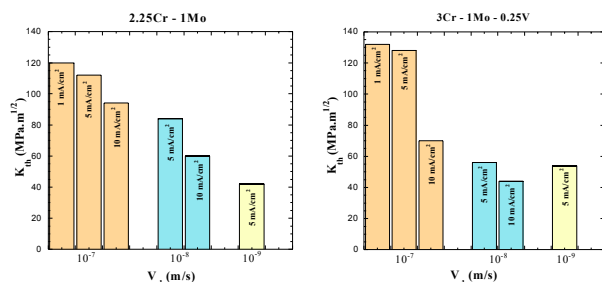


Fig. 12. Representación del valor del factor de intensidad de tensiones.

En los ensayos de tracción y de determinación del contenido en hidrógeno se vio que el 3Cr – 1Mo – 0.25V, era, por un lado, mas resistente que el 2.25Cr – 1Mo y, por otro, tenía una capacidad de absorción de hidrógeno mayor. Estos parámetros tienen una posible incidencia en el comportamiento observado en los ensayos de propagación ya que afecta al tamaño de la zona plástica y a la concentración de hidrógeno en ella. Así para velocidades altas de ensayo (10^{-7} m/s), el material 3Cr – 1Mo – 0.25V se muestra tan tenaz como el 2.25Cr – 1Mo, excepto para el ambiente de mayor agresividad, lo que se puede explicar supuesto que el hidrógeno no ha tenido tiempo para fragilizar el fondo de fisura. Para velocidades intermedias (10^{-8} m/s) o rápidas (10^{-7} m/s) pero en condiciones de alta agresividad (10 mA/cm²), el hidrógeno tiene tiempo para dañar el material 3Cr – 1Mo – 0.25V y se produce una disminución fuerte en los valores de tenacidad, mientras que en el acero 2.25Cr – 1Mo no se ha producido una fragilización excesiva, debido probablemente al mayor valor de su zona plástica a igualdad de condiciones de sollicitación, por lo que se requiere más tiempo (v_d menor) para alcanzar las condiciones críticas de rotura local [11]. En la condición extrema de velocidad (10^{-9} m/s) el hidrógeno ya dispone de suficiente tiempo para llegar a dañar este último material, produciéndose una fragilización superior incluso a la del 3Cr - 1Mo - 0.25V para esta condición. Resumiendo, podemos decir que el hidrógeno produce una importante fragilización, de modo más rápido en el acero 3Cr – 1Mo – 0.25V, que ya no se acentúa para condiciones mas lentas, sin embargo en el acero 2.25Cr – 1Mo la fragilización se produce gradualmente con la velocidad de sollicitación, llegando a alcanzar mayores cotas finales.

En la figura 13, se muestra la superficie de rotura que ha presentado la probeta del acero 2.25Cr – 1Mo ensayada con condiciones de intensidad de corriente y velocidad de sollicitación allí definidas. Las fotos han sido realizadas, en el centro del espesor de la probeta CT, y en dos puntos para diferentes longitudes de fisura.

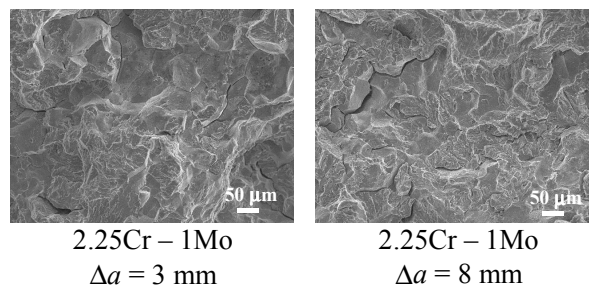


Fig. 13. Fractografías de la muestra ensayada para una velocidad de sollicitación, $v_d=10^{-9}$ m/s y una intensidad, $i=5$ mA/cm² en la zona de propagación subcrítica.

Igualmente en la figura 14, se muestran fotos realizadas de forma idéntica sobre la superficie de rotura de la probeta del material 3Cr – 1Mo – 0.25V, ensayada para las mismas condiciones de intensidad y velocidad.

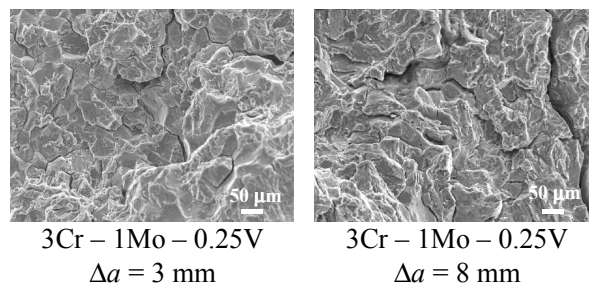


Fig. 14. Fractografías de la muestra ensayada para una velocidad de sollicitación, $v_d=10^{-9}$ m/s y una intensidad, $i=5$ mA/cm² en la zona de propagación subcrítica.

Ambos materiales, presentan en la zona de arranque una rotura mixta intergranular transgranular, y para longitudes de fisura mayores ambos presentan una rotura transgranular por clivajes con algo de desgarro. Estos resultados en el tipo de rotura se muestran de acuerdo con el modelo desarrollado en [8].

