



Instituto Tecnológico de Saltillo

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN SOBRE LA SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO DE UN ACERO API 5LX70"

TESIS

QUE PRESENTA:

ING. LUIS ANTONIO GUÍA HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Dra. Rocío Maricela Ochoa Palacios

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

ENERO 2021





Instituto Tecnológico de Saltillo

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Modre de la Feiria"

Saltillo, Coahuila, 13/Enero/2021

DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN PRESENTE.

Las que suscribimos, integrantes del Comité Tutorial nombradas para dar seguimiento y examinar el manuscrito de la tesis titulada:

"Efecto de la velocidad de corrosión sobre la soldadura por arco sumergido de un acero API 5L X70"

Que presenta el candidato al Grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES:

"ING. LUIS ANTONIO GUÍA HERNÁNDEZ"

Reunidas para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos técnicos, científicos y de redacción que requiere el nivel del grado a obtener, ya que se han realizado las correcciones que cada una en particular consideró pertinentes.

Por tal motivo este Comité autoriza la presentación e impresión del manuscrito de tesis en mención.

ATENTAMENTE "EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS"



DRA. ROCIO MARICELA OCHOA PALACIOS

DIRECTOR DE TESIS

DRA. NELLY ABIGAIL RODRÍGUEZ ROSALES SINODAL

aur

DRA. KARLA LETICIA FRAGA CHÁVEZ SINODAL



Blvtl. Verentiano Carranza No.2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280, Saltilio, Coahaila, Tel/Yax (844) 438.95.00 www.its.mx RAC 01-05-11 Rev. 13





Instituto Tecnológico de Saltillo

2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria

Saltillo, Coshuila, 12/Enero/2021

Agunto: Carta de casión de derechos

DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN FRESENTE.

For medio de la presente, quienes suscriben, Ing. Luis Antonio Guía Hernández y Dra. Rocio Maricela Ochoa Falacios, nos permitimos informarle que declaramos nuestra conformidad para ceder los derechos del documento de tesis, titulado "Efecto de la velocidad de corrosión sobre la soldadura por arco sumergido de un acero API 5L X70", el cual certificamos es trabajo original, al Instituto Tecnológico de Saltillo.

Lo anterior con el fin de que sea dispuesto de manera pública por el Instituto Tecnológico de Saltillo, para su libre consulta y, de ser el caso, su contenido sea citado y referenciado por terceros.

Estando de acuerdo y conformes en lo establecido en la cesión de derechos, firmamos el documento para constancia y efectos legales necesarios.

Cedentes tero, Ing. Luis Antonio Guia Hernández Dra. Rocio Maricela Ochoa Palacios Estudiante Director



Bivd. Venustiano Carranza No.2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280, Saltillo, Coahuña, Tel/Fare (844) 438.95.00 www.its.mx RAC 01-05-11 Rev. 13





Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, 04/febrero/2021

OFICIO No. DEPI/014/2021

LUIS ANTONIO GUÍA HERNÁNDEZ CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES PRESENTE

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial nombrado para dar seguimiento a su trabajo de tesis, titulado "EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN SOBRE LA SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO DE UN ACERO API SL X70", ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación que su trabajo satisface los elementos técnicos y científicos necesarios. Así mismo, se cuenta en esta División con las evidencias de que Usted cumple con los requisitos académicos necesarios para la presentación de este trabajo. Por lo anterior, se le autoriza a que proceda con la Impresión Definitiva de su trabajo de tesis.

Deseándole el éxito en el logro de sus metas y sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE Excelencia en Educación Tecnológica:

Ŋ

DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSCRADO E INVESTIGACIÓN

cop. Archivo cop. Departamento de Servicios Escolares

100/

COTTA LA

JEPT/jept



Blvd. Venustiano Camanza No. 2400, Col. Tecnológico, RAC 01-C.P. 25280, Soltillo, Coshulla, Tel/Fax: 844-438-95-00 Rev. 15 www.ibums



AGRADECIMIENTOS

A mi familia por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta tesis. Gracias por su paciencia y confianza para poder lograr cada una de mis metas profesionales.

A la Dra. Rocío Maricela Ochoa Palacios, por dirigir esta tesis y demostrarme con el ejemplo la importancia del profesionalismo y el compromiso para lograr objetivos. Gracias por siempre tener la puerta de su oficina abierta y compartir conmigo su conocimiento y experiencia.

A la Dra. Karla Leticia Fraga Chávez y la Dra. Nelly Abigail Rodríguez Rosales, por ser mis maestras y demostrar completa apertura para la resolución de dudas y debate de ideas. Por sus revisiones y motivación para lograr un producto de calidad con máxima atención al detalle. Gracias por sus observaciones y recomendaciones a través de su experiencia y conocimiento técnico del tema desarrollado.

Gracias a COMIMSA, CINVESTAV Unidad Saltillo y a la Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC por abrir sus puertas para el uso de sus instalaciones durante la experimentación efectuada para esta tesis.

Gracias al Dr. Dagoberto Vázquez, Dr. rer. nat. Edgar Reséndiz, Dr. Félix Zendejo, Dr. Alonso Díaz y Dr. Luciano Ramírez por ser mis maestros durante la maestría, por su compromiso total con el aprendizaje de los alumnos, por ser un gran ejemplo profesional y el tiempo dedicado a cada clase.

Gracias a la Dra. Patricia Sheilla Costa, por suministrar el material utilizado en este en la experimentación de esta tesis.

A la Ing. Karla Celestino por su ayuda técnica en la parte experimental de esta tesis. Gracias por el compromiso, su gran capacidad técnica y el tiempo dedicado.

A Manuel, Amairany, Osvaldo, David y Citlaly, por ser excelentes compañeros y amigos, por cada logro compartido y los momentos de risas a carcajadas.

Gracias a CONACyT por la beca otorgada durante la duración de la maestría, el apoyo económico otorgado fue fundamental para sustentar el estudio de este posgrado.

ÍNDICE

RESUMENiii
ABSTRACTiv
OBJETIVO GENERAL:v
OBJETIVOS ESPECÍFICOS:v
I. INTRODUCCIÓN1
II. MARCO TEÓRICO
2.1 Aceros en el transporte de hidrocarburos3
2.2. Aceros HSLA
2.3. Acero API 5L X70
2.4. Soldadura por arco sumergido (SAW)4
2.5. Metalurgia de la soldadura6
2.6. Zona de fusión (ZF)8
2.7. Zona afectada por el calor (ZAC)8
2.8 Ciclos térmicos de la soldadura9
2.9. Corrosión
2.10. Curvas de polarización13
III. ESTADO DEL ARTE
3.1. Soldadura aplicada en el sector de los hidrocarburos
3.2. Caracterización microestructural del acero API 5L X7016
3.3. Influencia de la microestructura en la corrosión18
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL
4.1 Material de estudio25
4.1.1. Caracterización del material en condición inicial
4.2 Técnicas de caracterización27
4.2.1 Análisis químico27
4.2.2 Microscopia óptica (MO)27
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)27
4.2.4 Microdureza Vickers (HV)
4.3. Pruebas de corrosión28
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Evolucion microestructural	
5.2 Microdureza Vickers	
5.3. Análisis del proceso de corrosión	
5.4 Reacciones durante el proceso de corrosión	62
VI. CONCLUSIONES	64
	66
VIII. FUENTES DE INFORMACIÓN	67

RESUMEN

RESUMEN

Esta investigación se enfocó al estudio del efecto de la variación microestructural en el comportamiento corrosivo de un acero de alta resistencia y baja aleación API 5L X70. Este acero tiene su principal campo de aplicación en las tuberías usadas para el transporte de hidrocarburos, realizando la unión entre tramos mediante soldadura por arco sumergido, variando los parámetros del proceso para lograr modificar el aporte de calor suministrado sin comprometer la calidad de la unión.

Los resultados experimentales indican una fuerte influencia de la microestructura generada en cada región de la soldadura sobre la resistencia a la corrosión del acero. Para el estudio se determinó la velocidad de corrosión utilizando una celda de 3 electrodos con un electrodo saturado de calomel como referencia, un contra electrodo de platino y la muestra soldada como electrodo de trabajo. Las condiciones de la prueba fueron estándar con una solución de 3.5% en peso de NaCl como electrolito. Las evaluaciones realizadas mediante pruebas de polarización indican que la ferrita acicular, presente en la zona de fusión, tiene una mayor tendencia a la corrosión al presentar los valores de E_{corr} más negativos, en contraste, el valor más grande de l_{corr} se encuentra en el metal base con una microestructura ferrítico-perlítica; esto se traduce en una mayor velocidad de corrosión. Además, se observó que el producto de corrosión generado en la superficie de la zona de fusión genera una morfología más densa y compacta proporcionando mayor protección a la superficie del acero, en diferencia con el producto de corrosión generado en el metal base que fue guebradizo y poroso provocando una barrera física de protección débil.

ABSTRACT

ABSTRACT

This research was focused on the study of the microstructural variation on the corrosive behavior of a High-Strength Low-Alloy API 5L X70 steel. This steel has its main field of application in pipelines used for the hydrocarbons transportation, making the union between sections by submerged arc welding, varying the process parameters to modify the supply of heat provided without compromising the welding quality.

The experimental results indicated a strong influence of the microstructure generated in each region of the weld on the corrosion resistance of the steel. For this study, the corrosion rate was determined using a 3-electrode cell with a calomel saturated electrode as a reference, a platinum counter-electrode and the welded sample as a working electrode. The test conditions were standard, with a 3.5% solution of NaCl as the electrolyte. The evaluations carried out through polarization tests indicate that the acicular ferrite, present in the fusion zone, has a greater tendency to corrosion as it presents the most negative E_{corr} values. The largest I_{corr} value was found in the base metal with a ferrite-pearlite microstructure. This result showed a higher rate of corrosion. In addition, it was observed that the corrosion product generated on the surface of the fusion zone presented a denser and more compact morphology, providing a greater protection to the steel surface, in contrast to the corrosion product generated in the base metal, which was brittle and porous causing a weak protective physical barrier.

OBJETIVO GENERAL:

Evaluar la relación entre la microestructura y velocidad de corrosión en el acero API 5L X70 unido por soldadura de arco sumergido (SAW) aplicado en la industria de los hidrocarburos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

 Analizar microestructuralmente el acero unido por SAW mediante microscopia óptica (MO) y relacionarla con los perfiles térmicos teóricos calculados mediante las ecuaciones de Rosenthal.

Determinar la velocidad de corrosión en los cordones de soldadura del acero API
5L X70 soldado por SAW mediante la técnica electroquímica de curva de polarización potenciodinámica.

• Estudiar el producto de corrosión generado en la soldadura y determinar la influencia de la microestructura sobre la velocidad de corrosión.

I. INTRODUCCIÓN

El proceso de unión por soldadura es considerado un tratamiento térmico de gran agresividad, debido a la fuente de calor localizada que se desplaza a una velocidad constante para lograr el cordón de unión en el acero. Este proceso térmico cuenta con diferentes variables como lo son: amperaje, voltaje, velocidad de avance, altura de la fuente de calor, penetración del metal, geometría de la unión y una gran cantidad de alteraciones microestructurales causadas por el aporte térmico. El proceso de soldadura por arco sumergido (SAW) es aplicado ampliamente en tuberías encargadas de transportar hidrocarburos, las cuales suelen ser de gran diámetro y una gran longitud. Es por esto, que son ensambladas a través de uniones de metal, permitiendo así, obtener una mayor factibilidad de transporte y mantenimiento. El material con que se manufacturan estas tuberías es un acero denominado API 5L X70, el cual se encuentra dentro de la rama de aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, por sus siglas en inglés).

