



TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCEDIMIENTO  
DE SOLDADURA SOBRE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS Y LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN  
EN DEPÓSITOS DE SOLDADURA DE ACEROS  
INOXIDABLES SUPERMARTENSÍTICOS**

AUTOR

**ING. SEBASTIÁN ZAPPA**

DIRECTOR DE TESIS

**MG. ING. LUIS DE VEDIA | UBA – UNSM**

CO-DIRECTORES DE TESIS

**LIC. ESTELA S. SURIAN | UNLZ**

**DR. ING. HERNÁN G. SVOBODA | UBA**

JURADO DE TESIS

**DR. ING. MARCELO FONTANA | UBA**

**ING. CARLOS LLORENTE | UNLP**

**MG. LIC. PEDRO CABOT | CNEA**

**DR. ING. MIRCO CHAPETTI | UNMDP**

LUGAR DE TRABAJO

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LOMAS DE ZAMORA

**FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

BUENOS AIRES, ABRIL DE 2011

*Esta tesis fue un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, aconsejando, corrigiendo, criticando, dando ánimo y acompañando.*

*Quiero agradecer de manera especial:*

*A mis directores de tesis: **Luis A. de Vedia, Estela S. Surian y Hernán G. Svoboda** y a **Mabel Ramini de Rissone** por brindarme a lo largo de estos años todo su conocimiento, su capacidad académica y científica y por transmitirme su pasión por el trabajo. En forma particular a **Estela S. Surian**, por todo el trabajo y tiempo dedicado a la edición de esta tesis.*

*A **mi familia, mis amigos y compañeros** porque me acompañaron en esta aventura y porque, en forma incondicional, supieron entender y apoyaron lo vivido durante todo este tiempo.*

*A **DIOS**.*

# **EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCEDIMIENTO DE SOLDADURA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE DEPÓSITOS DE SOLDADURA DE ACEROS INOXIDABLES SUPERMARTENSÍTICOS**

## **RESUMEN:**

La soldadura de los aceros inoxidables martensíticos ha presentado ciertas dificultades y el uso de tratamientos térmicos es normalmente obligatorio. Las razones son diferentes para cada grado de acero, pero en general, es común obtener alta dureza y baja tenacidad en la zona afectada por el calor. Este hecho está asociado con la estructura martensítica en sí misma y el contenido de carbono. Una posible solución a este problema y para alcanzar determinadas propiedades en condición como soldado o después de determinados tratamientos térmicos, el contenido de C se reduce a muy bajos niveles mejorando la soldabilidad y disminuyendo la dureza y se agregan elementos como Mo y Cu para mejorar la resistencia a la corrosión y Ni para encontrar el equilibrio químico entre elementos alfégenos y gammágenos, tratando de obtener una estructura completamente martensítica. Estas aleaciones solidifican como ferrita delta. La transformación de ferrita delta en austenita comienza alrededor de los 1300 °C y termina, en el caso de condiciones de equilibrio, alrededor de los 1200 °C. Con velocidades de enfriamiento reales, durante el proceso de soldadura, pequeñas cantidades de ferrita delta son retenidas en la microestructura, como así también cantidades variables de austenita. Estos aceros ofrecen buena resistencia a la corrosión en ambientes dulces o ligeramente ácidos y han sido desarrollados para aplicaciones OCTG (oil country tubular goods). Desde mediados de la década de los 90 es posible soldarlos y su utilización se ha incrementado casi exclusivamente en la industria del gas y del petróleo.

El objetivo de este trabajo fue establecer las relaciones existentes entre las variables del proceso de soldadura, la microestructura resultante y las propiedades del metal de aporte puro a partir de un estudio sistemático y contribuir al entendimiento de los fenómenos microestructurales y mecánicos que controlan estas relaciones. A su vez, se buscó establecer los parámetros de soldadura óptimos para la obtención de microestructuras

que maximicen dichas propiedades, aportando información adicional sobre las características metalúrgicas de estos depósitos.

Se estudiaron las características microestructurales, las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y al daño por hidrógeno del metal de aporte puro tipo acero inoxidable supermartensítico. Las variables estudiadas fueron el calor aportado, el gas de protección y el tratamiento térmico post soldadura. Este estudio se realizó sobre doce cupones o probetas de metal de aporte puro soldadas de acuerdo con la norma ANSI/AWS A5.22-95 con un alambre tubular del tipo *metal cored* de 1,2 mm de diámetro, bajo el proceso de soldadura semiautomática MCAW con protección gaseosa. Los diferentes gases protectores utilizados fueron: Ar+5%He, Ar+2%CO<sub>2</sub> y Ar+18%CO<sub>2</sub>.

Se realizó una caracterización química, metalúrgica y mecánica. La composición química se determinó por espectrometría de emisión óptica y los contenidos de C, O, N y S se midieron por Leco. La caracterización microestructural se llevó a cabo por medio de microscopías óptica y electrónica de barrido y difracción de rayos X determinándose, en forma aproximada, los contenidos de ferrita delta y austenita retenida por medio de metalografía cuantitativa y el método comparativo de picos, respectivamente. La caracterización mecánica se realizó a través de ensayos de dureza, tracción e impacto tipo Charpy-V, obteniéndose las curvas de transición dúctil-frágil para cada configuración de proceso.

Por otro lado, sobre algunas muestras se desarrollaron líneas complementarias: tratamientos térmicos de corta duración, maximización de la tenacidad, estabilidad de la austenita, corrosión por picado, corrosión bajo tensiones y daño por hidrógeno.

En forma general, los contenidos de Cr, Ni, Mo, Si, Cu y Mn disminuyeron levemente a medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección y los contenidos de C, O y N aumentaron a medida que se incrementó el potencial de oxidación en el gas de protección. Esto se observó en los cupones soldados con alto y bajo calor aportado.

En todos los casos, la microestructura estuvo constituida por una matriz martensítica con pequeñas fracciones de ferrita delta, de austenita retenida y algunos precipitados para la condición como soldado.

El cupón soldado con alto contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa presentó, para una misma velocidad de calentamiento (1 °C/min), más altas temperaturas A<sub>C1</sub> y A<sub>C3</sub>.

Por otro lado, se obtuvo un leve incremento en la dureza y la resistencia a la tracción y disminución de la tenacidad a medida que se aumentaron los contenidos de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa. El tratamiento térmico de 650 °C – 15 minutos, disminuyó

levemente los valores de dureza y resistencia a la tracción y mejoró la tenacidad de los cupones soldados, alcanzando los mejores valores, las probetas soldadas bajo Ar+He.

Los tratamientos térmicos de solubilizado + doble revenido (1000 °C – 60 minutos + 650 °C – 15 minutos + 600 °C – 15 minutos), brindaron los más altos valores de austenita retenida a temperatura ambiente. Estas condiciones microestructurales generaron los más altos valores de la tenacidad al impacto, incrementando un 250 y 310 % de energía, comparándolas en condiciones como soldado para los cupones soldados con Ar+5% He y Ar+18% CO<sub>2</sub>, respectivamente.

En cuanto a los ensayos de corrosión por picado, se observó que la probeta en condición como soldado proveyó una microestructura menos susceptible a este mecanismo de corrosión, que la probeta tratada térmicamente. A mayor concentración de iones agresivos, menor fue la resistencia a la corrosión por picado.

Fenómenos de precipitación, asociados a los tratamientos térmicos, controlarían la resistencia a la corrosión, ya que, se obtuvo corrosión bajo tensiones intergranular en los ensayos realizados a 100 °C, 10 bares de CO<sub>2</sub> en una solución con altos contenidos de Cl<sup>-</sup>.

La resistencia a la tracción disminuyó bajo condiciones de carga de hidrógeno y las probetas con más altos valores de dureza fueron las más susceptibles a este tipo de daño.

# **EFFECT OF WELDING VARIABLES ON MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE OF SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL WELD METALS**

## **ABSTRACT:**

Welding of martensitic stainless steels has presented some difficulties and the use of post weld heat treatments is usually required. The reasons are different for each grade of steel, but in general it is common to obtain high hardness and low toughness in the heat affected zone. This fact is associated with both martensitic structure and the carbon content. One possible solution to this problem and to achieve certain properties in as welded condition or after certain heat treatments, is both to reduce C content to very low levels which improves the weldability and decreases the hardness, and to add elements such as Mo and Cu to improve corrosion resistance and Ni to find the chemical balance between gamma and alpha phase stabilizer elements, trying to achieve a fully martensitic structure. These alloys solidify as ferrite delta. The transformation of delta ferrite to austenite begins at about 1300 °C and ends, in the case of equilibrium conditions, at around 1200 °C. With actual cooling rates during the welding process, small amounts of delta ferrite are retained in the microstructure, as well as varying amounts of austenite. These steels offer good resistance to corrosion in sweet or slightly acidic environments and applications have been developed for OCTG (oil country tubular goods). Since the mid 90's it is possible to weld this steels and their use has been increased almost exclusively in the gas and oil industry.

The aim of this thesis was to study and understand the relationships among the variables of the welding process, the microstructure and the properties of all weld metal. In turn, it was looked for the optimum welding parameters to obtain microstructures that maximize these properties, providing additional information on the metallurgical characteristics of these deposits.

The microstructural characteristics, mechanical properties, resistance to corrosion and hydrogen damage of a supermartensitic stainless steel deposit, were studied. The variables analyzed were the heat input, shielding gas and post weld heat treatment. This study was conducted on twelve all weld metal coupons welded in accordance with ANSI/AWS A5.22-95 with a metal cored wire of 1.2 mm diameter, deposited under

semiautomatic metal cored arc welding process (MCAW). The different shielding gases used were: Ar+5%He, Ar+2%CO<sub>2</sub> and Ar+18%CO<sub>2</sub>.

The chemical composition was determined by optical emission spectrometry and the contents of C, O, N and S measured by Leco. The microstructural characterization was carried out using optical microscopy, SEM and X-ray diffraction determining, approximately, the content of delta ferrite and retained austenite in the deposits. The mechanical characterization was performed by hardness measurements, tensile test and Charpy-V impact test.

With some samples complementary lines were developed: short-time heat treatments, maximizing the toughness, stability of austenite, pitting corrosion, stress corrosion cracking and hydrogen damage.

In general, the contents of Cr, Ni, Mo, Si, Cu and Mn decreased slightly with increasing CO<sub>2</sub> content in the shielding gas and contents of C, O and N increased. This was observed on the coupons welded with both high and low heat input.

In all cases, the microstructure consisted of a martensitic matrix with small amounts of delta ferrite, retained austenite and some precipitates in as welded condition. The specimens welded with high CO<sub>2</sub> content in the atmosphere presented, for the same heating rate (1 °C/min), higher temperatures A<sub>C1</sub> and A<sub>C3</sub>.

It was found a slight increase in hardness and tensile strength and decrease in toughness when increasing the content of CO<sub>2</sub> in the shielding gas. The post weld heat treatment decreased slightly the hardness and tensile strength and improved toughness, reaching the best values, the specimens welded under Ar+He.

The post weld heat treatment of solubilized + double tempering (1000 °C – 60 min + 650 °C – 15 minutes + 600 °C – 15 minutes) gave the highest values of retained austenite at room temperature. These microstructural conditions generated the highest values of impact toughness, increase 250 and 310 % toughness, compared with as weld conditions for samples welded with Ar+5%He and Ar+18%CO<sub>2</sub>, respectively.

In the pitting corrosion tests, it was observed that the specimen in as welded condition provided a microstructure less susceptible to this corrosion mechanism regarding to heat treated specimen. A higher concentration of aggressive ions decreased the resistance to pitting corrosion.

Precipitation phenomena associated with post weld heat treatments would control the corrosion resistance, as it was found intergranular stress corrosion cracking performed at 100 °C, 10 bars of CO<sub>2</sub> in a solution with high Cl<sup>-</sup> content.

The tensile strength decreased under hydrogen charging and the specimens with higher hardness values were the most susceptible to this type of damage.



## ACTA

EN BUENOS AIRES, A LOS OCHO DÍAS DEL MES DE MARZO DE DOS MIL ONCE, SIENDO LAS 12:30 HORAS, SE REÚNE EL JURADO INTEGRADO POR LOS DOCTORES MARCELO RAÚL FONTANA, MIRCO CHAPETTI, INGENIERO CARLOS LUIS LLORENTE Y EL LICENCIADO PEDRO J. CABOT, PARA EVALUAR LA DEFENSA PÚBLICA DE LA TESIS DE DOCTORADO PRESENTADA POR EL ING. **NORBERTO SEBASTIÁN ZAPPA MAIDANA (D.N.I. Nº 26.786.518)**, TITULADA "EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESOS SOBRE LA MICROSTRUCTURA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE DEPÓSITOS SUPERMARTENSÍTICOS OBTENIDOS CON ALAMBRES TUBULARES METAL-CORED", BAJO LA DIRECCIÓN DEL ING. LUIS ALBERTO DE VEDIA Y CO-DIRIGIDA POR LA LIC. ESTELA SILVIA SURIAN Y EL DR. HERNÁN GABRIEL SVOBODA..

TERMINADA LA EXPOSICIÓN DEL DOCTORANDO EL JURADO, POR UNANIMIDAD, DECIDE QUE LA MISMA HA SIDO CALIFICADA CON **10 (DIEZ)**.

EN CONSECUENCIA, EL JURADO CONSIDERA QUE EL CANDIDATO HA COMPLETADO LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA QUE LE SEA OTORGADO EL TÍTULO DE **DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, ÁREA INGENIERÍA**.

MARCELO RAÚL FONTANA

MIRCO CHAPETTI

CARLOS LUIS LLORENTE

PEDRO J. CABOT



**DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**ÁREA INGENIERÍA**

**DICTAMEN FINAL DE JURADO DE TESIS**

**Título:** DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, ÁREA INGENIERÍA

**Tema de la Tesis:** "EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESOS SOBRE LA MICROSTRUCTURA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE DEPÓSITOS SUPERMARTENSÍTICOS OBTENIDOS CON ALAMBRES TUBULARES METAL-CORED"

**Tesista:** INGENIERO NORBERTO SEBASTIÁN ZAPPA MAIDANA (D.N.I. N° 26.786.518)

**1- Tema de Tesis:**

**1.1 Desarrollo y Conclusiones:**

La metodología de trabajo propuesta y aplicada se corresponde con el estado del arte sobre el desarrollo, caracterización y evaluación de aceros inoxidables supermartensíticos obtenidos por soldadura. Las conclusiones alcanzadas están muy bien fundamentadas y resultan de alto valor científico y tecnológico.

**1.2. Presentación formal (claridad y precisión):**

El informe del trabajo de tesis se presenta bien estructurado y es de fácil lectura. Todo lo presentado se encuentra bien fundamentado y referenciado.

**2. Relevancia del trabajo realizado:**

**2.1. Científica:**

La relevancia científica de esta tesis está asociada con el estudio de las características microestructurales, las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión y al daño por hidrógeno del metal de aporte puro tipo acero inoxidable supermartensítico. Las variables estudiadas fueron el calor aportado, el gas de protección y el tratamiento



térmico post soldadura. Se realizaron caracterizaciones químicas, metalúrgicas y mecánicas. Contribuye al progreso del conocimiento sobre aspectos relevantes sobre la soldabilidad de los aceros inoxidable supermartensíticos.

### 2.2. Tecnológica:

Este trabajo presenta una gran relevancia tecnológica, ya que sus resultados permiten contribuir a la mejor comprensión del material de aporte (alambres tubulares del tipo metal-cored) de soldaduras aceros inoxidable supermartensíticos, a fin de proveer, tanto a los fabricantes como a los usuarios de estos consumibles, información fundada científicamente que permitiera elaborar criterios de diseño y selección de consumibles y de procedimientos de soldadura más eficaces, frente a requerimientos y aplicaciones concretas.

### 3. Aportes efectuados:

#### 3.1. Al Conocimiento:

El aporte de esta tesis se centra en el avance en el conocimiento de las relaciones existentes entre las variables del proceso de soldadura, la microestructura resultante y las propiedades de uniones soldadas de aceros supermartensíticos, y en el desarrollo de procedimientos de soldadura para diferentes aplicaciones industriales de estos aceros.

#### 3.2. Publicaciones:

Los resultados de la tesis fueron presentados a varios congresos nacionales e internacionales, también se destacan los siguientes proceedings de Congresos y/o publicaciones:

- 1) S. Zappa, H.G. Svoboda, N.M. Ramini de Rissone, E. S. Surian, L.A. de Vedia, "Effect of PWHT on supermartensitic stainless steel al weld metal toughnee" Trends in Welding Research, Proceedings of the 8th International Conference, Stan A. David, Tarasankar DebRoy, John N. DuPont, Toshihiko Koseki, Herschel B. Smart, editors, p. 617-625, 2009. Publicación indexada en la base de datos Scopus, ISBN: 978-161503002-6 – DOI: 10.1361/CP2008TWR617.
- 2) Sebastián Zappa, Hernán G. svoboda, Mabel Ramini de Rissone, Estela S Surian, Luis A. de Vedia, "Efecto del tratamiento térmico post-soldadura en las propiedades de un acero inoxidable supermartensítico depositado con un alambre tubular metal-cored (The effect of post weld heat treatment on deposits obtained from supermartensitic stainless steel metal cored wire properties)". Revista Soldagem & Inspecao, ISSN 0104-9224, vol. 12, N° 2, páginas 115-123, abril-junio 2007.



3) A. Bargueño, S. Zappa, Hernán G. svoboda, Estela S Surian, Luis A. de Vedia, "Corrosion Behaviour and mechanical properties of supermartensitic stainless steel all-weld metals". International Conference New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels, Buenos Aires, Argentina, 26-28 mayo 2008, pág. 669.

**4. Dictamen Final:**

Terminada la exposición del doctorando el jurado, por unanimidad, decide que la misma ha sido calificada con 10 (diez).

Buenos Aires, Abril 8 de 2011

MARCELO RAÚL FONTANA

MIRCO CHAPETTI

CARLOS LUIS LLORENTE

PEDRO J. CABOT



# ÍNDICE GENERAL

<b>Capítulo 1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 Revisión bibliográfica.....</b>	<b>7</b>
2.1.- Introducción general en chapa de los AISM.....	11
2.1.1.- Desarrollo histórico de los AISM .....	14
2.1.2.- Composición química de los AISM .....	16
2.1.3.- Microestructura de los AISM .....	23
2.1.4.- Tratamientos térmicos de los AISM .....	29
2.1.5.- Propiedades mecánicas de los AISM .....	32
2.1.6.- Aplicaciones de los AISM .....	36
2.1.7.- Mecanismos de corrosión .....	37
2.1.8.- Mecanismos de daño por H .....	84
2.2.- Introducción general de procesos de soldadura de los AISM .....	98
2.2.1.- Soldadura semiautomática c/protección gaseosa .....	99
2.2.2.- Solidificación de los metales de soldadura en procesos de fusión .	107
2.2.3.- Tratamientos térmicos post soldadura .....	118
2.2.4.- Propiedades mecánicas de las soldaduras de AISM .....	121
2.2.5.- Mecanismos de corrosión en soldaduras de AISM .....	131
2.2.6.- Daño por H en soldaduras de AISM .....	142
2.3.- Referencias .....	145
<b>Capítulo 3 - 1 Procedimiento experimental de la línea principal.....</b>	<b>159</b>
3 - 1.1.- Introducción .....	163
3 - 1.2.- Línea principal .....	164
3 - 1.2.1.- Soldaduras .....	164
3 - 1.2.2.- Radiografías .....	171
3 - 1.2.3.- Extracción de probetas .....	171
3 - 1.2.4.- Tratamientos térmicos post soldadura .....	173
3 - 1.2.5.- Composición química .....	173
3 - 1.2.6.- Análisis macroestructural .....	174
3 - 1.2.7.- Análisis microestructural .....	175
3 - 1.2.8.- Transformaciones de fase .....	179
3 - 1.2.9.- Propiedades mecánicas .....	181

3 - 1.3.- Referencias.....	185
<b>Capítulo 3 - 2 Procedimiento experimental de las líneas complementarias.....</b>	<b>187</b>
3 - 2.1.- Introducción .....	190
3 -2.2.- Líneas complementarias .....	190
3 - 2.2.1.- Estudio de PWHT de corta duración .....	190
3 - 2.2.2.- Maximización de la tenacidad .....	191
3 - 2.2.3.- Estabilidad de la austenita .....	192
3 - 2.2.4.- Corrosión por picado .....	192
3 - 2.2.5.- Corrosión bajo tensiones .....	195
3 - 2.2.6.- Daño por hidrógeno .....	205
3 - 2.3.- Referencias.....	208
<b>Capítulo 4 - 1 Resultados de la línea general.....</b>	<b>209</b>
4 - 1.1.- Introducción .....	212
4 - 1.2.- Línea general .....	212
4 - 1.2.1- Soldaduras .....	212
4 - 1.2.2.- Radiografías .....	214
4 - 1.2.3.- Composición química .....	214
4 - 1.2.4.- Análisis macroestructural .....	217
4 - 1.2.5.- Análisis microestructural .....	223
4 - 1.2.6.- Dilatometría y puntos críticos .....	235
4 - 1.2.7.- Propiedades mecánicas .....	238
4 - 1.3.- Referencias.....	252
<b>Capítulo 4 - 2 Resultados de las líneas complementarias.....</b>	<b>255</b>
4 - 2.1.- Introducción .....	258
4 - 2.2.- Líneas complementarias .....	258
4 - 2.2.1.- Estudio de PWHT de corta duración .....	258
4 - 2.2.2.- Maximización de la tenacidad .....	264
4 - 2.2.3.- Estabilidad de la austenita .....	270
4 - 2.2.4.- Corrosión por picado .....	273
4 - 2.2.5.- Corrosión bajo tensiones .....	279

4 - 2.2.6.- Daño por hidrógeno .....	282
4 - 2.3.- Referencias.....	287
<b>Capítulo 5 - 1 Análisis y discusión de la línea general.....</b>	<b>291</b>
5 - 1.1.- Introducción y objetivo.....	294
5 - 1.2.- Línea general .....	294
5 - 1.2.1.- Efecto del GP y el CA sobre la composición química .....	294
5 - 1.2.2.- Efecto del GP y el CA sobre el nivel inclusionario .....	294
5 - 1.2.3.- Efecto del GP y el CA sobre el modo de solidificación .....	297
5 - 1.2.4.- Efecto del GP sobre los puntos críticos .....	302
5 - 1.2.5.- Efecto del GP y el CA sobre la microestructura .....	307
5 - 1.2.6.- Efecto del PWHT sobre la microestructura .....	314
5 - 1.2.7.- Efecto del GP, el CA y el PWHT sobre propiedades mecánicas .....	318
5 - 1.3.- Referencias.....	336
<b>Capítulo 5 - 2 Análisis y discusión de las líneas complementarias.....</b>	<b>341</b>
5 - 2.1.- Introducción y objetivo.....	344
5 - 2.2.- Líneas complementarias .....	344
5 - 2.2.1.- Estudio de PWHT de corta duración .....	344
5 - 2.2.2.- Maximización de la tenacidad .....	351
5 - 2.2.3.- Estabilidad de la austenita .....	355
5 - 2.2.4.- Corrosión por picado .....	359
5 - 2.2.5.- Corrosión bajo tensiones .....	362
5 - 2.2.6.- Daño por hidrógeno .....	363
5 - 2.3.- Referencias.....	367
<b>Capítulo 6 Conclusiones.....</b>	<b>371</b>
6.1.- Introducción .....	374
6.2.- conclusiones de la línea general.....	374
6.2.1.- Operatividad salpicaduras .....	374
6.2.2.- Radiografías .....	374
6.2.3.- Composición química .....	374
6.2.4.- Análisis macroestructural .....	375

6.2.5.- Análisis microestructural .....	375
6.2.6.- Dilatometría y puntos críticos .....	376
6.2.7.- Propiedades mecánicas .....	376
6.3.- Líneas complementarias .....	378
6.3.1.- Estudios de tratamientos térmicos de corta duración .....	378
6.3.2.- Maximización de la tenacidad .....	379
6.3.3.- Estabilidad de la austenita .....	379
6.3.4.- Corrosión por picado .....	379
6.3.5.- Corrosión bajo tensiones .....	381
6.3.6.- Daño por hidrógeno .....	381
<b>Capítulo 7 Futuras líneas de investigación .....</b>	<b>383</b>
<b>Apéndice 1 Lista de abreviaturas .....</b>	<b>389</b>



# CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable martensíticos clásicos con un 13 % de cromo son ampliamente utilizados por un gran número de industrias, en especial aquellas relacionadas con el gas y el petróleo. Esto es así, básicamente porque poseen:

- .- Buena resistencia a la corrosión, comparados con los aceros al carbono
- .- Bajo costo, comparados con otras aleaciones resistentes a la corrosión
- .- Alta resistencia mecánica

Una de las principales limitaciones de estos aceros es su relativamente pobre soldabilidad. Además, presentan una microestructura que los hace propensos a mecanismos de degradación asociados al hidrógeno como ser, fisuración en frío y fisuración bajo tensiones por sulfuros.

Las condiciones de degradación asociadas a las aplicaciones de estos aceros (presiones parciales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S), aumentan a medida que aumenta la profundidad de extracción del pozo de petróleo y esto es algo inevitable que se acrecienta día a día.

La búsqueda de materiales económicos, soldables, con buenas propiedades mecánicas, buenas resistencias a la corrosión y al daño por hidrógeno, dio como resultado el desarrollo de los aceros inoxidable supermartensíticos.

Para desarrollar estos aceros, se partió de los aceros inoxidable martensíticos clásicos, disminuyendo, a niveles extremadamente bajos, el contenido de carbono para reducir la dureza y aumentar la soldabilidad y la tenacidad, incrementando los niveles de Ni, para equilibrar la relación elementos alfaógenos/gammaógenos, tratando de disminuir el contenido de ferrita e incrementando el de Mo, para mejorar la resistencia a la corrosión localizada y por sulfuros.

Los consumibles de última generación desarrollados para los procesos de soldadura por arco eléctrico, son alambres tubulares que pueden tener distintas formas constructivas. Estos consumibles consisten en un fleje de acero conformado en forma de tubo, que contiene en su interior un relleno. De acuerdo con las características del relleno de los alambres tubulares, éstos se clasifican en *flux cored* o *metal cored*. Si el relleno contiene una cantidad significativa de elementos formadores de escoria, los alambres tubulares son del tipo flux-cored. En el caso de los consumibles del tipo metal-cored, el relleno consta fundamentalmente de elementos de aleación en la forma de ferroaleaciones que se incorporan al metal de soldadura, conteniendo cantidades muy pequeñas o nulas de elementos escorificantes. Este último consumible es el que se utilizó para la tesis.

diseño y selección de consumibles y de procedimientos de soldadura más eficaces, frente a requerimientos y aplicaciones concretas.



# CAPÍTULO 2

## REVISIÓN

## BIBLIOGRÁFICA

## CONTENIDO

<b>Capítulo 2</b> .....	<b>7</b>
<b>Revisión bibliográfica</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1.- Introducción general en chapa de los aceros inoxidables supermartensíticos</b>	<b>11</b>
<b>2.1.1.- Desarrollo histórico de los AISM</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1.2.- Composición química de los AISM</b> .....	<b>16</b>
2.1.2.1.- <i>Cromo (alfágeno)</i> .....	17
2.1.2.2.- <i>Carbono y Nitrógeno (gammágenos)</i> .....	18
2.1.2.3.- <i>Níquel (gammágeno)</i> .....	19
2.1.2.4.- <i>Molibdeno (alfágeno)</i> .....	20
2.1.2.5.- <i>Otros elementos</i> .....	22
<b>2.1.3.- Microestructura de los AISM</b> .....	<b>23</b>
2.1.3.1.- <i>Martensita</i> .....	24
2.1.3.2.- <i>Ferrita</i> .....	26
2.1.3.3.- <i>Austenita</i> .....	27
<b>2.1.4.- Tratamientos térmicos de los AISM</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1.5.- Propiedades mecánicas de los AISM</b> .....	<b>32</b>
2.1.5.1.- <i>Dureza de los AISM</i> .....	32
2.1.5.2.- <i>Tracción de los AISM</i> .....	32
2.1.5.3.- <i>Tenacidad al impacto de los AISM</i> .....	34
<b>2.1.6.- Aplicaciones de los AISM</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1.7.- Mecanismos de corrosión</b> .....	<b>37</b>
2.1.7.1.- <i>Corrosión localizada</i> .....	38
2.1.7.2.- <i>Teoría de la acidificación localizada</i> .....	41
2.1.7.3.- <i>Corrosión localizada en AISM</i> .....	48
2.1.7.4.- <i>Corrosión bajo tensiones</i> .....	53
2.1.7.5.- <i>Definiciones</i> .....	54
2.1.7.6.- <i>Tipos de corrosión bajo tensiones</i> .....	62
2.1.7.7.- <i>Variables que afectan la corrosión bajo tensiones</i> .....	64
2.1.7.8.- <i>Teorías de la propagación continua de fisuras</i> .....	68
2.1.7.9.- <i>Teorías de la propagación discontinua de fisuras</i> .....	72
2.1.7.10.- <i>Teoría de la movilidad superficial</i> .....	73
2.1.7.11.- <i>Corrosión bajo tensiones inducida por CT</i> .....	78

2.1.7.12.- Corrosión bajo tensiones en AISM.....	79
<b>2.1.8.- Mecanismos de daño por H .....</b>	<b>84</b>
2.1.8.1.- Teoría de la presión.....	85
2.1.8.2.- Teoría de la decohesión.....	86
2.1.8.3.-Teoría de la adsorción.....	88
2.1.8.4.- Teoría de interacción de las dislocaciones .....	89
2.1.8.5.- Teoría de los hidruros .....	93
2.1.8.6.- Fragilización por H en AISM.....	95
<b>2.2.- Introducción general de procesos de soldadura de los AISM.....</b>	<b>98</b>
<b>2.2.1.- Soldadura semiautomática c/protección gaseosa.....</b>	<b>99</b>
2.2.1.1.- Variables del proceso .....	100
<b>2.2.2.- Solidificación de los metales de soldadura en procesos de fusión ...</b>	<b>107</b>
2.2.2.1.- Solidificación de soldaduras de AISM.....	112
2.2.2.2.- Diagramas constitucionales .....	116
<b>2.2.3- Tratamientos térmicos post soldadura .....</b>	<b>118</b>
<b>2.2.4.- Propiedades mecánicas de las soldaduras de AISM.....</b>	<b>121</b>
2.2.4.1- Dureza de las soldaduras de AISM .....	122
2.2.4.2.- Tracción de las soldaduras de AISM.....	123
2.2.4.3.- Tenacidad al impacto de las soldaduras de AISM .....	126
<b>2.2.5.- Mecanismos de corrosión en soldaduras de AISM.....</b>	<b>131</b>
2.2.5.1.- Corrosión localizada en soldaduras de AISM.....	131
2.2.5.2.- Corrosión bajo tensiones en soldaduras de AISM .....	137
<b>2.2.6.- Daño por H en soldaduras de AISM.....</b>	<b>142</b>
2.2.6.1.- Fragilización por H en soldaduras AISM .....	142
<b>2.3.- Referencias.....</b>	<b>145</b>

## 2.1.- INTRODUCCIÓN GENERAL EN CHAPA DE LOS ACEROS INOXIDABLES SUPERMARTENSÍTICOS

Durante los últimos diez años, las industrias de petróleo y producción de gas han alentado a los fabricantes de acero para desarrollar aleaciones resistentes a la corrosión y económicamente viables para aplicaciones de tuberías costa afuera. Estas aleaciones deben tener [1-2]:

- .- Resistencia a la corrosión adecuada, dado que en los fluidos utilizados en la industria del gas y del petróleo, se encuentra una amplia gama de especies químicas, que contiene altas concentraciones de cloruros disueltos (Cl<sup>-</sup>), de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), a temperaturas de hasta 150 °C y bajos valores de potencial de hidrógeno (pH), tanto como 3
- .- Buenas propiedades mecánicas (alrededor de 550 MPa) para permitir el uso de tubos delgados con ahorro en peso y costo
- .- Buena tenacidad de impacto a baja temperatura
- .- Buena soldabilidad, con un corto tratamiento térmico post soldadura (PWHT – *post weld heat treatment*)

Los aceros inoxidable supermartensíticos (AISM) corresponden a la familia de los aceros inoxidable martensíticos, que se caracterizan por su contenido menor de carbono (C) y mayores de níquel (Ni) y molibdeno (Mo) [3]. Los aceros inoxidable martensíticos clásicos 13 %Cr tienen una baja resistencia a la corrosión, si se comparan con otros aceros inoxidable, debido a su bajo nivel de aleantes y sobre todo a la baja cantidad de cromo (Cr) en solución sólida, producto de la precipitación de carburos ricos en Cr. Este bajo nivel de aleantes explica su menor costo. Tienen buenas propiedades mecánicas y en general se utilizan cuando se necesita alcanzar un equilibrio entre resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. En cambio, los AISM poseen una resistencia a la corrosión por picado (CpP – *pitting corrosion*) y a la corrosión bajo tensiones (CBT – *stress corrosion cracking*) intermedia entre los martensíticos convencionales y los aceros dúplex y han sido propuestos como materiales tubulares para la industria del petróleo (OCTG – *oil country tubular goods*) [4]. Desde mediados de los 90, se dispone de procedimientos de soldadura de los aceros AISM que casi

exclusivamente, se han aplicado en la industria petrolera en cantidades cada vez mayores [5].

La primera aplicación a gran escala de los aceros 13 %Cr para tubería fue en la década de los 80 en Indonesia utilizando un acero AISI 410. Con el fin de alcanzar las propiedades necesarias, incluso para las benignas condiciones ambientales de esa zona, se tuvieron que realizar tratamientos térmicos de precalentamiento y post soldaduras. Estas instalaciones siguen funcionando con éxito hoy en día [5]. Sin embargo, actualmente, tal grado de acero no se considera muy soldable, y además, la mayoría de las aplicaciones actuales tiene requisitos de dureza que nunca se podrían alcanzar con los clásicos 13Cr. La introducción de los AISM comenzó alrededor del año 1995, cuando Statoil y NAM (empresas petroleras europeas) comenzaron a pre-calificar materiales de tubos sin costura para proyectos de conducción de fluidos. Statoil seleccionó aceros AISM de medio y alto grado por la presencia de H<sub>2</sub>S, mientras que NAM optó por un menor contenido de aleación, ya que las condiciones de servicio eran dulces (*sweet service*). Poco tiempo después NAM comenzó el trabajo de pre-calificación de soldaduras por arco sumergido (SAW) en tubería de gran diámetro. Se trabajó e implementó lo necesario para tal fin, pero antes de la construcción e instalación se declaró el cese de actividades como consecuencia de una política nacional. Sin embargo, este hecho fue considerado un éxito tecnológico [5]. A fines de los 90 fue abordado el desarrollo de tubos de pared delgada y la soldadura de tubos con costura, principalmente por proveedores japoneses [5].

Buena parte del desarrollo de los AISM fue impulsado por las necesidades de la industria del petróleo y se hicieron buscando una aleación que tuviese buen comportamiento ante la corrosión y cuya aplicación fuera económicamente viable.

La **tabla 2.1** muestra, como ejemplo, diferentes grados de AISM junto con su composición química [6].

**Tabla 2.1.-** Diferentes grados de AISM y sus composiciones química [% peso] [6]

Grado de acero	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Ti+Nb
Supermartensítico	0,01	1,0	12	6	2,5	<0,01	-	-	-
Superdúplex-Zeron100	0,03	0,7	25	7	3,5	0,25	0,7	0,7	-
Superaustenítico-654Mo	<0,02	3,0	24	22	7,5	0,50	0,5	-	-
Superferrítico-AL29-4	0,02	0,5	29	-	4	-	-	-	0,6

Dentro de la familia de los aceros supermartensíticos de muy bajo C, se pueden presentar tres grupos dependiendo del contenido de aleantes. Aumentando el contenido de aleación aumenta el rango de aplicación del material, incrementando, particularmente, la resistencia a la corrosión bajo tensiones con contenidos de sulfhídrico (SSCC – *sulfide stress corrosion cracking*) [7]. En las **tablas 2.2, 2.3 y 2.4** se presentan los grupos de los aceros AISM descritos en la literatura: baja, media y alta aleación [7].

**Tabla 2.2.-** AISM de baja aleación con 11%Cr-2%Ni, sin Mo [7]

Grado Nombre comercial	Composición química [% en peso]									Productor
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Otro	
Fafer X80 11Cr-2Ni	0,015	1,7	0,2	10,5	1,8	<0,1	0,5	<0,012	-	CLI-Fafer
KI-12Cr-X80	0,010	1,2	0,2	11,0	1,5	-	0,5	<0,012	-	Kawasaki

**Tabla 2.3.-** AISM de media aleación con 12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo [7]

Grado Nombre comercial	Composición química [% en peso]									Productor
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Otro	
Super 13Cr-M	0,010	0,4	0,2	13,0	5,0	0,7	-	-	Ti-0,1	Sumitomo
Fafer X80 12Cr4,5Ni1,5Mo	0,015	1,7	0,2	11,5	4,5	1,4	0,5	<0,012	-	CLI-Fafer
“Sweet” 1%Mo	<0,015	0,5	0,2	11,0	3,5	1,0	-	<0,010	Ti-0,03	Nippon Steel
F2NM	0,010	0,6	0,4	13,4	3,8	0,4	-	0,015	-	Vallourec
HP13Cr	<0,030	0,4	<0,3	13,0	4,0	1,0	-	0,050	-	Kawasaki
D 13.5.2N	0,020	0,7	0,3	13,3	4,8	1,6	0,1	0,080	-	Dalmine
Crs (>95ksi)	0,020	0,5	0,3	12,5	4,5	1,5	1,5	0,020	-	Nippon Steel

**Tabla 2.4.- AISM de media aleación con 12%Cr-6,5%Ni-2,5%Mo [7]**

Grado Nombre comercial	Composición química [% en peso]									Productor
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Otro	
UNS S42416 Super 13Cr-s	0,010	0,4	0,2	12,0	6,5	2,5	-	-	Ti-0,1	Sumitomo
Fafer X80 12Cr6Ni2,5Mo	0,010	1,7	0,4	12,0	6,5	2,5	-	<0,012	-	CLI-Fafer
KL-HP-12Cr	0,010	0,5	0,3	12,3	5,5	2,1	-	-	-	Kawasaki
“Mid Sour” 2%Mo	<0,015	0,5	0,2	11,0	5,2	2,0	0,6	<0,010	Ti-0,02	Nippom Steel
“Sour” 3%Mo	<0,015	0,5	0,2	11,0	6,0	2,5	0,7	<0,010	Ti-0,02	Nippon Steel
Super 13Cr (13-5-2)	0,020	0,4	0,2	12,5	5,0	2,0	-	<0,080	-	Sumitomo
Super 13Cr (13-6-2,5-Ti)	<0,010	0,4	0,3	12,0	6,2	2,5	-	<0,010	Ti-0,06 o 0,3	Sumitomo
Super 13Cr (12-5-2)	0,020	0,5	0,2	12,2	5,5	2,0	0,2	0,020	V-0,2	British Steel

### 2.1.1.- DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS AISM

Los aceros inoxidables comenzaron a desarrollarse a principios del siglo 20 y la evolución de los diferentes tipos todavía continúa. En la etapa final del siglo pasado se ha visto un desarrollo importante de estos materiales engendrando una nueva generación de aceros llamados “super”. Esta nueva especie de aceros surge en base a los aceros inoxidables clásicos y fueron diseñados variando el contenido de aleantes, mejorando de esta manera ciertas propiedades en comparación con los grados estándar [8].

Los factores que influyen en el desarrollo de estos aceros se pueden resumir como sigue:

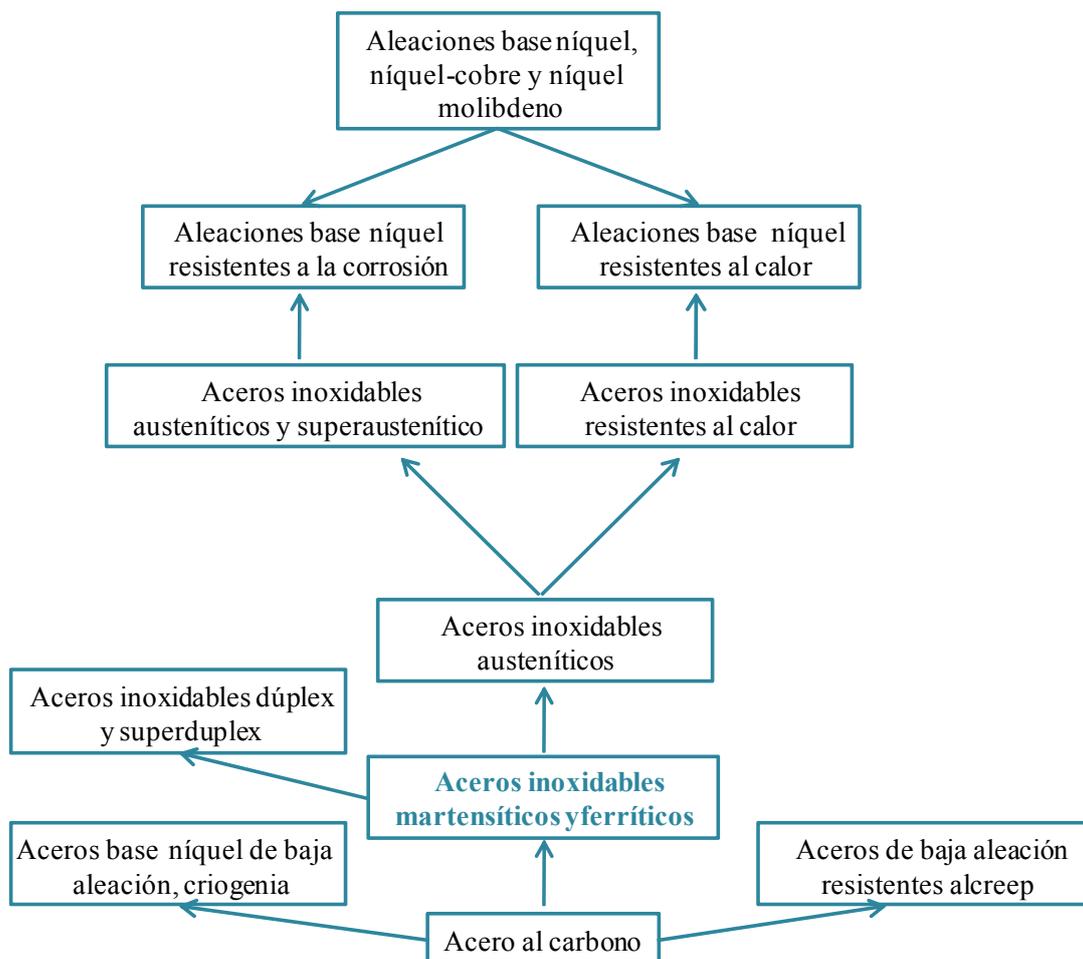
.- La creciente demanda de la industria en busca de aceros de mayor rendimiento, en particular resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas

.- La optimización del contenido de los elementos de aleación, y la reducción, en lo posible, del uso de elementos de aleación relativamente caros como el níquel y molibdeno

.- La mejora de fabricación de los aceros inoxidable que facilita el control de cerca del contenido de aleación, de las reducciones de los residuos no deseados y la reducción de elementos intersticiales, tales como el carbono y el nitrógeno, a niveles extremadamente bajos

.- Una mayor comprensión del comportamiento de estas aleaciones; en particular la soldabilidad

La literatura describe la relación entre los grupos de aleación más importantes, incluido los diferentes tipos de aceros inoxidable [9]. La **figura 2.1** muestra el árbol de las aleaciones en líneas generales. De este esquema se desarrollará en detalle solamente el grupo de los aceros inoxidable ferríticos y martensíticos, como se muestra en la **figura 2.2** [8].



**Figura 2.1.-** Mapa de ruta entre los diferentes grupos de aleación [9]

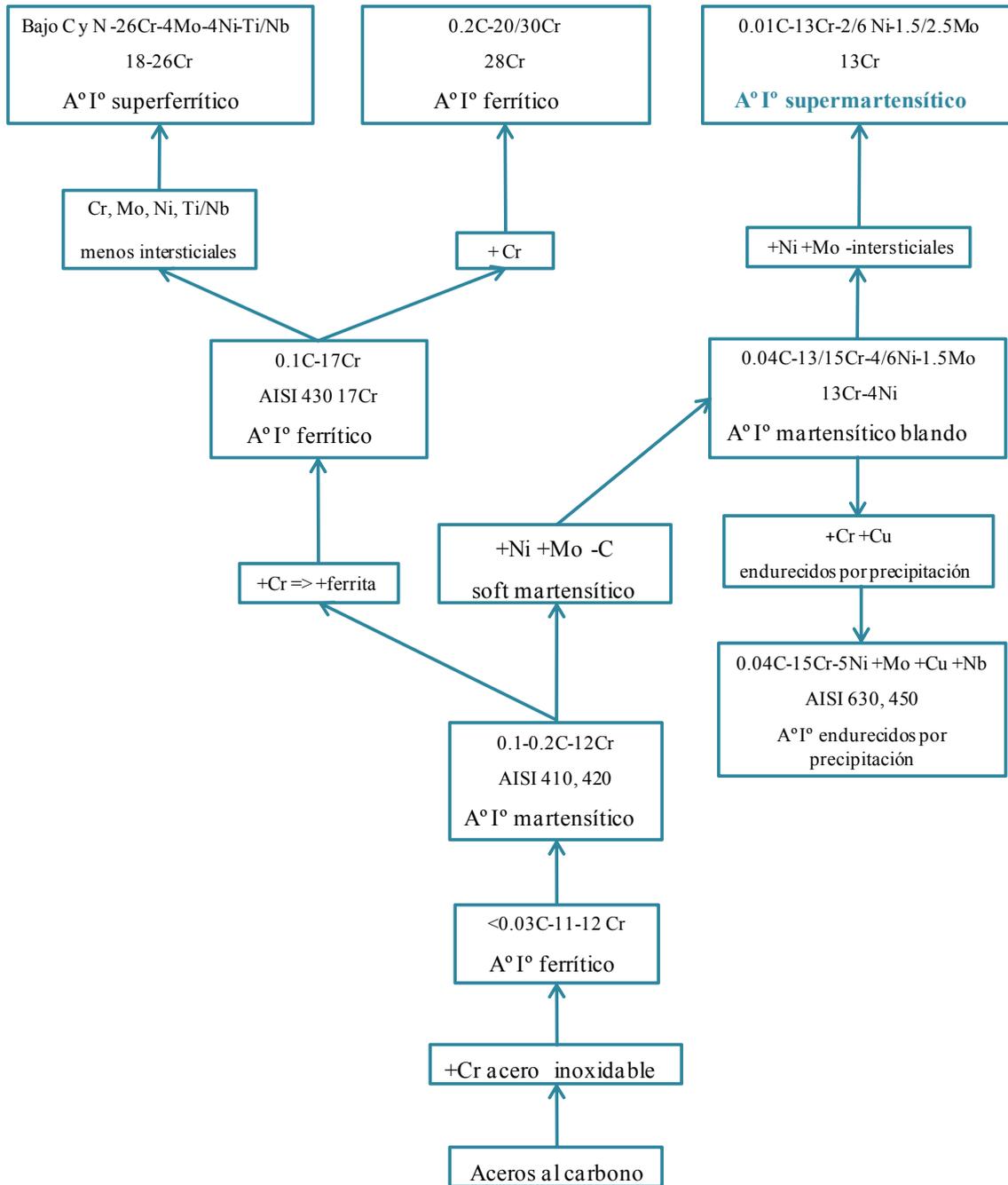


Figura 2.2.- Mapa de ruta que muestra la evolución de los AISM [8]

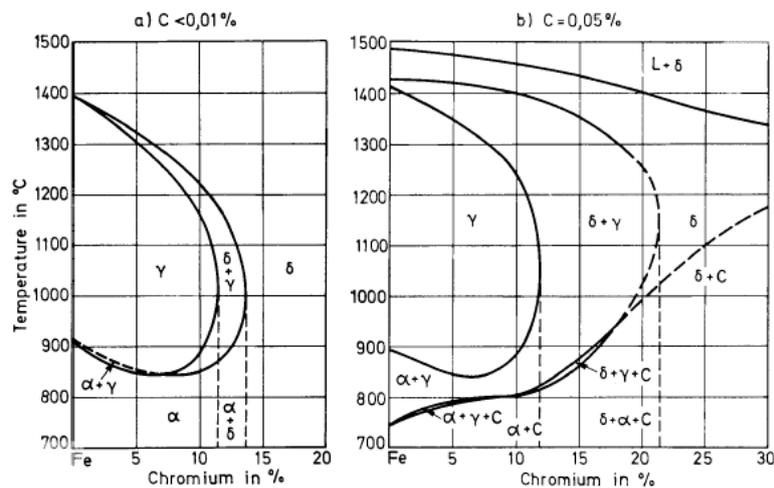
### 2.1.2.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS AISM

La composición química del metal soldado tiene gran influencia sobre la microestructura y, por ende, sobre las propiedades del depósito. Estos aceros son esencialmente aleaciones en base hierro y los principales aleantes son Cr, Ni y Mo, como muestran las **tablas 2.2, 2.3 y 2.4**. La característica destacable de estos aceros es que poseen bajo nivel de elementos intersticiales como el carbono y nitrógeno (C y N).

Deben su nombre a su estructura martensítica a temperatura ambiente. Para entender la metalurgia de esta familia de aceros, se mencionan los efectos que generan determinados elementos claves respecto de la estabilidad de fases y propiedades.

### 2.1.2.1.- CROMO (ALFÁGENO)

Éste es el elemento que le confiere el carácter inoxidable a la aleación ya que por encima de un 12% en solución sólida forma una capa de óxido pasivante que protege al acero de los procesos de corrosión. En estos aceros el nivel de Cr se encuentra entre el 12 y 14 %. A medida que aumenta el contenido de Cr en la aleación el óxido formado aumenta su poder protector [10]. El Cr es un elemento alfégeno, es decir estabiliza la ferrita. La ferrita que proviene de la solidificación se conoce como ferrita delta ( $\delta$ ) o de alta temperatura, mientras que la ferrita originaria de la transformación en estado sólido a partir de la austenita ( $\gamma$ ) se llama ferrita alfa ( $\alpha$ ). Ambas tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Sus parámetros de red son levemente diferentes. La **figura 2.3** muestra el diagrama Fe-Cr para dos contenidos de C.