6.2 Resultados y análisis en el acero X65

En cuanto al material X65, en la tabla 10 se encuentran las características de los ensayos correspondientes al material X65, realizados con probetas de espesor 20 mm.

Tabla 10. Condiciones de ensayo para el material X65.

Material	Condiciones de Ensayo		
	i (mA/cm ²)	v_d (m/s)	a_0 (mm)
X 65	1	10^{-7}	23.2
	5	10^{-7}	22.9
	1	10^{-8}	25.0
	5	10^{-8}	23.0
	10	10^{-8}	23.2
	5	10^{-9}	23.4

En la figura 15 se han representado las curvas carga-desplazamiento para una misma intensidad de corriente y para una misma velocidad de deformación.

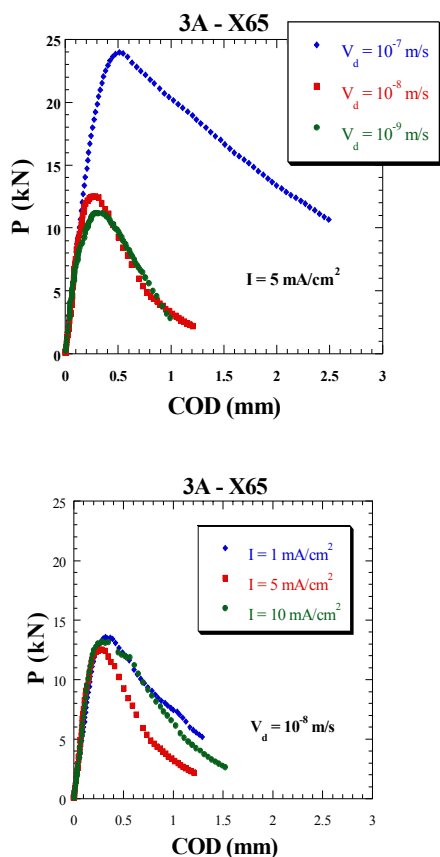


Fig. 15. Curvas P-COD correspondientes al material X65, para una determinada intensidad de corriente y una determinada velocidad de desplazamiento.

En dicha figura, puede observarse la influencia de la velocidad de sollicitación y la intensidad de corriente. Como puede apreciarse, la velocidad influye notablemente, produciendo una disminución de la curva carga-desplazamiento a casi la mitad, al pasar de un valor $v_d = 10^{-7}$ m/s a un valor intermedio $v_d = 10^{-8}$ m/s, manteniéndose constante para velocidades mas lentas, mientras la influencia de la intensidad de corriente, una vez conseguido el efecto fragilizante de la presencia de hidrógeno, es menor.

En la tabla 11, se pueden observar los resultados obtenidos para el factor de intensidad de tensiones umbral de propagación que se representan también en la figura 16. Asimismo, en la tabla 12 se encuentran los resultados del valor medio de la velocidad de propagación subcrítica de fisura, da/dt para cada uno de los ensayos.

Tabla 11. Valores del factor de intensidad de tensiones obtenidos en los ensayos del material X65.

K_{th} (MPa.m ^{1/2})	X 65		
	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$
$v_d = 10^{-7} \text{ m/s}$	78	73
$v_d = 10^{-8} \text{ m/s}$	55	43	49
$v_d = 10^{-9} \text{ m/s}$	41

Tabla 12. Valores de la velocidad media de propagación subcrítica de fisura.

da/dt (m/s)	X 65		
	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$
$v_d = 10^{-7} \text{ m/s}$	2.5×10^{-7}	3×10^{-7}
$v_d = 10^{-8} \text{ m/s}$	7×10^{-8}	1.2×10^{-7}	1.1×10^{-7}
$v_d = 10^{-9} \text{ m/s}$	1.1×10^{-8}

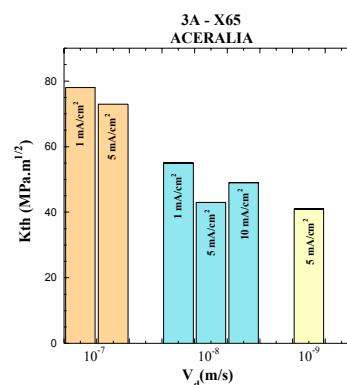


Fig. 16. Representación del valor del factor de intensidad de tensiones.

Los resultados muestran que a pesar del menor límite elástico de este acero y menor cantidad de hidrógeno absorbida por su microestructura, ésta es muy fragilizable, alcanzando valores de fragilización mayores que los aceros bainíticos desde condiciones poco agresivas (1 mA/cm^2 y 10^{-8} m/s).

Por último, en la figura 17, se muestra la superficie de rotura que ha presentado una probeta CT del material X65, ensayada para unas condiciones de intensidad y velocidad de sollicitación definidas. Las fotos han sido realizadas, en el centro del espesor de la probeta y en dos puntos para diferentes longitudes de fisura.