Sin embargo, las condiciones a las que dichas tuberías están expuestas, cuando se encuentran en operación, son altamente agresivas desde un punto de vista corrosivo. Considerando que la corrosión es un proceso natural inevitable, donde la respuesta a la corrosión de la tubería se debe a la formación de una microestructura provocada por la variación existente en los parámetros de soldadura, sobre todo en la zona afectada por calor y en la zona de fusión de la unión del acero. Estas microestructuras generan una respuesta diferente a la corrosión, sin embargo, al estar en funcionamiento su comportamiento individual define el comportamiento general de la soldadura. A través de este proyecto se pretende establecer la relación existente entre la microestructura del metal soldado y la velocidad de corrosión que presenta al ser expuesto a las condiciones corrosivas más similares a las que se encuentra en funcionamiento.

Debido al gran impacto económico que representan los daños por corrosión en las tuberías usadas para el transporte de hidrocarburos, es de gran importancia tener un conocimiento profundo sobre la relación de la microestructura generada por la soldadura y la velocidad de corrosión presente en las uniones.

Desde un punto de vista tecnológico, el conocimiento generado a través de esta investigación ayuda al entendimiento metalúrgico sobre la influencia de los parámetros de soldadura utilizados en el proceso SAW y su respuesta microestructural ante la corrosión.

Los ciclos térmicos utilizados durante el proceso de soldadura generan transformaciones microestructurales mixtas, con respuestas individuales a la corrosión, pero al estar en funcionamiento es necesario lograr una descripción de cómo se complementan estas respuestas microestructurales para responder ante el ambiente corrosivo a los que se encuentra expuesta la pieza.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Aceros en el transporte de hidrocarburos

La industria del acero representa una de las áreas de mayor competitividad en la industria metalúrgica, el abanico de oportunidades para generar modificaciones en el acero y obtener las propiedades óptimas de acuerdo con su aplicación, es enorme.

Los aceros utilizados para el transporte de hidrocarburos están constituidos por aleaciones de bajo carbono-manganeso. Los grados que presentan una mayor resistencia son aquellos conocidos como microaleados de alta resistencia (HSLA, por sus siglas en inglés). Desde un punto de vista de la corrosión, el acero utilizado debe ser capaz de soportar las condiciones de trabajo sin comprometer su funcionabilidad en ambientes corrosivos. En las regiones dedicadas al transporte de hidrocarburos, el acero utilizado se encuentra regido por la norma API, siendo la especificación 5L empleada para el uso de tuberías submarinas, cuyas características específicas se encuentran en la clasificación PSL 2 [1,2].

2.2. Aceros HSLA

Los aceros microaleados de alta resistencia o también conocidos como aceros microaleados únicamente, son diseñados para proveer mejores propiedades mecánicas y/o una mayor resistencia a la corrosión que los aceros al carbono convencionales [3].

Este tipo de aceros no son considerados aceros convencionales ya que son diseñados para cumplir con propiedades mecánicas especificas más allá de su composición química. Esta composición puede presentar pequeñas variaciones brindando una mayor flexibilidad de diseño basados en su aplicación. Las principales características consideradas en este tipo de acero son su esfuerzo de

tensión, dureza, maleabilidad y en especial su soldabilidad. La flexibilidad de diseño permite que sea utilizado en tuberías para el transporte de hidrocarburos.

2.3. Acero API 5L X70

Este acero posee una gran refinación y se caracteriza por ser uno de los aceros que tienen la menor cantidad de azufre y una considerable reducción de fases secundarias como óxidos e inclusiones, respecto a los aceros al carbono convencionales, lo que mejora sus propiedades mecánicas, al disminuir la fragilización y los sitios potenciales de concentración de esfuerzos residuales, durante su proceso de fabricación termomecanicamente controlado seguido de un enfriamiento acelerado [4]. En el sector metalúrgico y comercial, este tipo de acero destaca por su alta resistencia al impacto en bajas temperaturas y una fabricación relativamente económica en grandes volúmenes de producción. Octasteel [5], una de las compañías fabricantes más importantes a nivel mundial de este tipo de tuberías, destaca la obtención de esfuerzos de cedencia minimos de 485 Mpa. Se resalta la adición de micro aleaciones de Nb, V y Ti, los cuáles no deben exceder el 0.15% e.p. para garantizar una correcta respuesta mecánica. En la Tabla 2.1 se muestra la composición química, en porciento en peso, del acero API 5L X70.

Grado	С	Mn	Si	Nb	V	Р
X70	0.076	1.63	0.31	0.055	0.045	0.025
	S	Ti	Cr	Ni	Cu	Мо

Tabla 2.1. Composición química del acero API 5L X70 (% e.p) [6].

2.4. Soldadura por arco sumergido (SAW)

La soldadura por arco sumergido es el método más utilizado para las uniones de tuberías debido a su gran capacidad de producción, precisión en los cordones y alta capacidad de deposición del metal de aporte; la automatización que se aplica mejora en gran medida la calidad de la soldadura.

El proceso SAW se basa en la unión por fusión, la temperatura del metal es elevada a través de un arco eléctrico protegido por una capa granular y escoria fundida. Esta brinda una protección al arco respecto a la atmósfera, es por eso, que se discrimina el uso de un gas protector. El equipo de soldadura es capaz de funcionar con corriente alterna (AC) o corriente directa (DC). Durante la unión se utiliza un electrodo continuo en forma de cable para lograr generar cordones ininterrumpidos de amplia longitud. Este factor es de gran importancia, si los parámetros de la soldadura son definidos correctamente, el cordón obtenido tiene un excelente acabado superficial [7,8]. La Figura 2.1 presenta de manera esquemática el equipo requerido para efectuar el proceso SAW y su interacción con el área soldada. La zona en donde se aplica el calor es recubierta por un flujo granular que se encarga de mantener la mayor concentración de calor en la zona, logrando reducir las pérdidas de calor generadas por radiación y convección.



Figura 2.1. Proceso SAW: (a) equipo de soldadura; (b) área soldada [7].

2.5. Metalurgia de la soldadura

El proceso de soldadura representa un tratamiento térmico altamente agresivo en el metal. Al encontrarse la fuente de calor localizada puntualmente, mientras se desplaza sobre la superficie a unir, se genera una transferencia de calor que puede ser descrita en 2D o 3D.

La velocidad de enfriamiento presente permite obtener diferentes microestructuras en las zonas de la soldadura, en la Figura 2.2 se observa la curva de enfriamiento continuo (CCT) para el acero API 5L X70, en combinación con la velocidad de

MARCO TEÓRICO

enfriamiento es posible predecir las transformaciones de fase que ocurren en el área soldada, favoreciendo la formación de ferrita acicular y bainita en las regiones cercanas a la aplicación del calor. [9,10]. Conforme se aleja de la ZF, la velocidad de enfriamiento será menor, lo cual brinda las condiciones necesarias para la formación de una región ferrítico-perlítica.



Figura 2.2. Curva CCT experimental para un acero API 5L X70 [9].

Existen diferentes factores que afectan la microestructura de la soldadura, como lo son: velocidad de enfriamiento, la presencia de inclusiones no metálicas y la deformación plástica. La velocidad de enfriamiento genera una limitante en la difusión, el tamaño de grano depende de la composición química y de la cantidad de calor aportado al sistema. Las inclusiones no metálicas son importantes al ser sitios preferenciales de nucleación, mientras que, la deformación plástica generada durante la solidificación afecta las propiedades mecánicas de la soldadura [11].

2.6. Zona de fusión (ZF)

La zona de fusión en una soldadura hace referencia a la región en donde fue llevada a cabo la unión del metal, esta zona se encuentra formada por una mezcla de metal de aporte y metal base fundido a través de la aportación de calor [11]. Está constituida por una estructura granular primaria con granos individuales que son productos de una microsegregación.

La formación de estructuras finas o subestructuras en la zona de fusión presenta dos grandes ventajas: reducir la susceptibilidad del agrietamiento durante la solidificación y mejorar las propiedades mecánicas basados en la relación de Hall-Petch, la cual indica que la resistencia incrementa inversamente proporcional a la raíz cuadrada del promedio del tamaño de grano (ecuación 2.1) [12].

$$\sigma_{\rm y} = \sigma_0 + \mathbf{K} \cdot D^{\frac{1}{2}} \tag{2.1}$$

Donde:

 σ_0 : esfuerzo de fricción para mover una dislocación, K: constante del material D: tamaño de grano, σ_y : esfuerzo de cedencia.

2.7. Zona afectada por el calor (ZAC)

La zona afectada por el calor (ZAC) representa la periferia del charco de soldadura solidificado, es la interfase del metal base y la soldadura. En esta región se suelen presentar la mayoría de las complicaciones metalúrgicas al estar en operación la pieza. La ZAC también es referida como zona de transformación y puede ser dividida en un área normalizada, cuando alcanza temperaturas superiores a A₃, y el espacio sobre calentado, llegando a temperaturas muy superiores a A₃, inclusive, hasta el punto de fusión. El límite A₃ hace referencia al diagrama Fe-Fe₃C a una temperatura de 912 °C en la región de los aceros hipoeutoectoides. Las propiedades de la ZAC están determinadas por la composición del metal base y la cantidad de calor suministrado durante la soldadura. Es aquí donde se presentan grandes

alteraciones microestructurales generadas por variaciones de temperatura, pueden existir precipitaciones de carburos y nitruros que pueden fragilizar la unión soldada [8,9].

La ZAC presenta diferentes regiones a pesar de su espesor mínimo comparado con el ancho del charco de soldadura; a pesar de eso, el área de mayor riesgo para la presencia de fallas mecánicas es denominada zona parcialmente fundida (ZPF). El área que ocupa esta región presenta una relación directa con la conductividad térmica existente en el metal, las aleaciones con alta conductividad térmica disipan el calor más rápido en las regiones de la soldadura. En la Figura 2.3 se plasma una representación esquemática del efecto de la conductividad térmica en la ZPF [12].



Figura 2.3. Efecto de la conductividad térmica en el gradiente de temperatura del metal. Alta conductividad (curva A) y baja conductividad (curva B) [12].

2.8 Ciclos térmicos de la soldadura

Los ciclos térmicos característicos de la soldadura consisten en un calentamiento de cientos de grados por segundo, llegando a una temperatura máxima, seguido por un enfriamiento rápido, hasta alcanzar una temperatura ambiente. Los cambios microestructurales en la zona de fusión, zona parcialmente fundida y zona afectada por el calor, son dependientes de estos ciclos generados por el aporte de calor. Este aporte está en función de las variables del proceso de soldadura, espesor de la placa y la temperatura de precalentamiento. Los cambios microestructurales

generados durante el enfriamiento de la soldadura impactarán de manera directa en la respuesta mecánica y corrosiva de las regiones de la soldadura [13].

Las soluciones analíticas más utilizadas y mejor conocidas para el cálculo de estos ciclos son las propuestas por Rosenthal. Estas ecuaciones están basadas en una fuente de calor que eleva la temperatura en la placa que se desea soldar. Se desprecia la transferencia de calor existente por convección o radiación en su superficie; de igual manera se asume que los coeficientes físicos son constantes y toda la energía del aporte de calor es suministrada por el arco eléctrico. Las ecuaciones 2 y 3 son utilizadas para el cálculo de temperatura máxima y ciclos térmicos en 2-D [7,13-15].

La Figura 2.4 muestra esquemáticamente la transferencia de calor presente en una placa 2-D, de este esquema se desglosan los puntos críticos necesarios para la formulación y aplicación de las ecuaciones 2.2 y 2.3.



Figura 2.4. Flujo de calor en 2-D durante el proceso de soldadura [6].

La ecuación de temperatura máxima (Tp) en 2-D (ecuación 2.2) es utilizada para calcular la temperatura máxima T(x, y) en cualquier punto de la pieza (x, y) [7].