**Figura 2.3.-** Diagrama Fe-Cr. Se observa el efecto del C sobre el lazo  $\gamma$  [11]

La composición exacta de las películas de óxido es difícil de determinar, pero todos contienen Cr en proporciones variables en los estados de oxidación III, IV y VI [12]. Paradójicamente, la película de óxido en sí misma se forma por una rápida corrosión de la superficie de acero. Sin embargo, una vez establecida sofoca drásticamente la tasa de

oxidación adicional, actuando como una barrera que genera una aislación entre el metal y el medio ambiente corrosivo. En estas condiciones, el acero se encuentra en estado de pasividad [11].

Los diferentes tipos de ferrita conservan las morfologías características provenientes de las estructuras de solidificación [13].

La microestructura de los aceros ferríticos y martensíticos, con bajos contenidos de C, dependerá de la composición química:

.- Cuando el contenido de Cr está por debajo del 12% en peso, es posible obtener una microestructura martensítica ya que el acero es austenítico a elevada temperatura. Estos aceros solidifican como ferrita delta y transforman completamente en austenita a alta temperatura. Con un enfriamiento relativamente rápido, fuera de equilibrio, esta austenita se transforma en martensita.

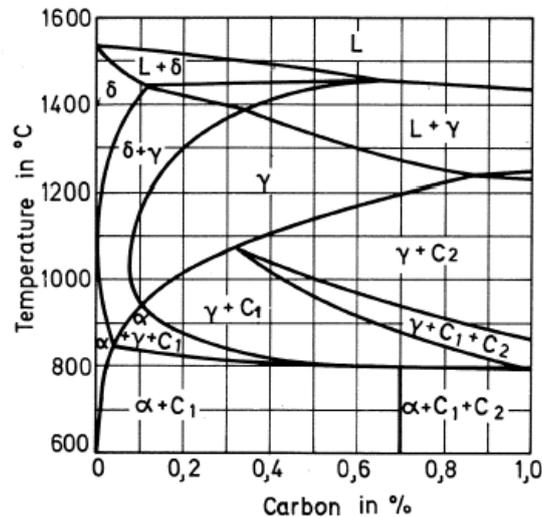
.- Un contenido de Cr superior a 14% en peso da un acero inoxidable completamente ferrítico en el rango de temperatura correspondiente al estado sólido, que no puede ser endurecido por transformación martensítica.

.- Entre los campos completamente austenítico y ferrítico, hay un estrecho rango de composiciones que define un campo bifásico: una parte de ferrita, que permanece sin cambios y otra de austenita, que se puede transformar en martensita.

#### 2.1.2.2.- CARBONO Y NITRÓGENO (GAMMÁGENOS)

Ambos son elementos intersticiales gammágenos de campo extendido. Es decir que desplazan el lazo de estabilidad de la austenita hacia contenidos más altos de Cr pero sin influir demasiado en la temperatura de transformación de austenita en ferrita. Los niveles de C y N se mantienen por debajo del 0,02% en peso. El objetivo es reducir la dureza de la martensita y de esta manera disminuir la susceptibilidad a la fisuración ocasionada por la presencia de hidrógeno en solución sólida (fragilización por hidrógeno), es decir, fisuración bajo tensiones en medio sulfhídrico (Sulfide stress Cracking - SSC) y fisuración en frío. Disminuyendo el contenido de C y N disminuye la probabilidad de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$  y  $M_2X$  asociados a la corrosión intergranular en los aceros inoxidables martensíticos. En definitiva un descenso en el

contenido de C mejora la soldabilidad y la resistencia a la corrosión [4, 14-15]. La **figura 2.4** muestra el diagrama pseudo-binario Fe-Cr-C para 13 %Cr [11, 13].

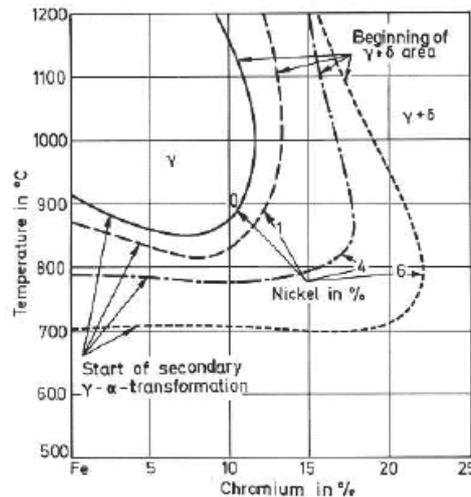


**Figura 2.4.-** Diagrama pseudo-binario Fe-Cr-C para 13%Cr. L, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> indican la fase líquida, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> respectivamente [11]

### 2.1.2.3.- NÍQUEL (GAMMÁGENO)

Como los contenidos de C y N deben mantenerse lo más bajos posible y el objetivo es obtener una estructura martensítica, se agrega Ni (entre entre 2 y 6%) para compensar el balance químico y asegurar una alta cantidad de austenita que luego transformará a martensita con el posterior enfriamiento. El Ni es un elemento gammágeno de campo abierto, esto quiere decir que además de extender el campo de estabilidad de la austenita hacia mayores contenidos de Cr, también tiene una fuerte influencia en las temperaturas de transformación, logrando así que la austenita sea estable a menores temperaturas. La particularidad de que el Ni sea un elemento gammágeno de campo abierto explica el descenso de la temperatura de transformación A<sub>C1</sub> de 700 °C para los inoxidables martensíticos convencionales a temperaturas por debajo de los 600 °C para los AISM [11]. El Ni tiende a mejorar la tenacidad del material directamente por su presencia en solución e indirectamente porque disminuye la cantidad de ferrita que es una fase que deteriora la tenacidad al impacto del material, favoreciendo la presencia de finas partículas de austenita retenida a temperatura ambiente.

Un exceso de Ni puede inducir a una elevada cantidad de austenita retenida en la estructura [11]. La **figura 2.5** muestra el efecto del Ni sobre el campo de estabilidad de la austenita.

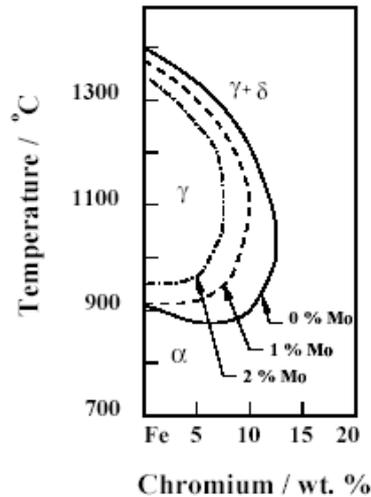


**Figura 2.5.-** Parte rica en Fe del diagrama Fe-Cr. Influencia del Ni como elemento gammágeno de campo abierto [11]

#### 2.1.2.4.- MOLIBDENO (ALFÁGENO)

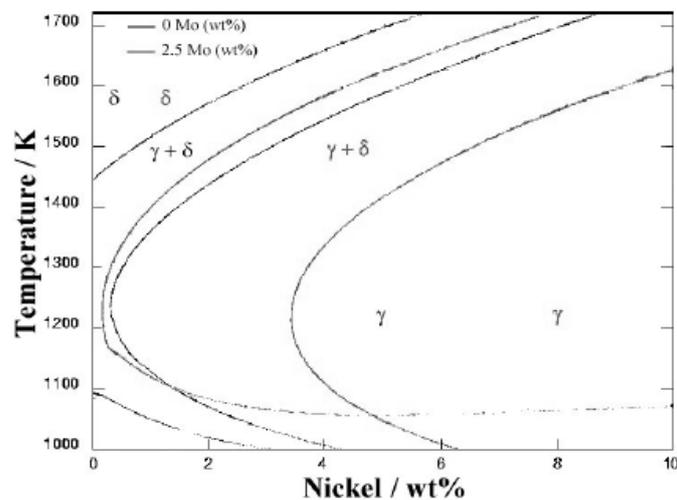
Dependiendo de la agresividad del medio ambiente la cantidad de molibdeno utilizado oscila entre el 0-3% en peso.

El Mo es un elemento alfégeno y como tal amplía el campo de estabilidad del Fe-δ. Sin embargo, al ser un fuerte elemento estabilizador de la ferrita, debe ser equilibrado mediante la adición de elementos que estabilicen la austenita, como el C o el Ni. La **figura 2.6** muestra el efecto del Mo en el diagrama Fe-Cr [11].



**Figura 2.6.-** Diagrama Fe-Cr. Influencia del contenido de Mo en el campo de estabilidad de  $\gamma$  [11]

Los efectos del Mo y del Ni para un acero con bajo contenido de C y 12 %Cr se muestra en la **figura 2.7** [13].



**Figura 2.7.-** Cálculo del diagrama de fase pseudo-binario para 0,01C-12,2Cr-0,5Mn (resto Fe) con diferente contenido de Mo [13]

Algunos grados de SMSS pueden contener ciertas cantidades de microaleantes como vanadio (V), niobio (Nb) y/o titanio (Ti). El Ti es un fuerte formador de carbo-nitruros  $Ti(C,N)$ , los que al precipitar a alta temperatura evitan un endurecimiento secundario en el revenido, ya que saca C de solución sólida. El  $TiN$  ayuda a refinar la estructura del

metal de soldadura y de la zona afectada por el calor. El V favorece el endurecimiento secundario, incluso se notan diferencias para valores tan bajos como 0,1 %V y 0,01 %C [4].

#### 2.1.2.5.- OTROS ELEMENTOS

Además de los elementos anteriormente mencionados, suele añadirse a los aceros AISI otro tipo de elementos para facilitar su procesamiento y modificar sus propiedades en algún sentido.

Los efectos se resumen a continuación:

##### **.- Elementos que estabilizan la austenita:**

*Manganeso (Mn)*: se añade en concentraciones de hasta 2% en peso para sustituir algo de níquel que es más caro. También se usa como desoxidante [13].

*Cobre (Cu)*: se agrega para mejorar la resistencia a la corrosión bajo CO<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Sin embargo, la literatura no está totalmente de acuerdo sobre el alcance de su efecto en cuanto a la resistencia a la corrosión [14, 16]. Por otro lado, está reportado que el Cu aumenta la resistencia a la tracción y a la fluencia y reduce la tenacidad si se agregan concentraciones entre un 1 y 2 % en peso [14, 17].

##### **.- Elementos que estabilizan la ferrita:**

*Silicio (Si)*: es un estabilizador fuerte de ferrita. Es esencial como desoxidante durante la refinación del acero. Sin embargo, para mantener una microestructura plenamente austenítica a elevada temperatura, por lo general, su concentración no supera el 0,7% en peso [13].

*Titanio (Ti)*: Mediante la formación de carbonitruros de titanio, Ti(C, N), este elemento tiene el efecto de disminuir el contenido de carbono y nitrógeno en solución. De esta manera, limita la precipitación de carbonitruros de Cr, Mo y V, del tipo M<sub>2</sub>X y el MX, que pueden reducir la resistencia a la corrosión y generar endurecimiento secundario durante el revenido [4]. El mínimo contenido de titanio necesario, para evitar los efectos anteriormente mencionados, es cuatro veces la concentración de nitrógeno más la de carbono (en % en peso), debido a la estequiometría del Ti(C, N). Sin embargo, el exceso puede conducir a la precipitación de compuestos intermetálicos,

como el TiN, en lugar de Ti(C, N) [4, 13]. El titanio, también es utilizado para lograr una microestructura fina por precipitados estables de TiN [4].

### 2.1.3.- MICROESTRUCTURA DE LOS AISM

Los aceros inoxidable martensíticos con un 13 %Cr solidifican como Fe- $\delta$ . Luego siguen las transformaciones en estado sólido  $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ . La figura 2.8 muestra el diagramas de fase para aceros inoxidable con diferentes relaciones de Cr y Ni [11]. Los aceros AISM tienen una relación de Cr:Ni cercana a 2:1.

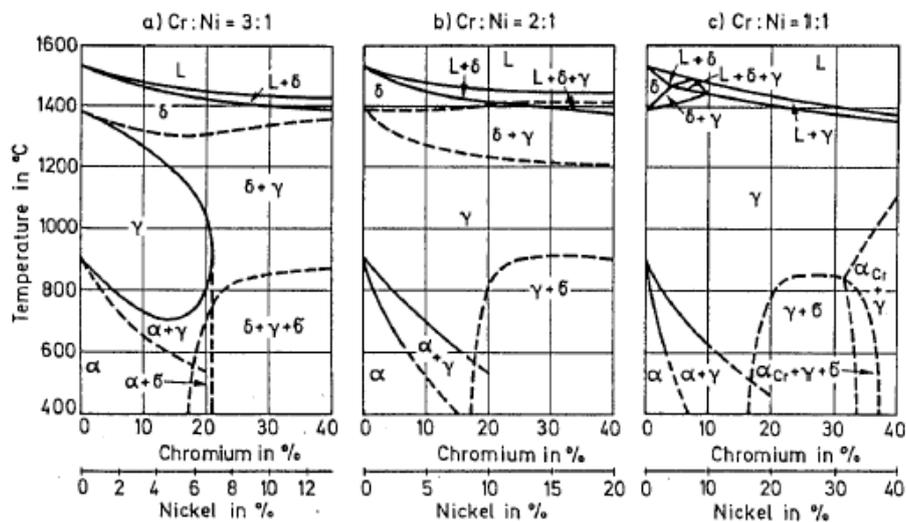


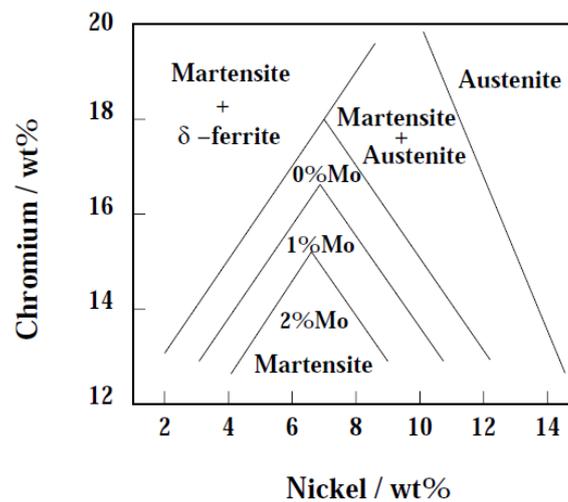
Figura 2.8.- Diagrama cuasi binario representativo de los aceros AISM [11]

De acuerdo con la figura anterior, es posible observar que la solidificación comienza con la formación de cristales de ferrita delta mediante un modo de solidificación ferrítico y con posteriores transformaciones en estado sólido  $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ . A medida que desciende la temperatura, la ferrita delta va desapareciendo y se pasa al campo austenítico. Esta fase luego transformará a martensita si la velocidad de enfriamiento es suficientemente alta. Como estos aceros poseen gran templabilidad, la velocidad de enfriamiento necesaria para que esto último suceda no es muy alta y la transformación se da con facilidad. Estos aceros se templean al aire.

Basándose en las observaciones microestructurales, Kondo et al. [4] elaboraron un diagrama que representa los límites de las regiones de martensita, ferrita y austenita, obtenido a temperatura ambiente, para el sistema Fe-Cr-Ni-Mo con un contenido de C

de 0,01% en peso de acuerdo con la **figura 2.9**. Los autores, establecen que, cuando la concentración de Mo se incrementa de 0 a 2 % en peso, la estructura totalmente martensítica se reduce considerablemente. De acuerdo con este diagrama, para un acero 13 %Cr, 2 %Mo, se debe incorporar una concentración de Ni entre un 4 y 8 % para obtener una estructura martensítica. Por encima de un 8 %, aumenta el volumen de austenita que se retiene en la microestructura a temperatura ambiente. Esto se debe a la temperatura de inicio de transformación martensítica ( $M_s$ ), de acuerdo con la ecuación que se muestra a continuación [18], que se encuentra por debajo de la temperatura ambiente y en consecuencia, la transformación difusional de austenita en martensita no puede llevarse a cabo si no se emplean tratamientos criogénicos.

$$M_s[^\circ\text{C}] = 540 - 497C - 6,3Mn - 36,3Ni - 10,8Cr - 46,6Mo \text{ [% en peso]}$$



**Figura 2.9.-** Diagrama experimental que muestra los límites de las fases de austenita, ferrita y martensita en función al contenido de Cr, Ni y Mo para la concentración de 0,01 %C, después de un austenizado a 1050 °C, enfriado al aire [4]

### 2.1.3.1.- MARTENSITA

La martensita es la fase predominante en los aceros AISI. Su presencia se debe a la transformación adifusional de austenita en martensita durante el enfriamiento.

El C que se encontraba en solución sólida en los intersticios octaédricos en la austenita, queda atrapado en la martensita que contiene tres veces más intersticios octaédricos,

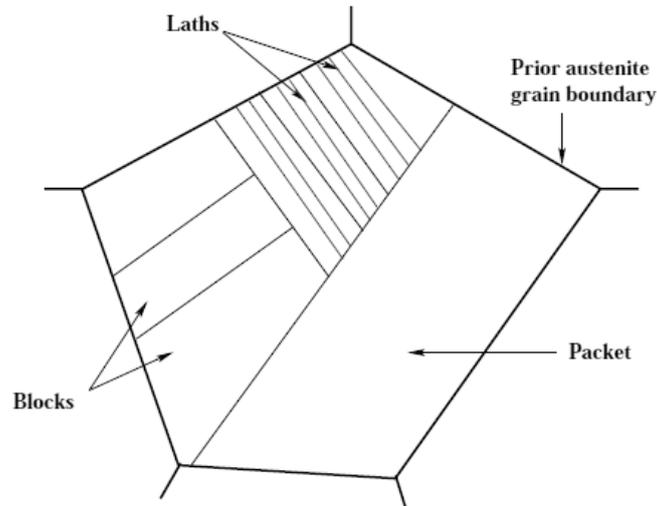
dispuestos en tres subredes. Si los átomos de C se ordenan en estas subredes, entonces la martensita adopta un sistema cristalino tetragonal centrado en el cuerpo [13].

La transformación martensítica en los aceros AISM es atérmica; esto implica que la cantidad de martensita formada obedece solamente al sub enfriamiento por debajo de la temperatura  $M_S$  y no del tiempo a temperatura. Este comportamiento se expresa por la ecuación de Koistinen y Marburger [19]:

$$V_m = \exp\left\{-0,011 \cdot (M_S - T_q)\right\}$$

Donde  $V_m$  es la fracción de martensita y  $T_q$  es la temperatura por debajo de  $M_S$ .

El desplazamiento asociado a la formación de martensita se genera sobre un plano de deformación, en el cual el corte va acompañado de un cambio de volumen normal del plano invariante (plano hábito). La deformación por corte es de aproximadamente 0,22 y la dilatación por deformación de alrededor de 0,03 [20]. Estas deformaciones son elevadas y fuerzan a la martensita a adoptar una forma de lámina delgada. En las aleaciones que con un contenido de C inferior al 0,6 % en peso, la forma de la martensita es de listones, que se alinean paralelamente entre sí. Los listones se agrupan en grandes entidades estructurales, llamados blocks y packets como se muestra en la **figura 2.10** [21]. La microestructura de los listones de la martensita generalmente es demasiado fina como para ser observada mediante microscopía óptica y requiere el uso de microscopía electrónica [22]. La deformación causada por el C atrapado en la estructura dificulta el movimiento de las dislocaciones y, por lo tanto, la martensita posee mayor dureza que la austenita. La dureza de la martensita está fuertemente controlada por el contenido de C [23], como se muestra en la **tabla 2.5**. Con sólo 0,01 % en peso de C, (contenido de carbono en los aceros AISM) la dureza de la martensita es relativamente baja. Por otro lado, la dureza de la martensita también es afectada por la presencia de nitrógeno. En este sentido, se ha encontrado que el nitrógeno es 2,5 veces menos eficaz que el carbono, pero este efecto no está ampliamente reconocido [13].



**Figura 2.10.-** Esquema de las características microestructurales de los listones de la martensita [21]

**Tabla 2.5.-** Efecto del contenido de C sobre la dureza de la martensita [23]

Contenido de C [% en peso]	0,068	0,133	0,206	0,450	0,600
Dureza de la martensita [H <sub>V10</sub> ]	364	462	480	580	620

Los aceros inoxidables AISM altamente aleados poseen una baja temperatura  $M_s$  (alrededor de los 200 °C) y, consecuentemente, durante el enfriamiento a temperatura ambiente de la martensita el efecto del auto revenido es prácticamente nulo. Los tratamientos térmicos de templado y revenido ayudan a optimizar las propiedades mecánicas y tenacidad. En la industria, el tratamiento de revenido es generalmente llevado a cabo unos pocos grados por encima de la temperatura  $A_{C1}$  reviniendo la martensita y generando alguna precipitación de carbonitruros [24]. Debido al bajo contenido de C y N, esta precipitación está limitada.

### 2.1.3.2.- FERRITA

En general, la presencia de ferrita delta en la microestructura de los aceros AISM no es deseada.

La dureza de la ferrita en aceros inoxidables ferríticos–martensíticos de bajo contenido de C oscila entre 150 y 200 Hv1 [25]. Estos valores son normalmente 100 - 150 Vickers

menores que la dureza de la martensita con bajo contenido de C y, por lo tanto, disminuyen la tensión de fluencia y la resistencia a la tracción [26-27].

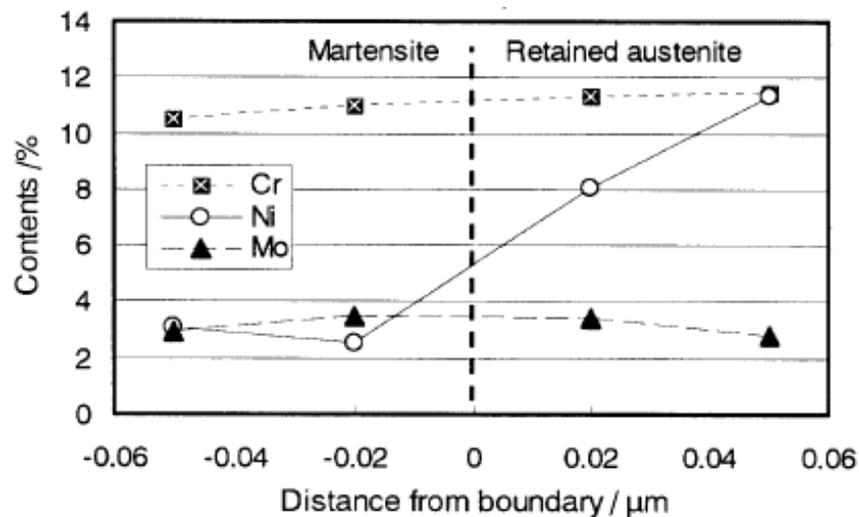
La ferrita a bajas temperaturas muestra un comportamiento frágil. En los AISM, la presencia de más de un 10 % de ferrita puede generar una disminución de hasta un 50 % en los valores de impacto [23, 28].

En los primeros grados de aceros inoxidable, de los tipos AISI 410 y 420, se encontró ferrita en la microestructura como consecuencia de variaciones del equilibrio entre los elementos alfégenos y gammágenos. Los resultados de los ensayos de SSCC mostraron que la fisura propaga por la martensita y no por la ferrita. La disminución de los contenidos de ferrita mediante la adición de Ni al acero AISI 410 no condujo a ninguna mejora en la resistencia al SSCC. Además, se reporta que la ferrita obstaculiza la propagación de las fisuras y falla en un modo dúctil. Este comportamiento se debe a su menor dureza [29]. Otros autores [30] reportan el efecto que tiene la ferrita delta en chapas de acero AISM sobre el SSCC. Las fisuras nuclean en la interfaz ferrita/martensita debido a la disminución de Cr asociado a la precipitación de carbonitruros de Cr durante el revenido.

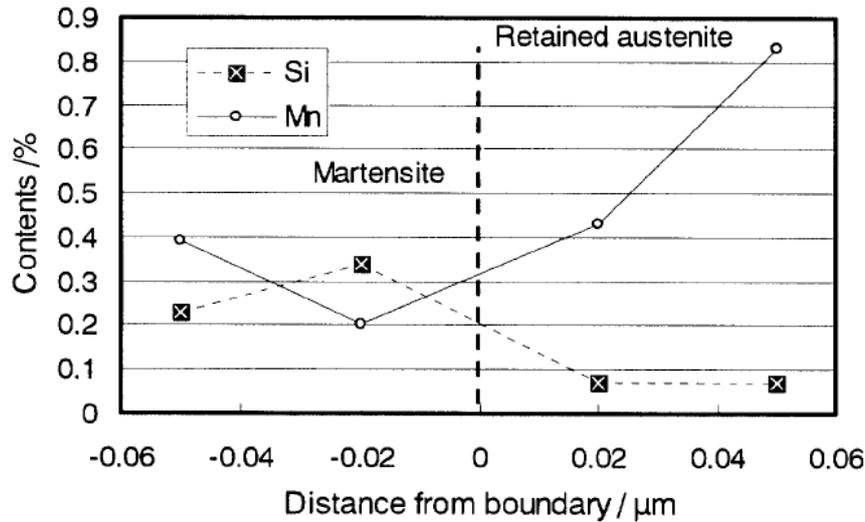
### 2.1.3.3.- AUSTENITA

Se pueden distinguir dos clases de austenita: la primaria y la secundaria. La austenita primaria tiene origen en la solidificación del metal y queda como remanente de la transformación incompleta  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Esta fase es submicroscópica, del orden de 1  $\mu\text{m}$  y observable sólo a muy altos aumentos. En general las partículas de austenita, tanto primaria como secundaria, se observan con microscopía electrónica pero también pueden aplicarse algunas técnicas de microscopía color. Se origina debido a las segregaciones de Ni y otros elementos gammágenos en las zonas interdendríticas. Estas zonas que poseen un enriquecimiento de elementos gammágenos, sobre todo de Ni, que hacen que disminuya  $M_s$  y por lo tanto que las partículas de austenita queden retenidas hasta temperatura ambiente [31-32]. La austenita secundaria es aquélla que se forma durante los PWHT del metal soldado. No existen diferencias apreciables entre ambas clases de austenita [33]. Esta austenita precipita en bordes de grano primario y entre las agujas de la martensita [34]. Se presume que la transformación  $\alpha' \rightarrow \gamma$  se lleva a cabo con las características de una difusional dependiente del tiempo [33]. En este caso, la

estabilidad de la austenita depende de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico. Si la temperatura del tratamiento se excede en unos 40 °C respecto de  $A_{C1}$  se forma solamente una pequeña cantidad de austenita. Debido a que la transformación es difusional, la austenita se enriquece en Ni, C y N. Este enriquecimiento disminuye fuertemente la temperatura  $M_s$  y consecuentemente la austenita permanecerá estable con el posterior enfriamiento. Ahora, si los tratamientos térmicos se efectúan a mayores temperaturas, el enriquecimiento relativo se reduce y con un posterior enfriamiento a temperatura ambiente, la austenita se transforma completamente en martensita [35]. Estas partículas de austenita son muy estables desde el punto de vista térmico [33], o sea, se mantienen estables a bajas temperaturas. Otros autores [36] reportan que esta estabilidad tiene dos orígenes: uno químico y otro estructural. Parte de la estabilidad de las partículas de austenita retenida se explica por estar enriquecidas en elementos gammágenos. Nose y Asahi [36] midieron el contenido de elementos de aleación de las partículas de austenita para un AISM con un 12Cr-6Ni-2Mo utilizando un microscopio electrónico de transmisión de efecto de campo (FE-TEM) que posee una nanosonda de 20 nm de diámetro. Sus resultados se muestran en la **figura 2.11** y **2.12**.



**Figura 2.11.-** Variación del Cr, Ni y Mo en un acero AISM [36]



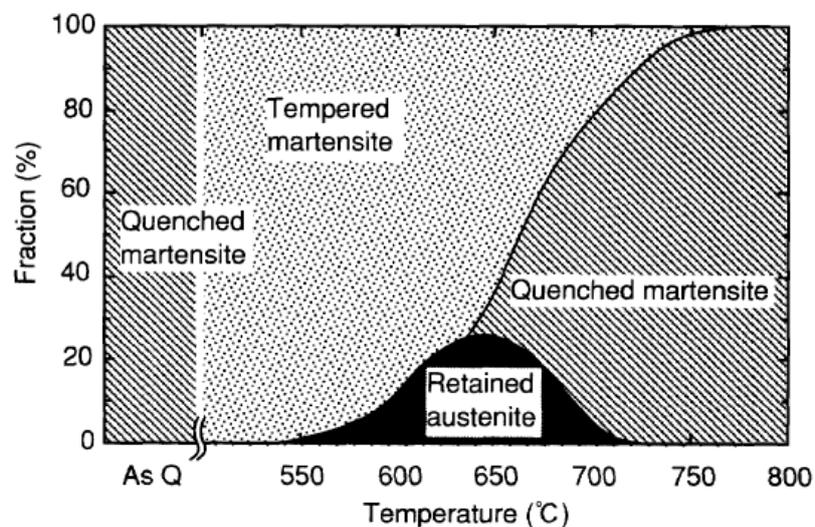
**Figura 2.12.-** Variación del Si y Mn en un acero AISM [36]

El otro motivo por el cual las partículas de austenita son tan estables es de índole estructural, ya que tienen una alta densidad de dislocaciones [32] y una coherencia en la interfaz austenita/matriz, con orientaciones del tipo Kurdjunov-Sachs [37] que dificultan la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha'$  estabilizando las partículas de austenita [38].

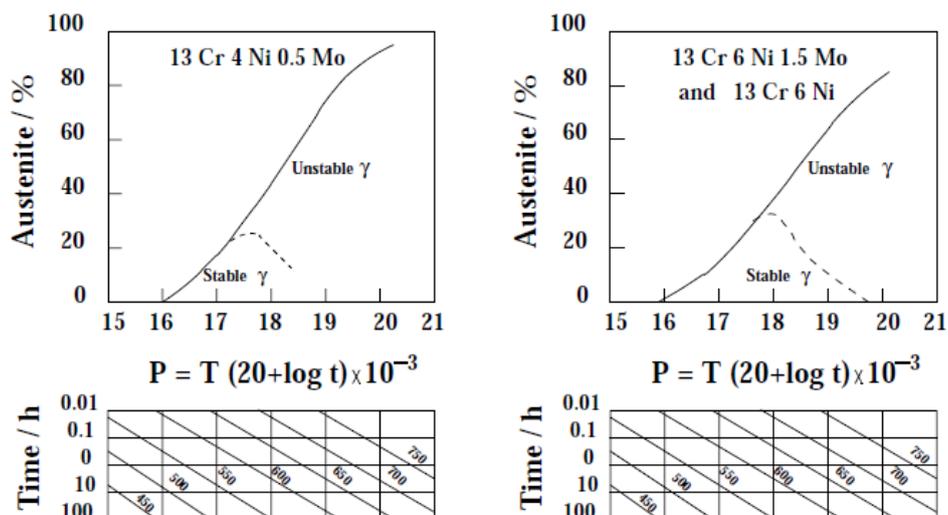
#### 2.1.4.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS AISM

La formación de austenita para un acero 12Cr-6Ni-1,5Mo comienza, aproximadamente, a los 560°C, alcanza un máximo en los 630/650°C y luego desciende, dado que va perdiendo estabilidad y puede entonces transformarse a martensita “fresca” [1, 26]. Los aumentos progresivos de temperatura de revenido generan una austenita cada vez menos estable con temperaturas  $M_s$  cada vez mayores a causa de la precipitación de carburos y carbonitruros que sacan elementos de la solución sólida. Las partículas de austenita inestables que se generan transforman a martensita durante el enfriamiento. La influencia de la temperatura del tratamiento post soldadura sobre la precipitación de austenita estable e inestable se esquematiza en la **figura 2.13** [38-39]. Otros autores [1] estudian este comportamiento por medio del parámetro de Larson-Miller (P). La **figura 2.14** muestra un diagrama para estimar de manera cuantitativa los contenidos de austenita a temperatura ambiente para un acero martensítico con bajo C después de varios tratamientos térmicos. Por lo general, la austenita comienza a ser estable cuando el parámetro de Larson-Miller (P), supera un valor de 16, alcanzando este valor con una

combinaciones de temperatura y tiempo de 550 °C - 16 minutos o 600 °C - 75 segundos. La mayor parte de la austenita formada entre un parámetro de 16 a 17,5 queda retenida a temperatura ambiente después del enfriamiento. Por encima de un parámetro P de 18 la austenita formada es cada vez más inestable y transforma en martensita con el posterior enfriamiento. El contenido máximo de austenita estable formada que permanece a temperatura ambiente, por lo general no excede los 30 - 35 % [1, 36]. Los contenidos de Ni y C influyen sobre la cantidad de austenita. Como se mencionó anteriormente, más Ni implica más austenita. Cuanto menos C haya en solución mayor será la proporción de austenita precipitada en el revenido. Esto se explica teniendo en cuenta que la precipitación de carburos quita de solución sólida elementos de aleación desestabilizando la austenita. Sin embargo hay que considerar que al haber poco C este efecto pierde importancia en los AISM. Por otro lado, a mayores temperaturas se activan procesos de recuperación y aniquilación de dislocaciones que desestabilizan las partículas de austenita, es decir, se pierde parte de la estabilización estructural, debido a la sub-estructura de dislocaciones, que se mencionó anteriormente.

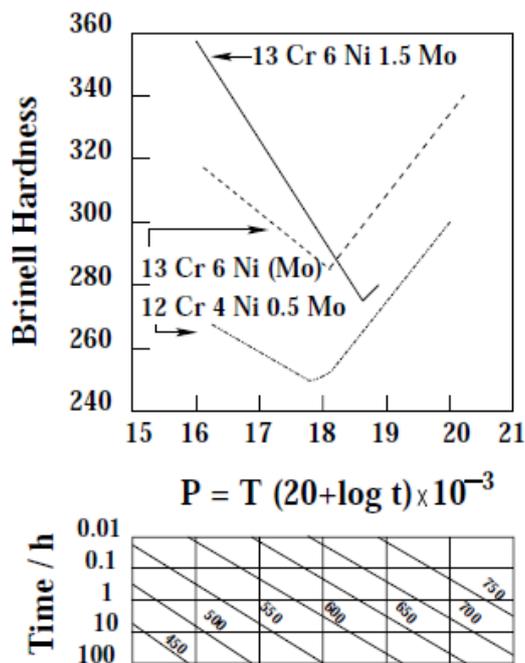


**Figura 2.13.-** Esquema de la microestructura obtenida para diferentes temperaturas de revenido en un AISM [39]



**Figura 2.14.-**Efecto de varias condiciones de revenido sobre la formación de austenita estable a temperatura ambiente. P: parámetro de Larson – Miller; T: temperatura [°K]; t: tiempo [horas] [40]

La **figura 2.15** muestra la relación entre la dureza y el parámetro P. Por debajo de un parámetro P de 18, la presencia de austenita reduce la dureza, pero, al superar este valor la aumenta considerablemente, producto de su transformación a martensita fresca [26, 40].



**Figura 2.15.-** Efecto de varias condiciones de revenido sobre la dureza [40]

La tenacidad de los AISM aumenta con la presencia de austenita finamente distribuida [32]. La literatura [41] establece que cuando la austenita se encuentra cerca de la punta de una fisura, el campo de tensiones en esta zona induce la transformación de esta fase en martensita. Este mecanismo de transformación absorbe energía, aumentando de esta manera la tenacidad. La expansión volumétrica asociada a la transformación martensítica tendería a cerrar la fisura y aliviar tensiones en la punta de la misma [41].

En los AISM con 0,02 % de carbono se encontró que la austenita retenida formada durante el revenido intercrítico aumenta la resistencia a la corrosión [39]. Esto se debe a la disolución de carbonitruros de Cr y Mo que difunden hacia la austenita.

De la misma manera, la literatura reporta un aumento de la resistencia al SSCC con el aumento de los contenidos de austenita en los AISM. Este hecho está relacionado con la mayor capacidad de absorber hidrógeno de la austenita, respecto de la martensita (la austenita tiene una mayor solubilidad de hidrógeno que la martensita), y de esta manera reduce la concentración en esta última fase [36, 39]. Otra explicación a este fenómeno, podría ser la reducción de la dureza causada por el aumento de austenita retenida. Finalmente, la austenita no tiene efectos nocivos sobre la resistencia a la corrosión en estos aceros [13].

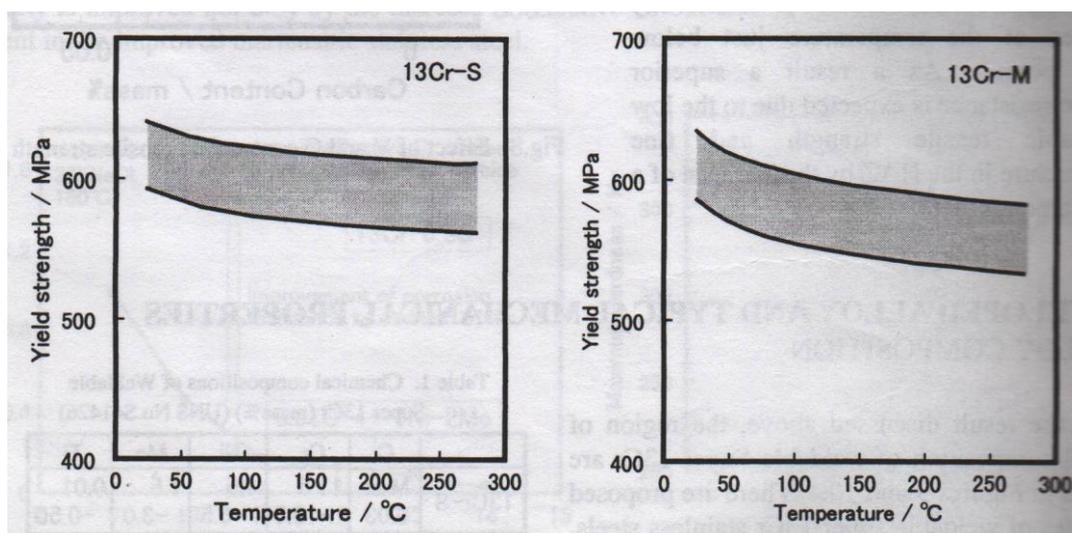
### ***2.1.5.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS AISM***

#### *2.1.5.1.- DUREZA DE LOS AISM*

La literatura [42] reporta que la dureza de estos materiales es baja, gracias a su bajo contenido de C y está en el orden de los 280 Hv. Estos valores pueden ser fácilmente modificados por medio de diferentes tratamientos térmicos, como se verá más adelante.

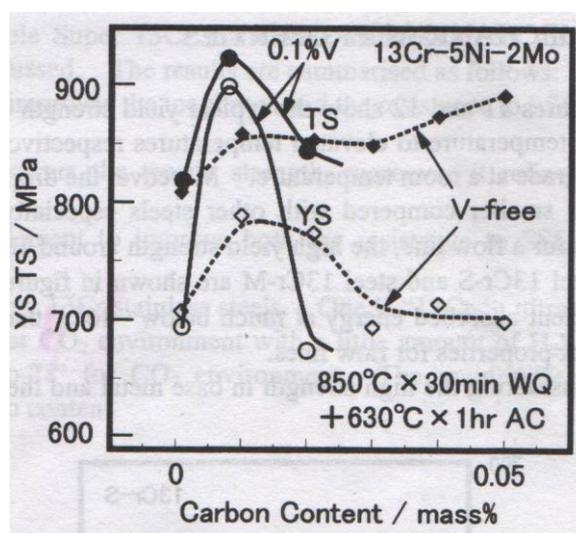
#### *2.1.5.2.- TRACCIÓN DE LOS AISM*

La **figura 2.16** muestra el comportamiento de la tensión de fluencia a distintas temperaturas para un acero 13Cr/6,5Ni/3Mo y 13Cr/6Ni/1Mo [42]. En estas figuras se puede apreciar que no existe una fuerte dependencia de esta propiedad respecto de la temperatura hasta los 300 °C [42].



**Figura 2.16.-** Tensión de fluencia a distintas temperaturas para un acero 13Cr/6,5Ni/3Mo y 13Cr/6Ni/1Mo [42]

La **figura 2.17** muestra los efectos del C y del V, (este último es una impureza común en un acero de alto Cr), sobre la resistencia a la tracción después del revenido. Incluso en los aceros martensíticos de bajo C se observa endurecimiento secundario y se obtiene un mayor endurecimiento en el rango específico de C alrededor del 0,01 % en peso [42].



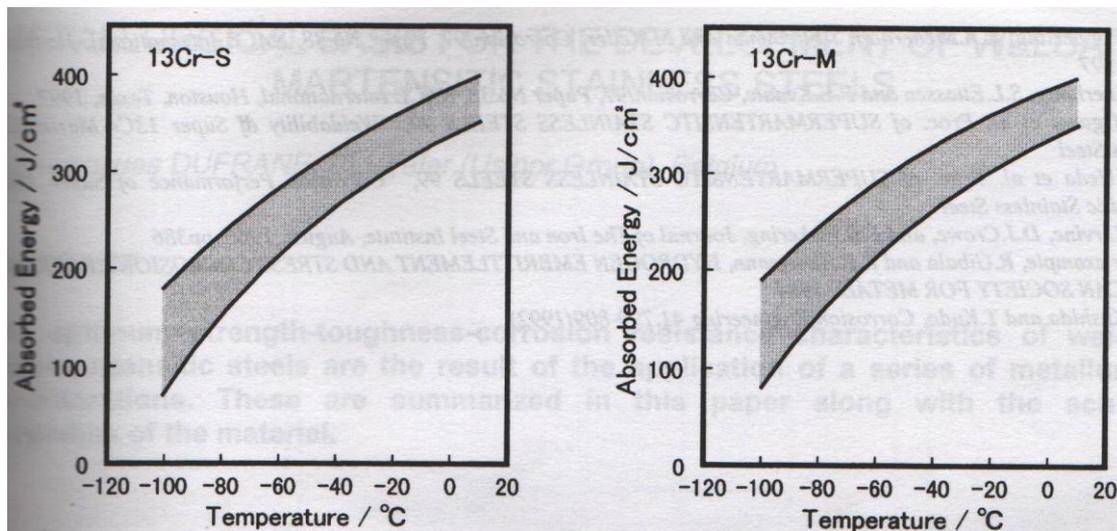
**Figura 2.17.-** Efectos del V y C sobre la resistencia a la tracción [42]

La adición de pequeñas cantidades de Ti reduce el endurecimiento secundario marcadamente. Sin embargo se observa endurecimiento secundario nuevamente en aleaciones con altos contenidos de Ti. En este caso, con alto contenido de Ti precipitan

compuestos intermetálicos del tipo TiNi generando endurecimiento secundario, nuevamente después del revenido [42].

### 2.1.5.3.- TENACIDAD AL IMPACTO DE LOS AISM

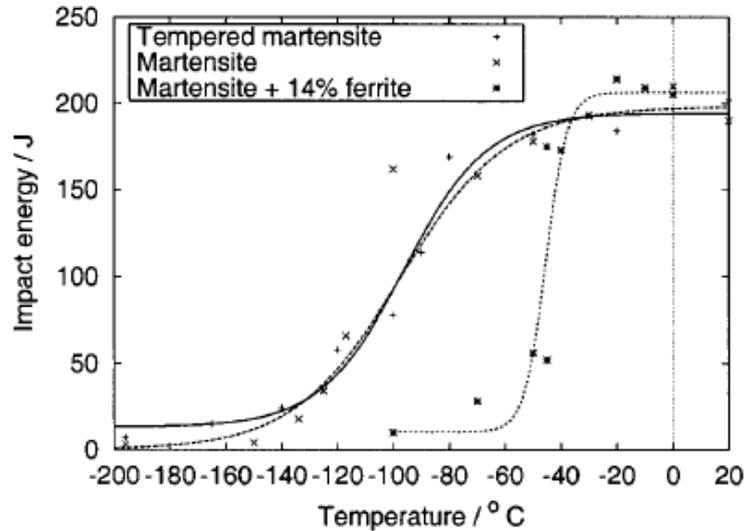
Las propiedades de impacto de estos aceros se muestran en la **figura 2.18**. Los AISM muestran suficiente tenacidad a  $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondiente a los requerimientos de impacto para materiales de cañerías [42].



**Figura 2.18.-** Propiedades de impacto para los aceros 13Cr/6,5Ni/3Mo y 13Cr/6Ni/1Mo [42]

Los AISM tienen muy buenas propiedades mecánicas. En metales de soldadura, en estado como soldado, los valores de resistencia a fluencia pueden alcanzar fácilmente los 800 – 900 MPa [24, 43-44], alcanzando fácilmente los requerimientos especificados para un acero API-X80 o API-X100, utilizados en la industria petrolera.

La tenacidad es fuertemente dependiente de los tratamientos térmicos, pero en general es buena. Se considera que pueden alcanzar temperaturas de servicio de alrededor de los  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , siendo para productos laminados, temperaturas de transición del orden de los  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [45]. La **figura 2.19** muestra las curvas energía absorbida vs. temperatura para distintas condiciones microestructurales de un AISM [13, 45].



**Figura 2.19.-** Curvas de transición dúctil-frágil obtenidas de productos laminados. Se puede observar el efecto no deseado de la ferrita en la microestructura

Además, estos aceros, pueden conservar buena resistencia mecánica hasta los 250 °C, un aspecto ventajoso comparándolos con los aceros dúplex. Vale considerar esto, ya que existen conductos diseñados para transportar sustancias a temperaturas de operación similares [46]. Por otro lado, la literatura menciona que estos aceros poseen una adecuada resistencia al desgaste [47].

#### 2.1.5.3.1.- Incremento de tenacidad por medio de la austenita

En los materiales sólidos existen numerosos mecanismos asociados a la interacción frente de fractura/fisura – microestructura [48] que aumentan la absorción de energía durante el proceso de fractura conduciendo a un incremento de tenacidad del material. En este sentido, es importante el aporte que surge de la comparación entre los AISM y otros tipos de aceros no inoxidable que también presentan microestructuras compuestas de martensita revenida con una precipitación muy fina de austenita. Se han propuesto tres principales mecanismos para explicar la manera en que los precipitados de austenita pueden incrementar la tenacidad de estos materiales:

.- **Scavenginj Model** [48-49]: Postula que las partículas de austenita actúan como un sumidero para impurezas (P, S, etc.) e intersticiales (C, N, H, etc.). La tenacidad se ve incrementada por eliminación de la posibilidad de fractura intergranular.

.- **Crack TIP Blunting Model** [50-51]. Esta hipótesis asume que una fisura propagando a través de un acero se frena cuando interactúa con los precipitados dúctiles de austenita. En consecuencia, la fisura tiende a arrestarse y operan mecanismos de nucleación y coalescencia de micro huecos que requieren un importante aporte de trabajo plástico o energía. Las fracturas son fibrosas/dúctiles con características de dimples. Así, la tenacidad del material se incrementa. La resistencia al clivaje se debe a la inherente ductilidad de los precipitados de austenita de estructura cristalina cúbica centrada en las caras. La tenacidad a la fractura del material resulta mejorada en dos sentidos, disminuye notablemente la temperatura de transición dúctil/frágil y se eleva la energía absorbida en la región dúctil.

.- **Localized Trip** [52-53]. Este modelo se concentra en la interacción de las partículas de austenita con un frente de fractura, lo cual provoca la transformación inducida por plasticidad (TRIP) de la austenita meta estable a martensita. Cuando una fisura propaga a través de una región con partículas meta estables, el campo de tensiones y deformaciones en el frente de fractura promueve la transformación de austenita a martensita, una fase más estable pero menos densa. Esta transformación mecánicamente inducida, en la zona plástica delante de una fisura, absorbe energía y aumenta efectivamente la tenacidad de fractura del material [54].

### 2.1.6.- APLICACIONES DE LOS AISM

Aunque la principal aplicación de los aceros supermartensíticos ha sido establecida para el transporte de fluidos de la industria del petróleo, estos aceros ofrecen una atractiva combinación de buena resistencia a la corrosión, altas propiedades mecánicas y bajo costo. El interés en estos aceros, por las características anteriormente mencionadas, es creciente, en una amplia gama de aplicaciones [55].

Estos aceros se desarrollaron en el último cuarto del siglo 20 aplicando nuevas tecnologías, lo que permitió producirlos con niveles extremadamente bajos de elementos intersticiales como el C y el N. Los resultados de esta tecnología dieron la producción de una gama de aceros martensíticos soldables de muy alta resistencia con una excelente tenacidad [8].

Las principales aplicaciones son en plataformas submarinas de la industria del gas y del petróleo (*offshore*), como ser, cañerías para la conducción de fluidos, tubos de fondo de

pozo, etc. que requieren una combinación de alta resistencia mecánica con buena resistencia a la corrosión. Para este tipo de aplicaciones, los AISM ocupan un nicho económico entre los aceros al carbono y de baja aleación, los cuales tienen que utilizarse con inhibidores de corrosión y los aceros más aleados como los inoxidables dúplex pero mucho más caros. También se suelen encontrar en turbinas hidráulicas, cuerpos de válvulas, cañerías de alta presión, componentes en industrias petroquímicas, como recubrimientos de laminadores, etc. Si bien en un principio, y aún hoy, las principales aplicaciones se encuentran en la industria petrolera y de explotación de hidrocarburos estos aceros no dejan de expandirse a las demás industrias y cada vez son más utilizados y con mayor frecuencia por sus muy buenas prestaciones y costo [56].

Los AISM son interesantes para un gran número de aplicaciones en instalaciones offshore por tener buenas propiedades mecánicas, excelente soldabilidad y buena tenacidad a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  [57]. La soldadura de cañerías en contacto con ambientes dulces o levemente ácidos (con una presión parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  menor a 0,01 bar) es la aplicación más importantes de estos aceros. La superficie exterior de las cañerías en contacto con el agua de mar es, generalmente, protegida bajo protección catódica de la corrosión por picado y crevice ya que la estructura martensítica es susceptible a este mecanismo de falla pero, debido a esta protección, pueden ocasionarse problemas de daño por H [57].