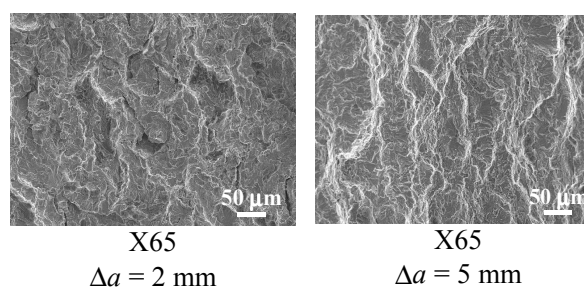


Fig. 17. Fractografías de la muestra ensayada para una velocidad de sollicitación, $v_d=10^{-9}$ m/s y una intensidad, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ en la zona de propagación subcrítica.

El tipo de rotura que presenta es de clivaje, teniendo para mayores longitudes de fisura una creciente presencia de desgarros asociados (tearing). Nuevamente los resultados se encuentran de acuerdo con el modelo presentado por [8].

7. CONCLUSIONES

Los aceros microaleados con estructura bainítica ensayados, han mostrado una cierta susceptibilidad ante los fenómenos de FIH. Esta susceptibilidad ha dependido de tres factores:

- El material: El comportamiento resistente en condiciones de FIH depende no tanto de la cantidad de hidrógeno que absorbe el material, sino del daño que el hidrógeno difundido hasta la zona plástica puede causar. Así, en nuestro caso, el acero 3Cr – 1Mo – 0.25V es capaz de absorber más hidrógeno (figura 4) y para las condiciones más agresivas de ensayo mostró mayor tenacidad (figura 12), lo que preconiza un efecto beneficioso de su mayor aleación y, particularmente, de la presencia de vanadio como microaleante en su composición.
- La agresividad del ambiente: Cuando la concentración de hidrógeno es mas elevada, mayor es el grado de fragilización del material, cuantificable a través de unos procesos de rotura causados por micromecanismos cada vez mas frágiles.
- La velocidad de solitación: Cuando la velocidad disminuye el tiempo que dispone el hidrógeno para difundir y fragilizar el material es mayor, lo cual produce micromecanismos de rotura más frágiles que hacen disminuir los parámetros de tenacidad del material.

El material X65, tiene muy poca capacidad de atrapamiento. Para condiciones poco agresivas de ensayo, como es la intensidad de 1 mA/cm², es capaz de provocar un fuerte efecto fragilizante. Este efecto se acentúa para valores de velocidad de 10⁻⁸ m/s, pero para condiciones aun más agresivas ya se mantiene constante. Para estos aceros menores cantidades de hidrógeno que en los bainíticos son suficientes para producir daño en el material.

Por último, se puede concluir que en los materiales estudiados, el tiempo es un factor clave en la fragilización, más incluso que la propia actividad del medio. Este factor es de suma importancia en el diseño de tuberías o componentes estructurales que puedan estar sometidos a FIH, puesto que en las condiciones de trabajo se dispone de suficiente tiempo para difundir y dañar el material aunque el medio que esté en contacto con ellos no produzca demasiado hidrógeno.

8. REFERENCIAS

[1] Martínez Díaz I., "El transporte por tubería", Revista OP. Volumen II N°53, pp. 66-73 (2000).

[2] García Mateo A., "El Gas Natural", Revista OP. Volumen II N°53, pp. 56-63 (2000).

[3] Pontremolli M. and Buzzichelli G., "Composition, microstructure and properties of pipeline steels with high H.I.C. and SSCC resistance", BTF Special Issue, pp. 59-67, (1988).

[4] Takemiro H. and Chino H., "The progress in pipeline material properties", Nippon Steel Corporation, Abril (1991).

[5] Pressouyre G.M., Blondeau R., Primon G., and Cadiou L., "Proc. Of 1st Int. Conf. On Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Interrante C.G., and Pressouyre G.M., eds., ASM Metals Park, Ohio, OH, pp. 212-218 (1982).

[6] NACE Standard TM0284-96, "Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen Induced Cracking", NACE International, Houston, Texas, (1997).

[7] ASTM E399-90. Standard Test Method for Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materials. Annual Book of ASTM Standards. Volum 03.01, (1997).

[8] Alvarez Laso J.A., "Fisuración Inducida por Hidrógeno en Aceros Soldables Microaleados: Caracterización y Modelo de Comportamiento". Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. (1998).

[9] Kumar V., German M.D. and Shih C.F., "An Engineering Approach for Elastic-Plastic Fracture Analysis, General Electric Company, NP-1931, Research Project 1237-1, Topical Report, Schenectady, New York, (1981).

[10] Gutiérrez Solana F., y Alvarez J.A. "Caracterización Universal de Procesos de Fisuración y su aplicación a Fenómenos Inducidos por el Ambiente". Anales de Mecánica de la Fractura (1997).

[11] Gutiérrez-Solana F., Valiente A., González J., and Varona J.M., "A Strain-Based Fracture Model for Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Steels", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A, pp. 291-304 (1996).