MARCO TEÓRICO

$$Tp - To = \left(\frac{2}{\pi e}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{Q}{dpc2r}$$
(2.2)

Donde:

Tp: Temperatura pico, To: Temperatura de precalentamiento, *e:* 2.71828

Q: Aporte de calor, d: espesor de la placa, pc: Calor especifico, r: distancia radial a Q

Para realizar el cálculo de los ciclos térmicos se utilizó la ecuación 2.3, en donde se involucran parámetros específicos para el material estudiado y el tiempo se toma como una variable, esto con la finalidad de poder calcular las curvas Temperatura vs tiempo para cualquier punto de la soldadura.

El cálculo de estas curvas fue utilizando la siguiente ecuación:

$$T - To = \frac{Q}{d(4\pi\lambda \text{pct})^{1/2}} \exp(-\frac{r^2}{4at})$$
(2.3)

Donde:

T: Temperatura, To: Temperatura inicial, d: espesor de la placa, λ : conductividad térmica, pc: calor especifico, t: tiempo, a: difusividad térmica, r: distancia radial a Q

Los valores de las variables involucradas en el cálculo de las ecuaciones 2.2 y 2.3 son mostrados en la Tabla 2.2.

Variable	Unidades	Valor
Temperatura de		
precalentamiento (To)	°C	300
Espesor de la placa (d)	m	0.012
Calor especifico (pc)	J/m ³ °C	4.50x10 ⁶
Conductividad térmica (λ)	J/m°C	45
Difusividad térmica (a)	m²/s	9.10x10 ⁻⁶
Aporte de calor (Q)	J/m	-
Distancia radial a Q (r)	m	$(x^2 + y^2)^{1/2}$
Máxima temperatura (Tp)	°C	-
Temperatura (T)	°C	-

Tabla 2.2. Datos utilizados para los perfiles de Temperatura Pico y Temperatura vs tiempo.

2.9. Corrosión

La corrosión es un efecto natural en el que el metal busca obtener su equilibrio termodinámico reaccionando con el medio ambiente. Las tuberías utilizadas para transportar hidrocarburos operan en condiciones altamente corrosivas, al tener su aplicación directa en ambientes submarinos, en contacto directo con agua de mar, conocido por ser uno de los electrolitos naturales más agresivos.

Ike [16] menciona en su investigación, las propiedades del agua de mar, estableciendo un contenido de 3.5 % de NaCl (35 g/L) disuelto. Con el objetivo de contrarrestar el efecto corrosivo se ha logrado establecer que los elementos como el Mn, el P y el Al presentan una influencia medible en la velocidad de corrosión de los aceros utilizados en este ambiente.

Lampman [17] menciona que los dos principales mecanismos de corrosión en el acero usado para transportar hidrocarburos son picaduras y el agrietamiento por corrosión inducido por esfuerzo (ACIE). Las picaduras son definidas como un ataque localizado generado por la fractura de la capa de óxido pasiva que protege

MARCO TEÓRICO

el material del proceso de corrosión. El fenómeno de picadura se da en un tiempo prolongado de nucleación y crecimiento, mostrando un comportamiento muy selectivo convirtiéndolo en un fenómeno dependiente de la microestructura. Los metales soldados presentan una mayor facilidad al ataque de las picaduras favorecido por la gran variedad microestructural que existe en la unión. De manera general la técnica para evaluar el daño por picaduras es la técnica de polarización cíclica. La mezcla de microestructuras brinda las condiciones ideales para la aparición de este fenómeno.

2.10. Curvas de polarización

La polarización es una técnica que se utiliza para estudiar la susceptibilidad a la corrosión de un metal expuesto a un electrolito, tanto en su comportamiento como velocidad y es una representación del potencial vs el logaritmo de la corriente [18].

La técnica consiste en un electrodo de trabajo (ET), que es la muestra a estudiar, expuesto a un electrolito que asemeje las condiciones de operación del ET con un contraelectrodo que no influya en las reacciones redox llevadas a cabo entre el electrolito y el ET, su función es suministrar un flujo constante de corriente al ET. Se utiliza un electrodo de referencia monitoreado por un potenciostato [19]. La Figura 2.5 muestra una representación del arreglo de la celda.

El sistema establecido en la Figura 2.6 permite obtener diagramas de polarización para el electrodo de trabajo. Primero se mide el potencial de corrosión (E_{corr}) cuando la corriente aplicada (I_{app}) es cero. El ET es polarizado de manera anódica o catódica y se repite el proceso con la I_{app} a la inversa. Una vez establecido el E_{corr} vs log I_{app} en el lado más noble y activo del potencial de corrosión, se obtiene un diagrama como el mostrado en la Figura 2.6 [20].



Figura 2.5. Equipo de medición electroquímica [19].



Figura 2.6. Diagrama de polarización [20].

III. ESTADO DEL ARTE

3.1. Soldadura aplicada en el sector de los hidrocarburos

La soldadura efectuada en las tuberías que se implementan para el transporte de hidrocarburos debe soportar condiciones extremas operacionales y ambientes corrosivos mixtos. Con un incremento en la demanda de estas instalaciones, el estudio del efecto de los parámetros de soldadura, y su influencia en el desarrollo microestructural, se ha convertido en un foco de atención para la industria manufacturera. Gracias al conocimiento de la composición química y las propiedades mecánicas del material es posible estimar su soldabilidad y, además predecir las transformaciones de fase en la microestructura del MB y la ZAC durante el ciclo térmico de la soldadura [21].

El uso de procesos termomecánicos se traduce en un refinamiento de grano significativo, debido a esto, una excelente combinación de alta resistencia y altos valores de tenacidad se obtienen en el metal base de las tuberías. Sin embargo, durante el proceso de soldadura la microestructura obtenida en el MB puede ser modificada por la severidad de los ciclos térmicos durante la unión. Para una correcta respuesta en funcionamiento de las diferentes regiones de la soldadura de un acero API 5L X70, la dureza obtenida debe mantenerse en valores inferiores a los 350 Vickers, esto para evitar que exista un agrietamiento en frío en la ZF [22].

La técnica de soldadura utilizada para la unión del metal es de crucial importancia en el correcto funcionamiento de la pieza al estar en operación. A pesar de existir diferentes métodos de unión, el proceso SAW es el más utilizado en la fabricación de las tuberías de acero API 5L X70 [16].

Loureiro [23] hace referencia a la importancia del proceso SAW, haciendo un énfasis al uso extensivo en el sector industrial para la manufactura de tuberías de diferentes diámetros y longitudes. Durante su investigación sugiere que la selección apropiada de valores de procesamiento permitirá obtener un control sobre la evolución microestructural de la ZAC. En su trabajo se concluye que una correcta combinación de aporte de calor y velocidad de avance generan resultados óptimos en las uniones. De manera similar Dearden [24] menciona la importancia del estudio y cuidado de los parámetros implementados para efectuar la unión durante el proceso SAW, ya que, estos son los responsables de la calidad final de la soldadura y su correcta o fallida respuesta mecánica.

Ito y col. [25] analizaron la influencia de la variación del aporte de calor sobre las propiedades mecánicas del acero, concluyendo que un aporte de calor superior a los 2.5 kJ/mm no representa un riesgo para su respuesta en operación, siempre y cuando la distribución de calor sea correctamente compensada mediante el ajuste de la velocidad de avance.

Sumado a lo anterior, también se han realizado estudios estadísticos sobre las transformaciones de fase presentes en la soldadura por arco sumergido en el acero API 5L X70, a través de métodos de optimización como la superficie de respuesta, con resultados que permiten obtener soldaduras de alta calidad a partir de un diseño de proceso estadístico [8,9]. Esto, ha coincidido con lo reportado por Ito y col. [25] al expresar la importancia del control de la velocidad de avance, como método de compensación para los aportes de calor. Esto indica la viabilidad para la optimización del proceso SAW independientemente de las condiciones operacionales de las diferentes industrias manufactureras.

El análisis estadístico previo al proceso está adquiriendo una gran relevancia en el sector industrial actual, ya que, un correcto monitoreo histórico de los parámetros de soldadura permitirá eficientar el proceso mediante proyecciones y predicciones para el desarrollo microestructural de las uniones.

3.2. Caracterización microestructural del acero API 5L X70

Diversos estudios se han enfocado en la caracterización microestructural del MB para el acero API 5L X70 [26-31]. Los resultados obtenidos indican una microestructura conformada principalmente por granos equiaxiales de ferrita con regiones de perlita. El procesamiento típico para este acero es un rolado en caliente

que puede variar entre los 1030 °C y los 1250 °C. El bajo contenido de carbono permite una pequeña transformación perlítica, lo cual indica que, durante el enfriamiento desde la austenita, la mayor parte transforma a ferrita.

Durante el enfriamiento por debajo de A₁ la solubilidad máxima del carbono en la ferrita disminuye y esta se convierte en ferrita supersaturada de carbono. El acomodo de carbono en la ferrita está asociado con la deformación de la red, debido a que el átomo de carbono es mayor que los espacios intersticiales disponibles. Existe una fuerza impulsora para que los átomos de carbono difundan en los límites de grano, los cuales presentan una estructura mucho más desordenada y facilitan el acomodo atómico.

Una vez que al acero API 5L X70 se le aplica el proceso de soldadura, la microestructura de la unión se verá afectada por el calor que es aportado por el proceso, provocando que se forme una ZAC, ZPF y ZF correspondiente a la soldadura. La ZAC es una zona conformada por ferrita equiaxial, ferrita-bainita y ligeras trazas de perlita. La ZPF se conforma principalmente de una microestructura bainitica, mientras que, en la ZF predomina la ferrita acicular con límites de grano ferrítico. Omweg [32] reporta un efecto en el que la ferrita y la perlita generan un acomodo a manera de bandas en el acero API 5L X70 formado durante el proceso termomecánico de fabricación. Este efecto es atribuido a la segregación de elementos como el carbono y el manganeso (Figura 3.1).



Figura 3.1. Bandas de perlita en una matriz ferrítica de un acero API 5L X70: A. corte transversal; B. línea de segregación [32].

Cheng y col. [33] exponen el comportamiento de la dureza generada en la soldadura por arco sumergido, demostrando que la zona soldada tiene la mayor dureza, un pequeño descenso de esta en el MB y la ZAC presenta los valores mínimos en la unión. La variación del perfil de dureza se atribuye a una mayor densidad de vacancias. Los granos de mayor longitud y la densidad de vacancias que existen en la ZAC es el principal responsable de la alta susceptibilidad del acero API 5L X70 a fenómenos que dañen su estructura (grietas, poros, corrosión) y, por lo tanto, su funcionamiento.

Aliu [34] menciona que uno de los principales factores de falla en las tuberías se debe a una inadecuada evaluación microestructural de las soldaduras antes de ser instaladas. Omale y col. [35] concuerdan en que la microestructura de las soldaduras por SAW en aceros API 5L X70 consiste en un perfil de ferrita acicular en la ZF hacia la bainita en la zona parcialmente fundida (ZPF) y terminando en las modificaciones morfológicas de la ferrita y perlita en la ZAC conforme se acerca al MB.

3.3. Influencia de la microestructura en la corrosión

El uso de las tuberías en aplicaciones con contacto directo con el agua de mar representa que las tuberías se encuentren en condiciones operacionales altamente agresivas desde un punto de vista corrosivo.

Joyde y col. [36] establecieron que el rango de pH del agua de mar se encuentra limitado a valores entre 7.5 - 8.4. Para fines científicos estos valores pueden ser usados como referencia.

El agua de mar puede ser dividida en 5 zonas de acuerdo con su ubicación: subsuelo, continuamente sumergido, zona de marea, zona de salpicadura y zona atmosférica. La zona que mayor agresividad corrosiva presenta es la zona de salpicadura seguida por la zona continuamente sumergida, es en estas dos regiones donde se presenta el mayor campo de operación de las tuberías de acero API 5L X70 [37,38].