### 2.1.7.- MECANISMOS DE CORROSIÓN

La corrosión es una de las formas de degradación natural de los materiales y está muy relacionada con la producción y transporte de petróleo y gas [58]. La corrosión asociada a una fase acuosa es fuertemente dependiente de sus contenidos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . La presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  con altos contenidos de  $\text{Cl}^-$  y agua condensada en la producción de hidrocarburos, no solamente produce un incremento en la velocidad de corrosión, sino también conduce a problemas de fisuración asistida por el medio. El  $\text{CO}_2$  está generalmente presente en los fluidos de producción y, aunque no causa por sí mismo las roturas catastróficas que ocasiona el  $\text{H}_2\text{S}$ , su presencia produce altas velocidades de corrosión, donde el modo de ataque es altamente localizado. En efecto, la corrosión por  $\text{CO}_2$  es la forma de ataque más frecuentemente encontrada en la producción de petróleo y gas. Los tipos de corrosión y CBT encontrados en estas industrias pueden ser divididos en tres clases: corrosión por  $\text{CO}_2$ , también llamada corrosión dulce (*sweet*

*corrosion*), fisuración en medios ácidos que contienen H<sub>2</sub>S, también llamado *sulfide stress cracking* - SSC, asociados con CO<sub>2</sub> y cloruros y un régimen intermedio de fisuración semi ácido, también llamado *mildly sour*.

Los límites de concentración de H<sub>2</sub>S en los fluidos corrosivos aún deben ser estudiados para un cuidadoso uso de los AISM, aunque presiones parciales de H<sub>2</sub>S de 0,1 bar (comparados con 30 bar de CO<sub>2</sub>) conducen a una rápida falla. Los más grandes problemas relacionado con la corrosión por CO<sub>2</sub> se encuentran en pozos profundos, mayores a los 500 m, donde el aumento de la presión y la temperatura hacen al ambiente mucho más agresivo. En este apartado se describen las causas y los mecanismos de las formas más comunes de corrosión encontradas en cañerías.

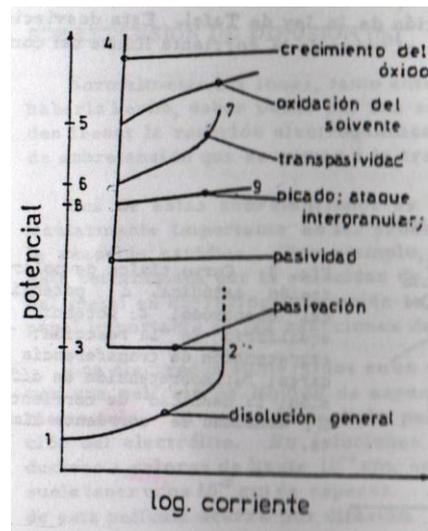
#### 2.1.7.1.- CORROSIÓN LOCALIZADA

El ataque localizado siempre aparece como resultado de una heterogeneidad del sistema. Debido a ella, una zona del metal es atacada más rápidamente que las otras. Las heterogeneidades pueden producirse en el metal o en el medio corrosivo [59]. Este tipo de ataque es una de las formas más peligrosas en que puede presentarse la corrosión. En los casos de ataque localizado la cantidad de material no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que pueda causar. Durante el picado, el ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas y se propaga hacia el interior del metal, en ocasiones, formando túneles microscópicos [59]. En la práctica puede presentarse como perforación de la cañería o tanques [59].

El ataque por picado, *pitting*, es una forma de corrosión muy localizada; es un típico mecanismo de corrosión que a menudo no se detecta, pero con una muy poca pérdida de material puede ocurrir la falla. Los pits, generalmente, se inician en determinadas zonas dentro de la superficie, como zonas rayadas o en lugares con pequeñas variaciones de composición química [22], que normalmente aparecen dentro de las cañerías y penetran hacia la superficie exterior. Para estimar la relativa resistencia a la corrosión localizada se introdujo un número equivalente a la resistencia al picado (PRE) en términos de las concentraciones de cromo, molibdeno y de nitrógeno [60]. Aunque, originalmente se utilizaba la fórmula PRE para los aceros inoxidable austeníticos, su uso se extendió a los aceros dúplex y ocasionalmente a los aceros inoxidable martensíticos. Los AISM y los dúplex tienen un número PRE en el rango de 12 a 20 y de 20 a 40, respectivamente.

$$PRE[\%] = Cr + 3,3Mo[\% \text{ en peso}] + 16N[\% \text{ en peso}]$$

El trazado de curvas de polarización en sistemas que sufren picado es una característica muy importante de este proceso. Se encuentra que el picado aparece por encima de cierto potencial como se muestra en la **figura 2.20** [59].



**Figura 2. 20.-** Posible forma que puede tener una curva de polarización [59]

Se ha observado que el potencial de picado está relacionado con la concentración del ión agresivo por una ecuación del tipo [59]:

$$E_p = A - B \cdot \log C_x$$

Donde A y b son constantes y  $\log C_x$  es el logaritmo de la concentración del ión agresivo [59].

En numerosos casos la picadura se propaga en forma de huecos semiesféricos de fondo liso y aspecto brillante. Tal es lo que se observa en el hierro en contacto con cloruros y sulfatos, en acero inoxidable en contacto con cloruros, en aluminio en contacto con nitratos, etc [59]. Se sabe también que el picado puede tomar otras formas geométricas siguiendo planos cristalinos. También puede presentar forma hexagonal con fondo brillante. A esto debe agregarse la aparición de ataque en forma de túneles [59].

Se ha observado que, en general, la solución dentro de la picadura presenta una concentración salina mayor que fuera de ella. Además, el pH de la picadura suele ser

inferior a la del exterior. Por ejemplo, se ha observado que, dentro de picaduras de aluminio e hierro, el pH suele estar entre 3 y 4, en tanto que en aceros inoxidable se observan valores de pH inferiores a 1. Estos valores de pH son independientes del pH exterior, el cual puede llegar a ser mayor que 1 [59].

Los sitios de nucleación de picaduras han sido frecuentemente relacionados con fallas microscópicas de la superficie metálica. Por ejemplo, en aceros inoxidable, la localización de picaduras está generalmente asociada a la presencia de inclusiones. Estas picaduras se inician en inclusiones no metálicas, siendo las de sulfuro de manganeso las más efectivas [61]. A temperatura ambiente, las picaduras sobre acero inoxidable se nuclean sobre inclusiones de óxidos mixtos que contienen, además de oxígeno, elementos tales como silicio, calcio, aluminio o magnesio. Ni el titanio ni el manganeso aparecen en dichas inclusiones. A su vez, a 95 °C, las picaduras se nuclean sobre compuestos oxiazufrados, que además de oxígeno y azufre contienen manganeso y/o titanio. En aceros de baja aleación, los sitios preferentes para la nucleación de picaduras se encuentran en partículas de sulfuro de manganeso. Para níquel, se observa que las picaduras se inician sobre defectos en la superficie, sobre límites de grano o sobre inclusiones de NiS [62].

La composición del metal o aleación afecta sensiblemente al potencial de picado. Este efecto ha sido estudiado por varios autores [59, 62-64]. En general, se encuentra que el cromo, vanadio, molibdeno, tungsteno, níquel y nitrógeno son aleantes beneficiosos puesto que su presencia aumenta el potencial de picado del acero inoxidable en presencia de cloruros. Por otro lado, la presencia de azufre y manganeso tiene efectos deletéreos. Estas conclusiones no pueden ser extrapoladas a cualquier ion agresivo puesto que pueden encontrarse fuertes diferencias. Por ejemplo, el molibdeno tiene un efecto benéfico para el acero inoxidable en soluciones de cloruros, mientras que presenta un efecto opuesto en soluciones de bromuro. En aleaciones Fe-Cr, al variar el contenido de cromo de 25 a 40 %, el picado en cloruros sube de 0,2 a 0,9  $V_{ENH}$ . Teniendo en cuenta que el potencial al que se inicia la reacción catódica de reducción del oxígeno en soluciones neutras es de 0,81  $V_{ENH}$ , resulta que la aleación Fe-35 %Cr no mostrará picado en soluciones neutras de cloruros (por ejemplo, agua de mar). Ya se ha mencionado el efecto del molibdeno sobre el potencial de picado que presentan los aceros inoxidable. Se encuentra también que el agregado de 5% de vanadio o silicio a

un acero inoxidable, mejora sus propiedades frente al picado, desplazando el potencial de picado por encima de  $1,5 V_{\text{ENH}}$  [62].

#### 2.1.7.2.- TEORÍA DE LA ACIDIFICACIÓN LOCALIZADA

En 1937 Hoar [65] observó que el picado estaba relacionado siempre con la presencia de aniones de ácidos fuertes. Según Hoar el mecanismo de picado sería el siguiente:

Al disolverse un metal, se producen cationes que se encuentran en la solución con una cantidad equivalente de aniones, a fin de mantener la electroneutralidad. De esta forma se obtiene una solución de la sal metálica. Si los aniones corresponden a un ácido débil, la sal metálica precipitará o formará algún complejo y no se producirá ninguna variación importante en el pH de la solución. En cambio, si los aniones corresponden a un ácido fuerte, habrá una hidrólisis de la sal metálica que llevará a un aumento localizado de la concentración de protones. Esta acidificación localizada aumenta la solubilidad del óxido pasivante, y como resultado de ello, el óxido deja de formarse en contacto con el metal. Los iones metálicos difundirán hacia el seno de la solución hasta encontrar zonas de mayor pH. Allí precipitará finalmente el óxido o hidróxido metálico. Este precipitado, al formarse lejos de la superficie metálica, no tendrá ninguna acción de freno sobre el proceso de disolución del metal. Como la acumulación de los productos de corrosión aumenta la acidez y acelera el proceso de disolución, a este mecanismo de picado se lo denominó "autocatalítico". Durante muchos años este mecanismo tuvo aceptación general. Sin embargo, al introducir el uso de técnicas potencioestáticas y al conocerse la existencia del potencial de picado, los defensores del mecanismo de Hoar se enfrentaron con el problema de no poder explicar la presencia de dicho potencial. Esto indicaba que el mecanismo de Hoar explicaba cómo se propaga una picadura, pero no podía explicar la iniciación de la misma. Posteriormente se propusieron numerosos mecanismos para explicar la iniciación del picado.

Hoar [66-67] propuso otro posible mecanismo de iniciación de picado, que daría una explicación de la existencia del potencial de picado. Según este mecanismo "mecánico" de picado, al aumentar el potencial los iones se irían adsorbiendo sobre la superficie del óxido, desplazando a las moléculas de agua. Esta adsorción iría disminuyendo la tensión superficial debido a repulsión mutua de los aniones, hasta llegar a un punto en el cual el óxido se desintegraría por un proceso de peptización. Sin embargo este mecanismo no

explica el comportamiento de ciertos aniones, como por ejemplo el nitrato, que inhibe el picado de aluminio en cloruros, pero a su vez, a mayor potencial, provoca picado. Cuando la velocidad de disolución de la especie pasivante no alcanza para mantener pasivado al metal se inicia el picado.

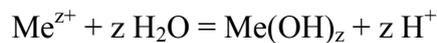
Varios autores volvieron al mecanismo propuesto inicialmente por Hoar [65], que se había presentado inicialmente como muy promisorio, e intentaron buscar una explicación a la existencia de un potencial de picado. Las bases de este mecanismo se muestran esquemáticamente en la **figura 2.21**. Se postula que el pH de la solución tiene el valor  $a$ . Por encima del potencial  $a_1$  comienza la disolución anódica del metal en base a la siguiente reacción:



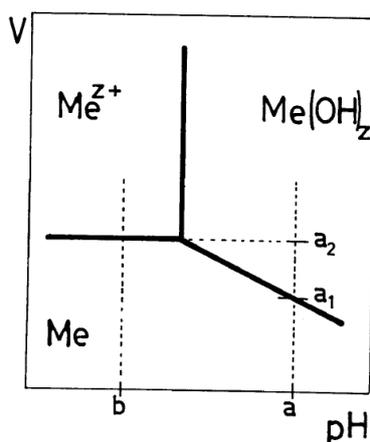
conduciendo a una acidificación localizada. Pero si el potencial de electrodo es menor que  $a_2$ , cualquier acidificación llevará al sistema a la zona de inmunidad del diagrama donde el metal es termodinámicamente estable. La corrosión se detendrá y la acidificación localizada desaparecerá como consecuencia de la difusión de los protones hacia el seno de la solución. Por otra parte, si el potencial de electrodo está por encima de  $a_2$ , la acidificación localizada alcanzará valores de pH del orden de  $b$ , y la siguiente reacción pasará a ser termodinámicamente posible:



Esta reacción da productos solubles por lo que la reacción de disolución no será detenida por ellos. De esa forma, la acidificación se perpetúa por el siguiente equilibrio:

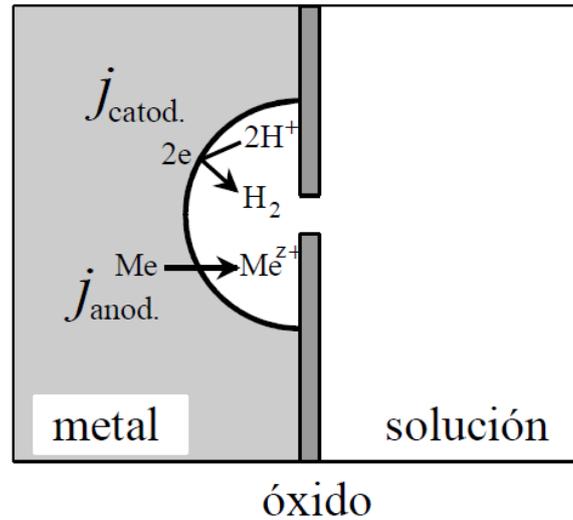


El cual compensa la pérdida de protones por difusión o por reacción.



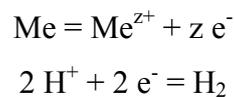
**Figura 2.21.-** Diagrama Potencial-pH. a: pH del seno de la solución;  $a_1$ -  $a_2$ : zona pasiva;  $a_2$ : potencial de picado y b: pH de la zona acidificada localmente [68]

Este mecanismo termodinámico tuvo éxito al explicar el potencial de picado del cobre en soluciones de cloruros, pero fallaba al no poder interpretar los potenciales de picado de metales tales como el hierro, aluminio, cinc, etc., ni justificar el efecto de iones reducibles - por ejemplo, nitrato - sobre el potencial de picado. En dichos casos, los potenciales de picado encontrados experimentalmente son varios cientos de milivoltios más altos que los predichos por el mecanismo anterior [62]. Este mecanismo fue modificado por Galvele y colaboradores para explicar el potencial de picado de metales tales como cinc, cadmio, aluminio o hierro, así como los potenciales de picado hallados en presencia de iones reducibles (nitratos, nitritos, etc.) y la acción de inhibidores del picado [68]. La propuesta de Galvele y col. [68] se visualiza mejor si se tienen en cuenta las reacciones que ocurren dentro de una picadura, **figura 2.22**.

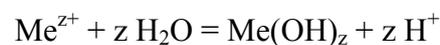


**Figura 2.22.-** Reacciones electroquímicas dentro de una picadura.  $j_{\text{anod}}$ : densidad de corriente de disolución del metal;  $j_{\text{catod}}$ : densidad de corriente de la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno [68]

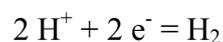
Dentro de una picadura, en la mayoría de los metales, conviven las reacciones:



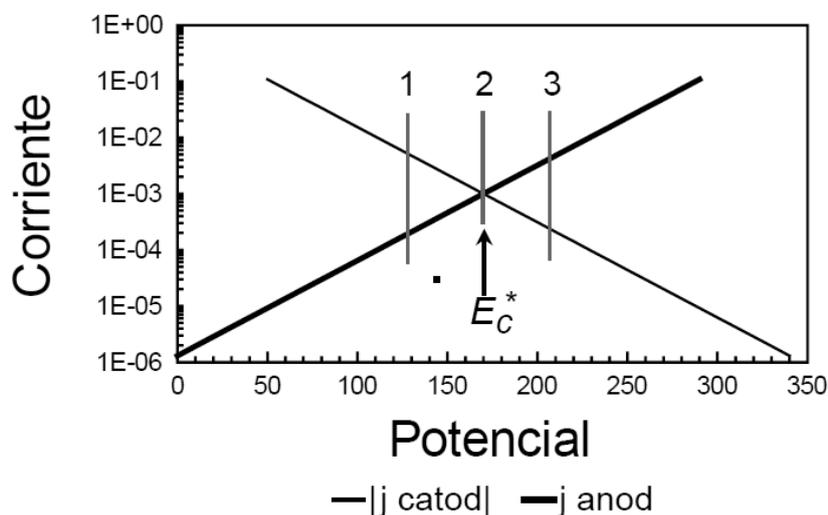
Ambas cambian de velocidad al variar el potencial, pero lo hacen en sentido opuesto. La reacción 1 se acelera cuando se aumenta el potencial. En cambio la reacción 2 se frena cuando se aumenta el potencial. Las reacciones dentro de una picadura se ven esquematizadas en la **figura 2.23**. La reacción anódica 1 seguida por la reacción de hidrólisis:



da una medida de la velocidad de producción de protones dentro de la picadura. En cambio, la reacción catódica siguiente es una medida de la velocidad de consumo de protones.

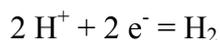


El potencial del metal, que en principio tendrá muy poca diferencia entre el interior y el exterior de la picadura, debe ser tal que asegure la conservación de la acidificación localizada dentro de la picadura [62].

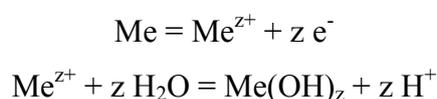


**Figura 2.23.-** Representación esquemática de las reacciones electroquímicas anódica y catódica que se desarrollan dentro de una picadura. Se supone que la reacción anódica es:  $\text{Me} = \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$ , en tanto que la reacción catódica estará dada por:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ . Los valores de las escalas son arbitrarios [68]

Volviendo a la **figura 2.23**, si el potencial corresponde al punto 1 la reacción catódica predominará sobre la anódica. O sea que se consumirán más protones por la reacción:



que los que se producen como resultado de la combinación de las reacciones:



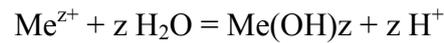
En otras palabras, al consumirse los protones se producirá una solución alcalina dentro de la picadura y la misma se pasivará. Si, en cambio, el potencial se encuentra en el punto 3, la reacción de producción de protones superará a la de consumo de los mismos, y se tendrá una acidificación dentro de la picadura. Finalmente, cuando el potencial está en el punto 2 la velocidad de producción de protones será igual a la de su consumo. Este

potencial es el potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura ( $E_{c^*}$ ). Es el potencial mínimo al que se puede mantener una solución ácida dentro de la picadura [62].

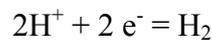
A diferencia de lo planteado en la **figura 2.21**, se concluye que el potencial de picado no está relacionado con ningún equilibrio termodinámico. El potencial de picado está determinado por las condiciones cinéticas dentro de la picadura, y es el potencial mínimo al que se puede mantener una solución ácida dentro de la misma. Recopilando, tenemos que la reacción anódica está dada por:



Esta reacción anódica nos da una medida de la velocidad de producción de protones por la reacción de hidrólisis:



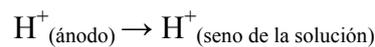
Simultáneamente habrá una reacción de consumo de protones:



De modo que el potencial de picado será igual o levemente superior al potencial de corrosión del metal en la solución ácida dentro de la picadura ( $E_{c^*}$ ):

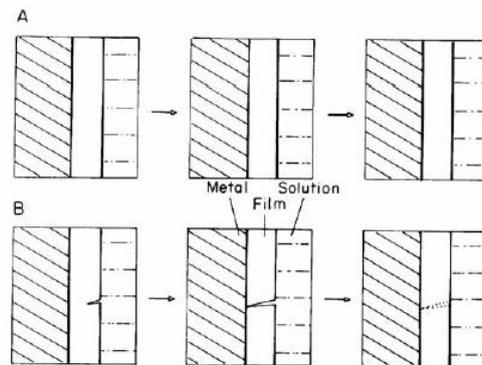
$$E_p \geq E_{c^*}$$

En general  $E_p$  será levemente superior a  $E_{c^*}$  entre otras cosas, para compensar la pérdida de protones por difusión desde la picadura al seno de la solución:



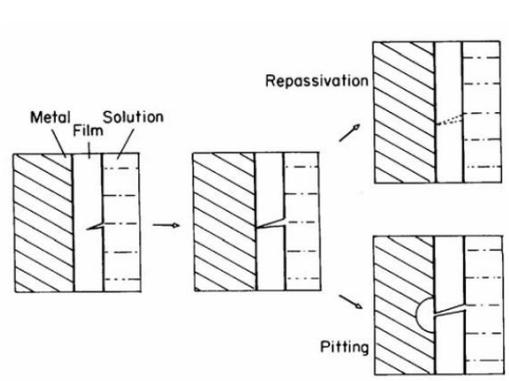
El mecanismo de acidificación localizada presupone que el medio corrosivo puede alcanzar fácilmente al metal. Se considera actualmente [68] que el sistema metalóxido

pasivante-solución no es un sistema inerte, **figura 2.24**, sino que la película pasivante se está rompiendo y reformando continuamente, **figura 2.25**.



**Figura 2.24.-** A: la película pasiva actúa como una barrera inerte que separa al metal de la solución. B: la película pasiva sufre un continuo proceso de ruptura y regeneración [68]

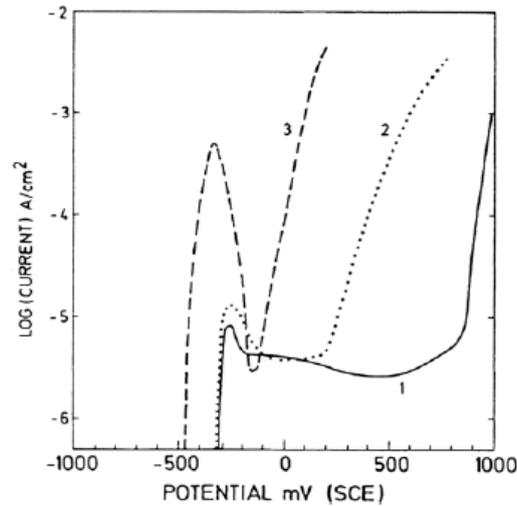
Sato describió varios mecanismos por los cuales una película pasivante se rompe espontáneamente [68]. A potenciales inferiores al de picado, **figura 2.25**, al romperse la película pasivante, y entrar la solución en contacto con el metal, éste se repasiva sin que se produzcan cambios visibles. Por otra parte, cuando el potencial es superior al de picado, al entrar en contacto la solución con el metal, éste no se repasiva y comienza a crecer una picadura [68].



**Figura 2.25.-** Ruptura y regeneración de la película pasiva [68]

## 2.1.7.3.- CORROSIÓN LOCALIZADA EN AISM

Algunos autores reportan que determinados elementos químicos mejoran el comportamiento frente a la corrosión por picado [69]. El efecto beneficioso del Mo para la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable también se muestra en la **figura 2.26**.



**Figura 2.26.-** Curvas de polarización de tres aceros inoxidable en una solución 0,1M HCl + 0,4M NaCl. (1) Fe-20Cr-18Ni-6,1Mo-0,2N; (2) Fe-18Cr-13Ni-2,7Mo; (3) Fe-18Cr-9Ni [69]

La resistencia a la corrosión por picado de un acero inoxidable supermartensítico se ve afectada por la concentración de cloro y la temperatura del agua de mar [70]. Anselmo y colaboradores [70] encontraron una relación logarítmica entre el potencial de picado y la concentración de cloruros, como se muestra en la **figura 2.27**. A su vez, el potencial de picado disminuye linealmente con el aumento de la temperatura, como se muestra en la **figura 2.28**. La composición de la capa de óxido superficial depende de la temperatura y de la presencia de CO<sub>2</sub>. El potencial de picadura depende de la estabilidad de la capa pasiva, que depende de la composición química de la película [70].

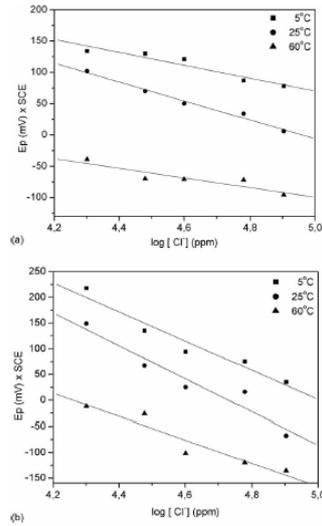


Figura 2.27.- Concentración de cloruros vs. potencial de picado [70]

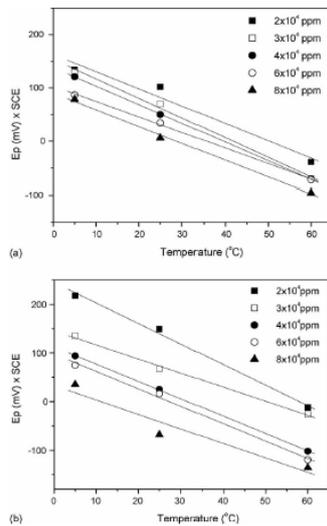
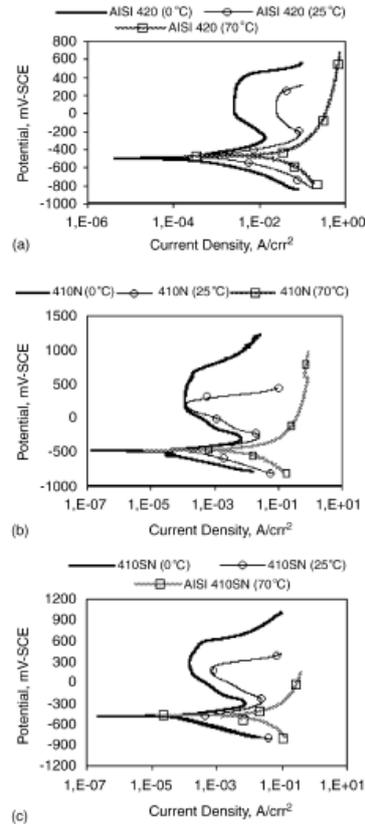


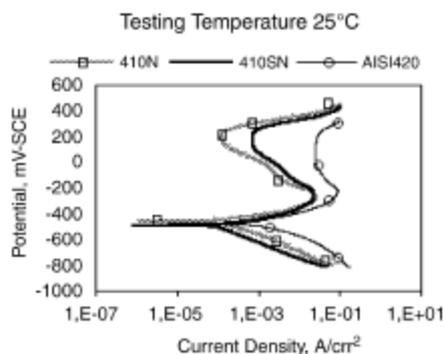
Figura 2.28.- Temperatura vs. potencial de picado [70]

Mesa y colaboradores [71] realizaron estudios de polarización a 0, 25 y 70 °C en agua de mar en aceros inoxidables martensíticos en una solución 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5 % NaCl. La **figura 2.29** muestra las curvas de polarización de los aceros AISI 420, 410N y 410SN.



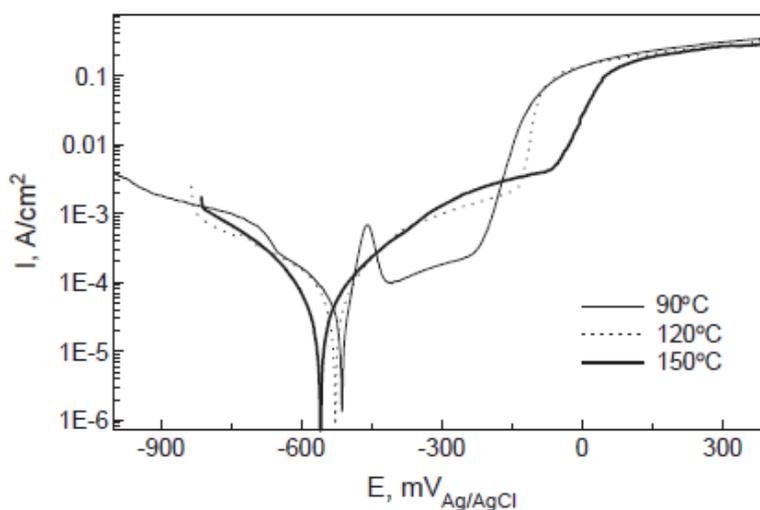
**Figura 2.29.-** Curvas de polarización obtenidas a 0, 25 y 70 °C. a: AISI 420; b: 410N; c: 410SN [71]

Los resultados del trabajo reportado por Mesa muestran que el potencial de corrosión no se ve afectado por las variaciones en la temperatura de ensayo, mientras que el aumento de la temperatura de ensayo conduce a una disminución del potencial de picado en todas las probetas estudiadas. En los ensayos realizados a 70 °C, el potencial de picado se encontró por debajo del potencial de corrosión [71]. La capa pasiva en la superficie no es estable en las probetas ensayadas a 70 °C. Estos resultados ponen de manifiesto el efecto nocivo de los ensayos a temperatura sobre la resistencia a la corrosión por picado [71]. En la **figura 2.30** se muestra una grafica con las curvas características de polarización de los diferentes materiales ensayados.



**Figura 2.30.-** Curvas de polarización características de los diferentes materiales ensayados [71]

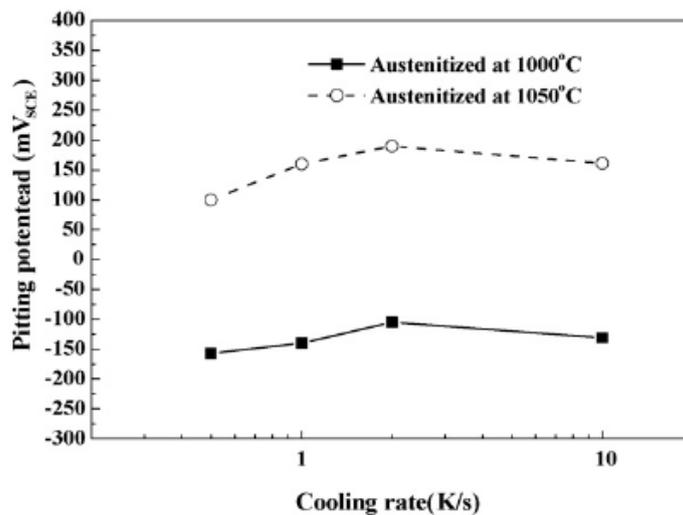
Otros autores [72] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión por picado de un acero 13Cr a 90, 120 y 150 °C en una solución con alto contenido de cloruros. La **figura 2.31** muestra las curvas obtenidas en estos ensayos.



**Figura 2.31.-** Curvas de polarización a diferentes temperaturas [72]

La figura anterior muestra las curvas de polarización potencio dinámicas a temperaturas diferentes. Se puede observar fácilmente un régimen pasivo en la curva de polarización a 90 °C que no se detecta a 120 y 150 °C. Esto significa que la película de óxido que se forma a 90 °C tiene un mayor grado de pasividad que las que se forman a 120 y 150 °C. Con estos resultados el autor concluye que el mecanismo de disolución anódica de un acero martensítico 13Cr depende fuertemente de la temperatura [72].

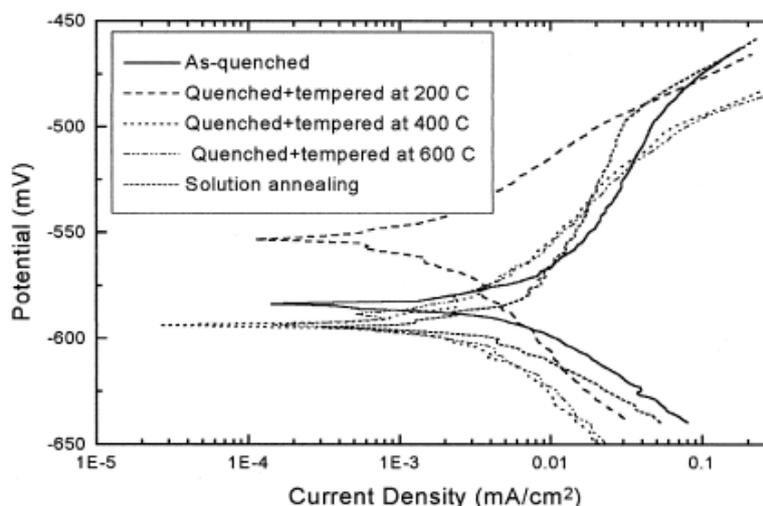
Park [73] estudió la susceptibilidad a la corrosión por picado de un acero 14Cr-3Mo en una solución 0,6 M de NaCl a 25 °C con un tratamiento térmico de austenizado a 1000 y 1050 °C bajo diferentes velocidades de enfriamiento generando de esta manera diferentes microestructuras a temperatura ambiente. La **figura 2.32** muestra los potenciales de picado para las distintas temperaturas de austenización y de tasas de enfriamiento.



**Figura 2.32.-** Efecto de la velocidad de enfriamiento para distintas temperaturas de austenizado sobre el potencial de picado [73]

El potencial de ruptura de la capa pasiva, que es el potencial de picado aumenta con la temperatura de austenización y con mayores velocidades de enfriamiento hasta los 2 K/s. Los autores creen que los carburos no disueltos que han precipitado durante el proceso de enfriamiento pueden deteriorar la resistencia a la corrosión al disminuir el contenido de Cr y Mo en la matriz a 1000 °C. Sin embargo, la resistencia a la corrosión no mejora con una mayor velocidad de enfriamiento (10 K/s). La razón es el balance de resistencia a la corrosión entre la matriz y la austenita retenida que se forma durante la etapa de enfriamiento [73].

González Rodríguez [74] determinó el potencial de picado a 95 °C en una solución con 20 % de NaCl en muestras de acero inoxidable martensítico con diferentes tratamientos térmicos. La **figura 2.33** muestra las curvas características de estos ensayos.

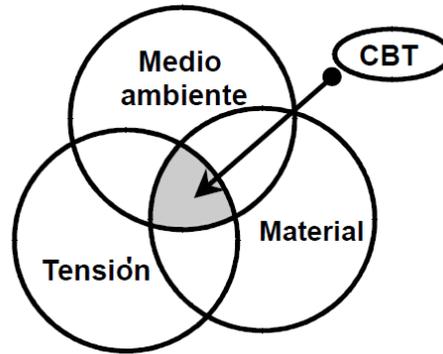


**Figura 2.33.-** Efecto de tratamiento térmico sobre la resistencia a la corrosión por picado [74]

En la figura anterior se puede observar que con excepción de la muestra solubilizada y revenida a 200 °C, la que tuvo un potencial de corrosión de 553 mV, todas las restantes tuvieron un comportamiento muy similar, rondando el potencial de corrosión entre los 580 y los 590 mV. Además, la densidad de corriente para todas las muestras fue muy similar, salvo para el caso de la muestra revenida a 200 °C que fue inferior en menos de un orden de magnitud. Con lo cual concluye que los tratamientos térmicos tienen un leve efecto sobre las curvas de polarización para estas condiciones [74].

#### 2.1.7.4.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES

El análisis de estas fallas imprevistas comenzó a mediados del siglo XIX y después de más de 150 años de estudio aún no se ha hallado una explicación que reciba aceptación general. Las fisuras aparecen cuando un material (metal, polímero o vidrio) es sometido simultáneamente a tensiones de tracción y a la acción de un medio corrosivo determinado, **figura 2.34**. En estas condiciones suelen aparecer fisuras que se propagan a velocidades que varían desde unos pocos milímetros por año hasta varios centímetros por segundo. Este fenómeno se ha denominado corrosión bajo tensión (CBT) [*stress corrosion cracking* (SCC)] o más recientemente, teniendo en cuenta la variedad de sistemas involucrados, se lo suele llamar fisuración inducida por el medio ambiente (*environment-induced cracking*) [75].



**Figura 2.34.-** Condiciones en la que suele aparecer la corrosión bajo tensión [75]

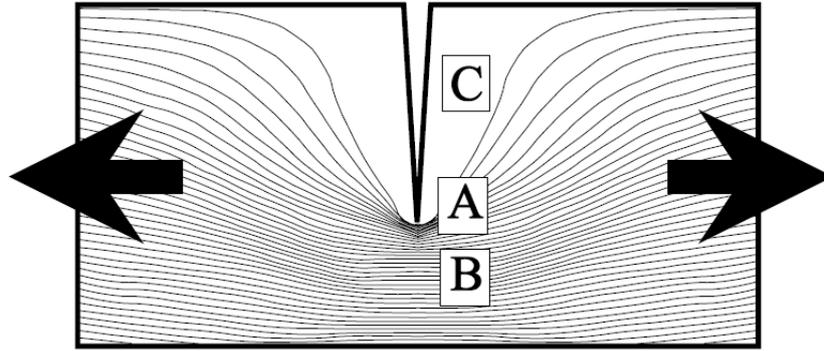
#### 2.1.7.5.- DEFINICIONES

A continuación se reúne una serie de definiciones, tomadas del libro de Galvele [68], que son fundamentales para la comprensión de este problema, pero que lamentablemente son ignoradas con demasiada frecuencia en la literatura:

.- **Fisuración inducida por el medio ambiente:** es un fenómeno por el cual materiales dúctiles, sometidos a tracción y expuestos a ciertos medios corrosivos, se comportan como materiales frágiles, presentando fisuras a tensiones muy inferiores a las de ruptura.

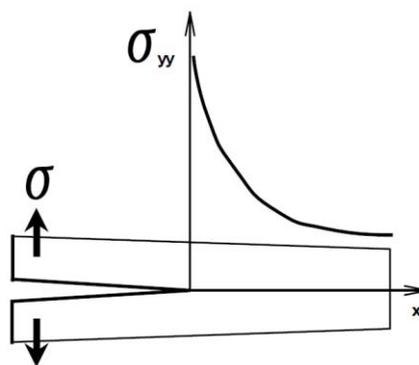
.- **Aspecto geométrico:** debido a que la propagación de fisuras se produce con muy baja, casi nula, deformación plástica del material, el aspecto geométrico que presentan las fisuras es de falla muy estrecha y profunda. Un cociente entre la profundidad de la fisura y su ancho da generalmente valores superiores a 100 y, con mucha frecuencia, superiores a 1000.

.- **Distribución heterogénea de tensiones mecánicas:** cuando un material que está sufriendo corrosión bajo tensión, es observado desde el medio corrosivo, **figura 2.35**, lo que el medio corrosivo ve es muy particular. En tanto en las caras de la fisura en contacto con el medio corrosivo, prácticamente no hay tensiones mecánicas; en el fondo de la fisura hay una alta concentración de tensiones.

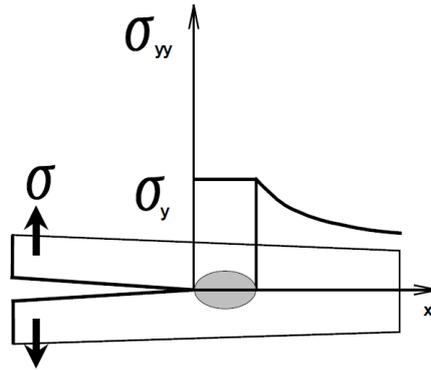


**Figura 2.35.-** Distribución de tensiones en una fisura tensionada, vista desde el medio corrosivo. A: muy alta concentración en la punta de la fisura; B: tensiones dentro del metal, no detectables por el medio corrosivo; C: las caras de la fisura no presentan tensiones [68]

.- **Valor de las tensiones en la punta de la fisura:** es importante conocer el valor que pueden alcanzar las tensiones mecánicas en el fondo de la fisura. Si el material es frágil, **figura 2.36**, las tensiones aumentarán rápidamente, pudiendo llegar a los valores teóricos de resistencia mecánica del material, que en el caso de los metales se estima están entre 10 y 100 GPa. En el caso de los metales, al tratarse de materiales dúctiles, en la punta de una fisura tensionada aparecerá una zona con deformación plástica, **figura 2.37**. En este caso las tensiones en el fondo de la fisura dependerán de la dureza del metal y los valores alcanzables, que teóricamente son algo superiores al punto de fluencia, podrán estar entre 5 y 2000 MPa, dependiendo del punto de fluencia del material considerado.



**Figura 2.36.-** Tensiones de tracción en el fondo de una fisura en un material frágil [68]



**Figura 2.37.-** Tensiones de tracción en el fondo de una fisura en un material dúctil. El valor de la tensión en el fondo de la fisura aumentará en forma similar al de la **figura 2.36**, pero su valor máximo estará limitado por el punto de fluencia del metal [68]

.- **Tiempo de inducción:** en la práctica, las fisuras por corrosión bajo tensión no aparecen en forma inmediata. En general transcurre un lapso entre la puesta en servicio de un equipo o estructura y la aparición de las primeras fisuras. Este lapso se denomina tiempo de inducción. Las razones de su existencia son variadas. La CBT puede requerir la presencia de un medio corrosivo ácido, habitual en el interior de picaduras o de rendijas. En este caso el tiempo de inducción está dado por el tiempo que tardan en aparecer las primeras picaduras o corrosión en rendijas. En otros casos hay una concentración mínima de iones agresivos, por ejemplo cloruros, necesaria para iniciar la CBT. En este caso el tiempo de inducción está dado por la rapidez con la que se acumulan estas especies agresivas.

.- **Tiempo de fractura:** éste era un dato muy frecuente en la literatura de CBT de hace varias décadas; era resultado del tipo de ensayo utilizado en esa época. El tiempo de fractura incluye la suma de los tiempos de inducción y de propagación de las fisuras. Aún se suelen mostrar gráficos de tiempos de fractura, principalmente como criterio comparativo, pero se ha comprobado que este parámetro no sirve cuando se trata del diseño de componentes o estructuras. La ausencia de fracturas después de un tiempo de exposición muy prolongado, no necesariamente indica que el material es inmune a la CBT. Puede indicar que las condiciones experimentales no eran las adecuadas para nuclear las primeras fisuras.

.- **Etapa controlante:** Siendo la CBT un proceso de interacción entre un sólido tensionado y un medio líquido o gaseoso, cualquiera sea el mecanismo por el cual se propagan las fisuras, habrá una serie de etapas claramente distinguibles en el proceso.

**.- Factor de concentración de tensiones:** la resistencia mecánica ideal de un sólido se estima que está entre 10 y 100 GPa. Las tensiones de ruptura medidas en materiales frágiles, tales como el vidrio, son inferiores a un centésimo del valor ideal. Para explicar esta diferencia Griffith supuso la existencia de pequeñas fisuras que, al actuar como concentradoras de tensiones provocaban la fractura prematura del material. De acuerdo con Griffith, la tensión crítica para la propagación de la fisura,  $\sigma_c$ , en presencia de esas fisuras, sería:

$$\sigma_c = \left[ \frac{2E\gamma}{a \cdot \pi} \right]^{1/2}$$

Siendo E el módulo elástico,  $\gamma$  la energía libre de la superficie y a el tamaño de la fisura. Esta ecuación se desarrolló suponiendo que para que la fisura se propagara la energía suministrada debía ser igual a la energía necesaria para crear las nuevas superficies resultantes de la propagación de la fisura. Esta ecuación se aplica solamente a materiales idealmente frágiles, por cuanto no se tiene en cuenta ninguna deformación plástica. En la mayoría de los sólidos y, en particular en los metales, hay un importante consumo de energía por deformación plástica en la punta de la fisura. Esto fue tenido en cuenta por Orowan quien propuso la siguiente ecuación modificada:

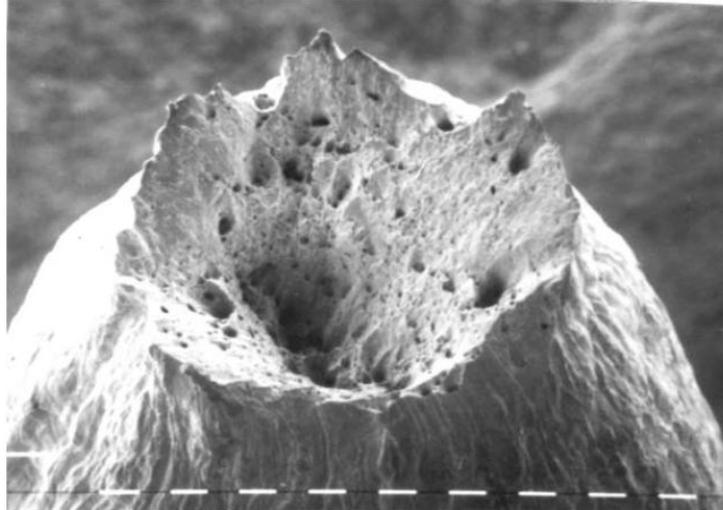
$$\sigma_c = \left[ \frac{2E(\gamma + \gamma_p)}{a \cdot \pi} \right]^{1/2}$$

donde  $\gamma_p$  es la energía debida a la deformación plástica. Las dos últimas ecuaciones presuponen que las fisuras son agudas. La condición para que una fisura se propague es que se supere el valor dado por:  $\sigma_c \cdot (a \cdot \pi)^{1/2}$ , que es característico para cada material. La expresión  $\sigma \cdot (a \cdot \pi)^{1/2}$ , de gran importancia en el estudio de la mecánica de fractura, se denomina factor de concentración de tensiones y se lo identifica con la letra K. Se refieren a la propagación de fisuras agudas, en ausencia de medios corrosivos. En corrosión bajo tensión, también se está en presencia de fisuras agudas, pero la tensión aplicada es muy inferior a  $\sigma_c$ , y las fisuras no se propagan en ausencia del medio corrosivo.

Tal como lo indica la última ecuación, las fisuras se propagan en forma espontánea solamente cuando la tensión aplicada es superior a  $\sigma_c$ . Cuando se consideran los factores

de concentración de tensiones, el valor crítico de la tensión está relacionado también con un valor crítico de  $K$ , que llamaremos  $K_{I,C}$ . Si se aplica una concentración de tensiones inferior a la crítica, no hay propagación de fisuras. Sólo cuando la concentración de tensiones supera el valor de  $K_{I,C}$  se observa propagación de fisuras. En presencia de un medio corrosivo, en cambio, las fisuras comienzan a propagarse a valores de concentración de tensiones muy inferiores. Existe también aquí un valor mínimo de concentración de tensiones por debajo del cual no se propagan las fisuras,  $K_{I,SCC}$ , pero el mismo es considerablemente inferior a  $K_{I,C}$ .

.- **Reducción de área:** una característica importante del fenómeno de corrosión bajo tensión es la aparición de ruptura frágil que presenta la superficie de fractura. Un metal dúctil, sometido a tracción en aire, se rompe con una importante reducción de área, tal como se ve en la **figura 2.38**. En cambio, el mismo metal, sometido a tracción en un medio en el que sufre corrosión bajo tensión, se fisura con una pequeña reducción de área, **figura 2.39**. La superficie lateral del metal corroído suele presentar también numerosas fisuras, las que no atraviesan el total del material, **figura 2.40**. Tal como puede observarse, la aparición de estas fisuras sugiere que se está en presencia de un material frágil, ya que la aparición de dichas fisuras se produce sin una deformación plástica visible. La fragilidad es sólo aparente, porque si se toma el metal corroído y se lo deforma en ausencia del medio corrosivo, se observa que no es frágil, sino que muestra apreciable deformación plástica antes de romperse. Algunos autores usan el cociente: área final dividido por área inicial, expresado porcentualmente, como un parámetro de medida de la CBT. Una reducción de área de un 30% indica ruptura dúctil, en tanto que un 0% indica corrosión bajo tensión (CBT).



**Figura 2.38.-** Superficie de fractura dúctil vista en un microscopio electrónico de barrido. Alambre de latón roto al aire. (guión = 100 $\mu$ m). Obsérvese la importante reducción del diámetro del alambre antes de la ruptura [68]



**Figura 2.39.-** Superficie de fractura frágil debida a CBT. Alambre de latón sometido a tracción en una solución acuosa de  $\text{NaNO}_2$ . Nótese la diferencia con la **figura 2.38**. Hay una pequeña reducción en el diámetro del alambre y se observan fisuras en los costados del mismo [68]



**Figura 2.40.-** Superficie lateral de la muestra de la **figura 2.39**. Nótese la presencia de numerosas fisuras que dan la apariencia de un material frágil. Si la tracción se continúa en ausencia del medio corrosivo, las fisuras dejan de propagarse y el metal aún no fracturado se rompe en forma dúctil [68]

Normalmente los materiales se seleccionan para su aplicación de manera tal que la acción corrosiva del medio ambiente sobre ellos sea moderada. Al mismo tiempo estos materiales están sometidos a tensiones mecánicas cuyo signo y magnitud suelen cambiar con el tiempo. Mediante una adecuada selección de materiales y un diseño conveniente es posible conseguir que dichas acciones no tengan efectos sobre la vida útil del material. Sin embargo, se ha comprobado que en condiciones especiales, un metal sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción puede presentar el fenómeno llamado corrosión bajo tensión. En este caso, aparecen en el metal fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares que se propagan hacia el interior del metal hasta que las tensiones se relajan o el material se fractura [59].

La CBT es una de las formas más insidiosas de ataque localizado conocidas. Se la reconoció como forma particular de ataque a fines del siglo XIX. Desde entonces se han hecho sobre ellas numerosas investigaciones, siendo el área de la corrosión que más publicaciones tuvo. Sin embargo es mucho lo que aún se desconoce y todavía no hay medios seguros para su predicción.

El primer ejemplo que se encuentra en la literatura sobre esta forma de corrosión es la que afecta a los aceros de bajo contenido de C en presencia de medios corrosivos. El

problema aparece con el uso de calderas de vapor y los primeros casos de falla debidos a este fenómeno no están bien documentados [59]. Al comienzo las rupturas y explosiones de calderas se atribuían a fallas del material o defectos de diseño. Entre 1865 y 1870 se registraron en Inglaterra 288 casos de explosión de calderas, atribuibles muchos de ellos a CBT. En 1865 ya se tenían pruebas de la índole metalúrgica del fenómeno y se encontró que en todos los casos se producían fracturas intergranulares. En 1912 se demostró por primera vez que el fenómeno no se debía a deficiencia del material o del diseño, sino que se relacionaba con el agua de alimentación de las calderas. Finalmente, en 1930, mediante tratamiento de agua, el uso de colectores de vapor soldados y modificaciones en el diseño, el problema de corrosión de calderas comenzó a ser técnicamente controlado. Los trabajos de laboratorio permitieron determinar la índole del problema, así como sus causas y, finalmente, el modo de controlarlo. Sin embargo, el mecanismo del proceso de corrosión permaneció desconocido y sólo en 1967 se pudo reproducir este tipo de fallas en el laboratorio [59]. En 1937 se registraron las primeras fallas por CBT en los aceros inoxidable. Éstas se presentaban como fallas transgranulares. Desde entonces surgió una avalancha tal de problemas de CBT que las fechas exactas pierden significado. Se sabe actualmente que todo metal o aleación puede, en ciertas condiciones presentar CBT [59].