Algunos elementos de aleación como el Ni, Cu y P tienen un efecto en los aceros que los vuelve más resistentes a la corrosión en la zona de salpicadura, el Mn, Al y P brindan una mayor resistencia en la zona salpicadura a comparación de las zonas completamente sumergidas [38,39].

Sami [40] demuestra en su publicación que existen variaciones en el comportamiento de los productos de corrosión debido a la influencia de la evolución microestructural. El acero con una microestructura que contiene bandas de ferrita y perlita presenta una baja resistencia a la corrosión localizada. Este efecto se atribuye a una distribución en la segregación de carburos de cementita. Los elementos de aleación pueden incrementar la resistencia electroquímica de la ferrita y previniendo la formación de Fe₃C.

Alizadeh [41] concluye que la resistencia a la corrosión del MB en el acero API 5L X70 disminuye debido al crecimiento de los granos en la interfase con la ZAC y una mayor área de exposición de los granos poligonales de ferrita, lo cual permite un incremento en la actividad electroquímica del MB. En la ZF reporta la presencia de ferrita acicular con límite de grano ferrítico, esta microestructura, mostrada en la Figura 3.2; (a) representa la microestructura general observada en MO, mientras que (b) permite apreciar la morfología de la ZF en MEB, apreciando con mayor detalle el arreglo caótico que presenta la FA y el límite de grano ferrítico (GBF). Esta combinación microestructural otorga una mayor resistencia a la corrosión en ambientes salinos, lo que se atribuye a la cercanía del ánodo y el cátodo al presentar una distribución más homogénea sobre la matriz a diferencia del MB. La ferrita tiende a comportarse como ánodo, mientras que, la cementita se comporta como el cátodo.



Figura 3.2. Microestructura de la ZF del acero API 5L X70: a) Microscopia óptica, b) MEB [41].

Wang y col. [42] especifican que la corrosión para un acero API 5L X70 ocurre primordialmente sobre el límite de grano, mientras que la corrosión del grano es apenas apreciable. La acumulación de C, P y S en el límite de grano conlleva a un menor potencial a comparación del grano. Los metales como el Fe son más activos y propensos a la corrosión a menores potenciales, y al adicionar Mo y Nb ayudan en el incremento en su resistencia a la corrosión. Menor valor de potencial ocasionará una mayor actividad del metal, lo que explica por qué la región con mayor contenido de Fe se comporta como ánodo, disolviéndose primero durante el proceso de corrosión. Por lo tanto, con una microestructura ferrítico-perlítica se tendrá una velocidad de corrosión mayor que en una microestructura bainitica o de ferrita acicular [43].

De acuerdo con El-Sayed y col. [44] el acero API 5L X70 presenta corrosión uniforme y por picaduras al estar expuesto en una solución de 4% NaCl. La corrosión uniforme disminuye al aumentar el tiempo de exposición, mientras que, las picaduras incrementan. En el caso de las picaduras, los iones de Cl⁻ atacan las zonas más débiles y no homogéneas de los productos de corrosión acumulados. Esto permite explicar la transición presente de la corrosión uniforme hacia la corrosión por picaduras y su relación con el tiempo de exposición. Las monocapas de óxido generadas por la corrosión uniforme brinda una protección más homogénea retrasando el efecto de los iones de Cl⁻ y la aparición de picaduras. En

comparación con el trabajo de Cervantes-Tobón y col. [45] la mejor respuesta microestructural frente a la corrosión del acero API 5L X70 se atribuye a la presencia de mayor cantidad de Cr, Cu y Ni. Una menor cantidad de productos de corrosión es formada por una menor cantidad de ferrita reduciendo la región anódica, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Alizadeh [41].

Bordbar [46] estudió el efecto del tratamiento térmico sobre la soldadura SAW del acero API 5L X70 al implementar un austemperizado de un paso, seguido por un temple en dos etapas y un revenido final, Figura 3.3.





Sus resultados indican un notable incremento en la resistencia a la corrosión de la soldadura. El tratamiento térmico disminuyó la disolución anódica de la ZAC y ZF al remover los esfuerzos residuales y permitiendo un mejor reacomodo atómico que logró una reducción en los defectos presentes en la muestra de estudio. El efecto galvánico entre las fases presentes en la ZAC y la ZF (ferrita poligonal y ferrita acicular) fue menor que el existente entre las fases previo al tratamiento térmico. Al exponer las muestras a una inmersión por 45 días en una solución de 0.5 M de

carbonato de sodio (Na₂CO₃) mezclada con 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) con un pH de 9.7. Encontró que los principales productos de corrosión generados son: FeO (OH), FeCO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, los cuales fueron identificados por DRX como se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.4. Resultados de DRX para los productos de corrosión generados en el acero al estar en contacto con una solución de Na₂CO_{3 y} NaHCO₃ con un pH de 9.7 [46].

Por su parte Guo y col. [47] generaron transformaciones microestructurales mediante pruebas de dilatometría y las expusieron durante 48 horas en contacto directo con la solución salina al 3.5 % e.p NaCl. Encontraron que la velocidad de corrosión registrada en la ferrita acicular es menor que la presente en la ferrita poligonal. La ferrita acicular presentó una capa de producto de corrosión más densa y compacta que la presente en la ferrita poligonal, lo cual, brinda un mayor grado de protección.

La capa producida en la ferrita poligonal mostró ser más porosa y con una mayor cantidad de grietas, lo que indica una mayor factibilidad para el efecto negativo de los iones de Cl⁻, concordando con los resultados obtenidos por El-Sayed y col. [44]. El producto de corrosión analizado por DRX para un tiempo de exposición de 48

hrs, en una solución de 3.5% e.p de NaCl, indica la presencia de Fe+3O(OH) y Fe₂O_{3.}

El comportamiento a la corrosión del acero API 5L X70 puede ser resumido de la siguiente manera: el $O_{(g)}$ interactúa con la superficie del acero y la corrosión ocurre por la alta exposición que presenta el sustrato del carbono expuesto. Los electrones fluyen desde el acero, que sirve como ánodo, hacia la región rica en $O_{(g)}$ existente en la superficie, que actúa como cátodo. La reacción catódica es dominada por la reducción del O_2 , mientras que la reacción anódica se vuelve muy compleja al involucrar la disolución del acero en Fe con diferentes valencias. Esto se representa como una capa depositada sobre la superficie del acero y representa un fenómeno de barrera física que impide el acceso de los iones de Cl⁻ a la superficie del acero.

La calidad de la deposición de la capa de óxido es de vital importancia para lograr una reducción de las velocidades de corrosión. La perlita con estructura laminar de ferrita + cementita es considerada como el resultado de un crecimiento cooperativo. Debido a que la cementita presente en la perlita es electroquímicamente más estable que la ferrita, el efecto galvánico entre estas fases propiciará la corrosión primordial de la ferrita. En concordancia con los resultados obtenidos por Alizadeh [41] el incremento en la resistencia a la corrosión de la ferrita acicular se atribuye a una distribución uniforme de las fases en la matriz del acero, lo que hace que el ánodo y el cátodo se encuentren más unidos entre sí [47]. En la Figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para las microestructuras generadas, en donde se puede observar que un valor más positivo de E_{corr} para la ferrita acicular (20 °C/s) en comparación de las otras microestructuras obtenidas (ferrita poligonal y martensita). Los valores de I_{corr} muestran una mayor velocidad de corrosión en la microestructura martensítica. En Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos obtenidos de estas mismas pruebas [47].



Figura 3.5. Curvas de polarización potenciodinámicas para los aceros estudiados en un electrolito con 3.5% e.p NaCl [47].

Tabla 3.3. Resultados de las curvas de polarización potenciodinámica [47].

Velocidad de			
enfriamiento	0.1	20	50
(°C/s)			
E _{corr} (V)	-0.61	-0.58	-0.66
I _{corr} (A/cm²)	6.89 x10 ⁻⁶	6.44 x10 ⁻⁶	7.06 x10 ⁻⁶

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Material de estudio

Se utilizó el acero API 5L X70 soldado con los parámetros mostradas en la Tabla 4.1, seleccionando 6 muestras que son etiquetadas como M1 a la M6, las cuales cumplen con calidad de acuerdo con evaluaciones realizadas mediante la inspección de ultrasonido, acorde con la norma ASTM E 164, líquidos penetrantes de acuerdo con la norma ASTM E 165, lo cual mostró que las uniones presentan una sanidad óptima de manera interna sin problema de penetración en las juntas [9,48,49]. La Figura 4.1 muestra el diagrama de flujo con los pasos llevados a cabo en el desarrollo experimental.

	Rendimiento						Velo	cidad			Diferencia	
Muestra	del proceso		Amperaje		Voltaje		de avance		Aporte de		de aporte	
	SAW		(/	(A)		(V) (m		(mm/s)		J/mm)	de calor	
											(J/mm)	
	BI	BE	BI	BE	BI	BE	BI	BE	BI	BE	BI-BE	
M1	0.9	91	550	800	29	33	11	15	1320	1602	282	
M2	0.9	91	600	725	31	31	13	13	1302	1573	271	
M3	0.9	91	650	650	33	29	15	11	1301	1529	228	
M4	0.9	91	684	650	31	33	13	15	1484	1301	183	
M5	0.9	91	650	599	29	31	11	13	1559	1300	259	
M6	0.9	91	600	725	31	31	10	16	1693	1278	415	

Tabla 4.1. Parámetros de soldadura utilizados en el bisel interior (BI	y exte	erior (BE	E)
--	----	--------	-----------	----


Figura 4.1. Diagrama de las etapas del desarrollo experimental.

La Figura 4.2 muestra la representación esquemática de las soldaduras que fueron efectuadas. las cuáles fueron utilizadas en la presente investigación [9].



Figura 4.2. Geometría de las soldaduras efectuadas [9].

4.1.1. Caracterización del material en condición inicial

En esta etapa se usaron las muestras de acero API 5L X70 soldadas previamente mediante SAW, formando un bisel interior y un bisel superior como se muestra en la Figura 4.2, el análisis fue enfocado en la microestructura presente en el MB, ZAC, ZPF y ZF.

4.2 Técnicas de caracterización

4.2.1 Análisis químico

Se realizó el análisis químico del acero y la composición química fue obtenida mediante espectrometría de emisión óptica por chispa. Se preparó una muestra de 3x3 cm con sus caras planas y un lijado utilizando granulometría 80.

4.2.2 Microscopia óptica (MO)

Esta técnica fue empleada para lograr la observación de la microestructura presente en cada región, se realizaron observaciones de manera independiente en la ZF, ZPF, ZAC y MB. Las muestras fueron segmentadas mediante un corte transversal utilizando un disco de SiC recubierto con fibra de vidrio a una velocidad moderada para evitar deformaciones sobre la superficie de la soldadura. Las muestras fueron montadas en baquelita conductora y se realizó un desbaste utilizando lijas de SiC con granulometría 80-2000, para posteriormente ser pulidas hasta un acabado especular utilizando pasta de diamante desde 3 a 1 micras. El ataque químico fue efectuado utilizando Nital al 2% a temperatura ambiente durante 12 segundos y las microestructuras fueron adquiridas a 20X. Se utilizó un microscopio óptico marca Olimpus, modelo AHMT3.

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica fue empleada para observar los productos de corrosión generados después de la inmersión de las piezas en la solución de NaCl. Las micrografías fueron obtenidas utilizando electrones secundarios con 30 kV, a una distancia de trabajo de 10 mm, y una magnificación de 1000x. El microscopio electrónico de barrido utilizado fue el equipo marca Philips modelo XL30 ESEM.

4.2.4 Microdureza Vickers (HV)

Se utilizó un microidentador Vickers marca Tukon300-FM/10 de identador piramidal con una precarga de 500 g. Este procedimiento se efectuó para los cordones generados en el BE y el BI, como se muestra en la Figura 4.3.



Figura 4.3 Geometría de las soldaduras efectuadas en el acero API 5L X70 y el perfil para la medición de microdureza [9].

4.3. Pruebas de corrosión

Después de la caracterización microestructural de las muestras, se procedió a evaluar el comportamiento a la corrosión de las uniones soldadas mediante la prueba de polarización. Se obtuvo un corte transversal de cada soldadura para exponerlo a una solución de agua destilada con 3.5 % de porcentaje en peso (e.p) de NaCI. Se realizó una evaluación exclusiva en la ZF previamente pulida con pasta de diamante de 3 y 1 micras hasta un acabado espejo. El electrolito fue reemplazado previo a cada una de las pruebas electroquímicas. De manera similar, la prueba de polarización fue efectuada de manera independiente sobre el MB, con la finalidad de obtener el resultado de I_{corr}, E_{corr} y V_{corr} como punto de comparación con los resultados de la soldadura.

Previo al inicio de la prueba electroquímica se expuso durante 20 minutos la superficie de la soldadura a estudiar en la solución de NaCl al 3.5% e.p., con la finalidad de obtener una homogeneización superficial con el electrolito. Los

parámetros usados para la realización de las pruebas electroquímicas son mostrados en la Tabla 4.2. La Figura 4.4 muestra el equipo utilizado para efectuar las pruebas de corrosión.

Electrolito	H ₂ O + 3.5% e.p. NaCl (300 ml)		
Temperatura	25 °C ± 2 °C		
Potencial de inicio E(V)	-1.7 V vs EOC		
Potencial final E (V)	0.7 V vs EOC		
Velocidad de barrido (mV/s)	0.5		
Período de la muestra (s)	2		
Área de exposición (cm ²)	1		
Densidad (g/cm ³)	7.87		
Peso equivalente	27.92		
Retraso inicial (s)	180		
Estabilización (mV/s)	0.1		

Tabla 4.2. Parámetros utilizados para las pruebas de polarización



Figura 4.4 Equipo utilizado para efectuar las pruebas de polarización.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

De manera complementaria, fueron destinadas muestras de soldadura independientes para ser expuestas durante 72 y 168 horas en contacto directo con la solución salina para lograr generar la capa de productos de corrosión en la soldadura. Cada muestra fue pulida hasta un acabado espejo y limpiada con alcohol para posteriormente ser secada. Las muestras fueron sumergidas completamente en la solución de H₂O + 3.5% e.p de NaCl y cubiertas para evitar contaminación externa e influencia de la luz del sol. Una vez depositadas en el electrolito se almacenaron en un lugar seco permanecieron inmóviles durante el tiempo de duración de las pruebas. En primer lugar, se expusieron a 72 horas en el electrolito, después de ser evaluadas fueron limpiadas, pulidas y secadas nuevamente para su exposición a 168 horas en la solución. Tiempo experimentado por otros autores. En la Figura 4.5 se muestra de manera representativa la pieza soldada sumergida en el electrolito



Figura 4.5 Muestra de soldadura expuesta directamente en el electrolito.

La Tabla 5.1 muestra la composición química del acero estudiado indicando que el contenido de los principales elementos de aleación como C, Si y Mn se encuentran dentro de especificación para este tipo de acero [9].

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	Ni
0.069	0.287	1.490	0.008	0.001	0.174	0.247	0.020
AI	Cu	Nb	Ti	V	W	Fe	
0.077	0.010	0.072	0.014	0.053	0.0008	Bal.	

Tabla 5.1. Composición química del acero API 5L X70.

5.1 Evolución microestructural

Las transformaciones microestructurales en el acero soldado dependen directamente de los ciclos térmicos que fueron efectuados. Por este motivo, las ecuaciones de Rosenthal para una placa en 2-D fueron aplicadas.

Los perfiles mostrados en la Figura 5.1 indican la temperatura teórica máxima alcanzada en cada punto de la soldadura considerando un aporte de calor puntual en x=0, lo cual, se basa en el hecho de que el aporte de calor es suministrado de manera inmediata manteniendo el origen del eje de coordenadas estable a lo largo del cordón de soldadura.

En la práctica, el material soldado recibe un precalentamiento suministrado por el aporte de calor, matemáticamente esto genera un problema al acercarse a valores de y = 0 [7], por lo que se establece un límite de 2000 °C en el eje de temperaturas para facilitar la lectura gráfica [13].

Se puede apreciar que la diferencia de aporte de calor en ambos biseles de la soldadura genera curvas de perfiles de temperatura pico distanciadas una de la otra. Eventualmente, la temperatura se igualará a medida que transcurre el tiempo, este efecto se presentará en las regiones más alejadas de la fuente de aporte de calor.

En la Figura 5.1 se muestran los perfiles de temperatura pico calculado mediante las ecuaciones de Rosenthal. Se observa que la Figura 5.1d), perteneciente a la M4, presenta la menor diferencia de temperatura pico menor para ambos biseles, lo cual puede ser atribuida a la cercanía del aporte de calor (183 J/mm) generada por los parámetros de soldadura observados en la Tabla 4.1. Eventualmente, la temperatura se igualará a medida que transcurre el tiempo, este efecto se presentará en las regiones más alejadas de la fuente de aporte de calor.



Figura 5.1. Perfiles de temperatura pico para los biseles de las muestras estudiadas a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6.

Debido a la cercanía de los puntos de la soldadura evaluados, se grafican puntos específicos (3, 5, 10 y 14 mm) para facilitar la apreciación de las variaciones de los perfiles de temperatura, esto se muestra en la Figura 5.2 correspondiente al BE y en la Figura 5.3 para el BI. Las distancias mostradas representan la región de la soldadura en la que se evaluó (3 mm ZF, 5 mm ZPF, 10 mm ZAC, 14 mm MB).

En la Figura 5.2 se observa una evolución de la temperatura teórica similar para las M1-M3 en todas las distancias calculadas, eventualmente, las temperaturas teóricas se igualarán con el paso del tiempo y al alejarse de la fuente de aplicación del calor en la ZF. Las temperaturas mayores obtenidas en la región de 3 y 5 mm coinciden con el aporte de calor más elevado para el BE. Para la M4-M6 este comportamiento se invierte al tener un menor aporte de calor suministrado. En la Figura 5.3 que presenta los cálculos para el BI se observa que los picos de temperatura mayores, en cortos períodos de tiempo, se encuentran en las M1-M6 de acuerdo con el aporte de calor. En ambos biseles se puede apreciar una región de precalentamiento generado en la zona de 10 y 14 mm durante los primeros 10 s (aproximadamente).

Las ecuaciones de Rosenthal consideran una aplicación de calor inmediata en la ZF y discriminando los fenómenos de transferencia de calor por radiación y convección; por este motivo, la temperatura alcanzada en 3 mm se puede disparar a temperaturas superiores a los 2000 °C de manera inmediata. Debido a singularidades matemáticas no es posible aplicar la ecuación de Rosenthal en x=0 (0 mm), ya que, el resultado sería indeterminado.



Figura 5.2. Perfiles de temperatura vs tiempo para los biseles exteriores de las muestras estudiadas; a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6.



Figura 5.3. Perfiles de temperatura vs tiempo para los biseles interiores de las muestras estudiadas; a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6.

La velocidad de enfriamiento, junto a los ciclos térmicos, favorecen las diferentes transformaciones de fase que se generan en las regiones de la unión. Para cada zona de la soldadura (ZF, ZPF, ZAC y MB) se identificó la microestructura predominante previa a las pruebas de corrosión. P: perlita, FP: ferrita poligonal, B: bainita y FA: ferrita acicular. A pesar de la variación en el aporte de calor suministrado, la compensación con la velocidad de avance permitió obtener transformaciones similares.

Los ciclos térmicos mostrados en la Figura 5.3 indican una variación de las temperaturas obtenidas a través del tiempo en distancias muy cercanas. Esta variación permite obtener diferentes transformaciones microestructurales desde el MB hacia la ZF.

La Figura 5.4 muestra la microestructura del MB mediante MO previo al proceso de soldadura, al no sufrir una influencia térmica del calor aplicado en la unión, esta microestructura se mantiene intacta, revelando la presencia predominante de ferrita poligonal y perlita (ferrita + Fe₃C) acomodada a manera de bandas.

Los resultados obtenidos en la caracterización del MB del acero indican una microestructura conformada principalmente por granos equiaxiales de ferrita con pequeñas regiones de perlita debido al bajo contenido de carbono en esta aleación. Las fases son formadas durante el enfriamiento desde la austenita, la mayor parte de esta transforma en ferrita, y por debajo de A₁ se propicia la formación de perlita debido a la baja la solubilidad del carbono en la ferrita a menores temperaturas [26-31].

La microestructura generada por los ciclos térmicos de la soldadura, coincide con el diagrama CCT mostrado en la Figura 3.2, predominando la transformación ferritica y variaciones de bainita en su evolución desde la ZF hacia el MB.



Figura 5.4. Microestructura presente en el MB a 20X obtenida por MO.

La Figura 5.5 muestra la microestructura obtenida por microscopia óptica presente en la ZF del BE, observando FA con límite de grano ferrítico (LGF) como microestructura predominante. Dentro de la microestructura presenta la fase FA con un arreglo de granos finos entrelazados, brindando un acabo tipo tejido. De manera principal, la FA nuclea de manera heterogénea en las inclusiones no metálicas durante la transición austenita-ferrita. Conforme la transformación continua, los granos de ferrita generados tienen un crecimiento caótico en varias direcciones. La formación de esta microestructura está influenciada por 4 parámetros principales: tamaño de grano austenítico, velocidad de enfriamiento, composición química del acero y la presencia de inclusiones no metálicas. Existe una gran controversia sobre las diferencias existentes entre la FA y la bainita. Sin embargo, se ha considerado a la bainita como FA nucleada de manera intergranular.

En la Figura 5.5 y 5.6 presentan las microestructuras para la ZF para el BE y BI, respectivamente, predominan las fases de FA. Todas las muestras de la Figura 5.5 presentan una formación bien definida de LGF. De acuerdo con la Figura 4.2, el BE presenta una mayor profundidad en la geometría preestablecida para la soldadura.

Esto se debe a que la solidificación empezará al hacer contacto con las paredes del bisel, mientras la fuente de calor aplicado se mantiene y, posteriormente, se desplaza a lo largo de la unión a realizar. El charco de soldadura tendrá una penetración completa mientras solidifica desde las paredes hacía el punto central del charco con mayor temperatura.

El material que se encuentra en la vecindad de estos puntos de calor, experimentará un incremento transitorio de temperatura que induce la evolución microestructural. Al empezar el crecimiento de FA, se dará de manera caótica en todas direcciones, sin embargo, conforme más agudo es el bisel, el espacio para el desarrollo de la microestructura se ve más reducido generando la posibilidad de un eventual alineamiento del crecimiento en forma de agujas de la FA. Este alineamiento, y la saturación de Fe en la zona, permitirá el crecimiento orientado del LGF.

En la Figura 5.6 perteneciente al BE se aprecia un crecimiento menor del LGF entre las agujas de la FA. Sólo la M5 muestra una definición mayor del LGF, esto puede atribuirse al presentar una menor penetración en el metal.



Figura 5.5. Microestructuras presentes en las ZF del BE obtenidas mediante MO, donde la fase principal es la FA, se aprecia la formación de LGF; a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6, 20X.



Figura 5.6. Microestructuras presentes en las ZF del BI obtenidas mediante MO; a) M1; b) M2); c) M3; d) M4); e) M5; f) M6, 20X.

La microestructuras de las ZAC para el BE y BI es mostrada en las Figuras 5.7 y 5.8, respectivamente. Las variaciones microestructurales en la morfología de la región ferritica de la ZAC, con respecto a la microestructura del MB pueden ser atribuidas a la influencia del calor residual suministrado por el arco eléctrico en la ZF.