La CBT es el resultado de la acción combinada de una tensión de tracción aplicada y un ambiente corrosivo. Las pequeñas fisuras que se generan se propagan en una dirección perpendicular a la tensión aplicada y como resultado se puede obtener una fractura frágil. Las fisuras pueden formarse a niveles de tensión relativamente bajos, significativamente por debajo de la resistencia a la tracción. Las tensiones que pueden producir CBT no necesariamente son aplicadas externamente, sino que las tensiones pueden ser residuales, derivadas del rápido cambio de temperaturas, generando diferentes contracciones en el material o la diferencia en los coeficientes de expansión en dos fases [22].

Diferentes aleaciones metálicas solicitadas mecánicamente y expuestas a ciertos medios pueden desarrollar fisuras que no ocurrirían en ausencia de tales medios o de tales estados tensionales. Surge aquí otra definición [76]:

*“Se define corrosión bajo tensiones (CBT o SCC) al fenómeno que sufren los metales y aleaciones expuestas en forma simultánea a la acción de tensiones mecánicas de*

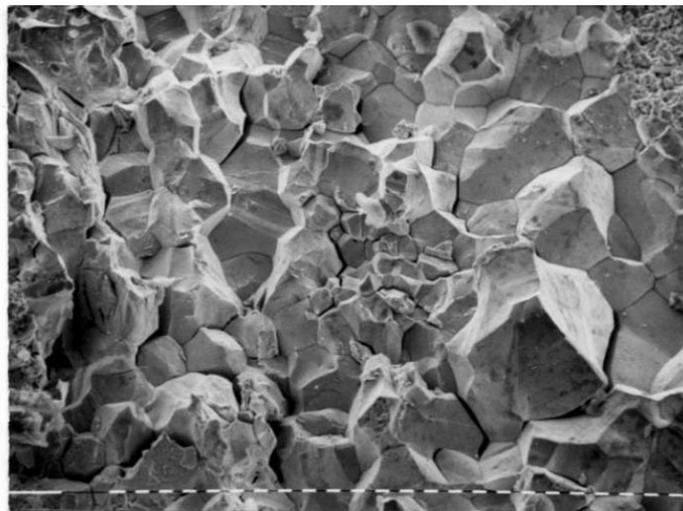
*tracción y a un medio corrosivo y por el cual sufren fisuras y roturas a niveles muy por debajo de sus tensiones de ruptura”.*

Vale aclarar que además de un determinado medio y tensiones, se necesita una microestructura susceptible para que se genere la CBT. Las tensiones pueden tener origen en el servicio, el caso de tensiones aplicadas o ser consecuencia del proceso de fabricación, tal el caso de tensiones residuales debidas a soldaduras, tratamientos térmicos o deformaciones inhomogéneas.

#### 2.1.7.6.- TIPOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIONES

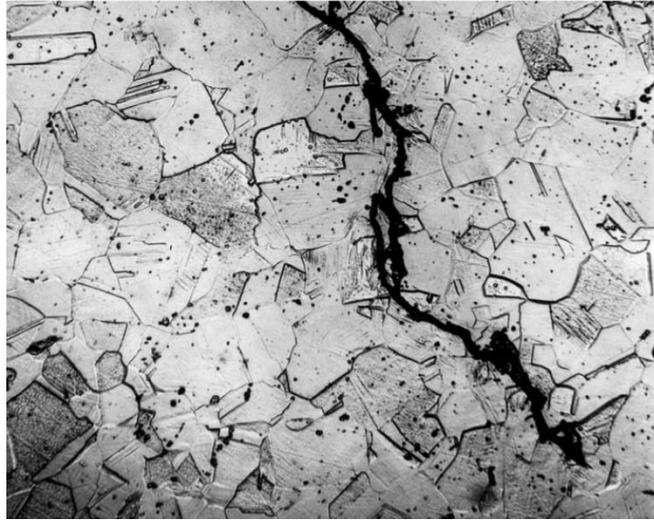
Este fenómeno puede presentarse bajo dos formas:

.- Intergranular: las fisuras avanzan por los límites de grano. El aspecto de la superficie de fractura de un material que sufrió corrosión bajo tensión intergranular se observa en la **figura 2.41** [77].

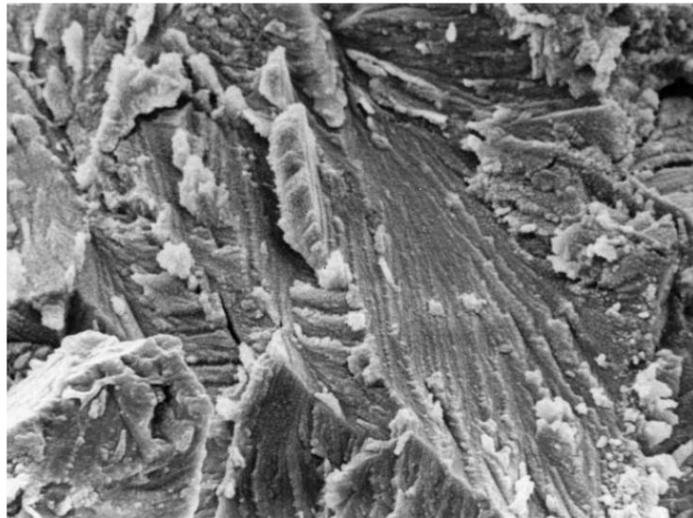


**Figura 2.41.-** Superficie de fractura de corrosión bajo tensión intergranular. Ag-15Pd tensado en tolueno saturado con yodo. (400X) [77]

.- Transgranular: las fisuras avanzan atravesando los granos. El aspecto de la superficie de fractura y el corte metalográfico correspondiente se muestran en las **figuras 2.42** y **2.43** [62].

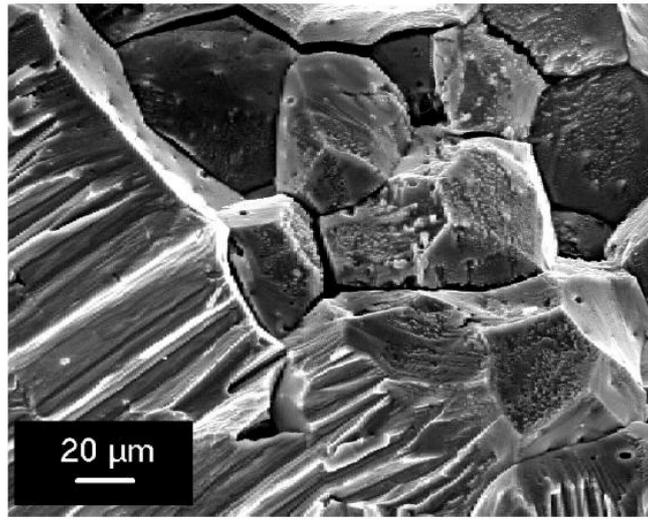


**Figura 2.42.-** Corrosión bajo tensión transgranular de acero inoxidable austenítico en cloruros. Corte metalográfico. (300X) [62]



**Figura 2.43.-** Superficie de fractura transgranular. Corrosión bajo tensión de latón en nitritos. (400X) [62]

También se describen casos en los que se observan ambos fenómnros, tal como se ve en la **figura 2.44** [62, 78].



**Figura 2.44.-** Transición de fractura intergranular a transgranular de circonio en iodo disuelto en propanol. Superficie de fractura [62]

La fisuración ocasionada en la CBT suele originarse en alguna forma de corrosión localizada. En aceros inoxidable en medios con  $\text{Cl}^-$ , las fisuras pueden tener su origen en la degradación originada por corrosión intergranular, corrosión por rendijas o a partir de picaduras producidas por corrosión por picado [79]. Dichas fisuras producen un efecto concentrador de tensiones y un medio localmente acidificado.

#### 2.1.7.7.- VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN BAJO TENSIONES

##### **Tensiones mecánicas:**

La corrosión bajo tensión se produce cuando existe una componente de tracción efectiva actuando sobre la estructura. Por ejemplo, si un material posee tensiones residuales debidas a tratamientos térmicos o deformaciones, sólo la componente de tracción es la que produce efectos deletéreos [68].

##### **Potencial del electrodo:**

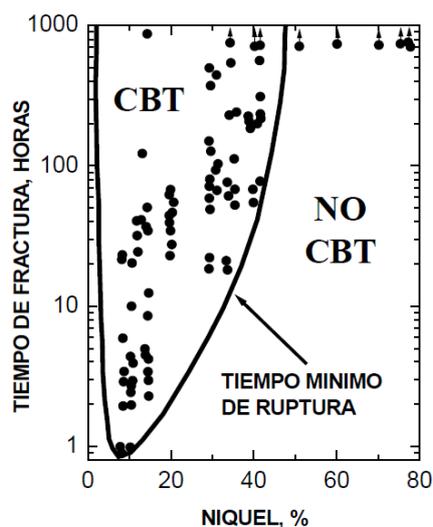
Frecuentemente los ensayos de CBT se llevan a cabo al potencial de corrosión del material. Pero el potencial que presenta el material en el laboratorio no siempre es igual al que se observa en planta. Las diferencias pueden deberse a variaciones en la concentración de oxígeno o de otros contaminantes. Por ello, es usual realizar los ensayos a diferentes potenciales, a fin de determinar si existen zonas de alta susceptibilidad o eventualmente zonas de inmunidad a la CBT [68].

**Medio corrosivo:**

La diversidad de medios que provocan corrosión bajo tensión en metales y aleaciones ha aumentado considerablemente con el avance de la tecnología. Se sabe que existe cierta especificidad aleación-medio corrosivo para que ocurra el fenómeno de corrosión bajo tensión. Así, por ejemplo, el acero inoxidable AISI 304 es altamente susceptible a la corrosión bajo tensión en medios conteniendo cloruros, mientras que el ion amonio no produce sobre él ningún efecto [68].

**Propiedades metalúrgicas:***Composición de la aleación:*

Para algunos sistemas, la composición química es de vital importancia en el problema de CBT. Por ejemplo, para aceros inoxidables el contenido de níquel influye en la susceptibilidad de CBT en medios con Cl<sup>-</sup>. La curva de Compson [76] muestra este hecho, de acuerdo con la **figura 2.45**. Los aceros inoxidables más proclives al problema son aquéllos que contienen entre 8 y 12% de Ni.



**Figura 2.45.-** La curva de Compson muestra el efecto del Ni sobre la susceptibilidad a la CBT, en aceros inoxidables

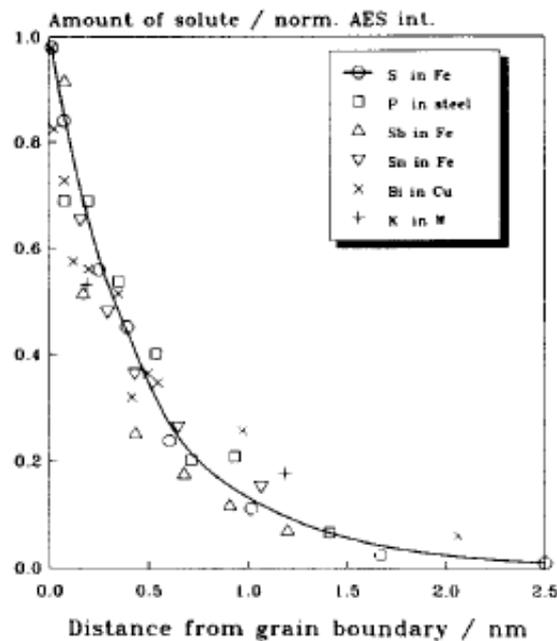
*Inclusiones y precipitados:*

La generación de precipitados suele utilizarse en aceros de alta resistencia buscando un endurecimiento de la matriz. Muchas veces ocurre que junto a estos precipitados existe una zona de empobrecimiento en aleantes que quita, de solución sólida, elementos que pueden ser útiles para la resistencia a la corrosión. Tal es el caso de los aceros inoxidables en que precipitan fases ricas en Cr como ser carburos ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ),  $\alpha'$  o la fase

intermetálica  $\sigma$ . Esta última fase,  $\sigma$ , incrementa la susceptibilidad a la corrosión por picado y, por lo tanto, será más probable que ocurra CBT [80]. En el caso de la sensitización del acero, los carburos precipitan preferentemente en borde de grano; por tal motivo, el empobrecimiento de Cr se da en esta zona, situación que favorece la corrosión.

### *Impurezas:*

Ciertas aleaciones, como las de aluminio, presentan susceptibilidad a la CBT debido a la segregación de impurezas en borde de grano, aunque es importante resaltar que metales puros también fisuran bajo ciertas condiciones. La segregación de elementos en borde de grano es muy localizada y no va más allá de algunas distancias atómicas, como se muestra en la **figura 2.46** [81].

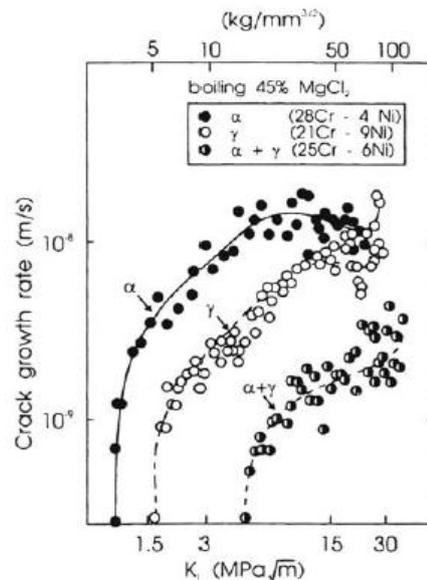


**Figura 2.46.-** Cantidad de solutos localizados en borde de grano [81]

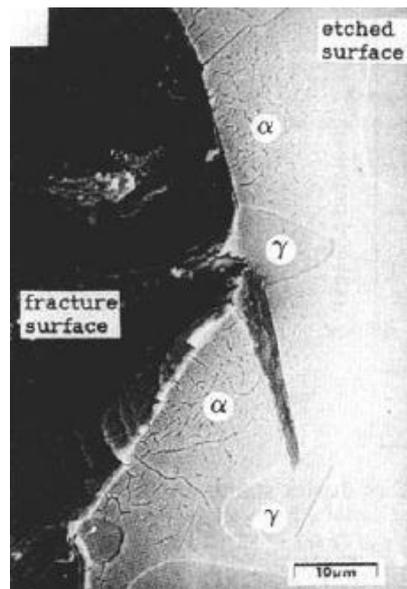
### *Microestructuras:*

Las diferentes fases que conforman la microestructura del material que influirán, de diferentes maneras, en la resistencia a la CBT. Por ejemplo, las estructuras dúplex, tienen un comportamiento mejor, comparados con aceros inoxidable ferríticos y austeníticos, como se muestra en la **figura 2.47**. Este comportamiento puede estar asociado al hecho de que las diferentes fases que constituyen la microestructura del

acero dúplex tienen diferentes composiciones químicas y tendrán diferentes condiciones electroquímicas óptimas para que se dé la CBT. El potencial, en la punta de la fisura será uno dado y a medida que la fisura avanza, atravesará diferentes fases,  $\alpha$  o  $\gamma$ . Las condiciones serán más favorables cuando atraviese alguna de las dos fases [82]. En los aceros inoxidable dúplex modernos la fase proclive es la ferrita, como se muestra en la **figura 2.48** [80].



**Figura 2.47.-** Comparación del comportamiento ante CBT de un acero inoxidable dúplex y sus microconstituyentes [82]



**Figura 2.48.-** Micrografía de un acero inoxidable dúplex. Obsérvese cómo la fisura se detiene en la fase  $\gamma$  [80]

***Tamaño de grano:***

Existe una relación entre la susceptibilidad a la CBT y el tamaño de grano, que puede ser cuantificada por la siguiente expresión:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$$

donde  $k$  y  $\sigma_0$  son constantes propias del material,  $d$  es el tamaño de grano y  $\sigma_f$  es la tensión de rotura. De esta manera resulta claro que a mayor tamaño de grano menor será la tensión que producirá la rotura de material [76].

***Tratamientos térmicos:***

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de un material puede ser alterada mediante la realización de tratamientos térmicos. Ejemplo típico es la sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos

***Trabajado en frío:***

En la mayoría de los casos, el trabajo en frío aumenta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, además suele dejar tensiones residuales, las que luego causan la fisuración por CBT, tal como se mencionara previamente para los latones. En todos estos casos un tratamiento térmico de relevamiento de tensiones es muy recomendable.

En cuanto a la corrosión bajo tensión, pese a ser el fenómeno sobre el que más publicaciones se han efectuado, los investigadores aún no se han puesto de acuerdo respecto al mecanismo por el cual se propaga la fisura y la forma de evitar la CBT. En lo que sigue expondremos algunas de las teorías que tratan de explicar este mecanismo de falla.

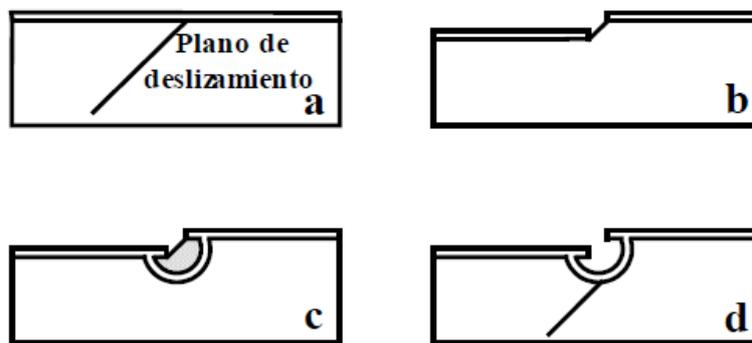
***2.1.7.8.- TEORÍAS DE LA PROPAGACIÓN CONTINUA DE FISURAS***

Estas teorías postulan que la disolución anódica del fondo de la fisura es lo que permite su propagación. La primera teoría perteneciente a este grupo se denominó “Disolución acelerada por tensiones” [76]. En esta teoría se postulaba que la fisura avanza debido al hecho de que al aplicarse tensiones de tracción, disminuye la energía de activación para la disolución de los átomos metálicos y se disuelven preferentemente los ubicados en la

punta de la fisura. Esta idea falla porque no permite discriminar el efecto que tienen las más simples consideraciones metalúrgicas y ambientales [76].

A partir de entonces se han efectuado innumerables aportes a la teoría de propagación continua de fisuras.

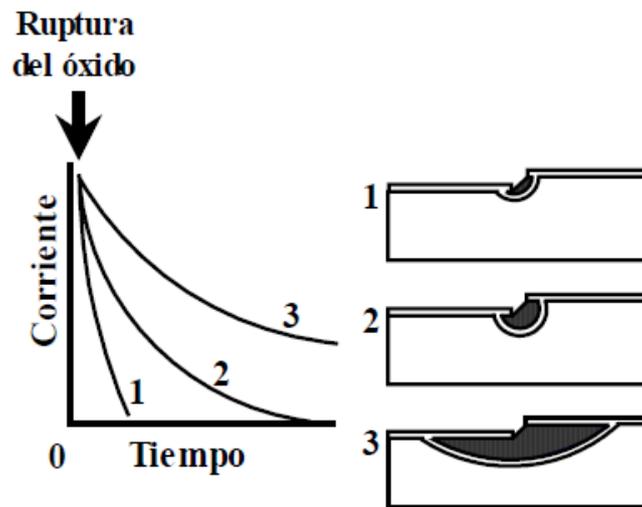
La versión más elaborada de este mecanismo se denomina “Disolución de escalones de deslizamiento” [68]. En esta teoría, en el proceso unitario, se postula que el arribo del escalón de deslizamiento a la superficie del material produce la ruptura de la película protectora, ya sea en el proceso de iniciación de la fisuración o de propagación de la misma, como se muestra en la **figura 2.49**. El resultado de este proceso es la presencia de un transitorio de disolución de determinada magnitud. El hecho de que ocurra o no corrosión bajo tensión dependerá de las características de este transitorio de disolución. La idea principal del mecanismo, es que la propagación de las fisuras ocurre vía un proceso de disolución.



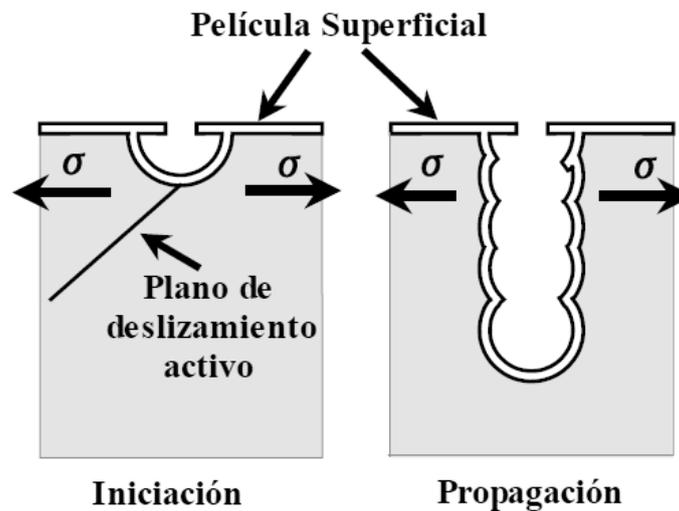
**Figura 2.49.-** Diagrama esquemático por el cual la aparición de escalones de deslizamiento en la superficie conduce a un proceso de disolución local [68]

El proceso unitario de disolución de los escalones de deslizamiento se concibe como la ruptura de la película protectora debido al arribo de planos de deslizamiento a la superficie, seguido por un transitorio de disolución que consume determinada cantidad de metal. La magnitud de este transitorio de disolución que dependerá de la velocidad de repasivación (o sea de la reformación de la película protectora) será función de varios parámetros tales como pH, contenido de aleantes, potencial aplicado, etc. como se muestra en la **figura 2.50** [68]. **1:** Si la velocidad de repasivación es rápida, la disolución será insuficiente y no ocurrirá propagación de fisuras. **3:** Si la velocidad de repasivación es lenta, la superficie se disolverá en forma generalizada. Se postula que se

requiere una velocidad de repasivación intermedia: 2, para que la fisuración tenga lugar. En este caso, el subsiguiente arribo de dislocaciones producirá un nuevo escalón de deslizamiento en el fondo de la fisura y el proceso continuará repetidamente como se muestra en la **figura 2.51** [68].

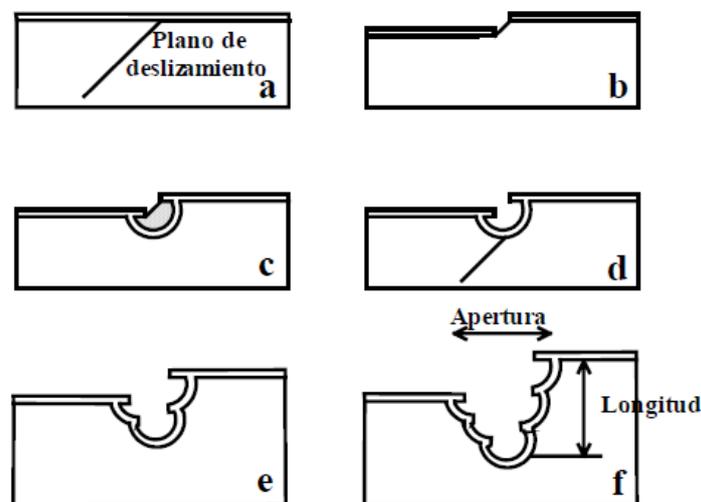


**Figura 2.50.-** Relación entre la velocidad de repasivación al aparecer un escalón de deslizamiento. **1:** Repasivación rápida (pasividad); **2:** intermedia (CBT); **3:** lenta (picado) [68]



**Figura 2.51.-** Forma en la que supuestamente se propagaría la fisura según el mecanismo de disolución anódica [68]

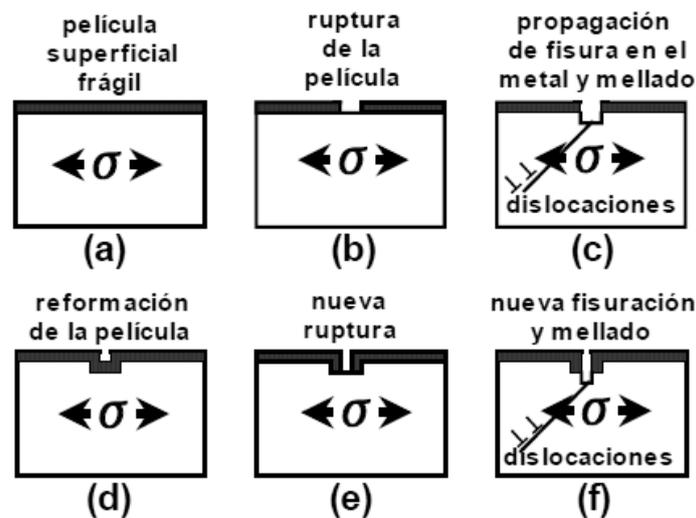
Se ha encontrado una buena correlación entre las predicciones del mecanismo y determinados resultados experimentales [68]. Pese a todas las correlaciones y predicciones llevadas a cabo con este modelo, se encuentra que el mecanismo falla cuando se trata de modelar el proceso de propagación de fisuras a nivel microscópico. La primera crítica que se le puede formular está relacionada con la velocidad de repasivación del metal desnudo expuesto a la solución, luego del arribo de las dislocaciones a la superficie. Según el modelo de disolución de escalones de deslizamiento, es necesaria una velocidad de repasivación intermedia para que se produzca el avance de las fisuras. Sin embargo, Carranza y Galvele [68] determinaron que una velocidad de repasivación lenta es una condición necesaria, aunque no suficiente, para producir la propagación de las fisuras. Otra objeción se relaciona con el aspecto físico de las fisuras ya que, experimentalmente, se encuentra que el cociente entre su profundidad y su ancho es mucho mayor que 100, mientras que un análisis detallado del modelo de disolución anódica conduce a valores muy bajos de dicho cociente (cerca de la unidad) como se ve en la **figura 2.52** [68].



**Figura 2.52.-** Morfología que debería presentar una fisura que se propaga por el mecanismo de disolución anódica. El cociente: Longitud / Apertura sería cercano a 1, en tanto que en la práctica los valores medidos son de 1000 o más [68]

## 2.1.7.9.- TEORÍAS DE LA PROPAGACIÓN DISCONTINUA DE FISURAS

Estas teorías se basan en que la disolución anódica resulta insuficiente para justificar las altas velocidades de propagación de fisuras encontradas, y postulan el agregado de etapas mecánicas en el mecanismo de propagación. Se postula un mecanismo en el cual el avance de las fisuras ocurre por un mecanismo de clivaje mecánico asistido por el medio corrosivo. El modelo general, denominado “fractura frágil” consiste en que las fisuras se inician sobre una delgada película frágil formada por reacción anódica entre el material y el medio, de acuerdo con la **figura 2.53** [68, 76]. Por la presencia de tensiones esta película frágil se rompe y, si la fisura en su avance llega a determinada velocidad crítica, puede penetrar algunos micrones en el metal, antes de detenerse. Posteriormente se debe volver a formar la película frágil y el proceso se repite.



**Figura 2.53.-** Esquema del mecanismo de ruptura de películas superficiales que conduce a la propagación discontinua de fisuras [68]

Las películas frágiles a las que hace referencia el modelo pueden ser una película dealeada, en el caso de aleaciones, o películas porosas u óxidos para el caso de metales puros. Así, por ejemplo, se da explicación a la corrosión bajo tensión que sufre el  $\alpha$ -latón en soluciones amoniacaes al disolverse selectivamente el cinc dejando una película dealeada de cobre con características tales que permite que el proceso de clivaje tenga lugar [76]. Sin embargo, la simple presencia de una película dealeada no es condición suficiente para que exista corrosión bajo tensión [76]. Por ejemplo, el mismo

$\alpha$ -latón sufre dealeado en soluciones de cloruros pero no sufre corrosión bajo tensión. La velocidad a la cual se produce el dealeado es crítica debido a su influencia sobre las propiedades mecánicas de la película frágil formada.

La crítica a este modelo es que sólo daría explicación a la fisuración transgranular, y se necesita otro mecanismo para explicar la propagación intergranular de fisuras.

Por lo expuesto, se concluye que este mecanismo no permite dar una explicación satisfactoria a todos los casos de corrosión bajo tensión ni predecir bajo qué condiciones experimentales se producirá el fenómeno [68].

#### 2.1.7.10.- TEORÍA DE LA MOVILIDAD SUPERFICIAL

Este mecanismo, al que se lo denominó "de movilidad superficial", permite reunir en un solo proceso la corrosión bajo tensión, la fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno de metales; ya que estos tres fenómenos tendrían un mecanismo común a nivel atómico en el fondo de la fisura [68].

El mecanismo se basa en los cuatro postulados siguientes:

**1.- El medio actúa modificando la movilidad superficial del metal.** La presencia de ciertos contaminantes modificaba sustancialmente la movilidad superficial del metal. Mientras algunos contaminantes aceleraban la movilidad superficial, otros la frenaban. Se comprobó que aquellos contaminantes que aceleraban la movilidad superficial eran precisamente los mismos que provocaban la fisuración inducida por el medio ambiente.

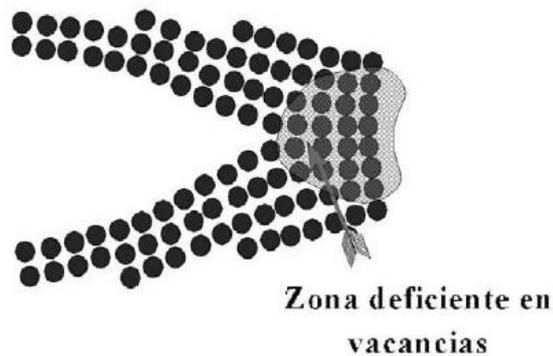
**2.- La temperatura a la que ocurre la corrosión bajo tensión es inferior a  $0,5 T_m$ ,** siendo  $T_m$  la temperatura absoluta de fusión del metal. La importancia de este postulado radica en que, tal como se sabe en metalurgia, por debajo de  $0,5 T_m$  la difusión en volumen es despreciable.

**3.- Sólo las tensiones elásticas son relevantes en corrosión bajo tensión.** Las fisuras por corrosión bajo tensión se producen prácticamente sin deformación plástica. Esto es equivalente a decir que el movimiento de las dislocaciones no es relevante para la propagación de las fisuras.

**4.- La propagación de la corrosión bajo tensión se produce por captura de vacancias en la punta de la fisura.** Los metales no cuentan con uniones químicas que puedan ser rotas por la acción del medio, tal como ocurre con los vidrios. Además, una acumulación bidimensional de vacancias es lo más cercano que se tiene a una fisura.

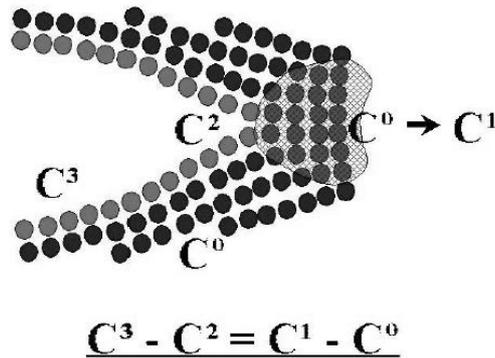
Finalmente, se demuestra en termodinámica que la concentración de vacancias en equilibrio en un metal varía aplicando fuerzas hidrostáticas sobre el mismo, tal como ocurriría en el fondo de una fisura. A esto debe agregarse que los principales efectos de movilidad superficial de metales están relacionados con movimiento de vacancias.

La presencia de fisuras en una red tensada en tracción hace que la misma actúe como concentrador de tensiones, cuyo principal efecto es el de crear localmente una zona deficiente en vacancias como se observa en la **figura 2.54** [68].



**Figura 2.54.-** Zona deficiente en vacancias provocada por la concentración de tensiones de tracción [68]

En base a los postulados anteriores, Galvele [68] desarrolló un mecanismo que puede ser explicado con la ayuda de las **figuras 2.54** y **2.55**. En las mismas se representa la distribución de átomos en el fondo de una fisura. Debido a que la concentración de vacancias en el fondo de la fisura (zona tensada) es inferior a la que corresponde al equilibrio, es necesario que éstas difundan hacia la punta de la fisura para alcanzar el valor de equilibrio. Ya que, como se dijo anteriormente, la corrosión bajo tensión sólo tiene lugar a temperaturas por debajo de  $0,5.T_m$ , la difusión superficial es el único mecanismo disponible para el transporte de vacancias.



**Figura 2.55.-** Relación de concentración de vacancias en el metal y en la superficie de la fisura [68]

Si  $U_v$  es la energía requerida para formar una vacancia, la concentración de vacancias en equilibrio térmico ( $C^0$ ) será [68]:

$$C^0 = A \cdot \exp - \left( \frac{U_v}{kT} \right)$$

donde  $A$  es una constante de proporcionalidad,  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta.

En presencia de tensiones mecánicas, la energía de formación de vacancias se verá modificada por un factor que dependerá de que las tensiones sean de tracción o de compresión. Si el área expuesta por cada átomo a la tensión  $\sigma$  es  $a^2$ , el trabajo efectuado para remover el átomo y generar una vacancia estará dado por  $\sigma \cdot a^3$  y la energía de formación de vacancias en presencia de tensiones será  $U_v - \sigma \cdot a^3$ , donde  $\sigma$  tiene valor positivo si las tensiones son de tracción. Luego, en equilibrio térmico, la concentración de vacancias en una zona tensada estará dada por la expresión [68]:

$$C^1 = A \cdot \exp - \left( \frac{U_v - \sigma a^3}{kT} \right)$$

Reagrupando se llega a:

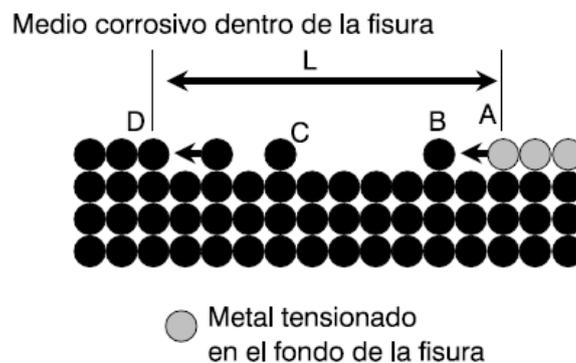
$$C^1 = C^0 \cdot \exp - \left( \frac{\sigma a^3}{kT} \right)$$

Esta concentración de vacancias se logra a través de la interacción de la red cristalina con las fuentes de defectos puntuales tales como superficies libres, dislocaciones, límites de grano, etc., e implicará difusión superficial, en límites de grano y en volumen. A las temperaturas de interés para la corrosión bajo tensión (menor de  $0,5.T_m$ ), tanto la difusión en límite de grano como la difusión en volumen son despreciables frente a la difusión superficial. La diferencia de concentración de vacancias entre la zona tensada y la libre de tensiones será (**figura 2.55**) [68]:

$$c^1 - c^0 = c^0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\sigma a^3}{kT}\right) - 1 \right]$$

La punta del metal, empobrecida en vacancias, captará vacancias de la superficie de la fisura. De este modo se creará en la superficie de la fisura una diferencia de concentración de vacancias igual a la del metal, tal como se indicaba en la **figura 2.55** [68].

Para conocer el gradiente de concentración de vacancias es preciso conocer cuál es la distancia L entre la zona tensionada y la libre de tensiones. Este valor estará dado en primera aproximación por la distancia que recorren los átomos, una distancia A-D en la **figura 2.56**. En la mayoría de los casos de corrosión bajo tensión, el camino de difusión será menor que L debido a la reacción entre los átomos y el medio. Éste puede actuar disolviendo el exceso de átomos (C) o introduciendo nuevas vacancias superficiales [68].



**Figura 2.56.-** Distancia que recorren los átomos emitidos en el fondo de la fisura y que corresponde al camino de difusión L de las ecuaciones [68]

El gradiente de concentración de vacancias estará dado por la expresión:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C^0}{L} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\sigma a^3}{kT}\right) - 1 \right]$$

y el flujo de vacancias será:

$$J_V = D_V \left( \frac{dC}{dx} \right)$$

Por razones de conveniencia, en lugar del coeficiente de difusión de vacancias, se empleará el coeficiente de autodifusión superficial, cuyos valores están relacionados por la expresión [68]:

$$D_V = \frac{D_S}{C^0}$$

Por otra parte, la concentración de vacancias obtenida da el número de vacancias por unidad de sitios de la red y, en la expresión que sigue, que surge de reemplazar  $dC/dx$  y  $D_V$  en  $J_V$ , se empleará el número de vacancias por unidad de volumen ( $C_0 \cdot a^3$ ) [68]:

$$J_V = \frac{D_S}{L \cdot a^3} \left[ \exp\left(\frac{\sigma \cdot a^3}{kT}\right) - 1 \right]$$

Si  $\eta = a^{-2}$  es el número de átomos por unidad de área, cada vez que  $\eta$  vacancias se muevan hacia el fondo de la fisura, ésta avanzará una distancia  $a$ . La velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) estará dada por la expresión [68]:

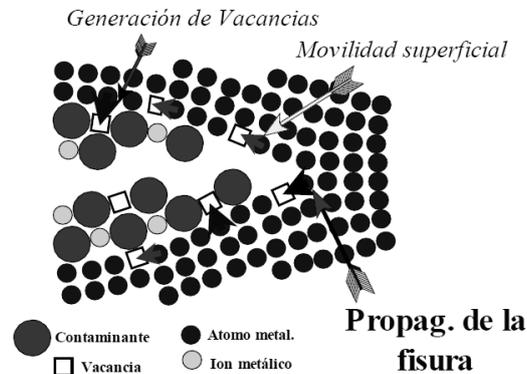
$$V_p = \frac{D_S}{L} \left[ \exp\left(\frac{\sigma \cdot a^3}{kT}\right) - 1 \right]$$

donde  $V_p$  estará dada en  $m \cdot s^{-1}$  cuando  $D_S$  (coeficiente de autodifusión superficial del metal o la aleación) esté en  $m^2 \cdot s^{-1}$ ,  $L$  (el camino de difusión) en  $m$ ,  $\sigma$  (la tensión en el fondo de la fisura) en  $N \cdot m^{-2}$ ,  $a$  (el diámetro atómico) en  $m$ ,  $k$  (la constante de Boltzman) en  $J \cdot K^{-1}$  y  $T$  (la temperatura de trabajo) en  $K$ .

La última ecuación es la ecuación fundamental del modelo de movilidad superficial. Da una relación cuantitativa entre la velocidad de propagación de fisuras,  $V_p$ , las tensiones

aplicadas,  $\sigma$ , la temperatura,  $T$ , y las propiedades del metal y del medio, resumidas en el valor de  $D_s$ , que también es función de la temperatura.

La **figura 2.57** da una descripción esquemática del funcionamiento del modelo de corrosión bajo tensión por movilidad superficial [68].



**Figura 2.57.-** Descripción esquemática del mecanismo de movilidad superficial [68]

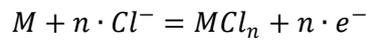
Teniendo en cuenta todo lo mencionado hasta aquí, es posible concluir que si se determina la naturaleza del compuesto superficial formado por la interacción entre el metal o aleación con el medio que lo rodea y se conoce su correspondiente punto de fusión ( $T_m$ ), se puede calcular cuál será el coeficiente de autodifusión superficial ( $D_s$ ) para cada temperatura ( $T$ ). Con dicho valor de  $D_s$  y conocido el valor de la tensión en el fondo de la fisura ( $\sigma$ ), es posible conocer con la última ecuación cuál será la velocidad a la que se propagarán las fisuras ( $V_p$ ) en tal medio. El valor de  $\sigma$  es difícil de determinar exactamente, pero habida cuenta de la poca reducción de área y la baja deformación encontrada en piezas que fallaron por corrosión bajo tensión, es coherente reemplazar el valor de la tensión en el fondo de las fisuras por el límite de fluencia del material ( $\sigma_{0,2}$ ).

#### 2.1.7.11.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES INDUCIDA POR $Cl^-$

A medida que la fisura se propaga se forman nuevas superficies que estarán expuestas al medio. En estos sistemas las puntas de las fisuras están localmente acidificadas y en ellas el material puede encontrarse activo o cercano a ello [80]. La reacción que se da en soluciones acuosas es:



En el caso particular de soluciones que contengan  $\text{Cl}^-$ , puede darse la formación de complejos (solubles o insolubles), dependiendo de la afinidad que tenga M para con los  $\text{OH}^-$  o con los  $\text{Cl}^-$ . La reacción será:



Estos compuestos son de gran importancia para explicar la CBT por medio de la teoría de movilidad superficial [83].

#### 2.1.7.12.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES EN AISM

En particular, para los aceros AISM, el potencial de picado ( $E_p$ ) disminuye con el contenido de  $\text{Cl}^-$ . La variación de  $E_p$  con la concentración de  $\text{Cl}^-$  y con la temperatura para un AISM se muestra en la **figura 2.58** [70]. El comportamiento es típico para un acero inoxidable. Es sabido que los  $\text{Cl}^-$  desestabilizan la capa pasiva [10]. Existe, además, un efecto secundario de la cantidad de  $\text{Cl}^-$  en una solución saturada de  $\text{CO}_2$  que es la disminución del pH [84], lo cual empeora las condiciones para evitar la degradación del metal.

La presencia de partículas de austenita en la microestructura afecta a la resistencia a la fisuración del metal soldado por varios motivos. Primero, partículas de austenita retenida influyen en la precipitación de carburos de Cr y Mo. La **figura 2.59** muestra cómo el aumento en la cantidad de austenita implica un descenso en la cantidad de precipitados de Cr y de Mo. De esta manera será mayor la cantidad de estos elementos en solución sólida, claves para la resistencia a la corrosión [39].

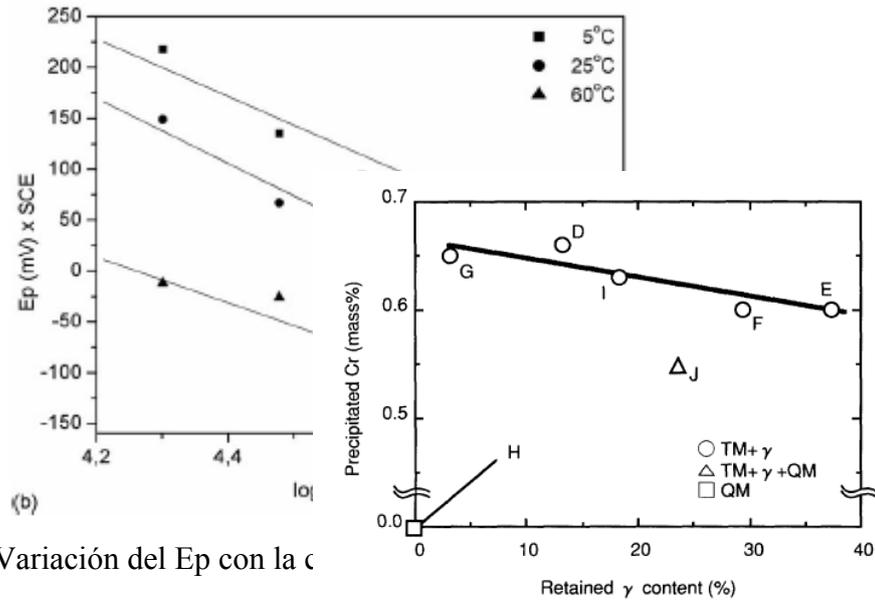


Figura 2.58.- Variación del  $E_p$  con la  $c$

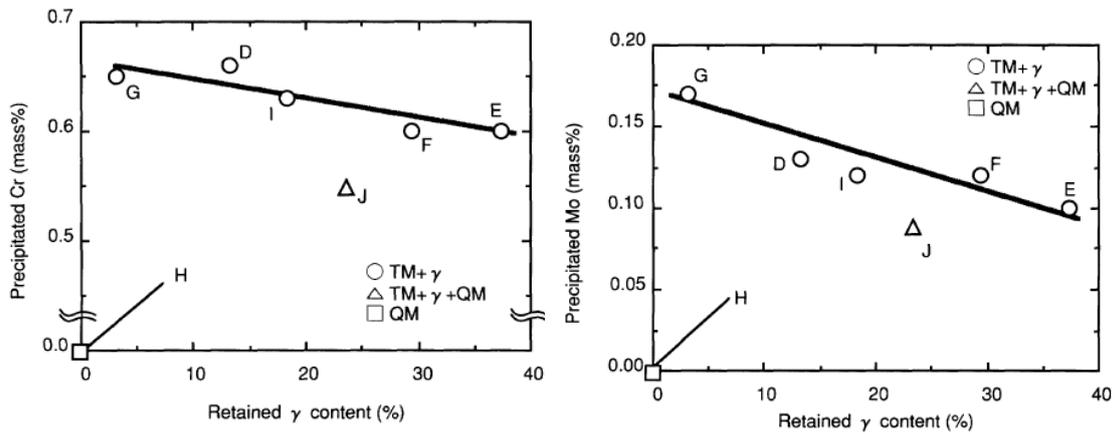


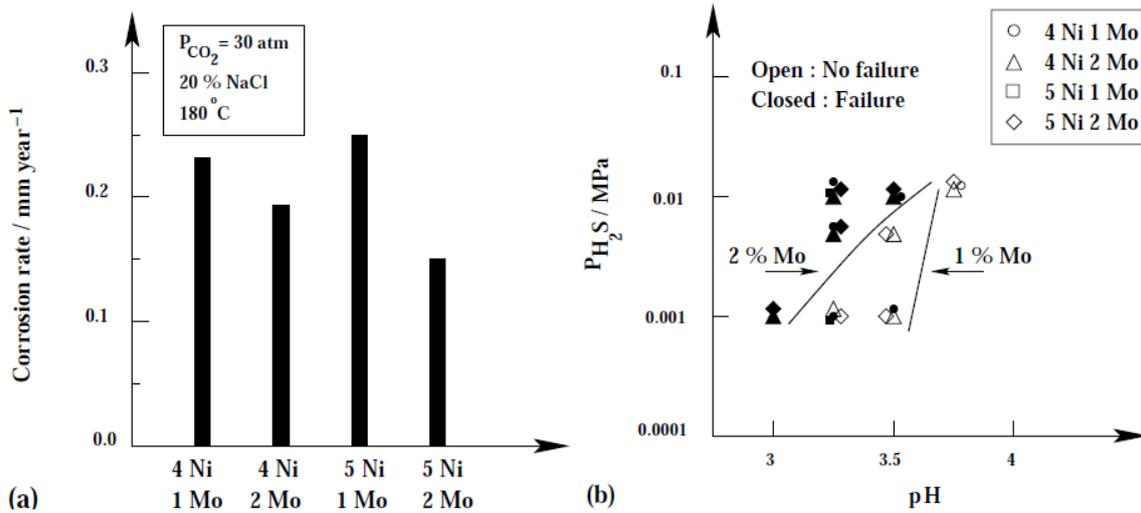
Figura 2.59.- Influencia de la cantidad de austenita sobre la precipitación de carburos de Mo y Cr. TM: martensita revenida;  $\gamma$ : austenita; QM: martensita sin revenir [39]

En segundo lugar, se sabe que la austenita es menos susceptible al daño por H cuando éste se encuentra en solución sólida. Esto es porque el coeficiente de difusión de H en  $\gamma$  es varios órdenes de magnitud menor que para  $\alpha'$  o  $\alpha$ . Además la solubilidad de H en  $\gamma$  es mayor que en  $\alpha$ . Una mayor cantidad de aquella fase en la microestructura del AISM previene mecanismos de degradación asociados con fenómenos de H en solución, como podrían ser los casos de SSC, fragilización por H o algún caso de CBT asistido por H [36].

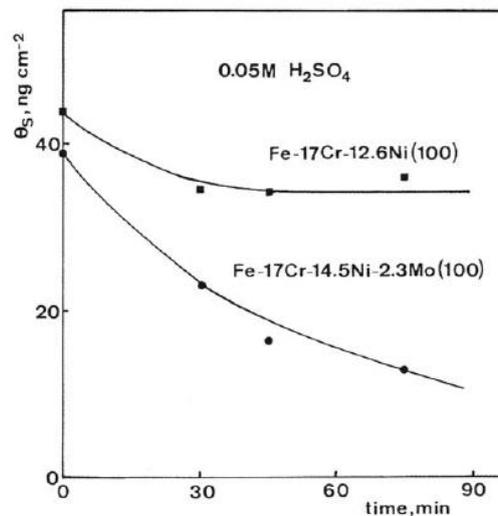
En cuanto a la corrosión localizada, como ser corrosión por picado, se espera que un aumento en la cantidad de austenita favorezca la resistencia al picado [85]. Un aumento de precipitados disminuye la resistencia al picado, ya que podrían estar asociados a

sitios preferenciales de nucleación de los pits. Algunos autores [86-88] reportan problemas de CBT en AISM donde las fisuras son intergranulares. Hay indicios de que el problema está asociado a la precipitación de carburos del tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  en los antiguos bordes de grano austeníticos y en las interfaces ferrita/martensita. Los carburos pueden precipitar en soldaduras multipasadas. El problema existe aun en estos aceros de tan bajo carbono. Soluciones a la sensitización en uniones soldadas de AISM son los PWHT y el agregado de Ti ( $\approx 0,15\%$ ) a los depósitos de soldadura [89]. Los tratamientos térmicos logran homogeneizar el contenido de Cr en las zonas empobrecidas. El tratamiento térmico activa la difusión del Cr desde zonas ricas hacia las zonas empobrecidas. Mientras que la presencia de Ti estabiliza al acero. Es decir, se forman preferentemente carburos de Ti, más precisamente el carburo MC, en lugar de los  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  tan ricos en Cr.