Las temperaturas registradas durante la soldadura en esta región serían ligeramente superiores a las registradas en el MB (Figuras 5.2 y 5.3), por lo tanto, no se registra una transformación perlítica en la escala que se presenta en el MB, esto puede ser observado en las Figuras 5.7 y 5.8, en donde la influencia térmica se ve reducida al calor residual suministrado en la ZF por el arco eléctrico. Sin embargo, estas temperaturas generarían un aumento en el tamaño de grano al favorecer la transformación ferrítica. Omale y col. [35] concuerdan en que las microestructuras de las soldaduras consisten en un perfil de ferrita acicular en la ZF, bainita en la ZPF, finalizando con ferrita y perlita en la ZAC y en el MB.



Figura 5.7. Microestructuras presentes en las ZAC del BE obtenidas mediante MO; a) M1; b) M2); c) M3; d) M4); e) M5; f) M6, 20X.



Figura 5.8. Microestructuras presentes en las ZAC del BI obtenidas mediante MO; a) M1; b) M2); c) M3; d) M4); e) M5; f) M6, 20X.

En la ZPF se encuentra la presencia primordial de bainita, con registro de algunas regiones de bainita inferior, mientras que la ZAC presenta una microestructura ferrítico-perlítica con un aumento del tamaño de grano de la ferrita con variaciones morfológicas. La microestructura del BE y el BI para la ZPF son mostradas en las Figuras 5.9 y 5.10, respectivamente.



Figura 5.9. Microestructuras presentes en las ZPF del BE obtenidas mediante MO; a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6, 20X.



Figura 5.10 Microestructuras presentes en las ZPF del BI obtenidas mediante MO; a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6, 20X.

5.2 Microdureza Vickers

Los perfiles de microdureza obtenidos son mostrados en la Figura 5.11, con resultados muy cercanos en ambos biseles para las diferentes condiciones de soldadura. Esto permite asumir que las transformaciones microestructurales generadas en cada una de las zonas son similares. Las pequeñas variaciones presentes en los parámetros operacionales dan lugar a una alteración en la distribución del pico de temperaturas desde la ZF hacia el MB.

En la ZAC se registran valores bajos de dureza para ambas muestras, esto se atribuye a un incremento de la región ferritica y la ausencia de la perlita registrada en el MB. Las variaciones en el ciclo térmico propician un incremento en los valores de dureza en la región de transición ferrítico-perlítica, al aumentar la formación de perlita, la cementita presente en la misma puede incrementar la dureza. Altos valores de dureza se encuentran registrados en el MB, este fenómeno se atribuye a un mayor refinamiento de grano generado por el proceso termomecánico.

Los valores de dureza de la ZF son atribuidos a la presencia de FA de manera muy compacta y la ausencia de regiones con transformaciones de alta dureza como martensita o Fe₃C.

En las Figuras 5.12 y 5.13 se muestra la variación de la desviación estándar correspondiente a las mediciones de microdureza en cada región de la soldadura en los biseles superior e inferior de las M1-M6.

En los perfiles de microdureza, se puede apreciar una similitud en las mediciones registradas en la M4, este comportamiento puede ser relacionado con los ciclos térmicos presentados en la Figura 5.1, la cercanía de las temperatura pico calculadas para esta muestra, se traducen en un mecanismo de transformación similar en ambos biseles.



Figura 5.11. Perfiles de microdureza en las muestras de estudio para las regiones de la soldadura, a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6.



Figura 5.12. Desviación estándar en las mediciones de microdureza de las muestras de estudio en el BI, a) MB; b) ZAC; c) ZPF; d) ZF.



Figura 5.13. Desviación estándar en las mediciones de microdureza de las muestras de estudio en el BE, a) MB; b) ZAC; c) ZPF; d) ZF.

5.3. Análisis del proceso de corrosión

En la Figura 5.14 se muestran las curvas potenciodinamicas representativas para las muestras de estudio. Todas las curvas de polarización indican la aparición de una zona pasiva. Los valores registrados de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (I_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}) son mostrados en la Tabla 5.2.

Los resultados indican que el E_{corr} de la microestructura presente en el MB (-446.5 mV) es más positivo que el presente en las ZF, lo que refleja una menor tendencia al fenómeno de corrosión. El valor de l_{corr} registrado en el MB (6.272 x10⁻⁴ A/cm²) indica la mayor velocidad de corrosión (5.709 mpy), mientras que, los valores registrados para la ZF (FA) indican una menor velocidad de corrosión. Estos resultados permiten asumir que el proceso de corrosión se llevará a cabo con mayor facilidad en la ZF, pero a una velocidad menor.

Los resultados de la V_{corr} en la ZF reflejan que mientras mayor sea la diferencia del aporte de calor suministrado en los biseles de la soldadura (Tabla 4.1), menor será la velocidad de corrosión en esa región. La M6 presenta la mayor diferencia de aporte de calor total entre biseles (415 J/mm) y registró la menor V_{corr} en las ZF (1.310 mpy); por otra parte, la menor diferencia de aporte de calor entre biseles se encuentra en la M4 (183 J/mm) con la mayor V_{corr} (2.356 mpy). Las ZF de las M1-M3 y la M5 mostraron la misma tendencia al registrar que la V_{corr} es inversamente proporcional al aporte de calor suministrado en la soldadura.

En la ZF predomina la FA, la morfología de esta microestructura aceleran la corrosión al permitir la formación de microceldas electroquímicas entre los límites de grano y la matriz del acero disminuyendo la resistencia a la corrosión [50].

Todas las curvas presentan una zona de pasivación conforme el potencial de corrosión se hace más positivo. La región de pasivación para el MB aparece antes que las regiones de pasivación de las ZF. Este resultado es congruente con las velocidades de corrosión, indicando que la microestructura del MB permite que el producto de corrosión se genere a una mayor velocidad generando una capa de óxido que brinda protección al metal.



Figura 5.14. Curvas potenciodinámicas para el MB y la ZF de las M1-M6; a) comparación entre MB y ZF de M1-M3, b) comparación entre MB y ZF de M4-M6.

Muestra	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	V _{corr} (mpy)
MB	-446.5	6.272 x10 ⁻⁴	5.709
ZF M1	-630.5	3.603 x10 ⁻⁴	1.329
ZF M2	-634.7	3.390 x10 ⁻⁴	1.549
ZF M3	-586.4	3.990 x10 ⁻⁴	1.646
ZF M4	-640.5	2.582 x10 ⁻⁴	2.356
ZF M5	-623.3	1.467 x10 ⁻⁴	1.442
ZF M6	-633.3	1.435 x10 ⁻⁴	1.310

Tabla 5.2. Resultados electroquímicos de las curvas potenciodinámicas.

El proceso de corrosión en los metales es ampliamente conocido como el fenómeno mediante el cual se alcanza la estabilidad termodinámica. Para el caso particular de los aceros, este fenómeno se presenta a manera de una capa de óxido que brinda protección al metal cuando se encuentra expuesto en un ambiente corrosivo.

En ambientes húmedos que contienen concentraciones de Cl, el acero formará una capa de óxido de color café durante su proceso de corrosión. La corrosión se dará a manera de capas de óxido con una estructura repetitiva y gruesa. Los iones de Cl son concentrados en los límites de capa. De manera microscópica, se formarán una gran cantidad de grietas en el producto de corrosión formado.

La superficie es cubierta por una capa de óxido conformada de Fe_3O_4 y α - Fe_2O_3 desde la exposición del acero al aire. El hierro es oxidado en el ánodo para disolverse en iones Fe^{+2} , el oxígeno disuelto es reducido en el cátodo para formar iones OH^- , al combinarse generará una capa superficial de hidróxido FeOOH.

En presencia de NaCl, los aniones del electrolito compensan la carga positiva de Fe^{+2} , mientras que, la carga negativa de OH⁻ es compensada con los cationes Na⁺. Al avanzar el proceso de corrosión se produce una deshidratación superficial debido al proceso de reducción del oxígeno presente en el agua, este fenómeno es el que permite la formación de FeOOH. Este presenta una mezcla de hidróxido α y β (goetita y lepidoclorita).

En una etapa inicial se formará β -FeOOH, efectuando una transformación hacia la fase α , dando lugar a una superfície de clasificación amorfa de FeOOH [51].

En la Figura 5.15 se muestra la propuesta de formación y secuencia de productos de corrosión para el acero.



Figura 5.15. Mecanismos propuestos para la formación de capas de óxido en el acero; a) formación física del óxido, b) secuencia de productos de corrosión [52].

Para la formación de la capa pasiva, en potenciales de iniciación comprendidos entre -0.4 y 0.1 V, se considera la formación inicial de una monocapa de Fe₃O₄ o Fe₂O₃ (dependiendo del mecanismo que controla la evolución del óxido). Un incremento en el grosor de la capa inicial de Fe₃O₄ requiere de la influencia de elementos que incentiven la formación de una capa más homogénea (Cr) [52]. Para el caso de estudio de esta tesis, se aplica el Caso 5 de formación física de capa de óxido, con una mezcla del tipo f) y d) para la evolución de los productos de corrosión (Figura 5.15). En la Figura 5.16 se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O a 25°C, este puede ser usado para establecer las condiciones necesarias de E y pH para la formación de una región pasiva.



Figura 5.16. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H2O a 25°C [53].

Es posible utilizar el rango de pH 7.5 – 8.4 [36], debido a la dificultad para establecer una evaluación estática del pH en el agua de mar, este también se verá afectado con la evolución del proceso de corrosión. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix, el pH del electrolito y el potencial de inicio de la región pasiva de las curvas de polarización; se genera la formación de Fe₃O₄ y Fe₂O₃. El Fe₃O₄ se forma en la superficie del acero y al registrarse un cambio del potencial en el sentido positivo se formará una capa superior de Fe₂O₃. Al encontrarse por encima de la línea 13 de la Figura 5.16, el diagrama predice la existencia de las condiciones necesarias para que se dé lugar a la pasivación [53]. Por otro lado, esta condición se considera en un estado estacionario y al adicionar NaCl se presenta una modificación del diagrama mostrado en la Figura 5.17.



Figura 5.17. Diagrama de Pourbaix para el hierro en una celda de corrosión localizada en una solución de NaCI [53].

De acuerdo con el diagrama, se observa que, a pesar de la presencia de NaCl, la región de pasivación continúa establecida en el rango de los potenciales obtenidos de las pruebas de polarización. Indicando la formación predominante de Fe₃O₄ siguiendo una trayectoria ascendente hacia la formación de Fe₂O₃.

En la Figuras 5.18 y 5.19 se aprecian las micrografías por MEB de los productos de corrosión en el MB para 72 y 168 horas de inmersión en el electrolito de NaCl. Durante las primeras 72 h, el producto de corrosión formado presenta una estructura fibrosa, indicando una adherencia de las capas de óxido más inestable. Se observa la presencia de grietas y porosidad, lo cuales debilitan la capa protectora brindada a la superficie del acero. Al llegar a las 168 h de exposición, la capa de óxido se aprecia con un desarrollo mayor al mostrar una mayor compactación y una disminución de las porosidades iniciales.



Figura 5.18. Producto de corrosión generado en el MB después de 72 horas de ataque de inmersión en 3.5% e.p. NaCl.



Figura 5.19. Producto de corrosión generado en el MB después de 168 horas de ataque de inmersión en 3.5% e.p. NaCl.

Después de 168 hrs de exposición al electrolito, la capa de óxido se observa más densa y compacta en comparación con la desarrollada en 72 h.

Las Figuras 5.20 y 5.21 muestran el producto de corrosión en la ZF de las muestras analizadas. Se aprecia que la capa de óxido se deposita de manera más homogénea y compacta a comparación de la capa en el MB. El óxido se forma en varias capas con poca capacidad de adherencia entre sí, lo cual indica una menor protección física del acero ante el ataque de los iones de Cl⁻ presentes en el electrolito. Una capa de óxido generada por la corrosión uniforme brinda una protección más homogénea, retrasando el efecto de los iones de Cl⁻, pero estos iones atacan en las zonas porosas y en el agrietamiento de la capa de óxido.

Se atribuye una mayor resistencia a la formación de productos de corrosión al incrementar la fase ferrítica, lo que aumenta la función anódica del acero [41,44,45].

La interacción del acero con el medio salino (electrolito), permite que el oxígeno en forma de gas se deposite en la superficie del acero, por lo tanto, los electrones fluyen desde el acero al carbono (ánodo) hacia el oxígeno (cátodo), comenzando la reacción catódica dominada por la reducción del oxígeno, y la reacción anódica se vuelve muy compleja al involucrar la disolución del acero y la formación de compuestos de Fe con diferentes valencias.



Figura 5.20. Producto de corrosión generado en la ZF después de 72 horas de ataque de inmersión en 3.5% e.p. NaCl; a) M1; b) M2); c) M3; d) M4); e) M5; f) M6.



Figura 5.21. Producto de corrosión generado en la ZF después de 168 horas de ataque de inmersión en 3.5% e.p. NaCl; a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6.

La capa de productos de corrosión generados en el metal sirven como una primera línea de defensa ante los agentes agresivos del medio ambiente. Esto se puede interpretar como una etapa inicial de inhibición del proceso de corrosión a través de los productos de corrosión. Esta capa es generada de manera natural, sin embargo, no representa una protección confiable al metal en ambientes altamente agresivos o con una exposición a esfuerzos estando en aplicación.

Los productos generados en el MB y en las ZF se adjudican a las diferencias en las caracteristicas microestructurales que presentan, las cuales tienen una respuesta electroquímica disímil ante el medio corrosivo. Cuando una capa de productos de corrosión en un ambiente oxidante es imperfecta o se fractura, el hierro expuesto a la solución a través de estos defectos, se convierte inmediatamente en óxidos poco solubles que contienen hierro (III) y forman una capa homógenea de productos de corrosión, que trabaja como barrera dinámica hasta alcanzar una etapa de pasivación.

La morfología de la capa de óxido depende principalemnte de los parámetros de soldadura, ya que estos definen las transformaciones microestructurales generadas y, en consecuencia, la respuesta electroquímica ante el medio corrosivo responsable de generar la etapa de pasivación.

El producto de corrosión está compuesto de diversas capas densas y gruesas de diferentes tipos de óxido. Los iones de Cl⁻ se concentran en los límites de estas capas. El acero empieza a desarrollar una capa de óxido compuesta de Fe₃O₄ y Fe₂O₃ desde que se encuentra expuesto al aire. En presencia de agua y oxígeno, el hierro metálico es termodinámicamente inestable. El ánodo es oxidado generando los iones Fe⁺², el oxígeno disuelto es reducido en el cátodo para formar iones OH⁻. La ferrita, como componente de la perlita, disminuye dejando una mayor porción de cementita expuesta al medio corrosivo. Este comportamiento produce una morfología de tipo esqueleto al exponer solamente la cementita [51].

En la Figura 5.22 se pueden apreciar las micrografías tomadas en las regiones de evaluación electroquímica. El MB desarrolla una capa superficial homogénea de

producto de corrosión, de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de polarización (Tabla 5.2), esta región desarrolla una mayor velocidad de corrosión.

Se asume que morfológicamente, las regiones que presentan una tonalidad más clara, son las regiones con una mayor evolución en el proceso de corrosión, al encontrarse en una etapa de reacción más avanzada que las capas iniciales de óxido generadas (zonas oscuras).

Al llevar este comportamiento a un panorama general, se puede apreciar la formación de una capa de óxido más compacta, en las ZF de las M1-M6 se aprecia la formación de una capa más densa de producto de corrosión sobre el óxido generado inicialmente.

Estos resultados muestran una congruencia con los reportados en la Tabla 5.2, al presentar un valor de E_{corr} más negativo, la tendencia a la corrosión será mayor que la existente en el MB; sin embargo, la formación acelerada de productos en una etapa inicial de reacción permitirá una evolución hacia una capa de óxido más densa y compacta. Esta capa permite dejar expuesta una menor cantidad de acero al fracturarse, convirtiendo el proceso de corrosión uniforme a uno de corrosión localizada; es decir, la velocidad de corrosión disminuye al estar en regiones específicas y no generales. La morfología de arreglo caótico presente en la FA, brinda una reacción entre microceldas de menor tamaño en comparación con las presentes en el MB.

En la M4 de la Figura 5.22d) se aprecia la formación uniforme de una capa inicial de óxido, esto coincide con los resultados de las pruebas electroquímicas al tener la velocidad de corrosión más elevada en la ZF. En contraste, la M6 muestra un mayor desarrollo de la capa de óxido (región clara) coincidiendo con el menor valor de velocidad de corrosión al haber desarrollado la protección en las regiones que reaccionan con el electrolito tras la ruptura generada en la capa inicial de menor adherencia. En las muestras M1, M2, M3 y M5 es posible apreciar la evolución del desarrollo de los productos de corrosión (contraste entre regiones oscuras y claras).



Figura 5.22. Producto de corrosión generado después de la prueba de polarización observado en MEB, a-f) M1-M6, respectivamente.
5.4 Reacciones durante el proceso de corrosión

El proceso de corrosión es llevado a cabo mediante un proceso redox, donde el Fe es oxidado (ecuación 5.1) y la reducción del oxígeno es promovida por una reacción catódica descrita por la ecuación 5.2.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (5.1)

$$O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{5.2}$$

Ambos productos de reacción, Fe^{2+} y OH⁻, se combinan para la formación de $Fe(OH)_2$ en la superficie del electrodo como se muestra en la ecuación (5.3). Sin embargo, la estructura del $Fe(OH)_2$ presenta una adherencia pobre y puede ser transformada en Fe_3O_4 (ecuación 5.4). Mientras que la polarización en el acero incrementa, el $Fe(OH)_2$ continua su proceso de oxidación hasta formar Fe_3O_4 y el remanente transforma a $Fe(OH)_3$ durante la siguiente polarización anódica. La primer capa generada de los productos de corrosión es de apariencia negra formada por Fe_3O_4 mientras que las capas superiores se conforman de $Fe(OH)_3$. Mientras el proceso de corrosión continúa, el $Fe(OH)_3$ es transformado a una capa débil de Fe_2O_3 y FeOOH (ecuaciones 5.5 y 5.6). Sin embargo, la densa capa de Fe_3O_4 es localizada sobre la superficie del acero en el inicio de la etapa de corrosión, generando la capa de mayor protección [42].

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{5.3}$$

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 6H_2O$$
 (5.4)

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \to 2Fe_2O_3 + 4H_2O$$
 (5.5)

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeOOH + 2H_2O \tag{5.6}$$

La presencia de la fase ferrítica en perlita disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición [54] y la velocidad de la formación de la capa de óxido incrementa con el tiempo de exposición. De manera similar, Koh [43] expresa que el mayor contenido de carbono presente en la ferrita se traduce en un proceso anódico de mayor intensidad, lo que se atribuye a la secuencia de corrosión en el MB.

La mayor tendencia a la corrosión se presenta en la ZF de acuerdo a las curvas potenciodinámicas anteriormente expuestas, esto se atribuye a la presencia de una mayor cantidad de ferrita, acelerando la reacción anódica al inicio del proceso de corrosión y generando una capa homogénea de los productos de corrosión en la ZF.

En los productos de corrosión generados después de 72 horas de exposición al medio corrosivo en la M6 (Figura 5.20), se puede apreciar una formación de capa de óxido más densa y compacta en comparación a las demás muestras. En las figuras 5.5 y 5.6 se aprecia que, para el caso del bisel exterior, existe una mayor presencia de límite de grano de ferrítico, el cual presenta una mayor tendencia a reaccionar con el medio corrosivo, por su parte el bisel interior muestra una transformación a ferrita acicular predominante. Al relacionar este fenómeno se propone el siguiente mecanismo de reacción.

- La presencia de LGF permite un incremento en la velocidad de formación del producto de corrosión al ser la fuente principal de iones Fe⁺².
- Las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en las microceldas galvánicas de la ferrita acicular permiten generar una base más estable para que el producto de corrosión presente una mayor adherencia.
- 3. La combinación de FA y LGF en los biseles de la ZF, al reaccionar homogéneamente, brinda mejor resistencia a la corrosión en comparación con la reacción de ferrita y perlita en el MB, para lograr un fenómeno de bloqueo físico más estable ante el efecto de los iones de Cl⁻.

VI. CONCLUSIONES

- Los ciclos térmicos generados por la soldadura definen las transformaciones fase del acero API 5L X70. El MB presenta una microestructura ferríticoperlítica, la ZAC tiene una modificación microestructural al predominar la ferrita con ausencia de una región perlítica, la ZPF se conforma principalmente de bainita mientras que en la ZF se genera la formación de FA y LGF.
- 2. La prueba de polarización indica que la mayor velocidad de corrosión se encuentra en el MB (5.709 mpy). La menor velocidad de corrosión se encuentra en la ZF de la M6 con 1.310 mpy. La ZF tendrá una mayor tendencia al proceso de oxidación al presentar un E_{corr} más negativo. Esto puede ser atribuido al efecto de microcelda galvánica presente en la FA, el cual, brinda una mejor superficie de reacción en el acero en comparación del MB.
- La V_{corr} registrada en las ZF demostró ser inversamente proporcional a la diferencia del aporte de calor suministrado entre los biseles durante la soldadura.
- 4. Los productos de corrosión más compactos y densos se formaron en la ZF, lo que origina que la etapa de pasivación puede ser alcanzada antes. Los resultados indican que el comportamiento de la ferrita controla el mecanismo de reacción corrosivo. En el MB la disolución de ferrita influye al dejar expuesta la cementita de la perlita, esto acelera la velocidad de corrosión y genera una peor adherencia del producto de corrosión a la superficie. En la ZF la FA reacciona con una mayor homogeneidad, presentando una tendencia mayor al proceso de corrosión, pero, brindando una multicapa de óxido que brinda una mayor protección al acero.

5. La M6 presenta un desarrollo de producto de corrosión más homogéneo. Una reducción en la presencia de LGF en la ZF permite obtener una adherencia más homogénea de la capa de óxido. La interacción de las microceldas galvánicas de la FA brindan una mejor adherencia a la capa de óxido generada.

VII. TRABAJO FUTURO

Se propone realizar el siguiente trabajo futuro como complemento a la línea de investigación desarrollada en esta tesis.

A la par de este proyecto de investigación, se han publicado avances en el entendimiento y evaluación de la corrosión en este tipo de aceros [55,56]. Destacando las publicaciones como: *"Effect of Acicular Ferrite and Bainite in API X70 Steel Obtained After Applying a Heat Treatment on Corrosion and Cracking Behaviour"* y *"Effect of Different Cooling Rates on the Corrosion Behavior of High-Carbon Pearlitic Steel"* [55,56]. Estos autores han resaltado la influencia de la morfología perlítica en la reacción de oxidación y la fuerte relación de las inclusiones no metálicas que sirven de sitios de nucleación para la ferrita acicular. Por lo que se puede trabajar con lo siguiente:

- 1. Evaluar la velocidad de corrosión al incrementar la temperatura del electrolito al estar en estado turbulento.
- 2. Realizar una cuantificación de fases en la región soldada mediante DRX.
- Caracterizar mediante DRX los productos de corrosión al ser generados en la soldadura.