Para aumentar la resistencia a la corrosión en el transporte de fluidos del petróleo y gas, la adición de Mo es esencial. El aumento de este elemento mejora la resistencia a la corrosión, reduciendo la velocidad de corrosión tanto generalizada como localizada y además, mejora el comportamiento ante el SSCC [90]. Si bien no existe una única razón, se puede mencionar que el Mo disminuye la corriente de corrosión y actúa en los procesos superficiales de adsorción causantes de la desestabilización de la capa pasiva en aceros inoxidable y promotores de la entrada de hidrógeno al metal [90]. En la **figura 2.60** se muestra el efecto del Mo sobre la resistencia a la corrosión generalizada y SSCC [16]. El Mo estabiliza la capa pasiva ante la presencia de distintos agentes corrosivos [91]. En la **figura 2.61** se ve cómo la presencia de Mo en una de las aleaciones disminuye la cantidad de azufre adsorbido en la superficie aumentando de esta manera la estabilidad de la capa pasiva en medios ácidos (medios ácidos o agrios son aquellos formados por una fase acuosa que contiene  $\text{H}_2\text{S}$ , comunes en la explotación de petróleo y gas).



**Figura 2.60.-** (a) Efecto de Mo en la resistencia a la corrosión bajo CO<sub>2</sub> a 180 °C en dos diferentes concentraciones de níquel (probetas sumergidas durante 7 días); (b) Efecto de Mo en la resistencia bajo SSC (tensión aplicada 100% fluencia). Composición base 0,025C-13Cr-0,45Mn [16]



**Figura 2.61.-** Influencia del Mo sobre el S adsorbido en monocristales de aleaciones Fe-Cr-Ni. El Mo remueve el S adsorbido en la superficie [92]

Felton y colaboradores [93] realizaron un estudio de SSC a diferentes grados de aceros inoxidables martensíticos en diferentes medios. **La figura 2.62** muestra los resultados que obtuvieron los autores.

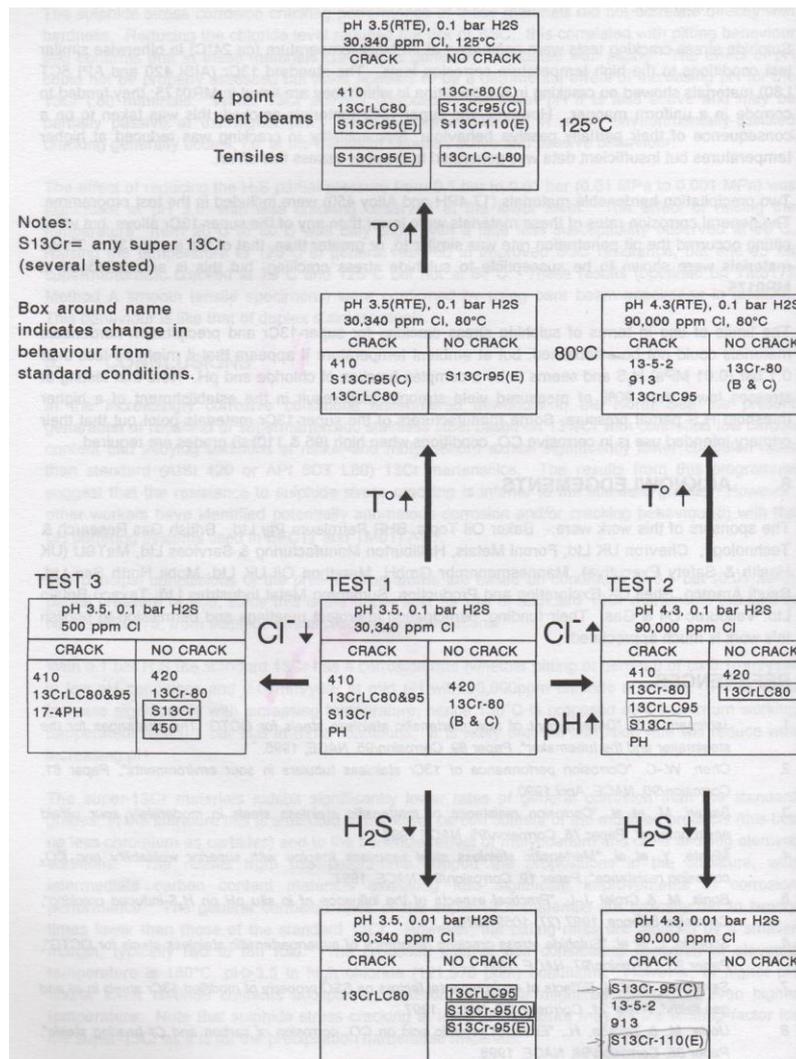


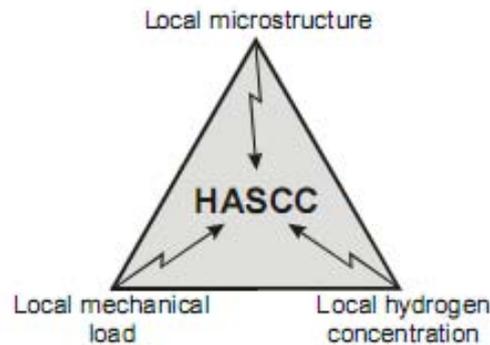
Figura 2.62.- Resultados de SSC a diferentes grados de aceros martensíticos [93]

La resistencia a la SSC de estos materiales no está relacionada directamente con la dureza. Reduciendo los niveles de cloruros, se reduce el riesgo al SSC ya que disminuye el riesgo al picado y confirma que en estos materiales la fisuración ocurre generalmente asociada al picado. El efecto del pH no puede ser evaluado correctamente pero no parece tener un efecto negativo el aumento del pH [93]. El efecto de la reducción de los niveles de H<sub>2</sub>S fue significativo a un pH de 3,5, la cual mostró la menor cantidad de materiales fisurados. El efecto de la temperatura fue leve de 20 a 80 °C ya que a esta última temperatura se encontró una leve pérdida de susceptibilidad. Aumentar la temperatura a 125 °C empeora las condiciones del medio y aumenta el riesgo a la SSC [93].

### 2.1.8.- MECANISMOS DE DAÑO POR H

Macroscópicamente, la fragilización por H es similar a la CBT cuando un material dúctil experimenta una fractura frágil si se lo expone a la combinación de tensiones e H en un medio corrosivo. Los modos de fractura del mecanismo de fragilización asistida por H son, comúnmente, transgranulares, aunque se observaron fracturas intergranulares en alguna aleaciones. El H en su forma atómica difunde a través de la red cristalina a sitios intersticiales, e inclusive bajas concentraciones, como unas pocas partes por millón, pueden causar fisuras [22]. Se ha propuesto un gran número de mecanismos para explicar el efecto del H: la mayoría de ellos se basa en la interacción de las dislocaciones con H disuelto [13].

La fisuración inducida por H puede ser microscópicamente considerada como una interacción local de la microestructura, una carga mecánica y una concentración de H, como se representa en la **figura 2.63** [94].



**Figura 2.63.-** Tres factores principales que influyen a la fisuración asistida por H [94]

Recientemente, han sido dadas numerosas sugerencias contrarias en los mecanismos de fisuración inducida por H, basadas en diferentes puntos de vista, asociados con la interacción entre las cargas mecánicas y la concentración de H. Como este fenómeno ocurre en escala atómica, las teorías no son fácilmente verificables. Hay un acuerdo en la literatura general, que dice que el fenómeno no puede ser descrito por un solo mecanismo. Por otro lado, la comprensión de los mecanismos generales de fisuración inducida por H, como así también, de los procesos de captura y difusión de H y la determinación de las cargas mecánicas deberían proveer una suficiente explicación de

este fenómeno. Por esta razón, los diferentes mecanismos reportados en la literatura se presentan en esta sección.

#### 2.1.8.1.- TEORÍA DE LA PRESIÓN

La teoría de la presión representa el mecanismo más viejo, propuesto para explicar la fisuración inducida por H. Según esta teoría, las rupturas internas se producen mediante la carga de probetas sin tensión con H, el cual precipita y se recombina en moléculas en defectos internos, tales como huecos e inclusiones no-metálicas y, subsecuentemente, genera una alta presión interna dentro de los defectos. Según lo propuesto por Zapffe et al. [95], la porción principal del H absorbido en Fe consiste en moléculas ionizadas parcialmente ocluidas en defectos internos, tales como micro-huecos, inclusiones no-metálicas, etc.

La presión de las moléculas de H, producto de la recombinación de los átomos absorbidos en tales defectos, se incrementa de acuerdo con la ley de solubilidad. Sin embargo, si la precipitación del H molecular es insuficiente o los lazos de la red son débiles, puede ocurrir la nucleación y el crecimiento de micro-fisuras en ausencia de una tensión aplicada externamente.

En general, la presión local es varios órdenes de magnitud mayor que 1 atm, es decir, superior a la tensión de fluencia del acero, que genera una extensión de las microfisuras, como se muestra en la **figura 2.64** [96], donde los micro-huecos o micro-fisuras finalmente se combinan para formar grietas, a escalas más macroscópicas [97], que desempeñan un papel importante en la rotura del material.

El hecho de que las tensiones en la estructura del acero son de tipo triaxial, significa que la tensión impuesta, es decir, la tensión local combinada con la tensión aplicada externamente, puede conducir a la ruptura de los materiales [98]. Se puede quitar fácilmente el H de los microhuecos elevando la temperatura del material o mantener el mismo a temperatura ambiente durante un cierto tiempo, si es que no se recombina en moléculas [99]. En cualquier caso, los micro-huecos con el H molecular, aún permanecerán ahí, como parte de la subestructuras del material, tensionando la estructura.

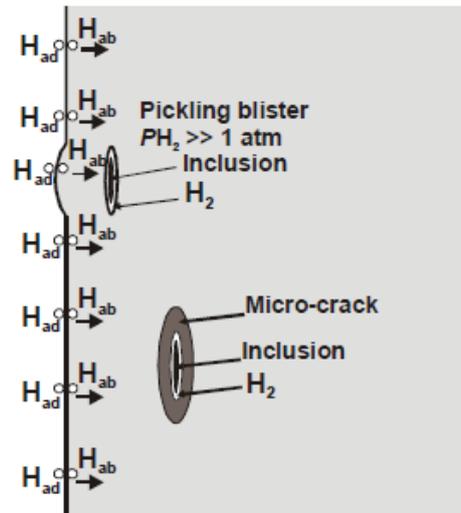


Figure 2.64. Schematic illustration of pressure theory for describing the hydrogen-assisted cracking phenomenon [96].

**Figura 2.64.** Esquema de la teoría de la presión para describir el fenómeno de fisuración asistida por H [96]

Con respecto a las soldaduras, se debe tener en cuenta que, usualmente, las moléculas de hidrógeno se forman a altas temperaturas y la consiguiente presión se produce durante el enfriamiento.

#### 2.1.8.2.- TEORÍA DE LA DECOHESIÓN

El efecto del H sobre la fuerza de cohesión de la red de Fe ha sido primeramente mencionado por Troiano et al. [100-101]. Oriani [102-104], propone que el H disuelto puede reducir la fuerza de cohesión promedio entre los átomos de Fe, como se muestra en la **figura 2.65**. Esta hipótesis se apoya en el hecho de que la fractura del acero en un ambiente de H parece frágil y que es más fácil para el metal responder a la tensión aplicada por la separación de Fe-Fe en enlaces atómicos, en lugar de la deformación plástica.

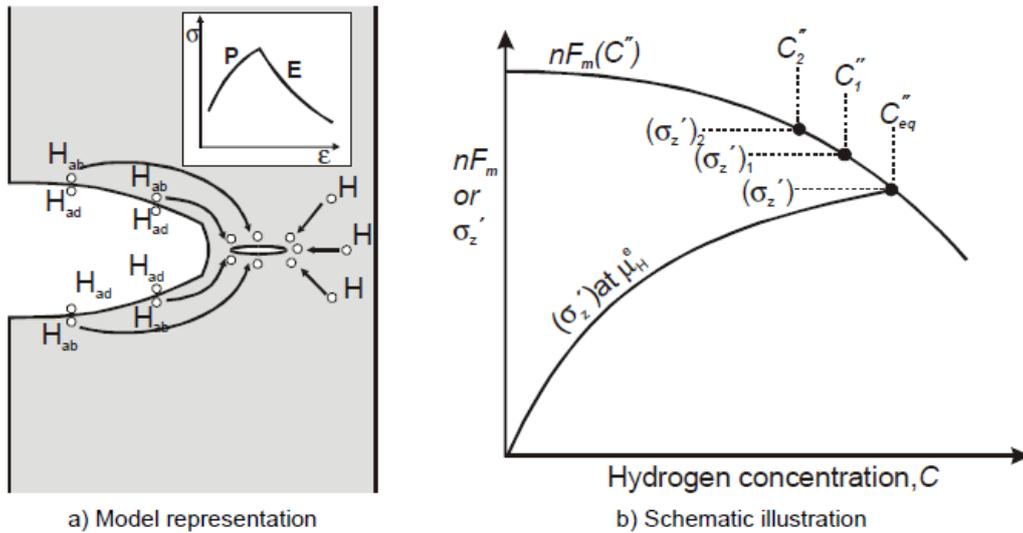


Figure 2-13: Decohesion theory describing hydrogen assisted cracking phenomena: a) Model representation of decohesion of iron-iron bonds caused by dissolved hydrogen atoms, b) Schematic illustration of the equilibrium of hydrogen concentration at the position of maximum tensile stress at the specific value of hydrogen chemical potential,  $\mu_H^e$ .

Figura 2-65. La teoría de la decohesión describe los fenómenos de la ruptura por H: a: la representación del modelo de la decohesión del Fe, causado por los átomos de H disueltos; b: esquema de equilibrio de la concentración de H en la posición de máxima resistencia a la tracción para un valor específico de potencial de H [96]

Además, la concentración local de H se incrementa por el componente positivo de la tensión elástica, dado que el H primero debe difundir hasta una región elásticamente tensionada [103] y se acumula en las regiones de tensión hidrostática específica, hasta el equilibrio, a una pequeña distancia atómica de la punta de la fisura. Bajo estos supuestos, el punto principal de este mecanismo es describir cómo el H afecta a la propagación de grietas y no a la nucleación de las mismas, aunque los dos fenómenos tienen más probabilidades de depender de los mismos procesos físicos.

Basado en el principio básico de este modelo, la propagación de la fisura puede ocurrir si la máxima tensión  $\sigma'$  en un lugar determinado del plano normal de la punta de la fisura es igual a la máxima fuerza de resistencia cohesiva del metal por unidad área. Esto puede ser formulado por [103]:

$$\sigma'_{max} = nF_m[HD]$$

donde n es el número de átomos de metal por unidad de superficie en el plano de la fisura y  $F_m$  es la máxima fuerza de resistencia de cohesión de los átomos de Fe.

Sin embargo, con respecto al efecto de la concentración de H en el comportamiento de la propagación de las fisuras, una mayor presión hidrostática y/o mayor tensión de corte,

darán lugar a una mayor acumulación de H disuelto por delante de la punta de la fisura hasta el estado de equilibrio, mientras que la fuerza máxima de arrastre de cohesión disminuye más de lo normal, representada en la **figura 2.65a** [96].

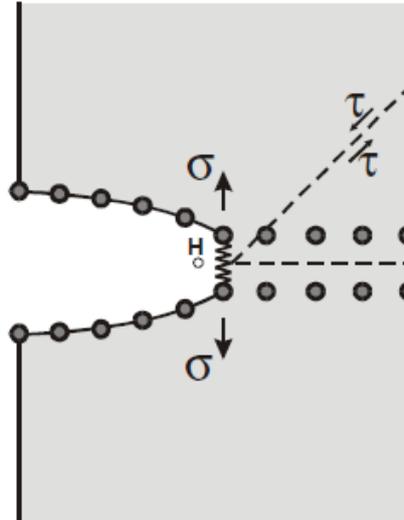
Como ventaja particular, la teoría de la decohesión se basa en que la difusión de H es necesaria para el transporte del mismo hacia la región crítica de tensión delante de la punta de la fisura.

#### *2.1.8.3.-TEORÍA DE LA ADSORCIÓN*

La teoría de adsorción propuesta por Uhlig [105], se basa en el criterio de Griffith para una fractura de un sólido idealmente frágil. Se ha pensado en el H atómico para reducir la energía de enlace de los átomos del metal, especialmente en la ubicación específica en el extremo de la raíz de la fisura, por debajo de un nivel crítico de la tensión cortante que se requiere para crear nuevas superficies de fractura. Esto significa que la iniciación y propagación de las fisuras se llevan a cabo sin la disolución del metal, como se representa en la figura **2.66** [97].

La aplicación de la teoría de adsorción a la fisuración asistida por H permanece con signos de interrogación, ya que se supone que la iniciación y propagación de la fisura tiene lugar gracias a la rotura de material en una distancia específica delante de la punta de la fisura, en la zona de máximas tensiones [97].

Además, la energía requerida para propagar la fisura en el material, está asociada, casi exclusivamente, con la deformación plástica, por lo tanto, el cambio en la energía sobre la superficie no debe ser significativo [98]. Otras discrepancias con este modelo han sido reportadas por Hirth [106], que indica una subestimación de la energía necesaria para crear nuevas superficies de fractura y la no consideración de los procesos de propagación continua de fisuras. Así pues, la teoría de adsorción es muy adecuada para dar cuenta de la dinámica de propagación de las fisuras.



**Figura 2.66.-** Ilustración esquemática del mecanismo de la fisuración asistida por H en base a la teoría de absorción [97]

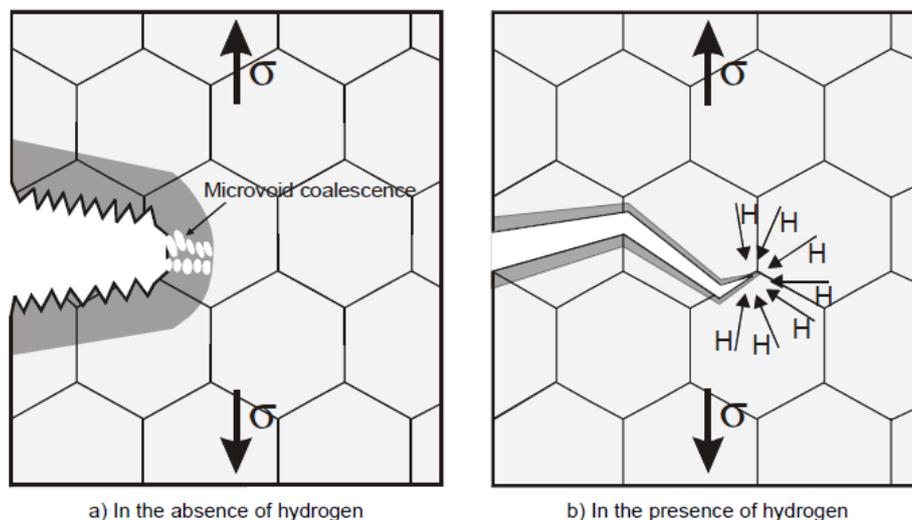
#### 2.1.8.4.- TEORÍA DE INTERACCIÓN DE LAS DISLOCACIONES

El supuesto básico de esta teoría es que la presencia de H alrededor de una dislocación puede cambiar la movilidad de la misma. Esta reducción de la movilidad, puede influir en el comportamiento a la fractura de los materiales al cambiar las características plásticas. Nelson [99] observó que la influencia del H en la movilidad de la dislocación representa un efecto de endurecimiento o de ablandamiento, dependiendo del material y de la composición de la aleación. En cuanto al efecto de endurecimiento, se supone que el H interactúa en el campo de la alta tensión junto con las dislocaciones formando una atmósfera de Cottrell [40], es decir, una nube de hidrógeno, que puede dificultar fuertemente el movimiento de las dislocaciones, de modo que es necesaria una mayor fuerza para generar el movimiento de la dislocación. La reducción de la movilidad de la dislocación y el cambio en las características de deslizamiento, hace que la deformación de la punta de la fisura sea más difícil, y por tanto, la propagación de la fisura tenga lugar con bajos niveles de carga externa aplicada al componente.

Como contribución a este mecanismo de fisuración, Louthan et al. [107] informaron que la asociación y el movimiento del H con las dislocaciones, pueden causar la degradación de las propiedades del metal, debido a que la interacción del H y la dislocación modifican los procesos de deformación plástica mediante la estabilización de microfisuras y cambia la tasa de endurecimiento. Sin embargo, como mecanismo de

fragilización es más aplicable a los materiales dúctiles que a los frágiles, ya que la deformación de materiales frágiles está limitada [99].

La idea detrás del efecto de ablandamiento es la suposición de que el H podría reducir la resistencia a la fractura de los materiales. Como fue observado experimentalmente por Beachem [108], la reducción de la plasticidad microscópica y el cambio de los modos de fractura, asociados con H, generan una mayor fractura frágil. Se han mencionado observaciones en aceros de alta resistencia para apoyar esta idea. Esta deformación está localizada, básicamente, en la zona donde se satura la concentración de H. Se produce la falla de la red de metal, cuando se alcanza la tensión crítica en la zona local específica delante de la punta de la fisura, como se representa esquemáticamente en la **figura 2.67**. Lynch [98] dio una expresión amplia para apoyar la observación de Beachem, de que el H disuelto en la superficie del extremo de la fisura facilita el movimiento de la dislocación en lugar de restringirle el movimiento. Como la quimisorción de una especie como el H, aumenta el número de vecinos alrededor de los átomos de la superficie, la distorsión de la red se reduce y la nucleación de las dislocaciones es más fácil.



**Figura 2.67.-** Demostración esquemática de propagación de fisuras en aceros de alta resistencia [96]

Las más amplias investigaciones sobre estos fenómenos han sido llevadas a cabo por Sofronis et al. [109-110], mediante el desarrollo de la teoría del mecanismo “Hydrogen Enhanced Localised Plasticity” (HELP). El principio básico de su suposición es que la

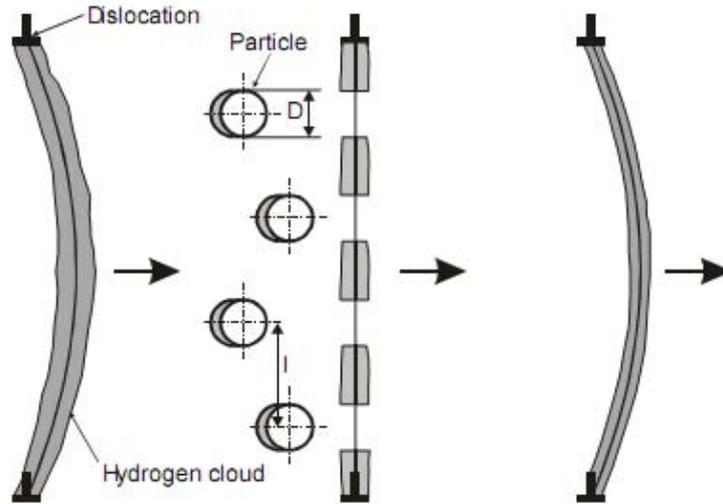
presencia de H en solución sólida reduce las barreras para el movimiento de la dislocación y aumenta la movilidad de las dislocaciones, creando así, una alta capacidad de deformación local. El proceso de fractura es un proceso plástico de falla altamente localizado por la disminución de la resistencia del material en vez de la fragilidad, ya que la zona localizada es suavizada por la presencia de H local. Basado en este mecanismo, la característica de propagación de grietas en metales relativamente puros y metales de aleación puede ser diferente. Para metales puros, la fractura tiende a ser a lo largo de planos de deslizamiento y en las aleaciones a lo largo del plano de máxima tensión normal, debido a la acción de los sistemas de deslizamiento múltiples.

La contribución de Tien et al. [111], que propone un modelo para la determinación del H transportado por la dislocación, como así también, la mejora que el H genera en la movilidad de las dislocaciones, está basada en el concepto de las atmósferas de Cottrell [111]. El efecto de la concentración de hidrógeno en la dislocación, puede ser descrita por la ecuación de Boltzmann [111] como:

$$[HD]_{dis} = [DH]_{\infty} e^{(-E_B/kT)}$$

Donde  $E_B$  es la energía de enlace de H en la dislocación (0,1 a 0,5 eV),  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $[HD]_{dis}$  es la concentración de H en la dislocación y  $[DH]_{\infty}$  es la concentración de H en equilibrio.

La **figura 2.68** muestra el modelo de atmósfera Cottrell, representando el enriquecimiento de las partículas de H que pasan a través de la inclusión con una carga externa aplicada en la dislocación.



**Figura 2.68.-** Esquema de la nube de H moviéndose sobre la dislocación de la izquierda. La difusión a lo largo de la dislocación recupera la uniformidad de la nube, como también la dislocación se mueve a la derecha [96]

El H puede ser capturado en la inclusión. Esto genera un aumento de las fuerzas de arrastre para el movimiento de la dislocación y reduce la cantidad de H en la dislocación en movimiento y, finalmente, el movimiento de la dislocación es más difícil. Así, la propagación de la fisura puede ocurrir en una región sensible, en la cual, se encuentra una punta de fisura más nítida y frágil. La cinética de crecimiento de fisuras aumentará de forma drástica, si la carga global es adicionalmente agregada. La razón es que el cambio del comportamiento de la fractura se ve afectado por una reducción de la movilidad de la dislocación con cambios en las características de desplazamiento [99]. La velocidad de desplazamiento con una nube de H  $V_{DH}$ , generalmente se expresa por la relación de Einstein-Stokes [111]:

$$V_{DH} = M \cdot F_{dd}$$

Donde M es la movilidad de la nube y  $F_{dd}$  es la fuerza que maneja la dislocación. Hasta la fecha las teorías sobre el efecto del H en la dislocación y la capacidad de deformación de los materiales son muy diferentes.

### 2.1.8.5.- TEORÍA DE LOS HIDRUROS

La fragilidad de los materiales metálicos por la formación de una segunda fase, conocida como hidruro de metal, se ha categorizado dentro de la fisuración asistida por H. Nelson [99] explicó que la formación de hidruros en el material se puede clasificar en cuatro grupos en función del potencial de hidruro, el cual causa diferentes formas de metal-H; I) hidruros iónicos; II) hidruros de transición; III) hidruros intermedios y IV) hidruros covalentes. Los hidruros de transición son relativamente importantes, en particular para las aleaciones estructurales, pero no todos los metales en la región de transición, por ejemplo, Fe, Ni, Cr, Cu y Mo, pueden interactuar con el H para formar un enlace metálico con el H. Sin embargo, los metales de transición del grupo V de la tabla periódica de los elementos, incluyendo Nb, V, Ta, Zr, Ti y Mg, posiblemente pueden hacerlo a través de otros mecanismos [112].

Extensas investigaciones sobre el tema relativo a la formación de hidruros, en particular para el grupo V, han sido reportadas por Birnbaum [112]. Los sistemas donde han precipitado hidruros frágiles, como los de circonio, a relativamente bajos valores de difusión de H exhiben clivaje, mientras son tensionados y fractura dúctil, entre los hidruros durante los ensayos de tracción a temperatura ambiente. Los hidruros metálicos simplemente ayudan en la disminución de la resistencia y ductilidad del material, por lo tanto, el modo de fractura frágil puede ser observado en la superficie de la fisura, a muy baja velocidad de deformación y temperatura, en la cual, el H puede ser transportado hasta la punta de la fisura. Sin embargo, para una serie de sistemas, por ejemplo,  $\beta$ -bcc (Ti-fase), una importante fragilización es causada por el H, que no puede ser visualizado por la alta solubilidad del H en el material. Por otro lado, para el sistema  $\alpha$ -hcp (Nb-fase), por ejemplo, donde se pueden formar los hidruros estables, la fractura es del tipo de clivaje mostrando muy poca deformación local y, la propagación de la fisura se lleva a cabo a lo largo del plano de clivaje del hidruro. Para un sistema donde la movilidad de H es suficientemente alta, la cinética de la formación de hidruro se rige por la difusión del H intersticial en el rango de temperatura de fragilidad.

Además, Birnbaum también determinó el mecanismo de fragilización del hidruro representado en la **figura 2.69**.

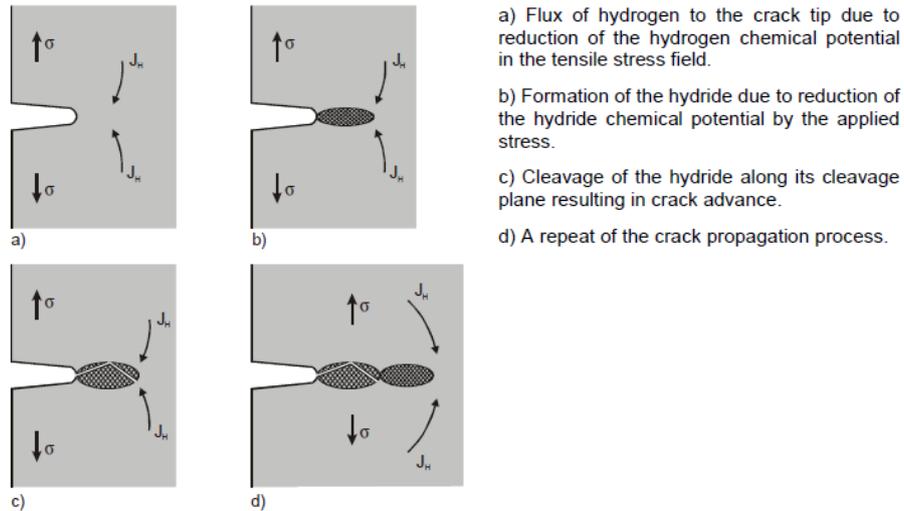


Figure 2-17: Schematic illustration of hydride theory showing crack propagation in the metallic hydride

**Figura 2-17.** Ilustración esquemática de la teoría de los hidruros mostrando la

propagación de la fisura en la región del hidruro metálico delante de la punta de la fisura

[96]

El potencial químico del soluto de H en la punta de la fisura, con una extrema distribución de tensiones y deformaciones, se puede reducir mediante la aplicación de una tensión de tracción que resulta en el transporte del H en la punta de la fisura. La concentración de hidrógeno local antes de la punta de la fisura, aumenta hasta que alcanza un valor tal, como se indica en la siguiente ecuación:

$$[DH]_{prs} = [DH]_{abs} \cdot e^{(\sigma_{ii} \cdot V_H / RT)}$$

Donde  $[DH]_{abs}$  es la concentración de hidrógeno en la ausencia de tensión, R es la constante universal de los gases,  $\sigma_{ii}$  es la tensión esférica y  $V_H$  es el volumen molar parcial de H en solución.

La tensión, además disminuye la energía libre del hidruro ( $\alpha-\beta \Delta G$ ) en las áreas de concentración de tensiones y la precipitación de hidruros se producirá si la energía libre es igual a cero ( $\alpha-\beta \Delta G = 0$ ). En general, se puede dar la fragilización de aleaciones por la presencia de hidruros metálicos en la red. La cinética de este proceso es controlado por el transporte de H hacia el campo de tensiones hidrostáticas.

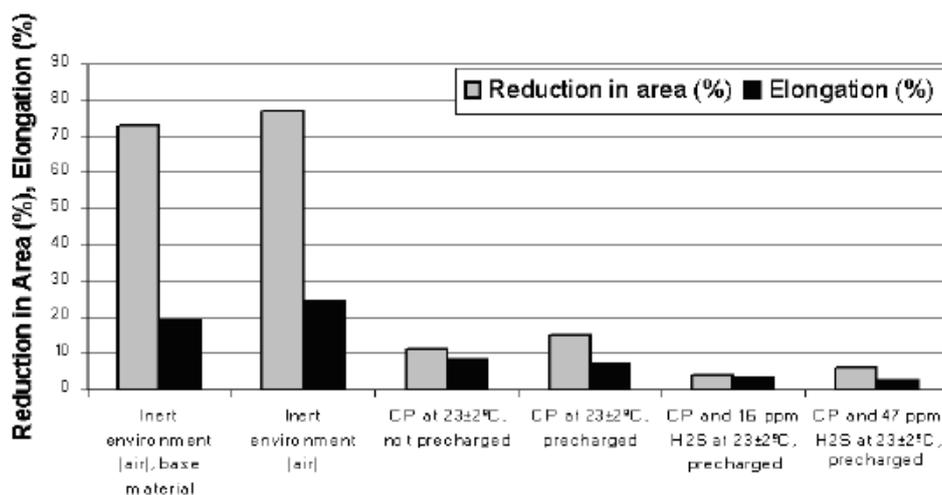
La fragilización de los materiales influida por la presencia de hidruros metálicos en la red matriz, puede ocurrir porque el volumen local de la red se incrementa por la

formación de hidruro, o porque la ductilidad del material se reduce por la presencia de hidruros metálicos o ambos factores [99].

Sin embargo, no hay duda de que la formación de hidruro metálico en la red puede ser un factor principal de la fragilidad en las aleaciones, pero este mecanismo no puede explicar la fragilidad de las aleaciones en base hierro, debido a las razones descritas anteriormente.

#### 2.1.8.6.- FRAGILIZACIÓN POR H EN AISM

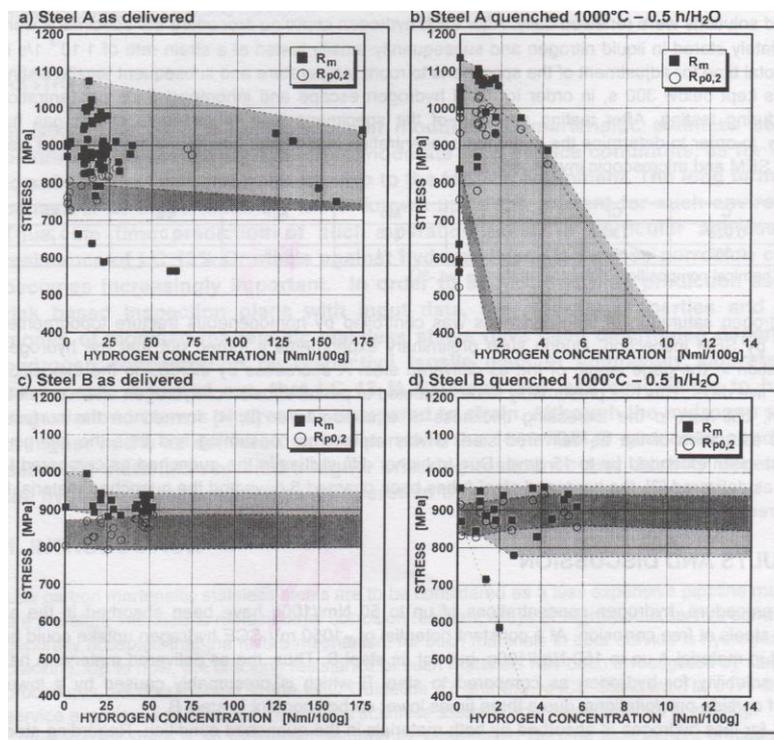
La resistencia a la corrosión de estos aceros es buena, sobre todo en ambientes con CO<sub>2</sub>, incluso en presencia de grandes contenidos de cloruros. En ambientes moderadamente ácidos, es decir bajas presiones de H<sub>2</sub>S, también ofrecen una buena resistencia a la corrosión. Los problemas que puedan llegar a tener son corrosión por picado y fisuración asistida por el medio, sobre todo cuando el medio posee altos contenidos de H<sub>2</sub>S. La resistencia a este mecanismo de falla crece a medida que se aumenta el contenido de aleación en estos aceros [8]. En sistemas protegidos catódicamente el problema principal es el daño ocasionado por el hidrógeno que se encuentra en solución sólida. Es decir, fragilización por hidrógeno (HE). La protección catódica en medios ácidos potencia la degradación del material como se muestra en la **figura 2.70** [113].



**Figura 2.70.-** Efecto de la protección catódica y el contenido de H<sub>2</sub>S sobre la ductilidad de un acero 12Cr 6Ni 2,5Mo; CP: Cathodic Protection [113]

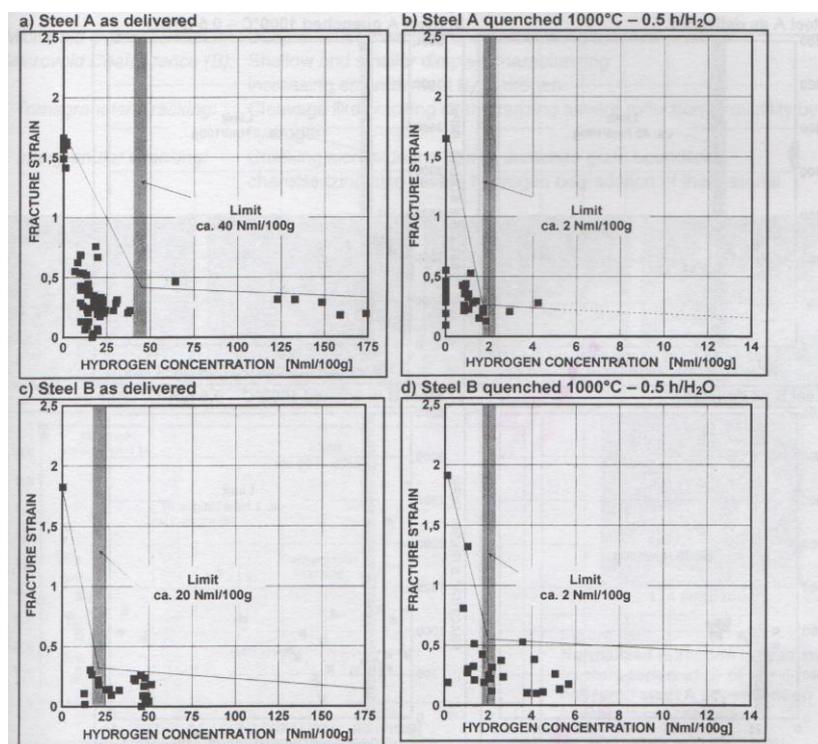
El interés en estos aceros nace a partir de la necesidad de obtener materiales con la capacidad de resistir a la degradación ocasionada por medios cada vez más agresivos, aumentando también, la eficiencia en los costos de las obras. Las condiciones del transporte de gas y petróleo son cada vez más exigentes. Las distancias para llevar energía hacia los centros de distribución son cada vez mayores y por lo tanto las presiones también. Si a estos problemas se suma que los pozos tienden a ser más profundos y los ambientes más agresivos, se puede entender el interés de la industria del gas y el petróleo por los aceros inoxidables supermartensíticos.

Bollinghaus y colaboradores [114] estudiaron el comportamiento de dos grados de AISM frente a distintas concentraciones de hidrógeno en tracción lenta, uno 13Cr, 4Ni y 1Mo y otro 13Cr, 6,5Ni y 2,5 Mo. Encontraron que en estado como recibido, no existe significativa dependencia de la concentración de H sobre las resistencias a la tracción y a la fluencia, como se muestra en las **figuras 2.71a** y **2.71c**. En condición de solubilizado a 1000 °C durante 30 minutos el material de menor grado mostró una significativa reducción de las propiedades en tracción con baja concentraciones de H, como se muestra en la figura **2.71b**. Por el contrario, las propiedades de tracción no sufrieron alteraciones para el acero más aliado después del mismo tratamiento térmico, como se indica en la **figura 2.71d**.



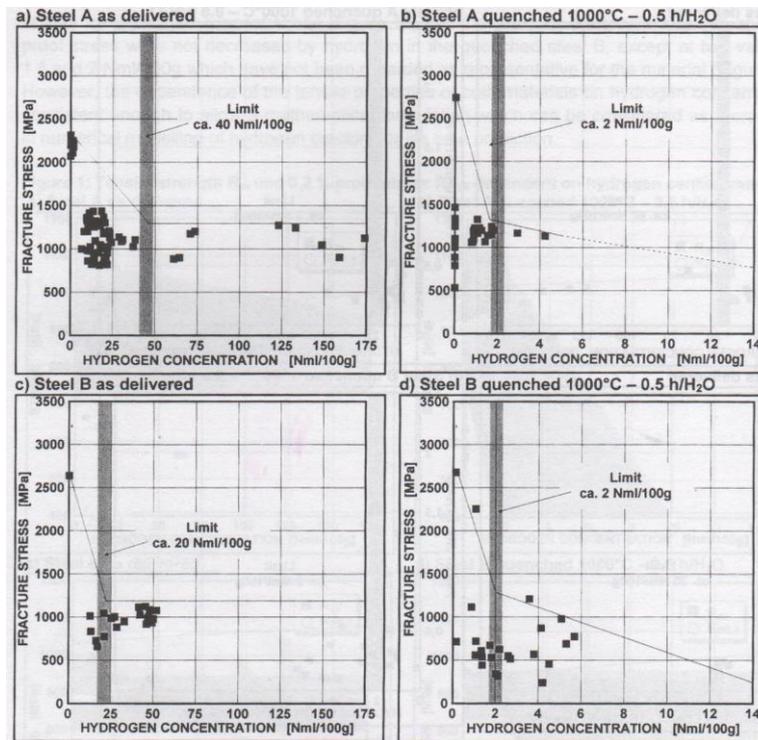
**Figura 2.71.-** Efecto de la concentración de H sobre las propiedades mecánicas [114]

Para caracterizar la ductilidad de ambos materiales se calculó la deformación verdadera a la fractura. Ésta mostró un comportamiento con una significativa dependencia de la concentración de H como se muestra en la **figura 2.72** [114]. Para las condiciones de tratamiento térmico y para ambos aceros la dependencia de la deformación verdadera a la fractura es del tipo bilineal. Para los aceros A y B (de bajo y alto grado) la concentración límite fue de alrededor de los 40 Nml/100g y alrededor de los 20 Nml/100g respectivamente, como se muestra en las **figuras 2.72a** y **2.72c**. En el caso de los materiales en condición como recibido este efecto puede estar relacionado con la precipitación de carburos. A bajas concentraciones el H es atraído por los carburos pero también es ubicado en sitios intersticiales que provocan una rápida disminución de la capacidad de deformación plástica de la microestructura martensítica. Por lo tanto, las concentraciones de H por encima del límite específico contribuyen menos a la reducción de la ductilidad y sólo está atrapado en los carburos [114]. Este fenómeno y la baja solubilidad del H en una matriz martensítica pueden ser las razones por las cuales los rangos de concentración de H son mucho menores, alrededor de 2 Nml/100g para ambos aceros en condición de tratamiento térmico.



**Figura 2.72.-** Dependencia de la deformación verdadera a la fractura sobre la concentración de H [114]

De manera similar, la tensión verdadera a la fractura mostró un comportamiento similar como se muestra en la **figura 2.73** [114].



**Figura 2.73.-** Dependencia de la tensión verdadera a la fractura sobre la concentración de H [114]

## 2.2.- INTRODUCCIÓN GENERAL DE PROCESOS DE SOLDADURA DE LOS AISM

Los aceros AISM, con extra bajo C, fueron diseñados, entre otros objetivos, para tener una buena soldabilidad. Sin embargo, la producción de materiales con la composición exacta ha resultado difícil. La tenacidad de los depósitos de soldadura, en condición como soldado, es uno de los principales objetivos y, en muchos casos, sólo se pueden lograr resultados satisfactorios después de un breve PWHT [115]. En base a que el recurso principal del petróleo se encuentra en el mar, la fabricación de materiales sin PWHT es altamente deseable. Un método para alcanzar este objetivo es usar los consumibles de soldadura que depositan aceros superdúplex y este enfoque ha tenido gran éxito en la producción de muchos kilómetros de líneas de flujo [116]. Las soldaduras con consumibles superdúplex poseen buena tenacidad en condición como soldado y una mayor resistencia a la corrosión que el metal base. La mayoría de los

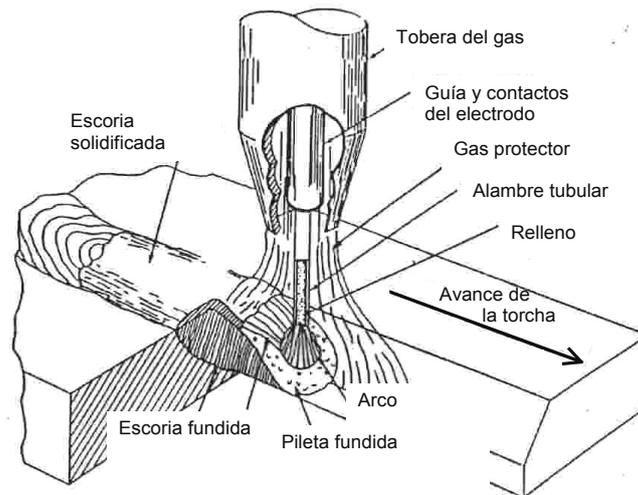
depósitos de soldadura superdúplex poseen una adecuada resistencia a temperatura ambiente, pero gozan de una menor resistencia mecánica que el metal base y esto puede dar lugar a problemas de fisuración en condiciones de altas tensiones, característicos de estas aplicaciones [8]. Algunas líneas de transporte que se dan en la industria del gas y del petróleo operan a altas temperaturas, cercanas a los 250 °C y, en estas instancias, la soldadura con consumibles superdúplex presenta una mayor reducción de la resistencia mecánica en comparación con depósitos de soldaduras AISM [8].

La martensita resistente con bajo contenido de carbono que se forma en la estructura de los AISM, ha demostrado ser sensible al daño por hidrógeno. El H, en sí mismo, puede surgir de los propios consumibles de soldadura o de los métodos de protección catódica que se establecen a la hora de entrar el material en servicio [117]. Recientes especificaciones ponen estrictos límites respecto del contenido de H y precauciones especiales que deben adoptarse para garantizar que los consumibles superdúplex sean degasificados antes de ser utilizados.

El avance de la ciencia y la tecnología demanda secciones soldadas de menores espesores que se logran por medio de procedimientos de soldaduras modernos, como ser el láser. En condiciones productivas se pueden aplicar fácilmente determinados PWHT con el fin de optimizar determinadas propiedades, pero en soldadura en campo, emplear PWHT es un problema.

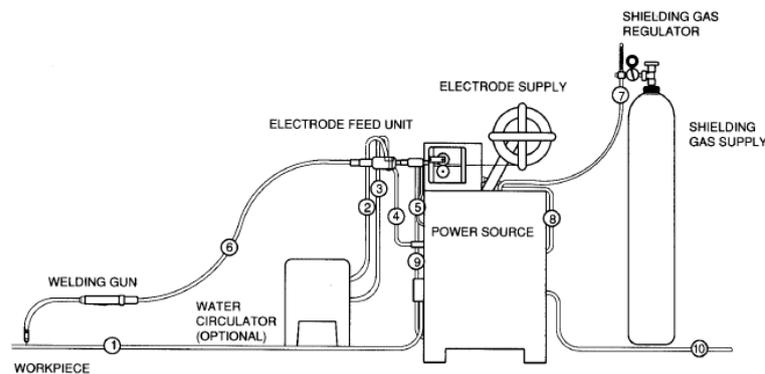
### ***2.2.1.- SOLDADURA SEMIAUTOMÁTICA C/PROTECCIÓN GASEOSA***

Éste es un proceso de soldadura por arco muy utilizado en la industria y se identifica con las siglas en inglés GSFCAW o GSMCAW, provenientes de Gas Shielded Flux Cored Arc Welding o Gas Shielded Metal Cored Arc Welding, respectivamente, dependiendo del tipo de relleno dentro del alambre tubular. La **figura 2.74** muestra un esquema del proceso de soldadura semiautomática con protección gaseosa utilizando un consumible tubular [118].



**Figura 2. 74.-** Proceso de soldadura con electrodo tubular y protección gaseosa [118]

En la **figura 2.75** se muestra un esquema de la disposición del equipo utilizado en este proceso [119].



**Figura 2.75.-** Esquema del equipo para el proceso de soldadura semiautomática con protección gaseosa y alambre continuo tubular [119]

### 2.2.1.1.- VARIABLES DEL PROCESO

#### Tensión

La tensión del arco está relacionada con la altura del arco. La apariencia, la calidad y las propiedades de las soldaduras son afectadas por variaciones en la tensión del arco [120]. Una tensión de arco demasiado alta (arco largo) puede originar excesivas salpicaduras y cordones anchos e irregulares. Una tensión de arco demasiado baja (arco corto) puede

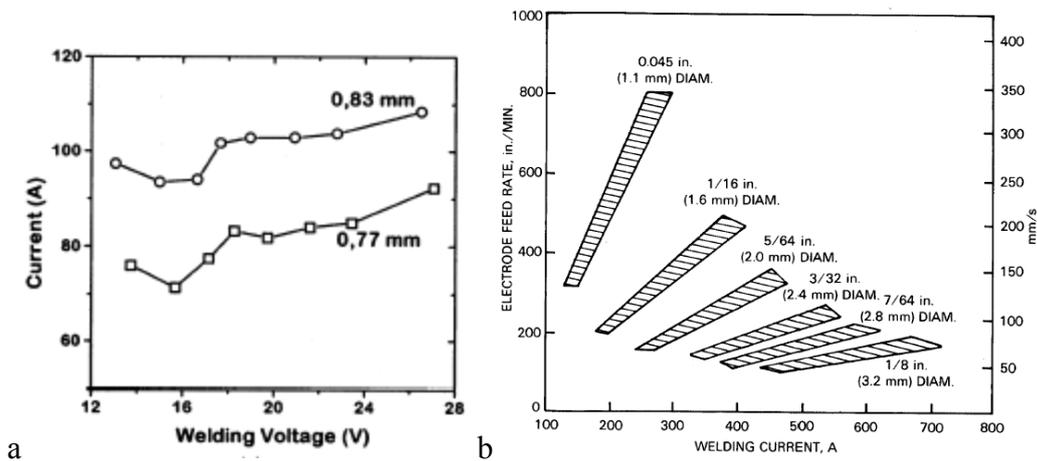
dar origen a excesivas salpicaduras y cordones angostos y convexos con poca penetración.

### Corriente

La corriente de soldadura es una de las variables más importantes de los procesos de soldadura ya que es la que, junto con la tensión y velocidad de soldadura, fijan el calor aportado (CA) a la pieza. Desde el punto de vista del proceso, la corriente y la velocidad de avance de la torcha son las variables que determinan la eficiencia del CA [121] como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CA[kJ/mm] = \frac{\text{tensión}[A] \cdot \text{corriente}[V]}{\text{velocidad de soldadura [mm/seg]} \cdot 1000}$$

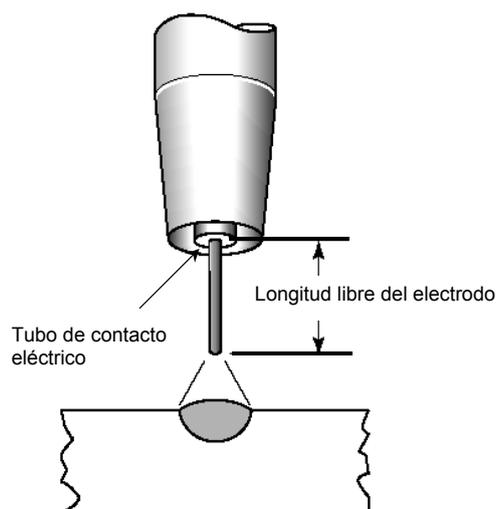
Variaciones en la corriente alteran la forma del perfil del metal depositado. Si se considera el metal depositado como una fuente de calor, se puede decir que las diferencias en la forma del perfil, representan cambios en la distribución de calor. En el caso de los procesos de soldadura semiautomáticos, la corriente es proporcional a la velocidad de alimentación del electrodo e inversamente proporcional a la longitud libre del electrodo [118], siempre y cuando se mantenga constante la composición y el diámetro del electrodo. Respecto del diámetro del electrodo, la corriente aumenta con el diámetro, manteniendo constante la velocidad de alimentación del consumible y las demás variables, como se muestra en la **figura 2.76** [118, 120, 122].