VIII. FUENTES DE INFORMACIÓN

- 1. Palmer, A., King, R., Subsea pipeline engineering, Penwell (2008), pp 30-32.
- LLC, Industrial Suppliers, (2019), API standard specification for pipeline, US, https://www.api5lx.com/api5lx-grades/api-5l-x70.php.
- 3. ASM, International, High Strength Low-Alloys, Alloying: Understanding the basics, (2001), pp 193-202.
- Belato, D., De Waele, W., Vanderschueren, D., Hertelé, S., Latest developments in mechanical properties and metallurgical features of high strength line pipe steels, Sustainable Construction and Design.
- Octasteel, Supplier Partner for Oil and Gas Products, (2019), API 5L X70 Pipe Specification, CH, https://www.octalsteel.com/resources/api-5l-x70-pipe.
- R. B. Ceglias, "Análise de tensão residual em tubo de aço API 5L X70," Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- 7. Kou, S, "Welding metallurgy", Wiley-Interscience, (2003), pp 22-24.
- Weman, K., "Welding processes handbook", Woodhead publishing in materials, (2012), pp 191-193.
- Costa, P (2015). Tesis de maestría. "Aplicación de las transformaciones de fase y modelos estadísticos en la optimización del proceso de soldadura por arco sumergido en uniones de acero API 5L X70", COMIMSA, Saltillo, Coahuila, México.
- 10. Houldcroft, P., "Submerged-arc welding", Abington publishing, (1989), pp 91-92.
- 11.Lancaster, J., "Metallurgy of welding", Abington publishing, (1999), pp 294, 229.
- 12. Messler Jr, R., "Principles of welding process, physics, chemistry and metallurgy", Wiley-VCH, 438, 501-504.
- Poorhaydari, K., Patchett, B.M., Ibey, D.G., Estimation of Cooling Rate in the Welding of Plates with Intermediate Thickness, Welding Journal, (2005), pp 149-155.

- 14. Karkhin, V., "Thermal Processes in Welding", Springer, (2019), pp 441-443
- 15. Easterling, K., "Introduction to the Physical Metallurgy of Welding", Buttenworth-Heinemann, (1992), pp 18-30.
- 16. Ike, T., Adepipe, O., Abolarin, M., Lawal, S., "Mechanical characterization of weld API X70 exposed to air and seawater: a review, IOP conf series: materials science and engineering, (2018).
- 17.Lampman, S., "Weld Integrity and performance", ASM International, (1997), pp 193-194.
- 18. Montes, O (2016). Tesis doctoral, "Estudio del mecanismo de HIC y susceptibilidad a la corrosión en la zona afectada por el calor y zona de fusión de un acero API 5L X70 unido por el proceso SAW", COMIMSA, Saltillo, Coahuila, México.
- 19. Roberge, P., "Corrosion engineering principles and practice", Mc Graw Hill, (2008), pp 87-88.
- 20. Revie, R., Uhlig, H., "Corrosion and corrosion control an introduction to corrosion science and engineering", Wiley-Interscience, (2008), pp 60, 66-68.
- 21. Sharma, S., Maheshwari, S., A review on welding of high strength oil and gas pipeline steels, Journal of Natural Gas Science and Engineering, (2017), Vol. 38, pp 203-217.
- 22. Zhu, Z., Han, J., Li, H., Effect of alloy design on improving toughness for X70 steel during welding, Materials and Design, (2015), Vol. 88, pp 1326-1333.
- Loureiro, A. J., Effect of heat input on plastic deformation of undermatched welds". Journal of Materials Processing Technology, (2002), Vol. 128(1), pp 240-249.
- 24. Dearden O. H., A guide to the selection and welding of low alloy structural steel' Transactions of the Institute of Welding, (1940), Vol. 3, pp 203-214.
- 25. Ito Y, Bessyo K., Weldability formula of high strength steels related to heat affected zone cracking. International Institute of Welding, (1968), Doc IX, pp 576-68.

- 26. Koh, S., Kim, J., Yang, B., Kim, K., Effect of Line Pipe Steel Microstructure on Susceptibility to Sulfide Stress Cracking, NACE International, (2004), Vol. 60, pp 244-253.
- 27. Wang, J., Atrens, A., Microstructure and grain boundary microanalysis of X70 pipeline steel, Journal of Materials Science, (2003), Vol. 38, pp 323-330.
- 28. Romo, D (2015). Monografía, Evaluación microestructural del agrietamiento por hidrógeno en uniones soldadas por SAW de acero microaleado X70 para conducción de gas amargo, COMIMSA, Saltillo, Coahuila, México.
- Montes, O., Saldaña, R., Reyes, F., Zambrano, P., Estupiñán, F., Almeraya, C., Comportamiento a la Corrosión del Acero API X70 Soldado por el Proceso de Doble Arco Sumergido Inmerso en Diferentes Medios Corrosivos, Soldagem & Inspeção, (2016), Vol. 21, pp 172-184.
- 30. Barbosa, L., Mendes, B., da Trindade, V., Evaluation of Microstructure and Mechanical Properties of Seamless Steel Pipes API 5L Type Obtained by Different Processes of Heat Treatments, Materials Research, (2017), Vol. 20, pp 514-522.
- 31. Cervantes, A., Díaz, M., González, J., Godínez, J., Effect of Corrosion Products Formed and Flow Rate Over the Surface of Steels API 5L X-52 and X-70 on the Rate of Corrosion in Brine Added with Kerosene and H2S, International Journal of Electrochemical Science, (2014), Vol. 9, pp 2254-2265.
- 32. Omweg, G., Frankel, G., Bruce, W., Ramírez, J., Koch, G., Effect of Welding Parameters and H2S Partial Pressure on the Susceptibility of Welded HSLA Steels to Sulfide Stress Cracking, Welding Research, (2003), pp 136-144.
- Cheng, Y., Xue, H., Characterization of inclusion of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking. Corrosion Science, (2011), Vol. 53, 1201-1208.
- 34. Aliu S., (2012), "Investigation of mechanical and microstructural properties of welded joint of Nigerian National Petroleum Corporation pipelines". M. Eng, Tesis, Federal University of Technology Minna, Nigeria. 9-15.

- 35. Omale J., Oheri E., Tiamiyu A., Eskandari, M., Szpunar J., Microstructure, texture evolution and mechanical properties of X70 pipeline steel after different thermo mechanical treatments, Material Science and Engineering, (2017), Vol. 703, 497 –485.
- 36. Jodye I., Julian L., Daniel B., The analysis of seawater: A Laboratory Centered Learning Project in General Chemistry, (2003), Vol. 1.
- 37. Stumm W., Aquatic chemistry, An introduction emphasizing chemical equilibria in Natural Waters, (1981), pp 414-416.
- 38. Saleh A., Malik A., (2005). Effect of Seawater level on corrosion behavior of different Alloys", International Desalination Association (IDA), World Congress Conference held at Singapore.
- Larablee C. P., Corrosion Resistant experimental steels for marine application, International Conference on Pipelines and Trenches Technology, (1958), Vol. 23, pp 501 -504.
- 40. Sami, I., Eman, A., Mahdi, M., The Influence of Microstructure on the Corrosion Rate of Carbon Steels, Eng. & Tech. Journal, (2013), Vol. 31, pp 1825-1836.
- 41. Alizadeh, M., Bordbar., The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution, Corrosion Science, (2013), Vol. 70, pp 170-179.
- 42. Wang, X., Song, X., Chen, Y., Wang, Z., Zhang, L., Corrosion Behavior of X70 and X80 Pipeline Steels in Simulated Soil Solution, International Journal of Electrochemical Science, (2018), Vol. 13, pp 6436-6450.
- 43. Koh, S.U., Kim, J.S., Yang, B.Y., Kim, K.Y., "Effect of line pipe steel microstructure on susceptibility to sulfide stress cracking", Corrosion Science Section, Vol. 60, (2003), pp 246-253.
- 44. El-Sayed, M., Abdulhakim, A., Electrochemical Corrosion Behavior of API X-70 5L Grade Steel in 4.0 wt. % Sodium Chloride Solutions after Different Immersion Periods of Time, International Journal of Electrochemical Science, (2015), Vol. 10, pp 34-45.

- 45. Cervantes-Tobón, A., González, J., Godínez, J., Effect of Corrosion Products Formed and Flow Rate Over the Surface of Steels API 5L X-52 and X-70 on the Rate of Corrosion in Brine Added with Kerosene and H2S, International Journal of Electrochemical Science, (2014), Vol. 9, pp 2254-2265.
- 46. Bordbar, S., Alizadeh, M., Hojjat, S., Effects of microstructure alteration on corrosion behavior of weld joint in API X70 pipeline steel, Materials and Design, (2013), Vol. 45, pp 597-604.
- 47. Guo, Y., Li, Ch., Liu, Y., Yu, L., Ma, Z., Liu, Ch., Li, H., Effect of microstructure variation on the corrosion behavior of high-strength los-alloy steel in 3.5wt% NaCl solution, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, (2015), Vol. 22, pp 604-612.
- 48.ASTM International, ASTM E164-13, Standard Practice for Contact Ultrasonic Testing of Weldments, West Conshohocken, PA, 2013.
- 49.ASTM International, ASTM E165 / E165M-12, Standard Practice for Liquid Penetrant Examination for General Industry. West Conshohocken, PA, 2012.
- 50. Liu, W., Zhou Q., Li, L., Wu, Zh., Cao, F., Gao, Zh., Effect of alloy element on corrosion behavior of the huge crude oil storage tank steel in seawater, Journal of Alloys and Compounds, (2014), Vol. 598, pp 198-204.
- 51. Tamura, H., The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel, Corrosion Science, (2008), Vol. 50, pp 1872-1883.
- 52. ASM International, Corrosion: Fundamental, Testing and Protection, ASM (2003), pp 171.
- 53. Stansbury, E, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, pp 186-187.
- 54. Qaban, A., Naher, S., Investigation of corrosion resistance of high-strength low-alloy (HSLA) steel in fresh and salt water for pipeline application, (2019) AIP Conference Proceedings 2146.
- 55. Jacobo, L; García-Hernández, R; López-Morelos, V: Contreras, A; Effect of Acicular Ferrite and Bainite in API X70 Steel Obtained After Applying a Heat

Treatment on Corrosion and Cracking Behaviour, Metals and Materials International, (2020).

56. Prvan, K; Sudhir, M; Mondal, K; Effect of Different Cooling Rates on the Corrosion Behavior of High-Carbon Pearlitic Steel, Journal of Materials Engineering and Performance, (2018), pp 1753-1762.

IX. ANEXOS

Durante el desarrollo de esta tesis se logró obtener una participación exitosa en 2 congresos: VII Seminario de Materiales Avanzados, organizado por el Instituto Tecnológico de Saltillo (Figura 9.1) y el Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo 2020 (Figura 9.2).



Figura 9.1. Constancia de participación en el VII Seminario de Materiales Avanzados





Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo 2020

CERTIFICADO

otorgado a

Ing. Luis Antonio Guía Hernández Dra. Rocío Maricela Ochoa Palacios Dra. Patricia Sheilla Costa

por su artículo intitulado

Acero API 5L X70: estudio de la velocidad de corrosión sobre la zona de fusión obtenida por soldadura de arco sumergido

Artículo No. H421

La ponencia de este artículo fue presentada en el congreso llevado a cabo los días 14 al 16 de octubre del año 2020. El artículo fue incluido en las siguientes publicaciones: (1) Volúmenes online con <u>ISSN 1946-5351</u>, Vol. 12, No. 7 online e indexación en <u>Fuente Académica Plus de EBSCOHOST de Ipswich.</u> <u>Massachusetts, Estados Unidos y</u> (2) E-book libro electrónico online intitulado *Investigación en la Educación Superior - Hidalgo 2020*, con <u>ISBN 978-1-939982-56-8 online</u>. Ambas publicaciones tienen enlaces para su libre acceso en el portal <u>AcademiaJournals.com</u>.

> El congreso se organizó en colaboración entre la Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo y Academia Journals.

Figura 9.2. Constancia de participación en el Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo 2020.