**Figura 2.76.-** Relaciones entre la corriente, la velocidad de alimentación y el diámetro. a: efecto del diámetro del alambre sobre la corriente de soldadura; b: relación entre la velocidad de alimentación del alambre y la corriente de soldadura para un electrodo tipo E70-1 con protección de CO<sub>2</sub> con distintos diámetro de electrodo [118]

**Longitud libre del electrodo**

La longitud libre del electrodo es la longitud del alambre medido desde la punta, donde se produce el arco, hasta el tubo de contacto donde se produce la transferencia de la corriente, como se muestra en la **figura 2.78**. La palabra en inglés stickout o electrical stickout (ESO) se refiere a la longitud libre del electrodo [123]. Esta característica del electrodo es propia de los procesos de soldadura semi-automáticos y automáticos.



**Figura 2.77.-** Esquema del extremo de la torcha que muestra la longitud libre del electrodo [123]

En general se puede decir que el extremo no fundido del electrodo actúa como un resistor cuya resistencia será proporcional a la longitud libre. De aquí surge que la corriente estará afectada por la longitud libre. Una longitud libre de electrodo demasiado larga implica un aumento de la resistencia y por ende un descenso en la corriente. Lo contrario es un aumento de la corriente como consecuencia de una disminución de la longitud libre.

Mantener invariable la longitud libre, en un proceso semi-automático, es importante para conseguir una penetración uniforme a lo largo del cordón.

### **Eficiencia de los electrodos**

Este término se refiere al porcentaje de electrodo que al final de la soldadura forma parte del metal depositado. La generación de humos, salpicaduras y escorias afecta la eficiencia de los electrodos que estará influida por el modo de transferencia del metal.

En general se puede decir que la eficiencia de electrodos tubulares varía entre 80 y 90% [118]. Sin embargo en el caso especial de los alambres metal-cored, donde la producción de escoria es muy baja, se tienen eficiencias algo superiores (90 - 95%) [124]. Las eficiencias de los electrodos siempre dependerán del modo de transferencia utilizado y del tipo de gas protector.

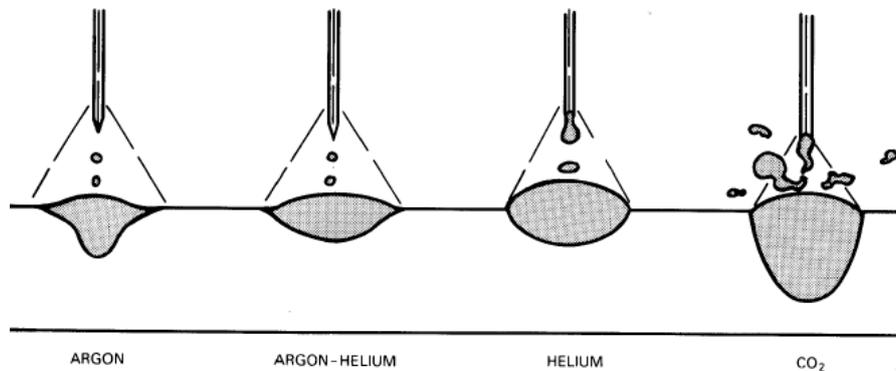
### **Gases protectores**

La función principal del gas es mantener a la pileta líquida en contacto con una atmósfera controlada, de manera tal que no se formen óxidos y otros productos que afecten las propiedades del depósito, sobre todo de tenacidad y la resistencia a la corrosión. Los gases más utilizados son argón (Ar), helio (He) y CO<sub>2</sub>. Algunas veces se puede encontrar mezclas con algo de O<sub>2</sub>.

El Ar y He son gases inertes, muy utilizados en la soldadura de aceros inoxidable y aleaciones de aluminio [125]. El argón es 1,4 veces más denso que el aire mientras que la densidad del helio es el 14 % menos que la del aire. Al ser más pesado que el aire, el argón es un buen protector, sobretodo en posición bajo mano. Por el contrario, cuando se utiliza He, al ser más liviano, se necesita mayor caudal para proteger al material de la misma manera.

El He cuenta con la ventaja de que tiene una mayor conductividad térmica y produce un arco donde el plasma se encuentra uniformemente distribuido. El plasma en atmósfera

de Ar se caracteriza por concentrarse todo el calor en el centro y tener una periferia “fría”. Estas características en los arcos darán luego la forma de los perfiles del depósito propios de cada gas, como se muestra en la **figura 2.78** [119, 126].



**Figura 2.78.-** Perfiles de los cordones soldados en función al gas utilizado en la atmósfera del arco [119]

La energía de ionización del He es mayor que la del Ar, razón por la cual la tensión del arco de un proceso con atmósfera de He (a igualdad de condiciones) será mayor. Por el mismo motivo la re ignición del arco en una atmósfera de He costará más si se compara con una atmósfera de Ar.

El gas más ampliamente utilizado en la soldadura con electrodo tubular es el CO<sub>2</sub>. Tiene dos ventajas fundamentales que justifican su amplio uso: es mucho más barato comparado con los gases inertes (sobretudo He) y produce soldaduras con muy buena y amplia penetración [125]. El modo de transferencia en una atmósfera de CO<sub>2</sub> es en general en corto circuito o globular [126]. Es así debido a la alta conductividad térmica del gas a alta temperatura. Esto constriñe el arco originándose un calentamiento localizado debajo de la punta del electrodo favoreciendo el transporte globular.

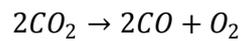
Las normas europeas sobre gases de protección para soldaduras clasifican los gases de protección según el potencial de oxidación (PO) que se calcula a partir de la siguiente ecuación [127]:

$$PO[\%] = O_2[\%] + 0,5CO_2[\%]$$

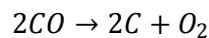
Las normas norteamericanas sobre gases de protección los clasifica según la composición de las mezclas de gases [128].

A medida que el PO de un gas aumenta, parte de algunos elementos de aleación se perderá a través del arco en un proceso de oxidación. El C, Si y Mn son los elementos más sensibles en este proceso de oxidación.

El CO<sub>2</sub> tiene una baja actividad química a temperatura ambiente pero en las condiciones en que se halla en el arco, se disocia según la siguiente reacción:



Además, a altas temperaturas parte del CO se disocia en C y O<sub>2</sub> según la reacción:



El O<sub>2</sub>, producto de la descomposición del CO<sub>2</sub>, reacciona con elementos de la piletta fundida modificando de esta manera las propiedades finales del material aportado. El CO<sub>2</sub> produce una atmósfera oxidante en la soldadura.

Dependiendo de la cantidad de C en el material a soldar y en el electrodo, la atmósfera de CO<sub>2</sub> puede dar origen a la descarburización o a la carburización del acero. Para aceros con menos de 0,05 %C el resultado será un incremento en el contenido de C, mientras que para aceros con más de 0,1 %C la piletta perderá el mismo.

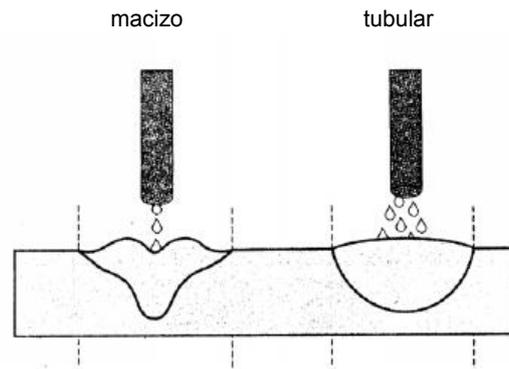
Un aumento en el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección (GP) se suele asociar a una pérdida de elementos de aleación por oxidación de los mismos. Los elementos más sensibles, además del carbono, suelen ser Mn y Si, pero también se pierde Cr, Al, V, Nb, etc.

### **Alambres tubulares**

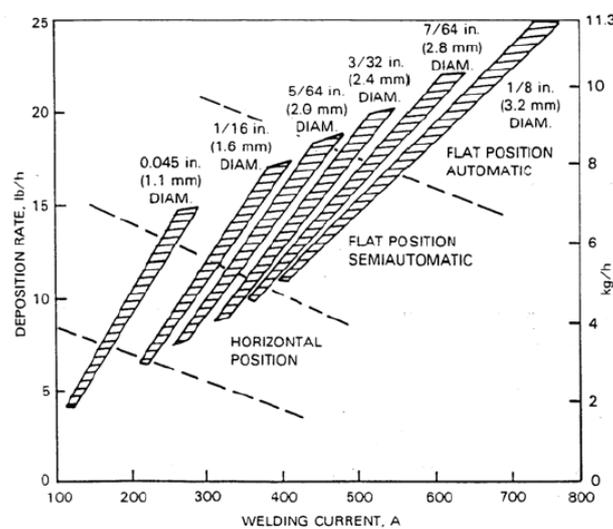
Los alambres tubulares contienen en su interior una mezcla de diferentes polvos que se denomina relleno. Éste, tiene un papel muy importante en la protección de la piletta líquida y lo hace de dos maneras: aislando la piletta de metal fundido de la atmósfera cuando se forma el manto de escoria y generando gases que aportan a la atmósfera protectora dada por el gas de protección. Otra función importante del relleno es actuar como fuente de elementos de aleación que ajustan la composición química del depósito. De aquí surge la mayor ventaja respecto del proceso de soldadura que utiliza un consumible macizo. Dentro de la familia de los consumibles tubulares se encuentran dos grupos: los que se sueldan sin gas de protección, denominados auto-protegidos y los

que se sueldan bajo GP. Dentro de este último grupo se tienen los consumibles tubulares con relleno de fundente (*flux cored*) y con relleno metálico (*metal cored*). Así como existen distintos tipos de electrodos para soldadura manual, dependiendo del recubrimiento, también existen distintos tipos de electrodos tubulares que también dependen del relleno: básicos (p.e. AWS-E71T5-G), ácidos (p.e. AWS-E71T-1, AWS-E81T1-Ni1), etc. Este tipo de electrodos son los *flux cored*. En cuanto a los electrodos tubulares *metal cored*, se puede ajustar la composición química del material depositado por medio del relleno del electrodo, sin la necesidad de tener un alambre con la composición química deseada. Además, dentro del relleno se introducen determinados elementos como el potasio o sodio para estabilizar el arco eléctrico [118]. Con estos electrodos, la cantidad de escoria es poca o nula. Los *metal cored* se fabrican a partir de flejes de acero al C o aleado, portando los elementos de aleación en su interior, evitándose de esta manera la necesidad de grandes coladas de acero aleado como ocurre en el caso de alambres macizos. Esto permite la obtención económica de lotes de producción acordes a la demanda del mercado.

Una de las diferencias de los electrodos tubulares respecto de los macizos es que generan perfiles de cordones diferentes, como se muestra en la **figura 2.79** [129]. La transferencia en electrodos macizos es mucho más dirigida y concentrada en la parte central del arco. Otra es la densidad de corriente que transportan a igual diámetro e igual corriente. La densidad de corriente en un electrodo tubular será mayor. La consecuencia inmediata de esto es un aumento en la velocidad de deposición de material debido a que el electrodo se funde más rápidamente. Las velocidades de deposición con alambres tubulares, a igualdad de corriente, son entre 20 y 30% mayores que con alambres macizos de diámetros equivalentes. Este aumento en el rendimiento puede ser utilizado para incrementar la velocidad de avance en el caso de soldadura de filete o reducir el tiempo de arco encendido en el caso de soldaduras multipasadas. Las velocidades de deposición para electrodos tubulares, incluidos los alambres metal cored, son de las más altas comparando con otros electrodos. Las velocidades de deposición típicas para alambres tubulares rondan los 5,4 - 6,4 kg/h para diámetros de 1,2 mm. La **figura 2.80** muestra valores de velocidad de deposición para un electrodo tubular E70T-1 [118]. Tanto la eficiencia, como la velocidad de deposición de un electrodo son fundamentales para evaluar el costo de producción de soldadura.



**Figura 2.79.-** Perfiles de penetración para un electrodo macizo y otro tubular [129]



**Figura 2.80.-** Variación de la velocidad de deposición con la corriente de soldadura para un electrodo E70T-1 con protección de CO<sub>2</sub>. En esta figura se ve tanto la influencia del diámetro del electrodo como la posición de soldadura [118]

### 2.2.2.- SOLIDIFICACIÓN DE LOS METALES DE SOLDADURA EN PROCESOS DE FUSIÓN

La solidificación de una fase consiste en dos pasos: la nucleación y el crecimiento del cristal. Una característica propia de los metales de soldadura es la continua fusión y entrega de calor y posterior solidificación de una pequeña masa de metal. Algunos autores como Savage [130], creen que la nucleación heterogénea asociada a inclusiones e impurezas tiene un efecto menor comparado con los fenómenos de crecimiento. Es decir, en soldadura el crecimiento es más importante que la nucleación; esto es así, debido a que el metal fundido crece directamente sobre una superficie que es el metal

base. La solidificación de una fundición se produce por la nucleación heterogénea que se da básicamente sobre la superficie que contiene al metal líquido y el posterior crecimiento, mientras que los metales de soldadura tienen un crecimiento epitaxial desde el metal base que hace de sustrato. La solidificación de los metales de soldadura está fuertemente controlada por la disipación de calor en el metal base. Estos procesos son determinantes en el tipo, forma, tamaño y orientación de las sub-estructuras de los granos del metal de soldadura.

Los diferentes modos de crecimiento de las sub-estructuras que se pueden encontrar en un metal de soldadura son: planares, celulares, celular-dendrítico, dendrítico columnar y dendrítico equiaxial.

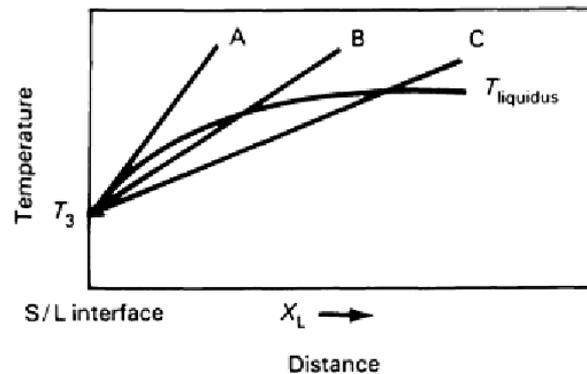
La solidificación estará determinada por las condiciones de avance de la interfaz sólido/líquido durante la solidificación. Gradientes de composición química y de temperatura en la interfaz afectarán la solidificación del metal de soldadura. Estos aspectos se pueden resumir con el concepto de sobre enfriamiento constitucional, propio de la solidificación de aleaciones, que tiene gran influencia en el tipo de solidificación. El concepto de sobreenfriamiento constitucional indica que el enfriamiento es causado por un cambio de composición, producto de segregaciones en el líquido y no de temperatura. El sobreenfriamiento constitucional está asociado al cambio de la temperatura como consecuencia de variaciones en la composición química. En la solidificación de aleaciones la temperatura del líquido del metal fundido depende de la composición. La temperatura del líquido puede diferir de la temperatura líquida de la aleación si la composición del líquido en la interfaz se desvía de la composición promedio del seno del líquido.

En la **figura 2.81** se muestra un esquema de la interfaz sólido/líquido donde se ve la variación de la temperatura líquida como consecuencia de segregaciones en el líquido. Además, se representan tres gradientes de temperatura asociados a las velocidades de enfriamiento del metal. Para los gradientes B y C, siendo mayor el sobreenfriamiento el C, la interfase sólido/líquido será inestable. El gradiente A es el correspondiente al equilibrio y donde no hay sobreenfriamiento constitucional [131].

En la **figura 2.82** se muestra esquemáticamente cómo varía el modo de solidificación con el sobreenfriamiento constitucional [132]. Se puede apreciar que mayores sobreenfriamientos implican interfaces más inestables y los modos pasan de planar a celular y luego a dendríticos. En la **figura 2.82** están esquematizadas las distintas sub-

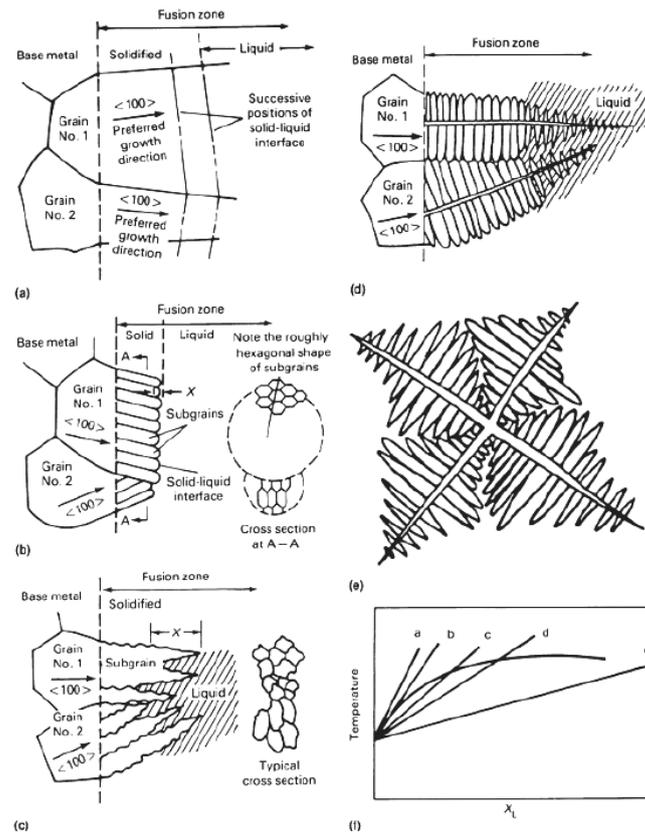
estructuras mencionadas. Como se muestra en la **figura 2.82a**, para obtener un crecimiento planar, no debe haber sobre enfriamiento constitucional. Sólo ocurrirá cuando el gradiente de temperatura sea lo suficientemente grande como lo es al principio del crecimiento del grano donde se tiene una fuente de calor a muy alta temperatura, como es el arco y una superficie relativamente fría. Las estructuras de mayor segregación y las menos deseadas son las sub-estructuras con crecimiento dendrítico columnar y equiaxial [133]. Ambas asociadas a bajos gradientes de temperatura.

En la **figura 2.82** también se puede ver el fenómeno de crecimiento epitaxial de los granos del metal de soldadura donde éstos crecen con la misma orientación cristalina que los granos del metal base.

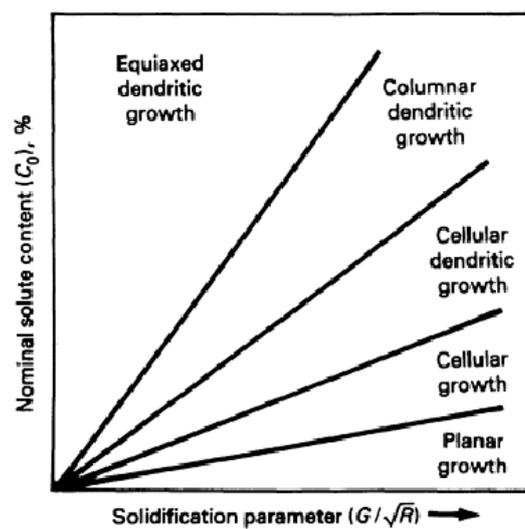


**Figura 2.81.-** Esquema de la temperatura en la interfase sólido/líquido.  $X_L$  es la distancia desde la interfase hacia el seno del líquido. La  $T_{\text{liquidus}}$  varía debido a la segregación de soluto en el líquido. A, B y C son diferentes gradientes de temperatura [131]

La **figura 2.83** muestra la relación entre el contenido de soluto  $C_0$  y el parámetro de solidificación  $G/R^{1/2}$ . Donde G representa al gradiente térmico TL.

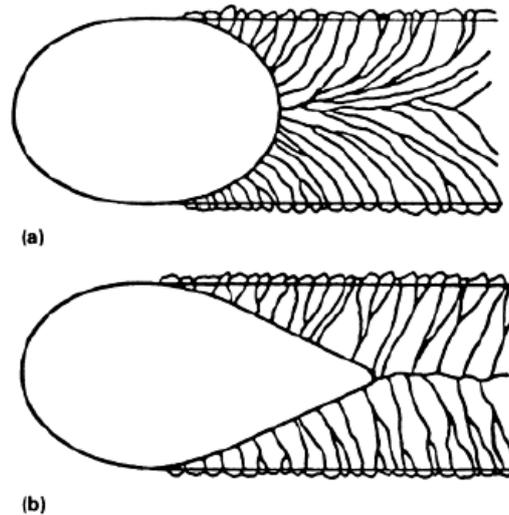


**Figura 2.82.-** Esquemas de las distintas sub-estructuras encontradas en metales de soldadura. a: crecimiento planar asociado a gradientes altos de temperatura; b: crecimiento celular; c: celular-dendrítico; d: dendrítico celular; e: dendrítico equiaxial; f: relación entre los esquemas anteriores y los gradientes de temperatura [132]



**Figura 2.83.-** Relación entre el contenido de soluto y el parámetro de solidificación  $G/R^{1/2}$  [132]



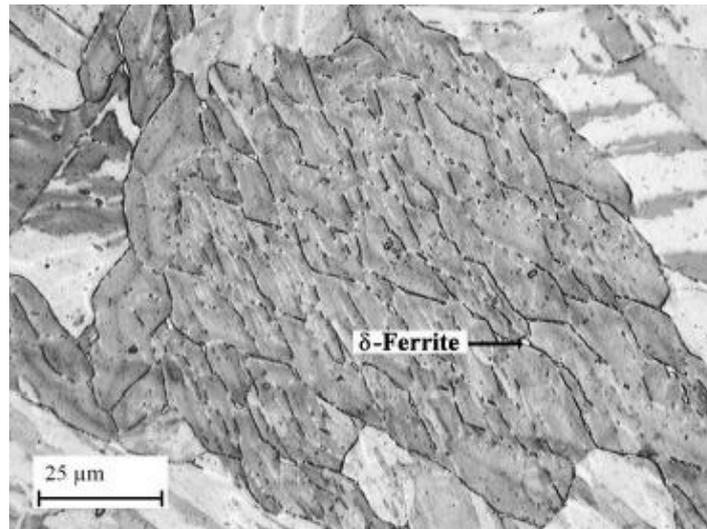


**Figura 2.85.-** Esquema de la geometría de la pileta fundida y de los granos columnares en el metal de soldadura [132]

#### 2.2.2.1.- SOLIDIFICACIÓN DE SOLDADURAS DE AISM

En condiciones de soldadura con enfriamientos reales, fuera del equilibrio, la microestructura está compuesta por martensita y algo de ferrita y austenita retenida. La literatura reporta el modo de solidificación bajo condiciones de soldaduras reales [43]. A una temperatura cercana a los 1470 °C comienzan a precipitar cristales de ferrita delta. Esta ferrita transforma en austenita entre los 1380 y 1080 °C y finalmente, la transformación de austenita en martensita comienza entre 250 y 190 °C.

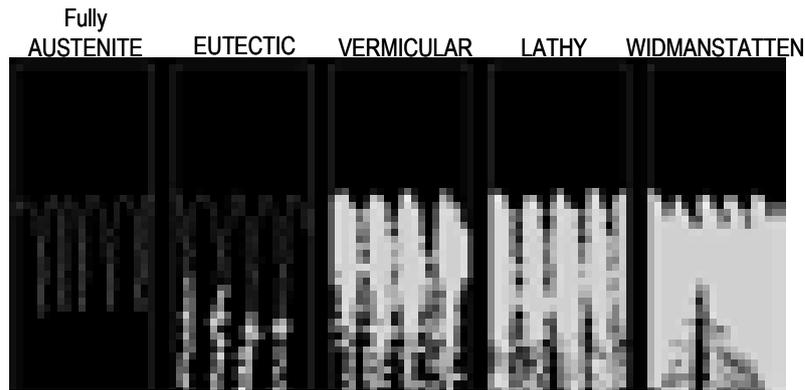
La ferrita queda como fase sobre enfriada con una estructura de solidificación remanente debido a la incompleta transformación  $\delta \rightarrow \gamma$  que ocurre mediante el mecanismo de crecimiento Widmanstätten [135-136]. En la **figura 2.86** se muestra una micrografía del patrón de solidificación de la ferrita Widmanstätten en una matriz martensítica para un AISM [13].



**Figura 2.86.-** Morfología de la ferrita Widmanstätten en aceros AISM [13]

Como se mencionó anteriormente, es frecuente encontrar ferrita en la microestructura final de los aceros AISM soldados. Esto está asociado a segregaciones, durante la solidificación de la ferrita de elementos alógenos, como ser el Cr durante el posterior enfriamiento. Además, la literatura reporta la existencia de varias morfologías que se encuentran en estos depósitos de soldadura dependiendo del modo de solidificación. Estas ferritas pueden ser identificadas por su morfología y ubicación. El tipo de ferrita más común es aquella similar a la ferrita que se encuentran en los aceros inoxidables dúplex. Esta ferrita es consecuencia de la incompleta transformación de ferrita a austenita en metales de soldadura, solidificando como ferrita primaria y se encuentra en AISM de alta aleación [34, 46, 137]. Otro tipo de ferrita es aquella que posee una morfología similar a la ferrita que se encuentra en los aceros inoxidables austeníticos soldados solidificando como una mezcla de ferrita y austenita primaria y se ubica en las regiones interdendríticas [34, 46, 137].

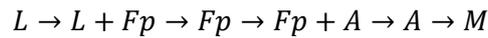
Es común relacionar la manera de solidificación de los aceros inoxidables con la relación de  $C_{req}/N_{req}$  [11, 138]. La **figura 2.87** muestra un esquema de los diferentes modos de solidificación que se encuentran en los diferentes tipos de aceros inoxidables soldados [11].



**Figura 2.87.-** Esquema de los diferentes modos de solidificación [11]

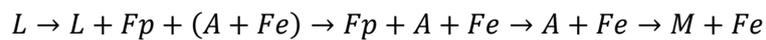
Los modos de solidificación A y AF se generan cuando ocurre la solidificación primaria de cristales de austenita. En el modo de solidificación A, no existe posterior transformación de austenita a ferrita en estado sólido durante el enfriamiento. En el modo de solidificación AF existe una zona de tres componentes: líquido, ferrita delta y austenita ( $L + \delta + \gamma$ ). Durante este proceso, pequeñas cantidades de ferrita secundaria precipitan en el líquido remanente. El modo de solidificación FA ilustra el proceso de solidificación primaria de ferrita delta. En esta instancia se forma austenita secundaria del líquido remanente entre los precipitados dendríticos primarios de ferrita que comienzan casi simultáneamente. La formación de la austenita secundaria progresa rápidamente desde los bordes hacia el núcleo de la dendrita ferrítica y finalmente la estructura queda compuesta por ferrita delta remanente entre los cristales de la austenita secundaria. El modo de solidificación F se establece cuando el metal de soldadura líquido solidifica completamente como ferrita. El proceso de solidificación de la ferrita primaria no es interrumpido y las dendritas de ferrita delta pueden crecer hasta alcanzar la línea de sólido. Posteriormente, esta ferrita puede ser transformada en austenita en estado sólido [11].

En las **figuras 2.88** y **2.89** se esquematizan dos maneras de solidificación que pueden darse en aceros inoxidables martensíticos [3]. En la **figura 2.88** se sugiere una transformación que siga la siguiente secuencia:



Según esta secuencia la estructura final será completamente martensítica.

Otra secuencia de solidificación propuesta es considerar un enriquecimiento en elementos alfégenos, debido a segregaciones, por parte de la ferrita última en solidificar la cual sería tan rica en Cr y Mo que no transformaría a austenita. Esta ferrita reside en los granos y sub granos de solidificación. La microestructura final será una mezcla de martensita con ferrita eutéctica, así nombrada porque se cree que se forma según una reacción eutéctica al final de la solidificación [3]. La cantidad de ferrita dependerá de las condiciones de enfriamiento y del balance entre elementos alfégenos y gammágenos. La secuencia de solidificación sería:



La **figura 2.89** esquematiza esta última secuencia propuesta por Lippold [3].

Dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de la composición química también se podrá tener partículas de austenita retenida en la microestructura final. Aunque los componentes principales son martensita y ferrita, las partículas de austenita retenida juegan un rol importante en las propiedades del metal soldado y en particular en las propiedades de tenacidad como se verá más adelante.

En el caso particular de la soldadura por arco eléctrico la transformación de ferrita a austenita se da en un período muy corto, del orden del segundo. La formación de austenita comienza en los bordes de grano de la ferrita primaria, los cuales se encuentran enriquecidos en Ni y empobrecidos en Cr debido a la segregación. En la **figura 2.90** se muestra un perfil de concentración de Cr y Ni en una estructura dendrítica de solidificación. En esta imagen se puede observar que el corazón de la dendrita está enriquecido en Cr, mientras que el Ni está fuertemente segregado en lugares interdendríticos [31].

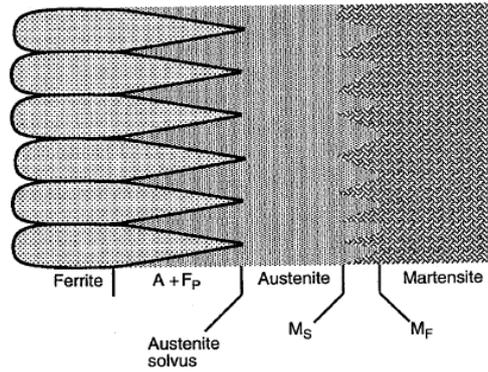


Figura 2.88.- A: austenita, F<sub>p</sub> : ferrita primaria [3]

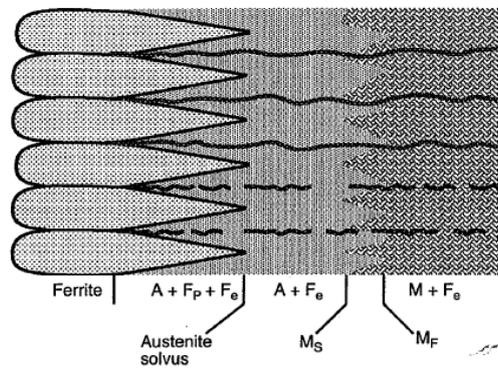


Figura 2.89.- F<sub>e</sub>: ferrita eutéctica, M: martensita, A: austenita [3]

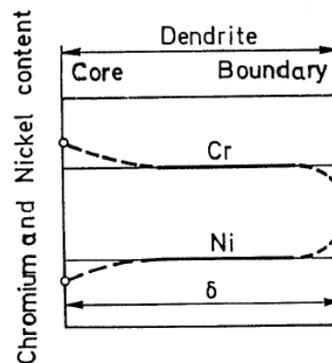


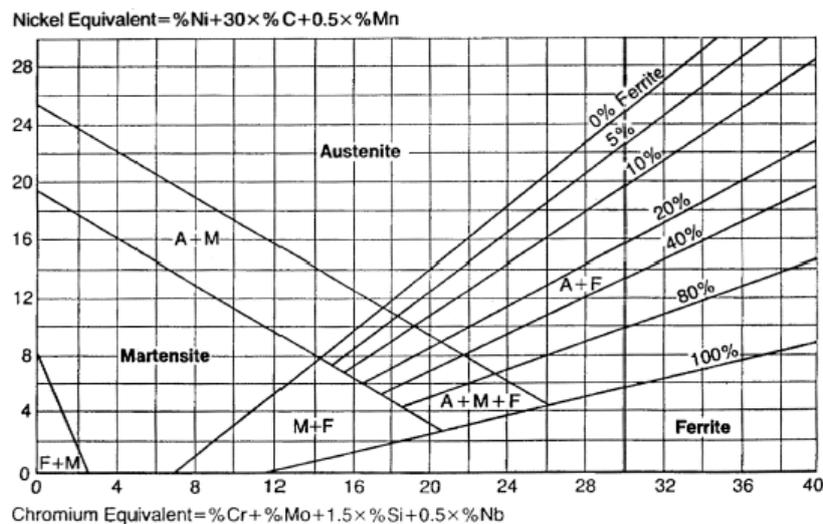
Figura 2.90.- Esquema de la segregación de Ni y Cr en las dendritas de un acero inoxidable [31]

### 2.2.2.2.- DIAGRAMAS CONSTITUCIONALES

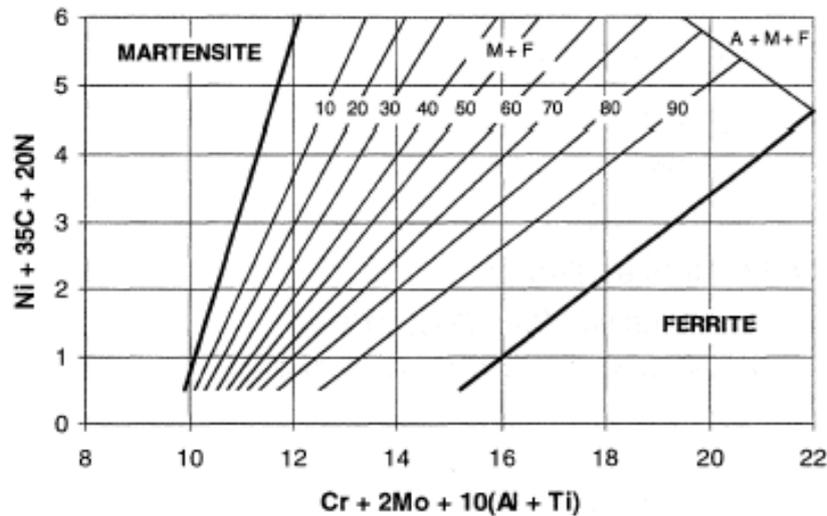
Los diagramas de fase describen el equilibrio termodinámico de las aleaciones. En la práctica las transformaciones no ocurren en equilibrio y es necesario conocer los

cambios que se dan en las aleaciones en el caso de ser soldadas o tratadas térmicamente luego de la soldadura.

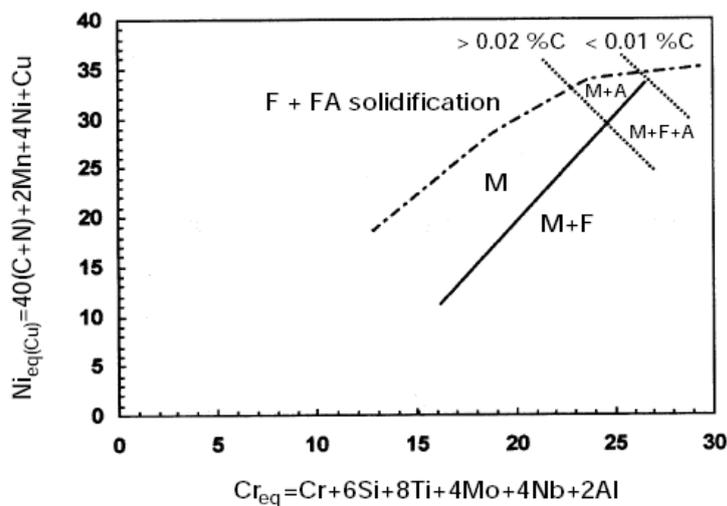
Una herramienta útil, de gran valor tecnológico, son los diagramas que predicen las fases presentes en el metal de soldadura según el nivel de elementos gammágenos y alfégenos en el depósito. Estos diagramas predicen la microestructura final del depósito a partir de la composición química de los aceros inoxidable involucrados. El primero en desarrollarse fue el diagrama de Schaeffler (1949), **figura 2.91** [3]. Éste es ampliamente utilizado, pero no es adecuado para realizar un análisis cuantitativo de las fases presentes en un acero inoxidable martensítico, como lo es el diagrama recientemente desarrollado por Lippold y Balmforth (2000), **figura 2.92** [3]. Sin embargo, Karlsson alerta sobre los resultados del uso de estos diagramas en AISM y propone construir uno propio para estas aleaciones a partir de las expresiones de Ni y Cr equivalentes desarrolladas por Kaltenhauser. El diagrama propuesto por Karlsson se muestra en la **figura 2.93** [139-141].



**Figura 2.91.-** Diagrama de Schaeffler. Observar que el Nieq no contempla el contenido de N [3]



**Figura 2.92.-** Diagrama constitucional desarrollado por Belmforth y Lippold para aceros inoxidables ferrítico-martensíticos [3]



**Figura 2.93.-** Diagrama constitucional propuesto por Karlsson para el uso de depósitos de aceros AISM. Además de las estructuras obtenidas, indica el modo de solidificación esperado para un depósito con 12Cr-6Ni-2,5Mo se espera una solidificación austeno-ferrítica [139]

**2.2.3- TRATAMIENTOS TÉRMICOS POST SOLDADURA**

Generalmente se realizan PWHT con la finalidad de obtener una microestructura que genere las propiedades requeridas del material. Estos PWHT revienen la estructura martensítica transformándola en ferrita con una distribución homogénea de carburos

finos. Se recupera la ductilidad y la tenacidad y, además, disminuye la dureza. En principio, los tratamientos post soldadura se utilizan para revenir la martensita pero también pueden servir para relajar la unión soldada de tensiones residuales. Interesa conocer las temperaturas de transformación ya que luego se utilizarán para elegir los tratamientos térmicos que aseguren las propiedades finales deseadas del material. La temperatura  $A_{C1}$  ronda los 600 °C, menor que la habitual en los aceros martensíticos convencionales (650 - 750 °C) [43] debido al mayor contenido de Ni. Por ejemplo para un acero con 12Cr - 6,5Ni - 2,5Mo la temperatura de transformación  $A_{C1}$  se encuentra en  $570 \pm 10$  °C. Para un proceso de soldadura por arco eléctrico con electrodo de tungsteno (GTAW) la aleación solidificará como Fe- $\delta$  a 1470 °C aproximadamente. El paso de ferrita a austenita se da entre 1380 y 1180 °C y por último la temperatura de transformación de  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ( $M_S$ ) se da entre los 230 y 190 °C [43, 46].

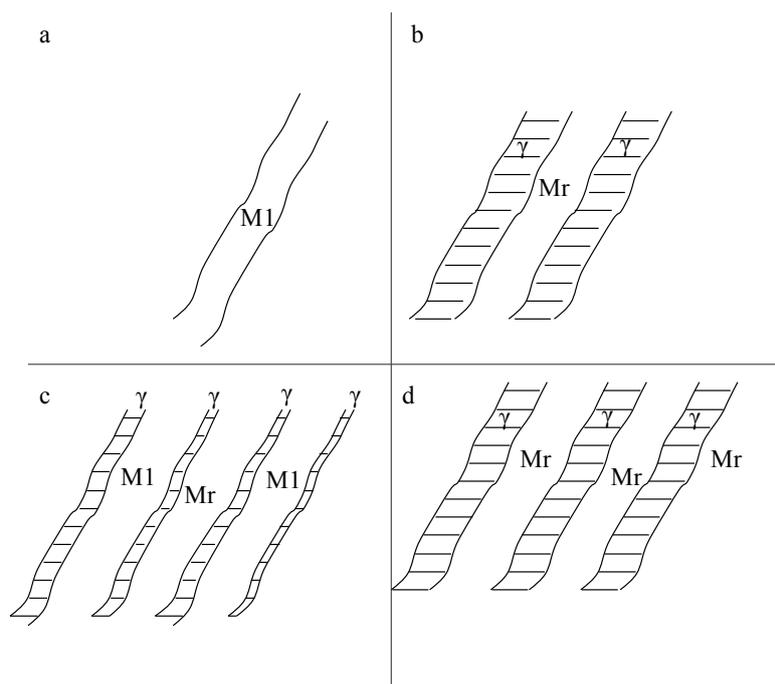
Por cuestiones prácticas, en ciertas aplicaciones, como en soldaduras de conductos de instalaciones off-shore, es necesario realizar tratamientos térmicos de corta duración. Así se pueden encontrar procedimientos y recomendaciones de fabricantes donde los tratamientos van desde los 5 a los 30 minutos [142]. En estos PWHT no sólo precipitan carburos o carbonitruros sino que también habrá una precipitación de partículas de austenita.

Como se mencionó anteriormente, se aplican PWHT para mejorar las propiedades y reducir la dureza en depósitos de AISM [116]. Los PWHT en estos aceros son cortos, unos pocos minutos menores que media hora a una temperatura que oscila alrededor de los 650 °C. Algunos autores [116] reportan que estos PWHT tienen un efecto benéfico sobre la tenacidad.

En cuanto a las fases presentes en la microestructura, algunos autores [143] establecen que la ferrita deteriora la tenacidad y que la austenita mejora esta propiedad, y que disminuyendo el contenido de C de la martensita, como en estos aceros, la energía de impacto se ve incrementada [143]. En este sentido, los PWHT se efectúan con el propósito de eliminar los contenidos de ferrita delta, revenir la martensita y de aumentar los de austenita retenida en la microestructura [143-145].

Los solubilizados efectuados a 1000 °C durante 60 minutos, son efectivos en disolver la ferrita delta y la austenita retenida en soldaduras de AISM en condición como soldado. Con un simple revenido, después del solubilizado, el contenido de austenita aumenta y con un doble revenido aumenta aun más. Finalmente, en esta instancia, la estructura

obtenida consta de martensita revenida con un alto contenido de austenita retenida sin ferrita delta. El mecanismo por el cual el contenido de austenita aumentó con el doble revenido, puede ser explicado a través de la inestabilidad térmica de la austenita generada durante el primer revenido [41, 144]. La estabilidad de la fase austenítica a temperatura ambiente está asociada a dos fenómenos: por un lado a un factor químico y por otro a un factor estructural relacionado con una alta densidad de dislocaciones en la sub-estructura. Esto significa que la estabilidad de las partículas de austenita influye no sólo en la segregación de solutos, sino también en la densidad de dislocaciones. Después del solubilizado, con el primer revenido intercrítico el contenido de austenita formada durante el calentamiento se incrementa en forma importante, pero no es suficientemente estable desde el punto de vista térmico, es decir, esta austenita transforma parcialmente en martensita con el posterior enfriamiento. A esta temperatura la activación térmica puede ser suficiente como para promover los mecanismos de recuperación que logran el aniquilamiento de dislocaciones, y por ende, disminuyen substancialmente la densidad de las mismas dentro de las partículas de austenita. De esta manera la austenita puede perder estabilidad y entonces transformar en martensita durante el enfriamiento desde los 650 °C. En esta última instancia la microestructura está compuesta por martensita revenida, martensita fresca con la morfología original de la austenita retenida de la cual proviene y austenita retenida. Por lo tanto, este primer revenido resulta en un incremento del área total entre fases dentro de la estructura [33]. Ahora bien, durante el segundo revenido levemente intercrítico, una nueva austenita nuclea a través de la mayor área interfacial recientemente creada y, por lo tanto, se forma una mayor cantidad de agujas o partículas de austenita. Se asume que esta austenita formada por corte presenta una alta densidad de dislocaciones que a esta temperatura no sufren mayores alteraciones. Es decir, se asume que la formación de austenita se produce por un mecanismo de corte (cizallamiento de la red cristalina por un movimiento cooperativo de átomos en cortas distancias) desde regiones de la matriz martensítica segregada en elementos austenizantes. Por otro lado, la martensita fresca descompone a martensita revenida. De esta manera, como resultado del doble revenido se produce un incremento del contenido de austenita, con una distribución más uniforme [33]. La **figura 2.94** muestra el esquema del mecanismo de la estabilidad de la austenita propuesto por Bilmes [33, 41, 144].



**Figura 2.94.-** Esquema propuesto por Bilmes para la formación y transformación de austenita durante un doble revenido [33, 144, 146]. a) solubilizado, b) solubilizado + un revenido (durante el calentamiento), c) solubilizado + un revenido (después del enfriamiento), d) solubilizado + doble revenido. M1: lath de martensita; Mr: martensita revenida;  $\gamma$ : austenita

#### 2.2.4.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS SOLDADURAS DE AISM

La literatura hoy en día discute respecto de las propiedades mínimas y necesarias de las soldaduras de los AISM. Éstas se resumen en la **tabla 2.6** [147].

**Tabla 2.6.-** Requerimientos de soldaduras de aceros 13 % Cr, aún en discusión [147].

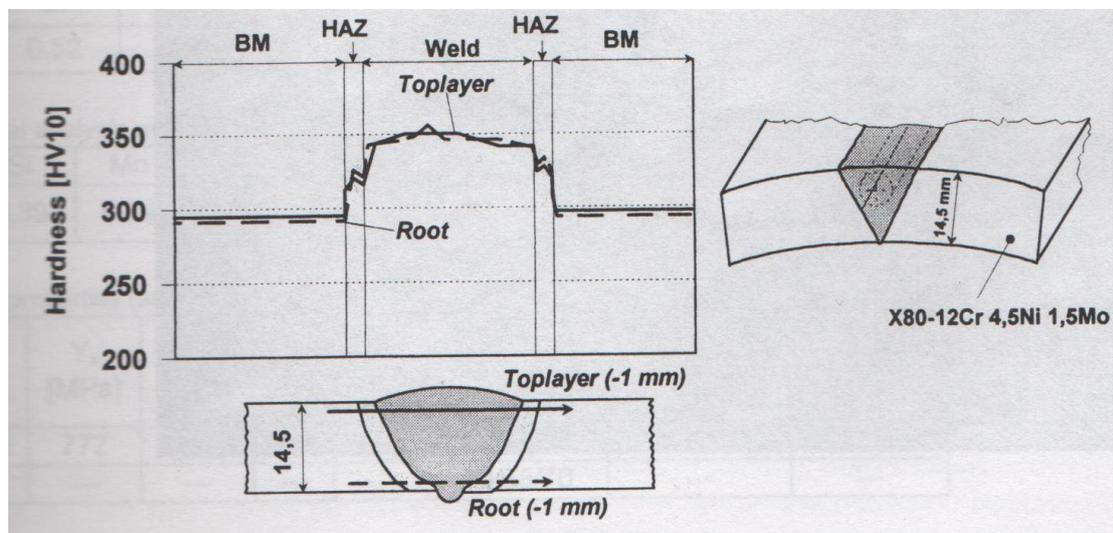
Tensión de fluencia	650 – 850 MPa
Resistencia a la tracción	800 – 1000 MPa
Valores de impacto (ISO – V) a 30 °C	$\geq 40 - 60$ J
CTOD a -10 °C	$> 0,10 - 0,20$ mm
Dureza	$< 350$ HV <sub>10</sub>

## 2.2.4.1- DUREZA DE LAS SOLDADURAS DE AISM

La dureza de estos aceros se correlaciona con el contenido de C [137]. A mayor contenido de C, mayor dureza. La dureza promedio de depósitos de soldadura de AISM es de aproximadamente 330  $H_{V5}$  para los AISM de bajo y medio grado [140]. Los AISM más cargados o de alto grado tienen una dureza promedio más baja, de 290 a 320  $H_{V5}$ .

Después de tratamientos térmicos a temperaturas sub cero ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) la dureza de los cupones soldados aumenta levemente. En soldadura GMAW la dureza en condición como soldado de 304  $H_{V5}$  puede pasar a 311  $H_{V5}$ . Este aumento de dureza podría estar relacionado con una disminución del contenido de austenita que transforma en martensita [140].

La **figura 2.95** muestra los perfiles de dureza de un cupón soldado por el proceso semiautomático. Tanto el material base como el consumible empleado en esta investigación fueron un AISM (13Cr – 6,5 Ni – 2,5 Mo) [147].

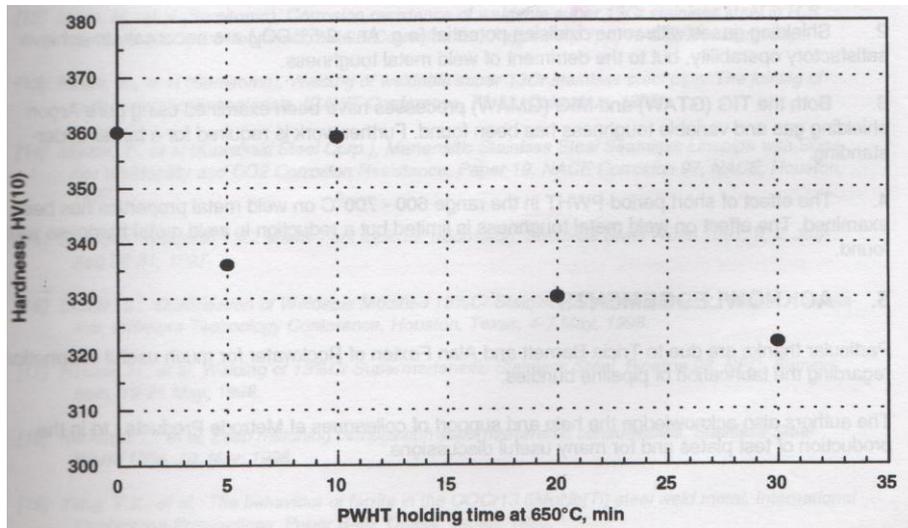


**Figura 2.95.-** Perfiles de dureza de un cupón de soldadura de un AISM [147]

En la figura anterior se observa que la dureza en depósitos de soldadura de AISM está en el orden de los 350  $H_{V10}$  [147].

Por otro lado, los PWHT son efectivos en reducir la dureza de estos materiales soldados [137]. Algunos autores reportan que PWHT de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos genera los

menores valores de dureza [116]. La **figura 2.96** muestra el efecto de los diferentes tiempos de revenido a 650 °C para un depósito de AISM.

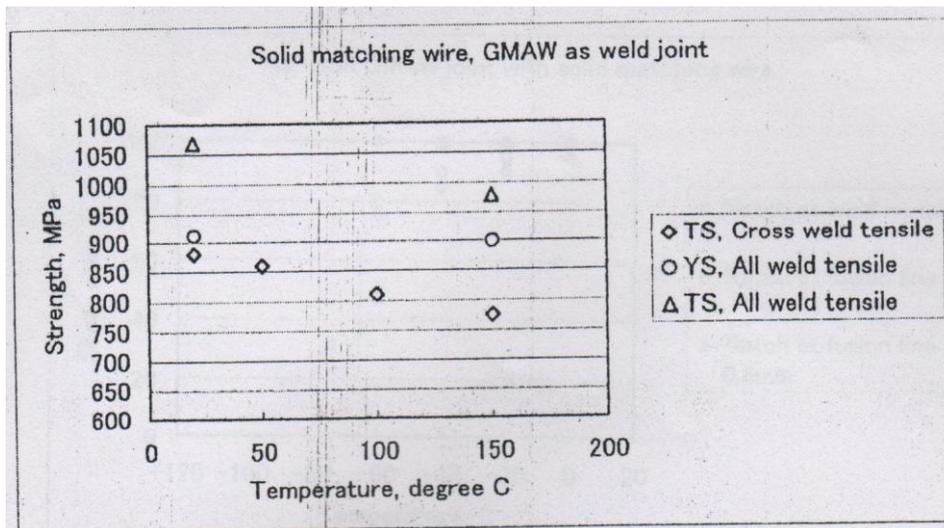


**Figura 2.96.-** Efecto del tiempo para un PWHT a un AISM de 650 °C [116]

#### 2.2.4.2.- TRACCIÓN DE LAS SOLDADURAS DE AISM

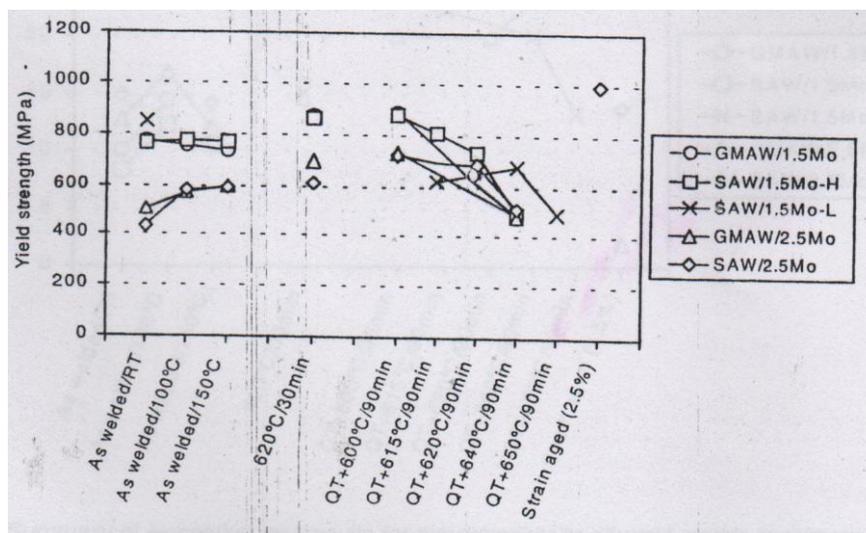
Las propiedades en tracción de estos aceros son elevadas. Valores típicos [147] de resistencia a la tracción y fluencia son 1070 y 850 MPa respectivamente para depósitos de soldaduras de AISM.

Gilles y colaboradores [148] ensayaron juntas de chapa y consumibles de AISM con probetas extraídas en forma transversal a temperatura ambiente y a alta temperatura (150 °C). Todos los ensayos mostraron rotura en el material base. La **figura 2.97** muestra la relación de las propiedades mecánicas en función de la temperatura. En esta figura se puede observar que la resistencia a la tracción disminuye con el aumento de la temperatura. Los valores más altos de esta propiedad se obtuvieron con probetas de tracción de aporte puro, comparando los resultados con probetas de tracción transversales [148].



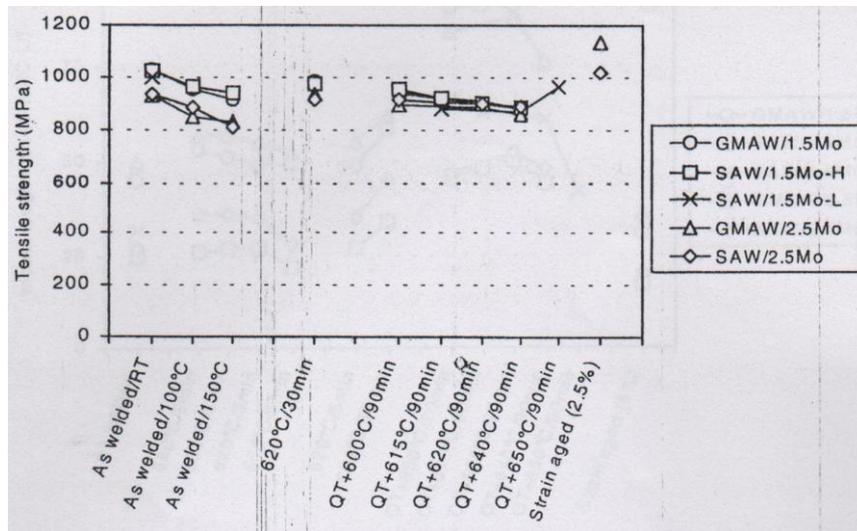
**Figura 2.97.-** Resistencia a la tracción y fluencia en función a la temperatura para soldaduras de AISM [148]

La literatura [140] reporta resultados de ensayos de tracción para diferentes condiciones de soldaduras de AISM a temperatura ambiente y a elevada temperatura. Los ensayos a elevada temperatura mostraron que la resistencia a la fluencia permaneció prácticamente constante entre los 20 y los 150 °C para AISM de bajo grado, mientras que aumentó unos 200 MPa para las aleaciones de alto grado, como se muestra en la **figura 2.98**.

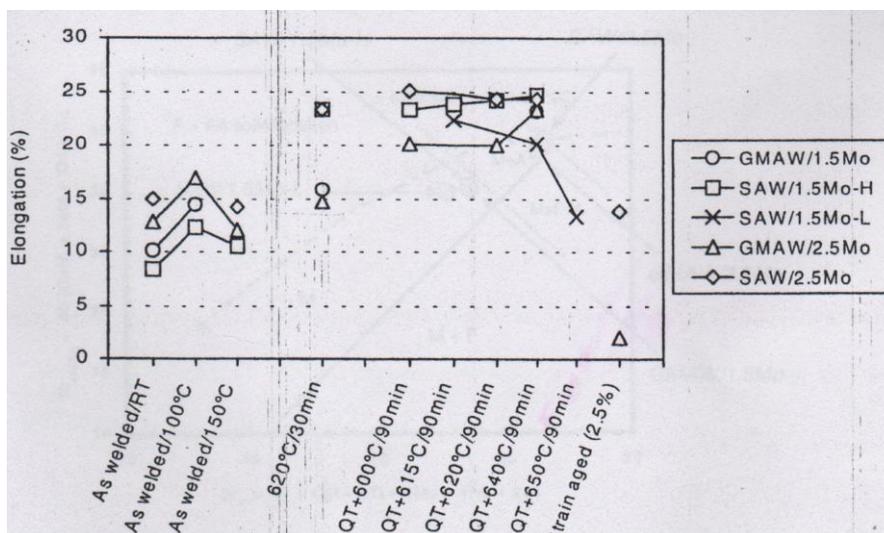


**Figura 2.98.-** Resultados de tensión de fluencia para distintas condiciones de soldadura de AISM [140]

La resistencia a la tracción disminuyó alrededor de 100 MPa para todas las condiciones, **figura 2.99**, mientras que la elongación fue más alta para los 100 °C y menor a temperatura ambiente, **figura 2.100**.



**Figura 2.99.-** Resultados de resistencia a la tracción para distintas condiciones de soldadura de AISM [140]



**Figura 2.100.-** Resultados de elongación para distintas condiciones de soldadura de AISM [140]

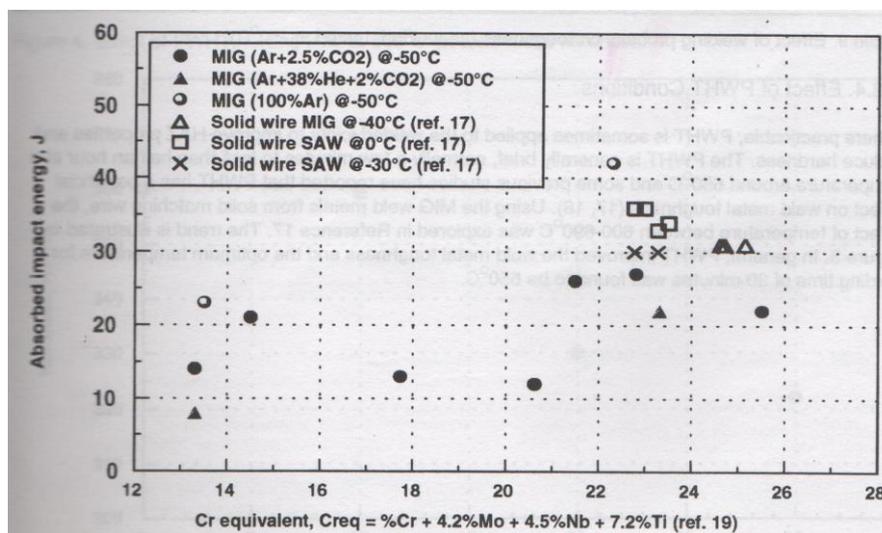
De acuerdo con las imágenes anteriores, los autores [140] mencionan que la influencia de los revenidos o solubilizados fue similar para todas las condiciones. La resistencia a la tracción disminuye levemente con el aumento de la temperatura. La tensión de

fluencia aumenta comparada con la condición como soldado para 600 y 620 °C y la elongación aumenta claramente con los diferentes PWHT [140].

Karlsson y colaboradores [137] muestran que los valores típicos de propiedades mecánicas pueden ser alcanzados en soldaduras con consumibles AISM a excepción de depósitos de soldadura con grandes contenidos de austenita retenida (> 25%) dando una tensión de fluencia por debajo de lo establecido para los aceros de grado X80 (560 MPa). La relación entre la resistencia a la fluencia y la resistencia a la tracción se encuentra típicamente en el rango 0,8 – 0,9 y es considerado como un margen satisfactorio en casos de sobrecarga [137].

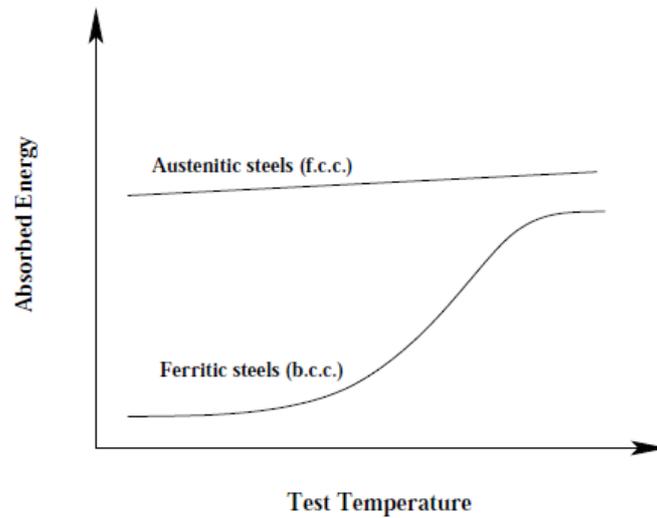
#### 2.2.4.3.- TENACIDAD AL IMPACTO DE LAS SOLDADURAS DE AISM

La composición química tiene un importante efecto sobre la tenacidad en estos materiales. La **figura 2.101** indica que existe un rango óptimo de la composición química del consumible a utilizar para alcanzar los mayores valores de tenacidad en soldaduras semiautomáticas. En condición como soldado la mayor tenacidad se alcanza con un valor de  $Cr_{equivalente}$  entre 22 y 25 [116].



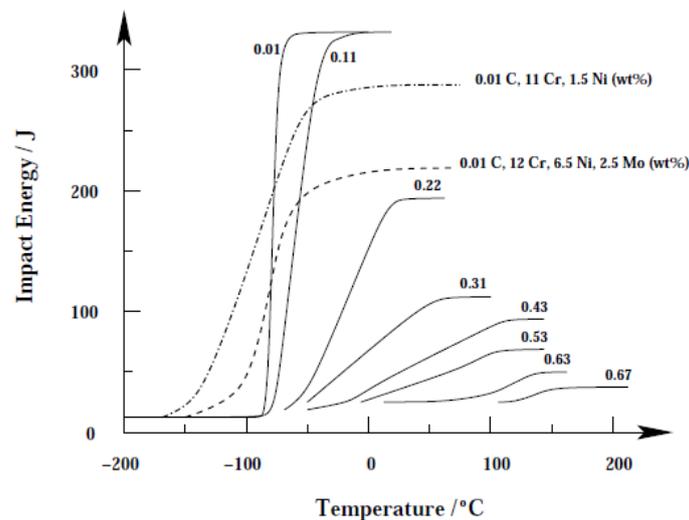
**Figura 2.101.-** Efecto de la composición química sobre la tenacidad [116]

Todos los aceros con una estructura cúbica centrada en el cuerpo, incluyendo los AISM, muestran una marcada dependencia de la tenacidad a la fractura con la temperatura, como se muestra en la **figura 2.102** [149].



**Figura 2.102.**-Efecto de la temperatura sobre la energía de impacto Charpy en aceros de diferentes estructuras [149]

Para altas temperaturas, el modo de fractura es normalmente dúctil, mientras que para bajas temperaturas es por clivaje. El bajo contenido de carbono en aceros AISM y el adecuado tratamiento térmico aseguran la reducción de la temperatura de transición, lo cual logra una adecuada tenacidad incluso a bajas temperaturas como se muestra en la **figura 2.103** [150-151].



**Figura 2.103.**- Influencia del contenido de C sobre la energía de impacto Charpy [150]

En los metales de soldadura de aleaciones como los AISM o soft martensíticos la austenita retenida es una fase importante, sobre todo desde el punto de vista de la tenacidad. Una fina dispersión de partículas de austenita entre los listones y paquetes de

martensita provoca un aumento considerable, tanto en la tenacidad al impacto como en la tenacidad a la fractura. Bilmès [33] presume que bajo la acción de campos de tensiones y deformaciones como los presentes delante de frentes de fractura de probetas Charpy y CTOD, las partículas de austenita transforman mecánicamente a martensita. La transformación demanda energía que se quita al proceso de propagación de la fisura; además la expansión asociada a la transformación tiende a cerrar el paso a la fisura. Cierta cantidad de austenita retenida en la microestructura, es necesario para asegurar bajas temperaturas de transición dúctil-frágil. Cuando los contenidos de austenita son altos los valores de tenacidad corresponden al upper shelf de la curva de transición y la temperatura de transición se encuentra bien por debajo de los  $-78\text{ °C}$  para metales de soldadura y  $-100\text{ °C}$  para productos laminados [13].

En metales de soldadura de AISM de alta aleación, como ser un depósito 12Cr-6Ni-2,5Mo, se esperan cantidades de austenita retenida primaria del orden del 2 - 15 % en volumen, aunque se reportan valores tan altos como 30 % en volumen [46, 70]. Para depósitos con menos elementos de aleación, tal el caso de 13CrNiMo (soft martensíticos) o AISM con 0-1,5 %Mo, los contenidos de austenita retenida son menores, variando de 0 a 7% en volumen [46, 144-146, 152].

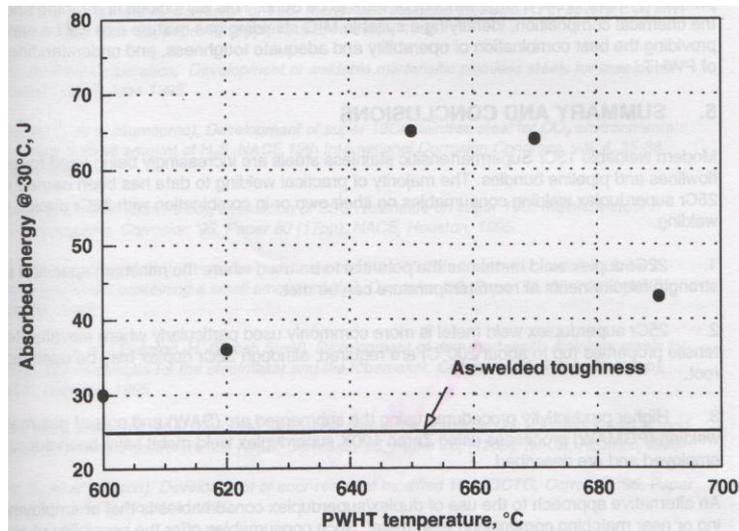
La composición química del gas de protección en un proceso de soldadura semiautomática tiene efecto sobre la tenacidad en estos materiales [116]. La **tabla 2.7** muestra los valores de tenacidad al impacto de depósitos de soldadura producidos con diferentes mezclas de gases de protección en condición como soldado a  $-50\text{ °C}$  [116].

**Tabla 2.7.-** Efecto del gas de protección sobre la tenacidad de un depósito de AISM

Metal de aporte	100% Ar	Ar+2,5%CO <sub>2</sub>	Ar+38%He+2%O
12,5Cr-6,5Ni	23 J	14 J	8 J
12,5Cr-6,5Ni-2,5Mo	42 J	27 J	22 J

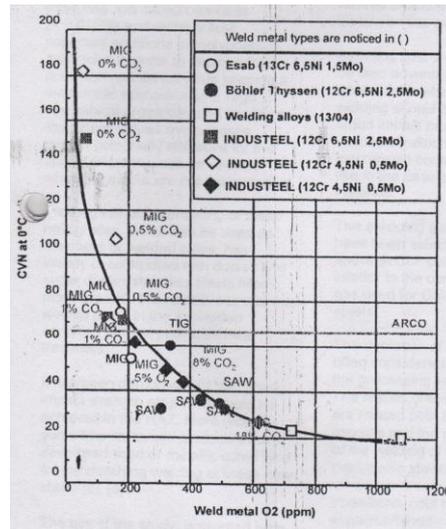
La tendencia general es que el gas inerte genera valores más altos de tenacidad al impacto. Esto es atribuido a la menor actividad del gas de protección conduciendo a un menor contenido de O en el metal de aporte. Por otro lado un alto contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección puede incrementar el contenido de C del depósito aumentando la dureza y disminuyendo la tenacidad [116].

Los PWHT generan una fuerte mejora respecto a la tenacidad. La **figura 2.104** muestra el efecto de diferentes temperaturas de PWHT respecto de la energía de impacto Charpy a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En esta imagen podemos ver que se encuentra una temperatura óptima que maximiza esta propiedad [116].



**Figura 2.104.-** Efecto de la temperatura de los PWHT sobre la tenacidad [116]

Bonnefois [153] y colaboradores muestran que las soldaduras en un gas protector sin  $\text{CO}_2$  ni He pero con una adición de 1,5 %O al Ar genera un depósito con bajo contenido de C, pero con un relativo alto contenido de O (315 ppm) para las propiedades de impacto requeridas. El uso de mezclas de gases con bajos contenidos de  $\text{CO}_2$  es la mejor solución para reducir el contenido de O sin aumentar demasiado el de C mejorando la tenacidad significativamente. La curva de la **figura 2.105** muestra la relación entre el contenido de O y la energía de impacto a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para diferentes procedimientos de soldadura en condición como soldado. En este estudio se observa que solamente las soldaduras GTAW y GMAW con un máximo de 1 % $\text{CO}_2$  en el gas de protección dan un contenido de O máximo de 200 ppm que puede ser satisfactorio para cumplir con los requerimientos en esta propiedad [153].



**Figura 2.105.-** Contenido de O vs energía de impacto para diferentes procedimientos de soldadura [153]

En este sentido Karlsson y colaboradores [140] presentaron una curva de similares características a la anterior, del efecto del contenido de O respecto de la tenacidad de las soldaduras de AISM, como se observa en la **figura 2.106**. Según el autor los consumibles sólidos como los tubulares presentan la misma tendencia y esta curva puede ser utilizada como un indicador del contenido de O permisible para obtener una buena tenacidad. Los elementos como el C y el N contribuyen a la dispersión de los resultados obtenidos. Además, una variable que afecta la tenacidad en aceros de alta resistencia soldados es el nivel de S. Esto indica que no solamente el contenido de O deteriora la tenacidad en los AISM y es necesario el control de los demás elementos. La **figura 2.107** muestra el efecto de la suma del contenido de O + S [140].

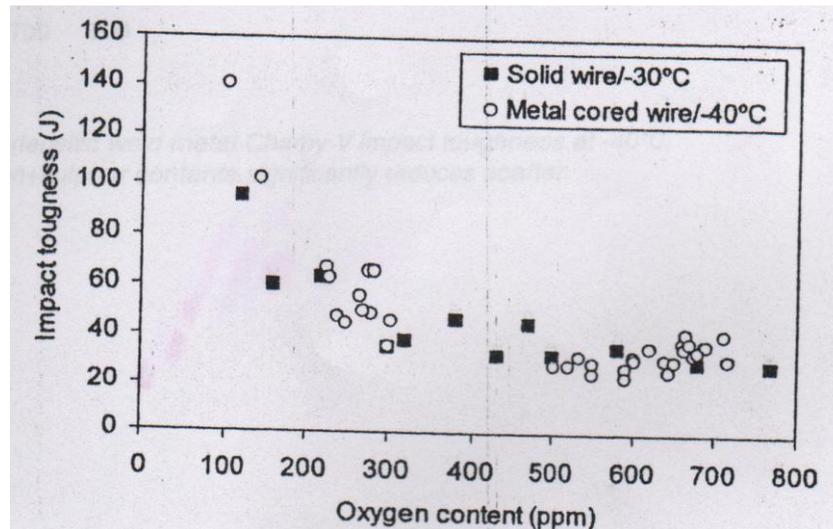


Figura 2.106.- Contenido de O vs tenacidad al impacto [140]

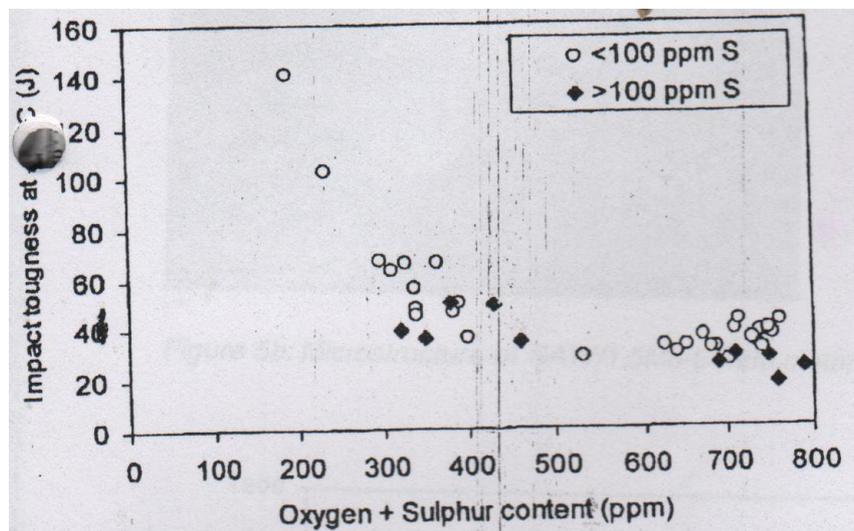


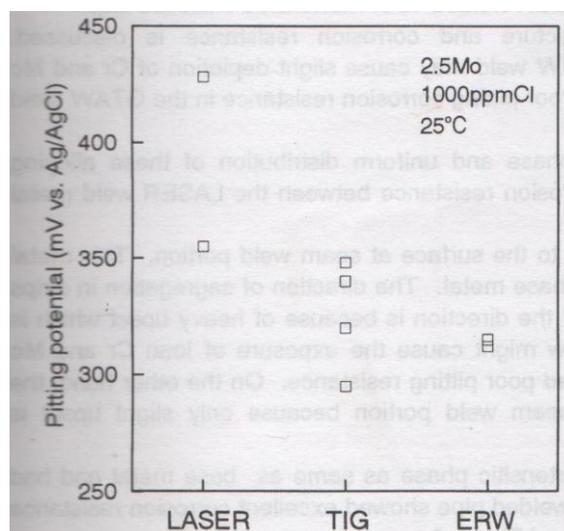
Figura 2.107.- Contenido de O + S vs tenacidad al impacto [140]

## 2.2.5.- MECANISMOS DE CORROSIÓN EN SOLDADURAS DE AISM

### 2.2.5.1.- CORROSIÓN LOCALIZADA EN SOLDADURAS DE AISM

La resistencia a la corrosión localizada de aceros 13 Cr depende del proceso de soldadura. La literatura [154] reporta que el potencial de picado en soldaduras láser es mayor que el potencial de picado de soldaduras semiautomáticas y ésta mayor que soldadura por resistencia eléctrica. La **figura 2.108** muestra un gráfica donde se vuelcan

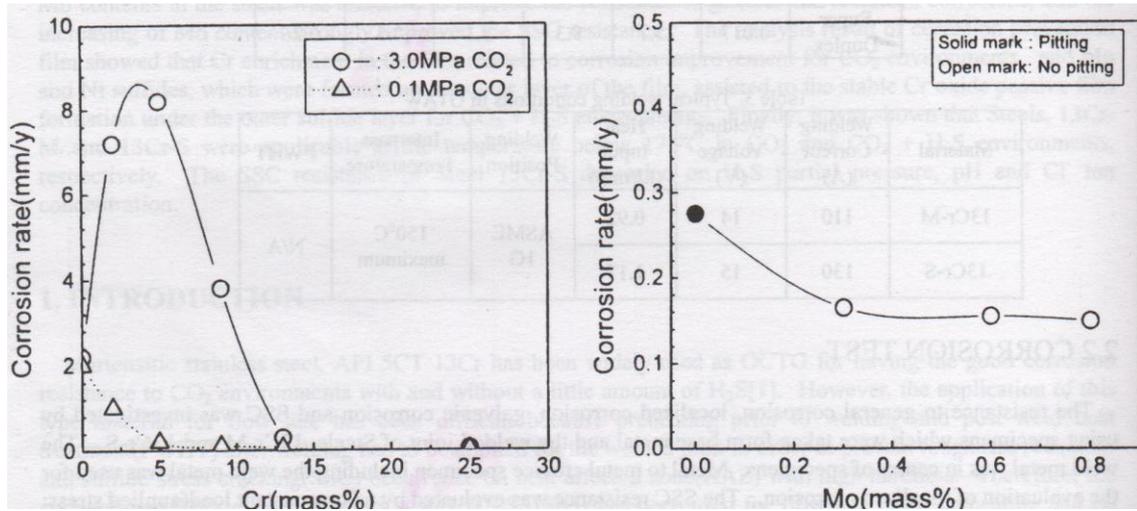
los resultados de corrosión por picado para los tres procesos de soldadura mencionados anteriormente.



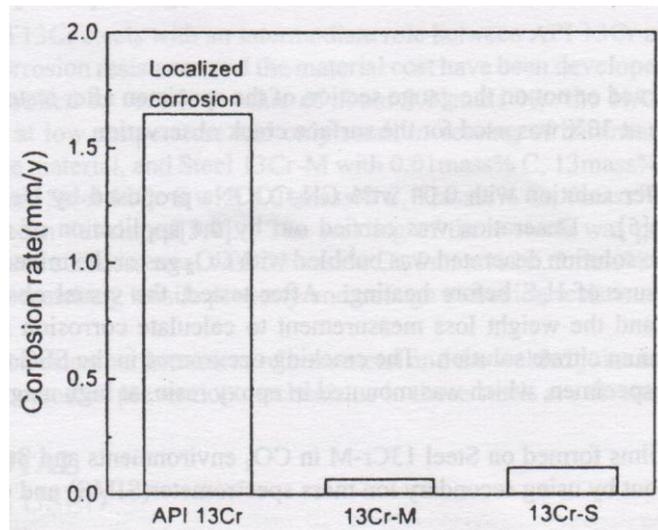
**Figura 2.108.-** Efecto del proceso de soldadura y el potencial de picado [154]

En el caso de la soldadura láser el picado ocurre indistintamente en el material base o la soldadura. Esto muestra que el material base y la soldadura poseen la misma resistencia a la corrosión por picado. En el caso de las soldaduras semiautomática o por resistencia el picado ocurre preferentemente en la zona afectada por el calor [154].

Según la literatura [155] la corrosión localizada y la generalizada a elevada temperatura son problemas muy importantes en los AISM. Según Ueda y colaboradores [155] la **figura 2.109** muestra el efecto del Cr y del Mo sobre la corrosión generalizada y localizada. En esta figura se puede observar que la velocidad de corrosión disminuye con el aumento del contenido de Cr y que la susceptibilidad a la corrosión localizada desaparece para contenidos de Mo mayores de 0,3 %. Estos resultados muestran que el aumento del contenido de Cr y de Mo en el acero es efectivo en prevenir la corrosión generalizada y localizada en un AISM. Los resultados de inmersión de un acero 13%Cr de diferente contenido de aleación se muestran en la **figura 2.110** en una solución con alto contenido de NaCl, 3 MPa de CO<sub>2</sub> y a 175 °C durante 336 h. El acero API 13Cr sufrió corrosión localizada y elevada velocidad de corrosión. Por otro lado, los AISM de medio y alto grado (M y S, respectivamente) mostraron una buena resistencia a la corrosión localizada y una baja velocidad de corrosión.

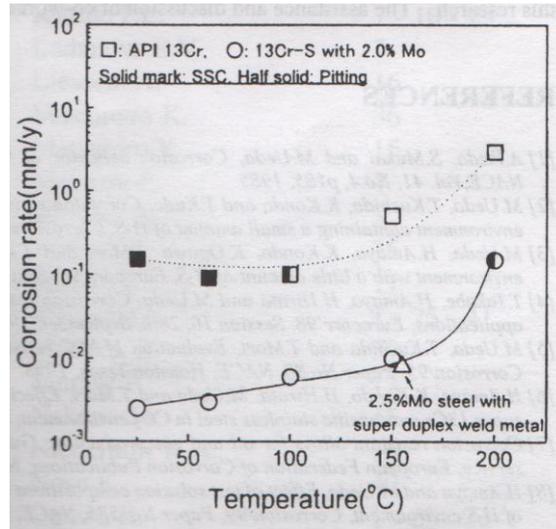


**Figura 2.109.-** Efecto del Cr y del Mo sobre la corrosión generalizada y localizada [155]



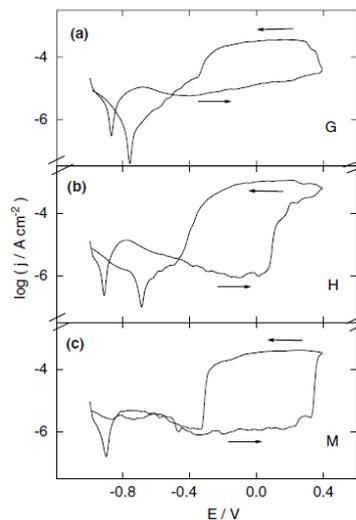
**Figura 2.110.-** Comparación del comportamiento a la corrosión de tres aceros martensíticos [155]

Siguiendo con este trabajo [155], las resistencias a la corrosión generalizada y localizada en función a la temperatura se muestra en la **figura 2.111**. El acero 13 Cr de alta aleación mostró una buena corrosión generalizada (0,05 mm/año) a temperaturas por debajo de los 175 °C y no sufrió corrosión localizada hasta los 150 °C.



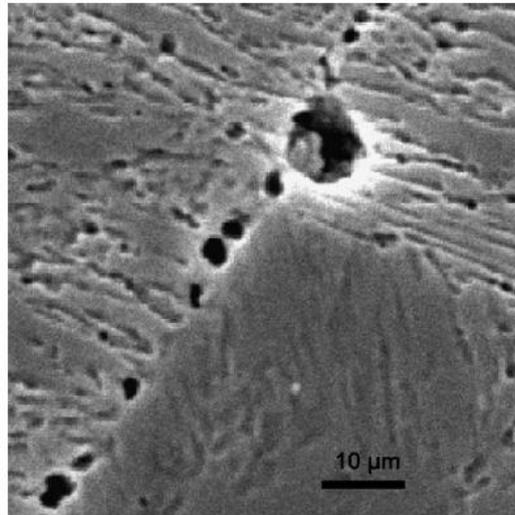
**Figura 2.111.-** Efecto de la temperatura sobre el comportamiento a la corrosión de un AISM [155]

Hazarabedian y colaboradores [156] estudiaron el comportamiento a la corrosión por picado de un acero inoxidable soft martensítico soldado por el proceso de soldadura semiautomática. Las curvas típicas potencio dinámicas de polarización anódica se muestran en la **figura 2.112**, para diferentes PWHT aplicados. Los autores mencionan que debido a la dispersión en los valores de medición del potencial de picado, por lo menos 20 ensayos fueron realizados para cada condición.



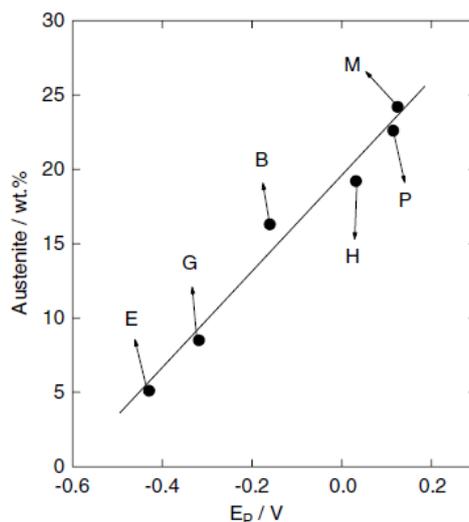
**Figura 2.112.-** Curvas características de corrosión por picado: a PWHT 950°C – 1h + 600 °C – 2 h ; b PWHT 950 °C – 1h + 670 °C – 2h + 600 °C – 2h; c PWHT 950 °C – 1h + 670 °C – 2h + 600 °C – 8h [85]

La **figura 2.113** muestra una microfotografía SEM donde se observa una partícula de carburo rico en cromo y una región de forma selectiva atacada circundante donde se genera una disminución de dicho elemento.



**Figura 2.113.-** Picado en borde de precipitado de carburo [85]

Estos autores muestran la relación entre el contenido de austenita medido a temperatura ambiente después de los respectivos PWHT, y el potencial de picado, como se muestra en la **figura 2.114**. Se puede observar que a mayores contenidos de austenita, mayor es el potencial de picado determinado. Estos resultados indican que, bajo las condiciones de trabajo utilizadas por los autores, la resistencia a la corrosión por picado está fuertemente controlada por dos factores microestructurales, es decir, la cantidad y el tamaño de los carburos y la cantidad de austenita retenida [85].



**Figura 2.114.-** Contenido de austenita vs. potencial de picado para un acero inoxidable soft martensítico [85]

La corrosión localizada en metales pasivos casi siempre inicia en heterogeneidades locales como inclusiones y precipitados o segundas fases, como así también, en los bordes de grano, dislocaciones, fallas o sitios de daños mecánicos. En el caso de superficies de aceros inoxidable, la iniciación del pit ocurre casi exclusivamente en sitios de inclusiones de sulfuro de Mn (MnS) [157]. En este sentido, inclusiones no metálicas pueden actuar como sitios potenciales de nucleación del picado. En el caso de los aceros inoxidables el proceso de iniciación del picado por la activa disolución del óxido se da en inclusiones de MnS [157].

Con respecto al efecto del contenido de austenita sobre la resistencia al picado la literatura tiene dos opiniones. Por un lado algunos autores [85] reportan que a mayores contenidos de austenita mejora la resistencia a la corrosión por picado, como se mencionó anteriormente para aceros soft martensíticos. Sin embargo, en trabajos de otros autores [39] se encontró que el contenido de austenita en la matriz no afecta el comportamiento frente a la corrosión localizada.

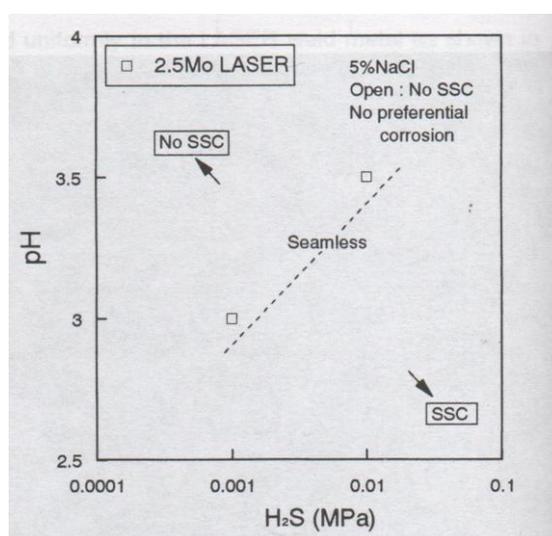
Para los aceros inoxidables, la disolución de Cr, es uno de los parámetros que controlan las propiedades de la película pasiva y la resistencia al picado [158]. El  $E_p$  disminuye con el aumento de la precipitación de carburos ya que los contenidos de Cr y Mo de la matriz disminuyen [39].

## 2.2.5.2.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES EN SOLDADURAS DE AISM

Los AISM son aceros utilizados en aplicaciones OCTG por poseer buena resistencia en servicio en ambientes acuosos con contenidos de  $\text{CO}_2$ . La soldadura de estos aceros exhibe una considerable más alta resistencia a la corrosión respecto de un acero API 13% Cr en soluciones acuosas con un 5% de NaCl y  $\text{CO}_2$  a 30 bar [159]. La literatura reporta que adiciones de Ni y Mo poseen un efecto benéfico sobre la resistencia a la corrosión en estos medios a temperaturas superiores a los 120 °C [159].

Incluso cuando están presentes en el medio pequeñas cantidades de  $\text{H}_2\text{S}$ , los AISM sufren de una alta velocidad de corrosión con falla por CBT a pesar de que estos aceros tienen excelente resistencia a la corrosión en ambientes que contienen  $\text{CO}_2$  [159].

La CBT de los AISM depende del proceso de soldadura empleado. A temperatura ambiente en una solución de 0,1 MPa de  $\text{CO}_2$ , 0,01 MPa de  $\text{H}_2\text{S}$  y 5 % de NaCl al 100 % de la tensión de fluencia no se encontraron fallas en probetas soldadas por láser. La soldadura láser de estos materiales, bajo estas condiciones, mostró suficiente resistencia a este mecanismo de corrosión. La **figura 2.115** muestra los resultados en este sentido [154].



**Figura 2.115.-** Soldadura laser y CBT [154]

La **figura 2.116** muestra los resultados de unos ensayos de CBT de soldaduras de AISM. Estos ensayos fueron llevados a cabo en soluciones con contenidos de NaCl controlado en valor del pH. La tensión aplicada fue de un 90 % de la tensión de fluencia

del material. No se encontraron fisuras después de las 720 horas en condiciones de pH 4 y presiones de 0,005 MPa de H<sub>2</sub>S [160].

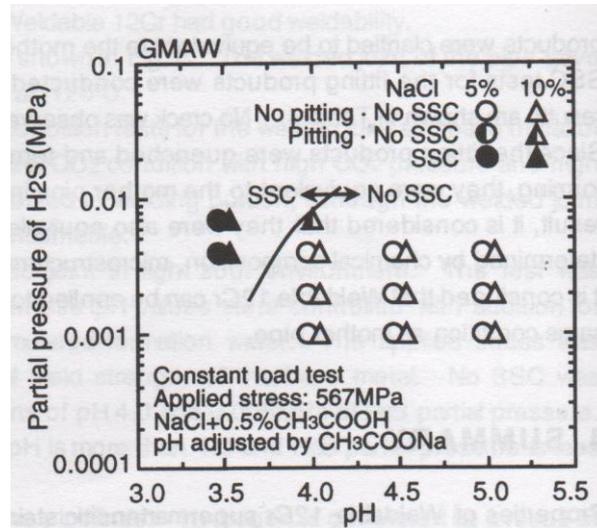


Figura 2.116.- CBT en soldaduras de AISM [160]

Es sabido [161] que la adición de cromo produce una capa de óxido sobre la superficie del material que lo protege del ataque corrosivo y que a mayor contenido de cromo mayor será el efecto benéfico. Para una alta resistencia a la corrosión en ambientes con CO<sub>2</sub> y con una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>S se puede obtener una velocidad de corrosión de 0,1 mm/año en un acero con 13 %Cr con agregados de Cu y Mo [161]. Los ambientes donde se desempeñan estos materiales pueden contener pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S y conducir a SSC por tener estos aceros una microestructura susceptible; se ha encontrado que el agregado de Mo facilita la formación de la película pasiva. La adición de un 2 % Mo genera un material que no sufre de SSC o corrosión localizada a temperaturas por debajo de los 150 °C. Materiales con contenidos de Mo menores al 1 % se fisuran y pican a temperaturas cercanas a los 120 °C. Un material con un contenido de 4 % Ni no muestra rasgos de fisuras ni picaduras [161].

Coudreuse [162] estudió el comportamiento de soldaduras de AISM bajo SSC en dos condiciones: condensación de agua (600 ppm Cl<sup>-</sup>; 20 bar CO<sub>2</sub>; 4 a 40 mbar H<sub>2</sub>S; pH 3,5 a 3,7) y formación de agua (100000 ppm Cl<sup>-</sup>; 20 bar CO<sub>2</sub>; 4 a 40 mbar H<sub>2</sub>S; pH 4,5 a 5) tanto en ensayos de carga constante, como en flexión en cuatro puntos. Para el caso de una acero 12Cr;6.5Ni;2,5Mo no se encontraron fallas ni en condensación ni en formación de agua a 4 mbar de H<sub>2</sub>S, mientras que para 40 mbar de H<sub>2</sub>S se encontraron

fisuras solamente en formación de agua tanto para los ensayos de carga constante como para flexión en cuatro puntos. Las fisuras aparecen en la zona afectada por el calor y se propagan a lo largo de la línea de fusión. La corrosión por picado está claramente asociada a la fisuración [162].

Los resultados de estos estudios mostraron que la condición más severa fue la de formación de agua a 20 °C. La formación de agua está caracterizada por un alto nivel de  $\text{Cl}^-$  y un relativamente alto valor de pH, mientras que el medio de condensación de agua tiene un bajo valor de pH y ningún o poco contenido de  $\text{Cl}^-$ . Se espera que bajo valor de pH es condición más severa para SSC. Este tipo de fisuración en los AISM se genera por el daño por H. La formación de H en la superficie del acero depende de las reacciones de corrosión. Si la velocidad de corrosión es alta, la actividad del H puede ser suficiente como para generar fisuras. La corrosión depende de la posibilidad o no de que se forme una película pasiva en la superficie del acero. La concentración de cloruros tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad de la película pasiva. Se encontró que altos contenidos de cloruros y altas tensiones mecánicas generan una desestabilización de la película pasiva y puede ocurrir corrosión con la generación de H [162].

Se encontró [162] que la corrosión por picado está asociada a las fisuras en los aceros 12Cr;6,5Ni;2,5Mo soldados, mientras que no hubo indicios de picado en soldaduras de aceros 12Cr;6,5Ni;2,5Mo soldados que sufrieron fisuras. Esto indica que no siempre la fisuración es una consecuencia de la corrosión por picado.

Hashizume y colaboradores [163] evaluaron la resistencia a la corrosión bajo tensiones de varios grados de aceros inoxidable martensíticos mediante tracción uniaxial a carga constante en una solución al 50 %  $\text{CaCl}_2$  durante 720 horas con una tensión aplicada del 90 % de la tensión de fluencia del material. Los resultados de estos ensayos mostraron que ningún material fisuró (incluyendo los AISM) bajo estas condiciones, aunque la literatura diga que los aceros martensíticos aleados con Ni son susceptibles al SCC [164].

Ueda y colaboradores [155] evaluaron la resistencia a SSC de una AISM a temperatura ambiente y a 150 °C en una solución con contenidos de NaCl y presiones parciales de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  durante 336 horas y no encontraron indicios de fisuras, de corrosión por picado ni crevice mencionando que la razón por la cual estos aceros muestran buena

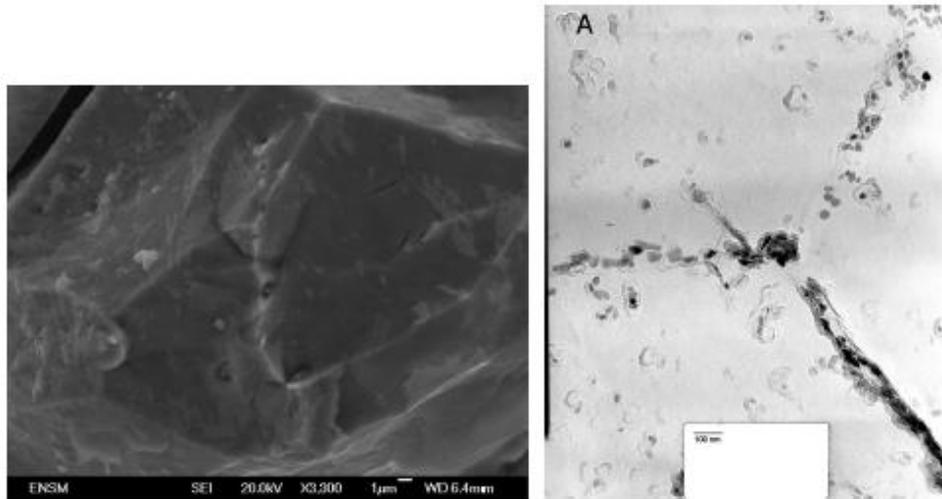
resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas en ambientes con CO<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S podría estar relacionada con la película pasiva protectora del acero ya que el mismo posee altos contenidos de Cr y Mo [155].

Toussaint [165] menciona en uno de sus trabajos que se ha extendido la aplicación de los aceros inoxidable martensíticos clásicos en cañerías de pozo. Las experiencias de aplicación en ambientes dulces (*sweet corrosion*, típicamente alrededor de 1bar de CO<sub>2</sub> y a 60 – 80 °C de temperatura) fueron muy buenas. Las aleaciones martensíticas de última generación, AISM, han sido sometidas a pruebas de corrosión en condiciones similares y se encontró que se comportan de manera muy similar a los martensíticos clásicos. La resistencia a la corrosión localizada de los AISM con el aumento de la concentración de Cl<sup>-</sup> es muy buena, aunque se puede encontrar corrosión localizada a altas temperaturas y niveles de cloruros [165]. Los mismos autores [165] reportan que en ensayos de soldaduras de AISM se observaron fisuras intergranulares cuando las soldaduras fueron expuestas a ambientes con altos contenidos de cloruros a 110 °C. Este fenómeno fue primeramente reportado en la literatura por Kawasaki [165] cuando varias aleaciones de alto contenido de Cr fueron expuestas a una solución con altos contenidos de cloruros a media y alta temperatura.

Al igual que otros autores, Karlsson [137] ensayó soldaduras de AISM en dos ambientes diferentes (20 °C; 20 bar CO<sub>2</sub>; 100000 ppm Cl, 4mbar H<sub>2</sub>S; 4,5 < pH < 5 y 20 °C; 20 bar CO<sub>2</sub>; 60 ppm Cl; 4mbar H<sub>2</sub>S; 3,5 < pH < 3,7: formación de agua y condensación de agua respectivamente) bajo flexión en 4 puntos. En ninguno de los casos hubo indicios de SSC tanto en el material base como en el material de aporte después de las 500 horas de ensayo. Estos resultados indican que las soldaduras realizadas con consumibles AISM tienen la misma resistencia a la corrosión que las chapas del mismo material. Estos ensayos fueron realizados en cupones de soldaduras en condición como soldado [137].

Hoerner [166] estudio los efectos del contenido de C y de los PWHT respecto de la corrosión bajo tensiones en soldaduras de AISM. El ensayo utilizado en este trabajo fue tensión lenta en una solución con 2000 ppm de Cl<sup>-</sup> a 65 °C. Encontró que la zona afectada por el calor de la soldadura de aceros inoxidable supermartensíticos de medio grado fue susceptible de SCC. El modo de falla fue intergranular, con una importante pérdida de ductilidad. Las zonas afectadas por el calor en soldaduras multipasadas pueden causar una sensibilidad a este tipo de SCC. La **figura 2.117** muestra una imagen

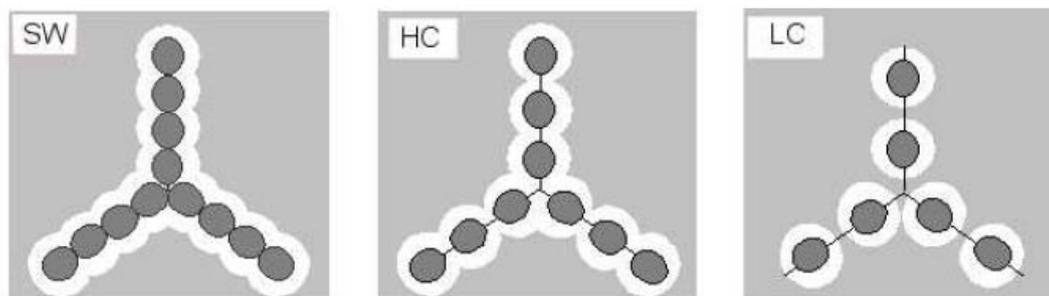
TEM donde se puede apreciar la precipitación de carburos en borde de grano en la zona recristalizada.



**Figura 2.117.-** Precipitación de carburo en borde de grano: observación en SEM de la superficie de fractura y en TEM examen de la réplica de carbono [166]

Los PWHT permiten la difusión de Cr de la zona de mayor contenido a la zona de menor contenido, mejorando así la resistencia a la SCC. La resistencia a la SCC se incrementó significativamente después de un PWHT a 650 ° C durante 5 minutos[166]. La continua precipitación en borde de grano de carburos de cromo genera una continua disolución preferencial donde las fisuras pueden propagar por disolución asistida por tensiones y deformación plástica. Con muy bajo contenido de C la ausencia de una continua disolución mejora la resistencia a la SCC. Se concluye que la relación Cr/C debe aumentar para crear una zona discontinua con menor contenido de Cr. La **figura 2.118** muestra un esquema de este modelo.

	Superduplex weld (SJ)	High carbon model weld (HC)	Low carbon model weld (LC)
Cr/C	650	970	1230



**Figura 2. 118.-** Modelo que relaciona el Cr/C vs la continuidad de los carburos precipitados [166]

### 2.2.6.- DAÑO POR H EN SOLDADURAS DE AISM

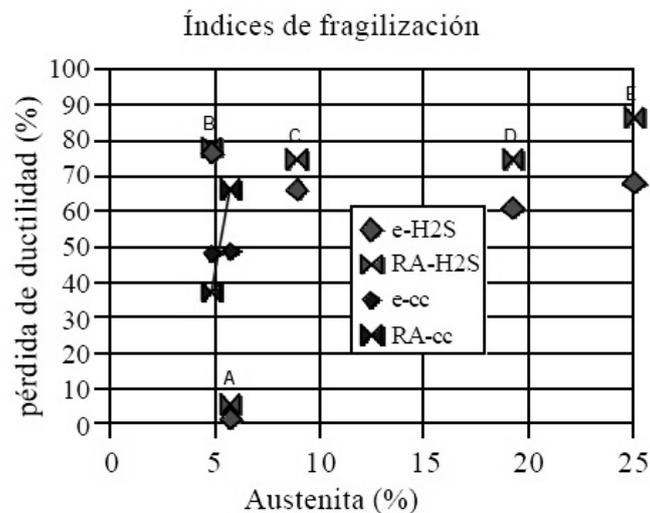
#### 2.2.6.1.- FRAGILIZACIÓN POR H EN SOLDADURAS AISM

La fragilización por hidrógeno provoca, en la mayoría de los casos, una alteración de las propiedades mecánicas pudiendo conducir, en algunos casos, a roturas catastróficas. Como se mencionó anteriormente, para producirse necesita, además del hidrógeno, la presencia de tensiones y un material susceptible. Este tipo de daño es el que predomina en los tubos utilizados en los pozos de petróleo, ya que éstos están sometidos a la acción conjunta de sollicitaciones mecánicas, como así también a la acción agresiva del medio (presencia de  $H_2S$ ,  $NaCl$ , etc.) [167].

La protección catódica es generalmente aplicada en cañerías y soldaduras offshore. El H se genera como resultado de la reacción catódica en la superficie de la cañería. Este H entra en el material y genera fragilización por hidrógeno (HE). Algunos autores [160] estudian estos mecanismos de falla simulando las condiciones de protección catódica del acero en agua de mar. Estos ensayos son a carga constante (630 MPa) en una solución 3,5 % de  $NaCl$  con una diferencia de potencial de  $-1600\text{ mV}_{SCE}$  y una duración de 168 horas. Bajo estas condiciones no se encontraron fisuras incluso siendo estas condiciones más severas que las reales de aplicación ( $-1000\text{ mV}_{SCE}$ ). Estos autores

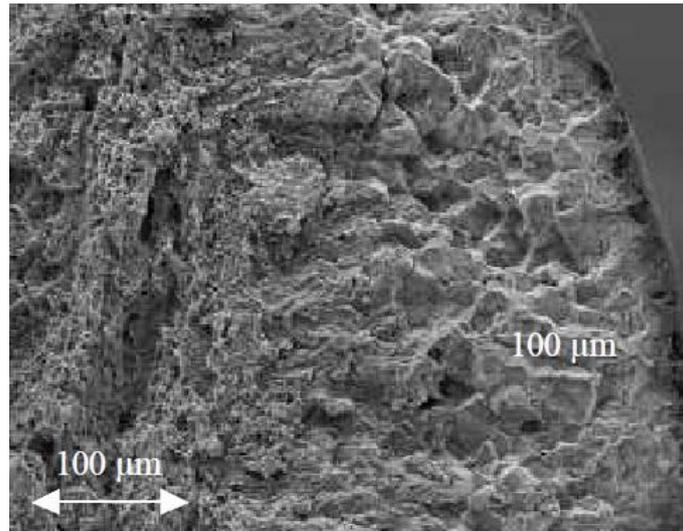
concluyen que la protección catódica de las soldaduras de AISM en agua de mar no causa HE [160].

Hazarabedian y colaboradores [156] estudiaron el efecto de los PWHT sobre el daño por hidrógeno de aceros soft martensíticos empleando un ensayo de baja velocidad de imposición de carga. Encontraron que no hay una clara relación entre el contenido de austenita medido a temperatura ambiente producto de diferentes PWHT y el índice de fragilización por hidrógeno (pérdida de ductilidad) como se muestra en la **figura 2.119**.



**Figura 2. 119.-** Austenita vs. índice de fragilización por H [156]

Finalmente los autores reportan varios mecanismos de fractura como se muestra en la **figura 2.120**. El inicio de la fisura fue siempre transgranular y la propagación siguió diferentes mecanismos dependiendo de la condición del material. La rotura final es por sobre carga ya que la elevada velocidad no da tiempo a que los mecanismos de daño por hidrógeno se manifiesten y por ello, el último sector en romper lo hace en forma dúctil.



**Figura 2. 120.-** Sector exterior de la superficie de fractura donde se observan varios mecanismos de fractura [156]

**2.3.- REFERENCIAS**

- 1 Haynes, A. G.; *Some factors governing the metallurgy and weldability of 13 % Cr and newer Cr-Ni martensitic stainless steels*; Supermartensitic Stainless Steels '99, Belgium; 1999
- 2 Biagiotti, P. E. y Reichman, J. S.; *Justifying the use of 13Cr steels for corrosive CO<sub>2</sub> operations*; Corrosion 1995; Houston; 1995
- 3 Lippold, J. C. y Kotecki, D. J.; *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*; John Wiley & Sons, Inc.; 2005
- 4 Kondo, K., Ueda, M., Ogawa, K., Amaya, H., Hirata, H. y Takabe, H.; *Alloy Design of super 13Cr martensitic stainless steel (development of super 13Cr martensitic SS for lime Pipe-1)*; Supermartensitic Stainless Steel '99, Bruselas. Bélgica; 1999
- 5 Van-Der-Winden, H., Toussaint, P. y Coudreuse, L.; *Past, present and future of weldable supermartensitic alloys*; Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium; 2002
- 6 Marshall, A. W. y Farrar, J. C. M.; *Welding of ferritic and martensitic 13%Cr steels. Preliminary report (draft 2)*; IIW Doc IX-H-422-98; 1998
- 7 Marshall, A. W. y Farrar, J. C. M.; *Welding of ferritic and martensitic 11 - 14 % Cr steels*; Welding in the World; Vol. 45 (5/6); 2001
- 8 Farrar, J. C.; *Modern super stainless steels - development, applications and aspects of weldability*; IX-H-607-05; 2005
- 9 Farrar, J. C. M.; *The alloy tree - a guide to low alloy steel, stainless steel and nickel base alloys*; England, C.; 2004
- 10 Dougall, B. M., Graham, M. J. y Marcus, P.; *Growth and stability of passive films*; Corrosion Mechanism in Theory and Practice; Dekker, M., New York; 2002
- 11 Folkhard, H.; *Welding metallurgy of stainless steels*; Springer-Verlag Wien, New York; 1988
- 12 Dillon, C.; *Compositional Effects in Corrosion of Stainless Steels in Chemical Environments*; Corrosion; 16; 1960

- 13 Carrouge, D.; *Transformations in supermartensitic stainless steels*; Degree of Thesis: Doktor Ingenior; University of Cambridge; Departement of Materials Science and Metallurgy; Enlgand; 2002
- 14 Asahi, H., Hara, T., Kawakami, A. y Takahashi, A.; *Development of sour resistant modified 13Cr OCTG*; Corrosion 1995, NACE, Houston paper 79; 1995
- 15 Asahi, H., Muraki, T., Inoue, H. y Tamehiro, H.; *High chromium martensitic stainless linepipes*; Pipeline Technology, ASME; 1996
- 16 Kimura, M., Miyata, Y., Yamane, Y., Toyooka, T. y Nakano, Y.; *Corrosion resistance of high strength modified 13Cr steel*; Corrosion, Nace, Houston; Paper No 22; 1997
- 17 Miyata, Y., Kimura, M., Koseki, T., Toyooka, T. y Murase, F.; *Martensitic stainless steel seamless linepipe with superior weldability and CO<sub>2</sub> corrosion resistance*; Corrosion 97, NACE, Houston; Paper No 19; 1997
- 18 Gooch, T. G.; *Welding martensitic stainless steels*; Welding Institute Research Bulletin; 18 (12); 1977
- 19 Koistinen, P. P. y Marburger, R. E.; *A general equation prescribing the extent of the austenite - martensite transformation in pure iron - carbon alloys and plain carbon steels*; Acta Metallurgica; vol. 7; 1959
- 20 Honeycombe, R. W. K. y Bhadeshia, H. K. D. H.; *Steels microstructures and properties*; London; Arnold, E.; 1995
- 21 Maki, T., Tsuzaki, K. y Tamura, I.; *The morphology of microstructure composed of lath martensites in steels*; ISIJ International; vol. 20; 1980
- 22 William, D. y Callister, J.; *Materials science and engineering an introduction*; John Wiley and Sons, I.; New York, USA, 1999
- 23 Castro, R. J. y Cadenet, J. J. D.; *Welding metallurgy of stainless and heat resisting steels*; Cambridge University Press; Cambridge; 1974
- 24 Dufrane, J. J.; *Metalurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels*; Supermartensitic Stainless Steel 99, Brussels, Belgium; 1999
- 25 Balmforth, M. C. y Lippold, J. C.; *A preliminary ferritic - martensitic stainless steel constitution diagram*; Welding Journal; Vol. 77 No 1; 1998

- 26 Gooch, T. G., Wolling, P. y Haynes, A. G.; *Welding metallurgy of low carbon 13 % Chromium martensitic steels*; Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium; 1999
- 27 Farrar, J. C. y Marshall, A. W.; *Supermartensitic stainless steel - overview and weldability*; IIW Doc N° IX-H 423-98; 1998
- 28 Hashizume, S.; *A new 15 %Cr Martensitic Stainless Steel Developed for OCTG*; Corrosion 1991, NACE International; paper 28; 1991
- 29 Ishizawa, I., Shimada, T. y Tanimura, M.; *Effect of Microstructure on the sulphide - stress corrosion cracking resistance of AISI 410 and 420 steels*; NACE International, Houston, Texas; paper 124; 1982
- 30 Hara, T. y Asahi, H.; *Effect of delta-ferrite on sulfide stress cracking in a low carbon 13 mass% chromium steel*; ISIJ International; Vol. 40, No 11; 2000
- 31 Cieslack, M., Ritter, A. y Savage, W.; *Solidification Cracking and Analytical Electron Microscopy of Stainless Steel*; Welding Journal; vol 61; 1982
- 32 Leymonie, C.; *Relations entre la structure et les propriétés mécaniques de deux aciers a 16Cr-4Ni*; Traitement Thermique vol 165; 1981
- 33 Bilmes, P. D.; *Rol de la austenita en las propiedades mecánicas de metales de soldadura de aceros inoxidable soft martensíticos*; Tesis de Doctor en Ingeniería Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina; 2000
- 34 Karlsson, L., Rigdal, S., Sweden, G., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Svetsaren; No 3; 1999
- 35 Solberg, J. K., Ladanova, E. V., Rorvik, G. y Kvaale, P. E.; *Post weld heat treatment response of coarse grained heat affected zone in a supermartensitic stainless steel*; Supermartensitic Stainless Steels '99, Brussels, Belgium; 1999
- 36 Nose, K. y Asahi, H.; *Effect of microstructure on corrosion resistance of a martensitic stainless linepipe*; Corrosion 2000, NACE, Houston; Paper no 00145; 2000
- 37 Fultz, B.; *The stability of precipitated austenite and the toughness of 9Ni steel*; Metall. Trans; vol 16A (12); 1986
- 38 Apple, C.; *The effect of heating rate on the martensite to austenite transformation in Fe-Ni-C alloys*; Acta Metallica; vol. 20; 1972

- 39 Kimura, M., Miyata, Y. y Toyooka, T.; *Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13%Cr steel pipe*; Corrosion 2000, NACE, Houston; Paper No 00137; 2000
- 40 Ekkarut, V.; *Numerical simulation of hydrogen assisted cracking in supermartensitic stainless steel welds*; Doktor-Ingenieurs; Universität der Bundeswehr Hamburg; Vom Fachbereich Maschinenba; Ayutthaya, Thailand; 2005
- 41 Bilmes, P. D., Solari, M. y Llorente, C. L.; *Characteristics and effect of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals*; Materials Characterization; 46; 2001
- 42 Kondo, K., Ueda, M., Ogawa, K., Amaya, H., Hirata, H. y Takabe, H.; *Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (development of super 13Cr martensitic SS for line pipe-1)*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Bruselas. Bélgica; 1999
- 43 Lippold, J. y Alexandrov, B.; *Phase transformation during welding and postweld heat treatment of a 12Cr-6.5Ni-2.5Mo supermartensitic stainless steel*; Stainless Steel World 2004, Houston, USA; 2004
- 44 Allard, A. M. N.; *High strenght low carbon martensitic casted steels*; Supermartensitic Stainless Steels 99, Brussels, Belgium; 1999
- 45 Carrouge, D., Bhadeshia, H. K. D. H. y Woollin, P.; *Effect of delta-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones*; Science and Technology of Welsing and Joining; vol. 9 No 5; 2004
- 46 Karlsson, L., Bruins, W., Gillenius, C., Rigdal, S. y Goldschmitz, M.; *Matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Supermartensitic Stainless Steels'99, Brussels, Belgium; 1999
- 47 Acevedo Aranda, D. F.; *Estudio de la influencia de la variación de la composición química y del tratamiento térmico post-soldadura sobre la microestructura y la resistencia al desgaste de depósitos de aceros inoxidables martensíticos da bajo carbono*; Grado de la Tesis: Maestría; Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica; Instituto de Tecnología Profesor Jorge A. Sabato; Argentina; 1999
- 48 Hertzberg, R.; *Deformation and fracture mechanics of engineerinr materials*; J. Wiley & Sons, I.; New York, 1995

- 49 Marschall, C.; *The characteristic of 9%Ni low carbon steel*; Transactions of the American Society for Metals; Vol. 55; 1962
- 50 Rack, H.; *The strength and fracture toughness of 18Ni (350) maraging steel*; Metall Transfer A; Vol 2 A; 1971
- 51 Tamate, O.; *The effects of a circular inclusion on the stresses around a line crack in a sheet under tension*; Int. J. Fract. Mech; Vol. 4; 1986
- 52 Antolovich, S.; Metall Transfer A; Vol. 5 A; 1974
- 53 Antolovich, S.; Metall Transfer A; Vol. 2 A; 1971
- 54 Smallman, R. E.; *Metals and materials science, processes, applications*; Butterworth - Heinemann, L.; Oxford, 1995
- 55 Deleu, E. y Dhooge, F.; *Weldability assessment of thick Supermartensitic 13Cr stainless steel welds made with matching consumables*; Stainless Steel World, 2003, The Netherlands; 2003
- 56 Burgueño, A.; *Influencia del gas de protección y el tratamiento térmico sobre el metal de soldadura de un acero inoxidable supermartensítico*; Ingeniero; Universidad Nacional General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica; Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"; Buenos Aires, Argentina; 2007
- 57 Pourbaix, A.; *Cathodic protection of supermartensitic 13 Cr stainless steels without hydrogen damage*; Supermartensitic Stainless Steel '99, Brussels - Belgium; 1999
- 58 European federation of corrosion; *Corrosion resistant alloys for oil and gas production guidance on general requirements and test methods for H<sub>2</sub>S service*; Materials, I. O.; Londres, 1996
- 59 Galvele, J. R.; *Corrosion*; States; Washington D.C., 1979
- 60 Pleva, J. y Nordin, S.; *Properties of different MMA welds on modified type 329 ferritic - austenitic stainless steel*; Duplex Stainless Steels '82, St. Louis; 1982
- 61 Smialowski, M., Szlarska Smialowska, Z., Rychcik, M. y Szummer, A.; *Effect of sulphide inclusions in a commercial stainless steel on the nucleation of corrosion pits*; Corrosion Science; Volume 9; Issue 2; 1969
- 62 Galvele, J. R. y Duffó, G.; *Procesos de corrosión*; Cnea, I. S.-U.-. Buenos Aires, 2004

- 63 Bayoumi, F. M. y Ghanem, W. A.; *Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions*; Materials Letters Vol 59; 2005
- 64 Yamauchi, K., Ozaki, Y. y Ujiro, T.; *Martensitic stainless steel with excellent heat resistance for motorcycle brake disks*; JFE Technical Report; No. 12; 2008
- 65 Hoar, T. P.; *The corrosion of tin in nearly neutral solutions*; Transactions of the Faraday Society; Vol. 33; 1937
- 66 Hoar, T. P. y Jacob, W. R.; *Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions*; Nature Vol 216; 1967
- 67 Hoar, T. P.; *The production and breakdown of the passivity of metals*; Corrosion Science; Volume 7; Issue 6; 1967
- 68 Galvele, J. R. y Duffo, G. S.; *Degradación de materiales - Corrosión*; Ediciones, J. B.; Buenos Aires, 2006
- 69 Clayton, C. R. y Olefjord, I.; *Passivity of austenitic stainless steels*; Corrosion Mechanism in Theory and Practice; Dekker, M., New York; 2002
- 70 Anselmo, N., May, J. E., Mariano, N. A., Nascente, P. A. P. y Kuri, S. E.; *Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO<sub>2</sub> - saturated synthetic seawater*; Materials Science & Engineering A 428; 2006
- 71 Mesa, D. H., Toro, A., Sinatora, A. y Tschiptschin, A. P.; *The effect of testing temperature on corrosion-erosion resistance of martensitic stainless steels*; Wear; 255; 2003
- 72 Zhang, H., Zhao, Y. L. y Jiang, Z. D.; *Effects on the corrosion behaviour of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO<sub>2</sub> and Cl environment*; Materials Letters; 59; 2005
- 73 Park, J. y Park, Y.; *The effects of heat treatment parameters on corrosion resistance and phase transformation of 14Cr-3Mo martensitic stainless steel*; Materials Science & Engineering A; 449-451; 2007
- 74 Rodriguez, J. G. G., Martinez, G. B. y Bravo, V. M. S.; *Effect of heat treatment on the stress corrosion cracking behaviour of 403 stainless steel in NaCl at 95 °C*; Materials Letters; 43; 2000
- 75 Galvele, J. R.; *Corrosión bajo tensión - Estado actual del conocimiento*; Anales de mecánica e la fractura; Vol. 18; 2001
- 76 Galvele, J. R. y Duffó, G.; *Corrosión bajo tensiones*; Degradación de Materiales - Corrosión; Ediciones, B., Buenos Aires, Argentina; 2006

- 77 Duffo, G. S.; *Movilidad superficial en la corrosión bajo tensión*; Tesis de Doctorado; Universidad de Buenos Aires; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Buenos Aires; 1990
- 78 Alejandro, B.; *Daño por Hidrogeno en aceros supermartensíticos*; Modulo de daño por hidrogeno de la carrera de Ingeniería en Materiales, Buenos Aires, Argentina; 2006
- 79 Tamaki, K., Tsujikawa, S. y Hisamatsu, Y.; *Advances in localized corrosion*; Corrosion NACE; 1991
- 80 Newman, R.; *Stress-Corrosion Cracking Mechanisms*; Corrosion Mechanism in Theory and Practice; Dekker, M., New York; 2002
- 81 Hodros, E. D. y Seah, M. P.; *Interfacial and surface microchemistry in physical metallurgy*; Cahn Y Hansen, N. H. P. P.; Amsterdam, 1983
- 82 Boshoku, G.; *Corrosion engineering* 1981
- 83 Galvele, J. R.; *Stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility*; Corrosion Science vol 27 (1); 1987
- 84 Crolet, J. y Bonis, M.; *pH measurements under high pressures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S*; Materials Performance - NACE vol. 23; 1984
- 85 Bilmes, P. D., L.Llorente, C., Huamán, L. S., Gassa, L. M. y Gervasi, C. A.; *Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals*; Corrosion Science; 48; 2006
- 86 Amaya, H., K.Kondo, Taniyama, A., Sagara, M. y Ogawa, K.; *Stress corrosion cracking sensitivity of super martensitic stainless steel in high chloride concentration environment*; Corrosion 2004, NACE, Houston; Paper No 04124; 2004
- 87 Yoshino, Y. y Ikegaya, A.; *Pitting and stress cracking of 12Cr-Ni-Mo martensitic stainless steels in chloride and sulfide environments*; Corrosion - NACE vol. 41 (2); 1985
- 88 Tvrdy, M., Bárta, J., Sojka, J., Korcak, A., Tkacik, P. y B.Molinek; *Effect of metallurgical factors on toughness and corrosion resistance of 16/5Mo and 13/6Mo Steels*; Supermartensitic Stainless Steel '99, Bruselas, Bélgica; 1999
- 89 Ladanova, E., Solberg, J. y Rogne, T.; *Carbide precipitation in HAZ of multipass welds in Ti containing and Ti free supermartensitic stainless steels*.

- Part I-Proposed precipitation mechanisms*; Corrosion - NACE 2006; vol. 41(2); 2006
- 90 Marcus, P.; *Sulfur - assisted corrosion mechanisms*; Corrosion Mechanism in Theory and Practice; Dekker, M., New York; 2002
- 91 Elbiache, E. y Marcus, P.; *Role of molybdenum in the dissolution and the passivation of stainless steels with adsorbed sulphur*; Corrosion Science Vol. 31; (2); 1992
- 92 Elbiache, E. y Marcus, P.; *Role of molybdenum in the dissolution and the passivation of stainless steels with adsorbed sulphur*; Corrosion Science; Vol. 31; (2); 1992
- 93 Felton, P. y Schofield, M. J.; *Extending the limits of corrosion behaviour of modified 13 %Cr martensitic OCTG at high temperature*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Bussels - Belgium; 1999
- 94 Boellinghaus, T. y Hoffmeister, H.; *A numerical model for hydrogen assisted cracking*; Corrosion; Vol.56, No.6; 2000
- 95 Zapffe, C. A. y Sims, C. E.; *Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel*; American Institute of Mining and Metallurgical Engineers; No.1307; 1941
- 96 Kuron, D.; *Wasserstoff und Korrosion*; Verlag Irene Kuron; Bonnefois, B., 1986
- 97 Boellinghaus, T., Viyanit, E. y Hoffmeister, H.; *Numerical modelling of hydrogen assisted cracking*; Corrosion 2001, NACE, Houston; Paper No.01226; 2001
- 98 Lynch, S. P.; *Mechanisms of hydrogen assisted cracking*; Metals Forum; Vol.2, No.3; 1979
- 99 Nelson, H. G.; *Hydrogen embrittlement*; Treatise on Materials Science and Technology Vol.25; 1983
- 100 Troiano, A. R.; *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*; Trans. of the ASM; Vol.52; 1960
- 101 Troiano, A. R. y Hehemann, R. F.; *Stress corrosion cracking of ferritic and austenitic stainless steels*; Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking; Asm, 1995
- 102 Oriani, R. A.; *A Decohesion theory for hydrogen - induced crack propagation*; ASM - Corrosion; 1997

- 103 Oriani, R. A.; *A Mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels*; Berichte der Bunsengesellschaft; Vol.76; 1972
- 104 Oriani, R. A.; *Hydrogen embrittlement of steels*; Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking; ASM, 1995
- 105 Uhlig, H. H.; *An Evaluation of stress corrosion cracking mechanisms*; ASTM - Corrosion;
- 106 Hirth, J. P.; *Theories of hydrogen induced cracking of steels*; Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking; Asm, 1995
- 107 Louthan, M. R., Caskey, G. R., Donovan, J. A. y Rawl, D. E.; *Hydrogen embrittlement of metals*; Material Science and Engineering; Vol.10; 1972
- 108 Beachem, C. D.; *A new model for hydrogen - assisted cracking (hydrogen embrittlement)*; Metallurgical Transactions; Vol.3; 1972
- 109 Sofronis, P. y Birnbaum, H. K.; *Mechanics of the hydrogen dislocation impurity interactions - I. Increasing shear modulus*; J. Mech. Phys. Solids; Vol.43 No.1; 1995
- 110 Sofronis, P.; *The influence of mobility of dissolved hydrogen on the elastic response of a metal*; J. Mech. Phys. Solids; Vol.43, No.9; 1995
- 111 Tien, J. K., Thomson, A. W., Bernstein, I. M. y Richards, R. J.; *Hydrogen transport by dislocation*; Metallurgical Transactions A; Vol.7A; 1976
- 112 Birnbaum, H. K.; *Hydrogen related second phase embrittlement of solids*; Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking; Asm, 1995
- 113 Rogne, T., Drugli, J. y Bjordal, M.; *EAC testing of welded 13Cr grades martensitic stainless steel for sour service applications*; Supermartensitic Stainless Steel '99, Brussels, Belgium; 1999
- 114 Bollinghaus, T., Hoffmeister, H. y Reuter, L.; *Material properties of as delivered and quenched modified martensitic stainless steels depend on hydrogen concentration*; Supermartensitic stainless Steels'99, Brussels - Belgium; 1999
- 115 Jochum, C., Heuser, H. y Sölch, R.; *Properties of matching filler metals for Supermartensitic pipelines*; Supermartensitics 2002; The Netherlands; 2002
- 116 Gough, P. C., Farrar, J. C. M. y Zhang, Z.; *Welding consumables for supermartensitic stainless steels*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels, Belgium; 1999

- 117 Gregori, A., Woollin, P. y Gestel, W. V.; *Analysis of in - service failures in girth welded supermartensitic pipes*; Stainless Steel World, 2003, The Netherlands; 2003
- 118 Barnes, G., Banks, K., Hinkle, J., Shane, M. M. y Merlo, M.; *Cap. 5 Flux cored arc welding*; Welding Handbook - Welding Processes; Society, A. W., Miami; 1991
- 119 Holliday, D. B., Carter, S. R., Freitas, L. D., Fink, D., Folkening, R. y Hodson, D.; *Cap. 4 Gas metal arc welding*; Welding Handbook - Welding Processes; Society, A. W., Miami; 1991
- 120 Serangeli, G.; *Flux cored arc welding*; ASM-Metals Handbook - Welding, Brazing and Soldering; Asm, Ohio; 1983
- 121 Linnert, G.; *Welding metallurgy* AWS; New York, 1965
- 122 Modenesi, P. J. y Avelar, R. C. D.; *The influence of small variations of wire characteristics on gas metal arc welding process stability*; Journal of Materials Processing Technology; vol 86; 1999
- 123 Lincoln, E.; *Gas metal arc welding - carbon, low alloy and stainless steels and aluminium*; [www.lincolnelectric.com](http://www.lincolnelectric.com); 2007
- 124 Lyttle, K.; *Metal cored wires: Where do they fit in your future?* ; Welding Journal; vol 74 (10); 1996
- 125 Kou, S.; *Welding Metallurgy*; John Wiley & Sons, I., Publication; 2003
- 126 Fact, S.; *Choosing shielding for GMA welding*; Weldin Journal; vol 79; 2000
- 127 Stenbacka, N. y Persson, K. A.; *Shielding gases for gas metal arc welding*; Weldin Journal; 68(11); 1989
- 128 Vaidya, V.; *Flux cored arc welding wires*; Canadian Welder and Fabricator; 1989
- 129 Huisman, M.; *Flux- and metal-cored wires, a productive alternative to stick electrodes and solid wires*; Svetsaren; vol 51 (1-2); 1996
- 130 Porter, D. y Easterling, K.; *Phase transformations in metals and alloys*; Chapman-Hall; Londres, 1992
- 131 Savage, W., Nippes, E. y Miller, T.; *Solidification mechanisms in fusion weld*; Welding Journal; vol. 55; 1976
- 132 Tiller, W., Jackson, K., Rutter, J. y Chalmers, B.; *Welding metallurgy*; Acta Metallica; vol. 1; 1953

- 133 Solari, M.; *Metalurgia del metal de soldadura*; Ciencia y técnica de la soldadura; S.A., C., Villa Lynch; 1983
- 134 Kou, S. y Le, L.; *Metall Transfer A*; vol. 19; 1988
- 135 Lippold, J. C. y Savage, W. F.; *Solidification of austenitic stainless steel weldments: part 2 - The effect of alloy composition on ferrite morphology*; *Welding Journal, Welding Research Supplement*; 59(2); 1980
- 136 Leone, G. y Kerr, H.; *The ferrite to austenite transformation in stainless steels*; *Welding Journal*; vol 61; 1982
- 137 Karlsson, L., Rigdal, S., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Efficient welding of supermartensitic stainless steels with matching composition consumables*; *Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands*; 1999
- 138 Brooks, J. y Thompson, A.; *Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steels welds*; *Int. Mater*; Vol . 36 1991
- 139 Karlsson, L., Rigdal, S., Dyberg, P., Broek, J. V. D. y Goldschmitz, M.; *Submerged arc welding of supermartensitic stainless steel: Good as welded toughness - realistic or not?*; *Supermartensitic 2002, Houston*; 2002
- 140 Karlsson, L., Rigdal, S., Dhooge, A., Deleu, E., Goldschmitz, M. y Broek, J. V. D.; *Mechanical properties and ageing response of supermartensitic weld metals*; *Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands*; 2001
- 141 Karlsson, L., Rigdal, S., Broek, J. V. D., Goldschmitz, M. y Pedersen, R.; *Welding of supermartensitic stainless steels. Recent developments and application experience*; *Svetsaren*; No 2; 2002
- 142 Heuser, H., Jochum, C., Perteneder, E. y Tosch, J.; *GMAW and SAW matching filler metals for supermartensitic stainless steels*; *Supermartensitic Stainless Steel 99, Brussels, Belgium*; 1999
- 143 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Ipiña, J. P.; *Toughness and microstructure of 13Cr4NiMo high strength steel welds*; *Journal of Materials Engineering and Performance*; 2000
- 144 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Solari, M.; *Role of the retained austenite on the mechanical properties of 13Cr-4NiMo weld metals*; *The 20th ASM Heat Treating Society, America's Center St. Louis, Missouri, USA*; 2000

- 145 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Solari, M.; *Effect of post weld heat treatment on the microstructure and mechanical behaviour of 13Cr-4NiMoL and 13Cr-6NiMoL weld metals*; The 18th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition, Chicago, USA; 1998
- 146 Bilmes, P. D., Llorente, C. y Solari, M.; *Efecto de los tratamientos térmicos post soldadura sobre depósitos FCAW de aceros 13%Cr4NiMo*; X Congreso Argentino de Soldadura - VI Congreso Iberoamericano de Soldadura, Buenos Aires, Argentina; 1999
- 147 Heuser, H., Jochum, C., Perteneder, E. y Tosch, J.; *GMAW and SAW matching filler metals for supermartensitic stainless steels*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels, Belgium; 1999
- 148 Gilles, R. y Shuji, H.; *Characterisation of GMA welding of supermartensitic pipe using matching consumable*; Stainless Steel World, Maastricht, The Netherlands; 2003
- 149 Grong, O.; *Metallurgical Modelling of Welding*; The Institute of Materials, London; 1994
- 150 Ribenolt, J. A. y Harris, W. J.; *Effect of alloying elements on notch toughness of pearlitic steels*; Transactions of the American Society for Metals; vol. 43; 1951
- 151 Woollin, P.; *The weldability of improved martensitic stainless steels. Technical report 5673/9A/98*; Welding Institute Internal Report; 1998
- 152 Bilmes, P. D., Llorente, C., Desimone, J., Mercader, R. y Solari, M.; *Microestructuras y propiedades de metales de soldadura FCAW de aceros inoxidables martensíticos 13%Cr-4%NiMo*; II Encuentro de Ingeniería de Materiales, La Habana, Cuba; 1998
- 153 Bonnefois, B., Coudreuse, L., Toussaint, P. y Dufrane, J. J.; *Development in GMAW of new martensitic stainless steels*; Supermartensitic 2002, Houston; 2002
- 154 Omura, T., Kushida, T., Hayashi, T., Matsuhira, Y. y Komiso, Y.; *Super 13Cr martensitic stainless steel line pipe by super laser welding*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels, Belgium; 1999
- 155 Ueda, M., Amaya, H., Kondo, K., Ogawa, K., Hirata, H. y Miyazaki, Y.; *Corrosion performance of supermartensitic stainless steel (Development of*

- super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe*); Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels - Belgium; 1999
- 156 Hazarabedian, A., Bilmes, P., Llorente, C. y Garcia, J. O.; *Efecto de los tratamientos térmicos de post soldadura sobre la resistencia al daño por hidrógeno de aceros inoxidable "soft martensíticos"*; SAM/CONAMET 2003, San Carlos de Bariloche, Argentina; 2003
- 157 Bohni, H.; *Uhlig's corrosion handbook*; Localized corrosion of passive metals; John Wiley & Sons, I.; Zurich, 2000
- 158 Baroux, B. y Marcus, P.; *Corrosion mechanism in theory and practice*; Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels; Dekker, M.; New York, 2002
- 159 Hillenbrand, H. G., Koppe, T., Liessem, A., Niederhoff, K. A. y Poppeling, R. K.; *Manufacture of longitudinally welded large-diameter pipe from fully martensitic low carbon 13 % Chromium steels*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels, Belgium; 1999
- 160 Miyata, Y., Kimura, M., Tooyoka, T., Murase, F., Yoshimoto, M., Okada, H. y Aida, T.; *Weldable 12Cr supermartensitic stainless steel seamless pipe for flowline and its application to fittings*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels, Belgium; 1999
- 161 Bonnel, J. M. y Butter, D. J.; *Supermartensitic 13 % Cr stainless steel welding consumables for girth welding linepipe*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels - Belgium; 1999
- 162 Coudreuse, L., Verneau, M. y Dufrane, J. J.; *Sulfide stress cracking resistance of weldable supermartensitic stainless steels*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels - Belgium; 1999
- 163 Hashizume, S., Inohara, Y., Minami, Y. y Masamura, K.; *Effects of chemical composition and strength on corrosion resistance of martensitic stainless steels in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S environments*; Supermartensitic Stainless Steel'99, Brussels - Belgium; 1999
- 164 Dundas, H. J.; *Chloride stress corrosion crackin of 13% Cr martensitic alloys*; Corrosion 1979, NACE, Houston; Paper No 173; 1979
- 165 Toussaint, P. y Winden, H. V. D.; *Vices and virtues of supermartensitic stainless steels*; Stainless Steel Word 2001, 2001

- 166 Hoerner, B., Delafosse, D., Stolarz, J. y Peultier, J.; *Stress corrosion cracking of a welded supermartensitic stainless steel: effect of PWHT*; Corrosion 2007, NACE, Houston; Paper No 07479; 2007
- 167 Ziobrowski, C., Bruzzoni, P., Hazarabedian, A. y Garcia, J. O.; *Influencia de los óxidos en el daño por hidrógeno de un acero microaleado*; SAM/CONAMET 2001, 2001



# CAPÍTULO 3 - 1

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA LÍNEA PRINCIPAL

## CONTENIDO

<b>Capítulo 3 - 1</b> .....	<b>159</b>
<b>Procedimiento experimental de la línea principal</b> .....	<b>159</b>
<b>3 - 1.1.- Introducción</b> .....	<b>163</b>
<b>3 - 1.2.- Línea principal</b> .....	<b>164</b>
<b>3 - 1.2.1.- Soldaduras</b> .....	<b>164</b>
3 - 1.2.1.1.- Consumible.....	165
3 - 1.2.1.2.- Probeta de MAP.....	165
3 - 1.2.1.3.- Equipo utilizado .....	166
3 - 1.2.1.4.- Gases de protección .....	166
3 - 1.2.1.5.- Calor aportado.....	167
3 - 1.2.1.6.- Identificación de los cupones .....	167
3 - 1.2.1.7.- Soldaduras.....	168
<b>3 - 1.2.2.- Radiografías</b> .....	<b>171</b>
<b>3 - 1.2.3.- Extracción de probetas</b> .....	<b>171</b>
<b>3 - 1.2.4.- Tratamientos térmicos post soldadura</b> .....	<b>173</b>
<b>3 - 1.2.5.- Composición química</b> .....	<b>173</b>
<b>3 - 1.2.6.- Análisis macroestructural</b> .....	<b>174</b>
3 - 1.2.6.1.- Inspección visual.....	174
3 - 1.2.6.2.- Corte transversal.....	174
3 - 1.2.6.3.- Geometría del cordón.....	175
<b>3 - 1.2.7.- Análisis microestructural</b> .....	<b>175</b>
3 - 1.2.7.1.- Microscopía óptica.....	175
3 - 1.2.7.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	176
3 - 1.2.7.3.- Difracción de rayos X .....	176
3 - 1.2.7.4.- Cuantificación de ferrita delta .....	178
3 - 1.2.7.5.- Cuantificación de austenita retenida .....	178
<b>3 - 1.2.8.- Transformaciones de fase</b> .....	<b>179</b>
<b>3 - 1.2.9.- Propiedades mecánicas</b> .....	<b>181</b>
3 - 1.2.9.1.- Dureza Vickers .....	181
3 - 1.2.9.2.- Ensayo de tracción “Minitrac”.....	182
3 - 1.2.9.3.- Superficie de fractura de las probetas de tracción Minitrac .....	182

3 - 1.2.9.4.- Ensayo de impacto .....	182
3 - 1.2.9.5.- Superficie de fractura de las probetas de Charpy-V.....	184
<b>3 - 1.3.- Referencias.....</b>	<b>185</b>

### 3 - 1.1.- INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo fue el de caracterizar sistemáticamente el comportamiento de un consumible de soldadura tubular del tipo *metal cored*, bajo distintas condiciones de proceso, analizando los mecanismos responsables de las variaciones observadas, ya que cada conjunto de parámetros operativos, define cierto desarrollo microestructural del metal depositado sin dilución o metal de aporte puro (MAP), que tiene asociados determinado comportamiento mecánico, frente a la corrosión y al daño por H (DpH).

Se realizaron las uniones soldadas, bajo distintas condiciones de procesamiento y se evaluó la presencia de defectos, en cada una de ellas. Posteriormente se realizaron los tratamientos térmicos post-soldadura.

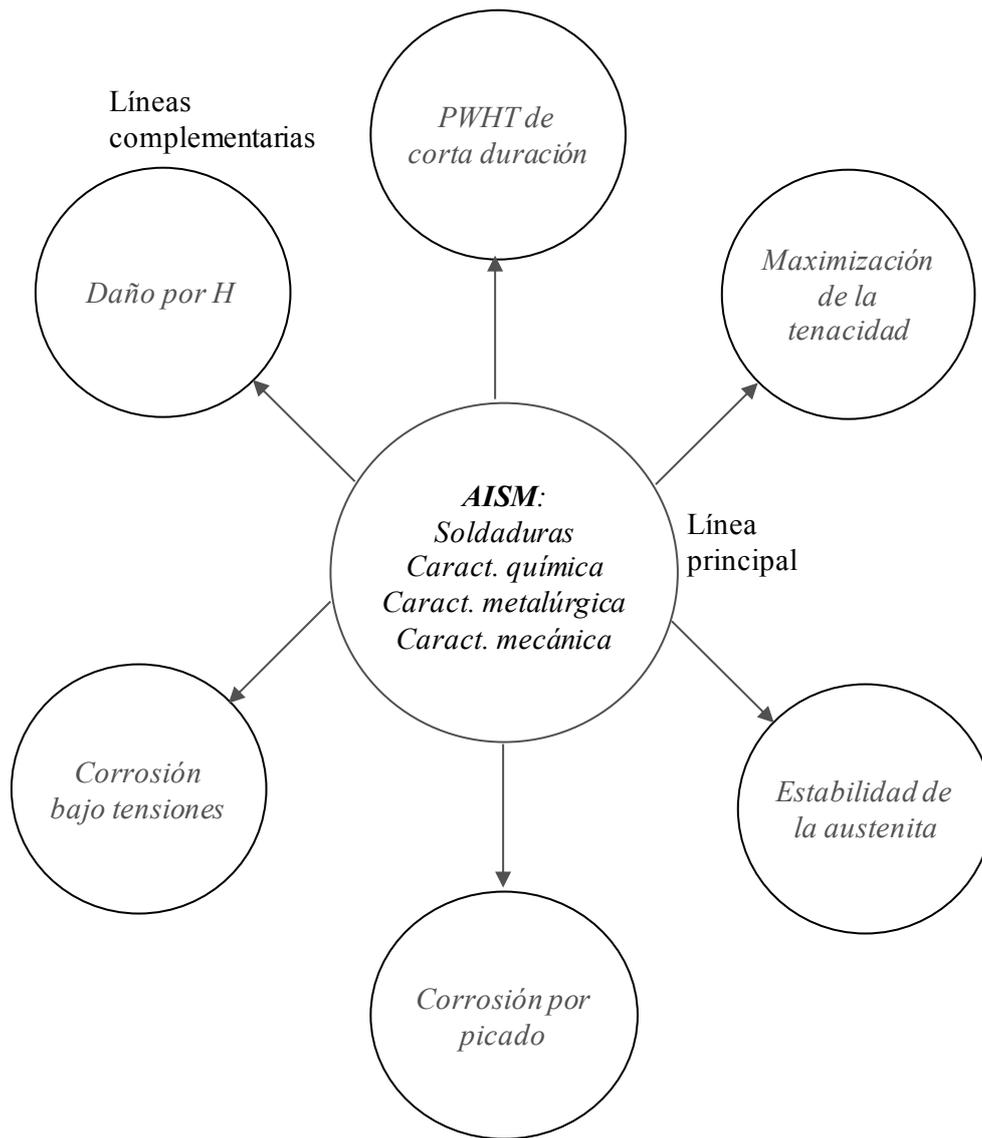
Sobre los distintos MAP obtenidos se determinó la composición química, se caracterizaron microestructuralmente, se evaluaron mecánicamente y en determinadas muestras, se analizó el comportamiento frente a diversos mecanismos de corrosión y DpH.

En los siguientes capítulos, se analizarán las relaciones existentes entre las variables del proceso de soldadura y la composición química y la microestructura resultante que controlan los comportamientos mecánico, frente a la corrosión y al DpH. También se estudiaron la solidificación y las transformaciones de fase en estado sólido.

Además, para un mejor análisis y conocimiento del consumible utilizado se realizaron los siguientes estudios complementarios:

- .- PWHT de corta duración
- .- Maximización de la tenacidad al impacto mediante PWHT de larga duración
- .- Estabilidad de la austenita a temperaturas sub-cero (-60 °C)
- .- CpP en una solución con diferentes concentraciones de NaCl y con saturación de CO<sub>2</sub>
- .- CBT por flexión en tres puntos en una solución de NaCl saturada de CO<sub>2</sub>
- .- DpH por medio del ensayo de carga catódica

La **figura 3 - 1.1** muestra un esquema del procedimiento experimental desarrollado en esta tesis, indicando el cuerpo central de la misma o línea principal, como así también las líneas complementarias o auxiliares.



**Figura 3 -1. 1.-** Procedimiento experimental desarrollado

### 3 - 1.2.- LÍNEA PRINCIPAL

#### 3 - 1.2.1.- SOLDADURAS

Con el fin de caracterizar los metales de soldadura para las distintas condiciones de proceso se confeccionaron doce cupones de MAP según la norma ANSI/AWS A5.22-95 [1]. Se soldó mediante el proceso de soldadura por arco eléctrico con electrodo continuo tubular con relleno metálico bajo protección gaseosa.

Las variables de proceso modificadas en la presente tesis fueron: el gas de protección (GP), el calor aportado (CA) y el PWHT.

## 3 - 1.2.1.1.- CONSUMIBLE

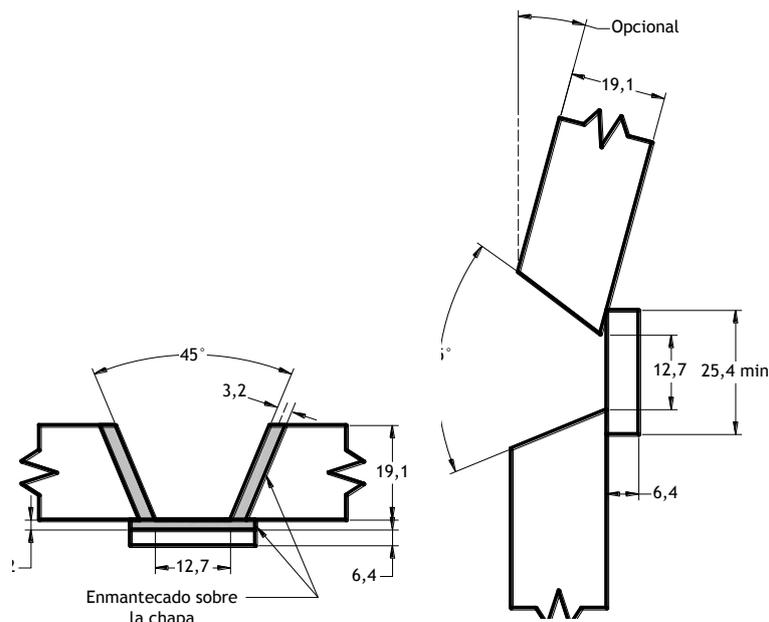
El consumible utilizado fue un alambre tubular de 1,2 mm de diámetro del tipo *metal cored*, con relleno fundamentalmente metálico y un muy pequeño contenido de elementos estabilizadores del arco que son también formadores de escoria. En la **tabla 3 - 1.1** se muestra la composición química nominal del AISM provista por el fabricante del consumible [2], para el MAP obtenido con Ar+30 %He como GP. Los valores se expresan en % en peso.

**Tabla 3 - 1.1.-** Composición química del MAP dado por el fabricante [2]

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu
0,028	1,85	0,51	0,013	0,01	12,83	6,71	2,64	0,02	0,68

## 3 - 1.2.1.2.- PROBETA DE MAP

Para las probetas de MAP se utilizaron chapas de acero al carbono (SAE 1010) de 500 x 250 x 19 mm con un bisel de 45° y un respaldo de 500 x 25 x 6 mm. Las mismas fueron enmantecadas con tres capas del consumible a estudiar, según lo indica la mencionada norma [1]. La **figura 3 - 1.2** presenta la geometría de la junta empleada.



**Figura 3 - 1.2.-** Esquema de la probeta AWS para MAP [1]

### 3 - 1.2.1.3.- EQUIPO UTILIZADO

Para la realización de las soldaduras se empleó una fuente para soldadura semiautomática, con tensión pulsado, modelo ESAB LAI 400P. A su vez, se utilizó un cabezal alimentador ESAB MEF 44N, ambos equipos se muestran en la **figura 3 - 1.3**.



**Figura 3 - 1.3.-** Fuente para soldadura semiautomática y cabezal alimentador utilizados

### 3 - 1.2.1.4.- GASES DE PROTECCIÓN

Los GP utilizados fueron tres:

- .- Ar+5%He
- .- Ar+2%CO<sub>2</sub>
- .- Ar+18%CO<sub>2</sub>

El objetivo de la variación de estos gases fue el de evaluar el comportamiento del consumible en atmósferas inertes y activas.

Es de esperar que al aumentar el contenido de CO<sub>2</sub> en el GP aumente la penetración y el calor irradiado en el arco eléctrico [3]. Además, el aumento de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera del arco, implica un mayor potencial de oxidación (PO) con la consiguiente disminución del contenido de ciertos elementos en la aleación, debido a la

oxidación de los mismos. El caudal del GP siempre se mantuvo entre 18 y 20 L/min, de acuerdo con lo recomendado en la hoja técnica del electrodo.

### 3 - 1.2.1.5.- CALOR APORTADO

Los parámetros de soldadura definidos para la realización de cada cupón fueron la tensión de arco, la corriente, la velocidad de soldadura. El calor aportado (CA) se relaciona con la corriente, la tensión y la velocidad de soldadura, según lo mencionado en el **capítulo 2**. Para obtener alto CA, es necesario incrementar los valores de tensión y corriente y disminuir la velocidad de soldadura, mientras que para soldar con bajo CA, se deben bajar los valores de tensión y corriente y avanzar con mayor velocidad, por lo que la cantidad de metal depositado por unidad de longitud de soldadura es menor. Por ende, habitualmente al variar el calor aportado en la confección de probetas de metal de aporte puro se modifica el número de pasadas por capa y de capas para completar la junta. En este caso, se realizaron tres pasadas por capa para las probetas con bajo aporte térmico y dos para las de alto aporte térmico. Al variar el calor aportado se modifica el ciclo térmico sufrido por el material, por lo que tanto el tiempo de solidificación, la distribución de temperaturas y las velocidades de enfriamiento se ven modificadas. Esto puede producir variaciones en el modo de solidificación, las fases presentes, el tamaño de la zona afectada por el calor, los tamaños de grano, los precipitados presentes, etc. Los parámetros se definieron de modo de lograr calores aportados nominales de 1 y 1,5 kJ/mm con buena operatividad.

### 3 - 1.2.1.6.- IDENTIFICACIÓN DE LOS CUPONES

Para identificar las probetas, según la combinación de variables mencionadas anteriormente, se utilizó un código para cada condición de soldadura que consta de tres caracteres:

.- El primero indica el GP: **H**, **C** o **A** para Ar+5 %He, Ar+2 %CO<sub>2</sub> o Ar+18 %CO<sub>2</sub>, respectivamente

.- El segundo indica el número de pasadas por cada capa: **2** ó **3** para alto o bajo CA, respectivamente

.- El tercero representa la condición: **A** para la condición como soldado (*as welded - AW*) y **P** para la condición con PWHT

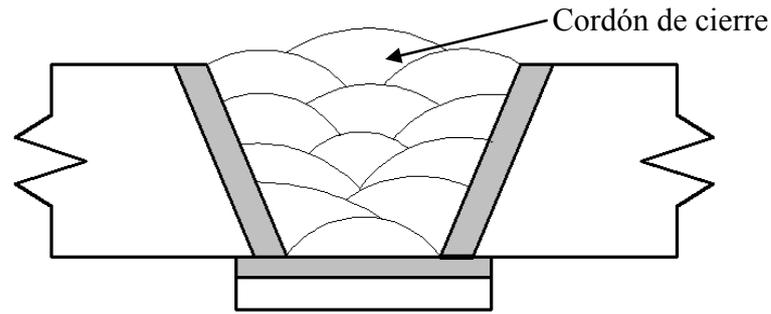
La **tabla 3 - 1.2** muestra la aplicación de esta identificación.

**Tabla 3 - 1.2.-** Identificación de las probetas utilizadas en este trabajo

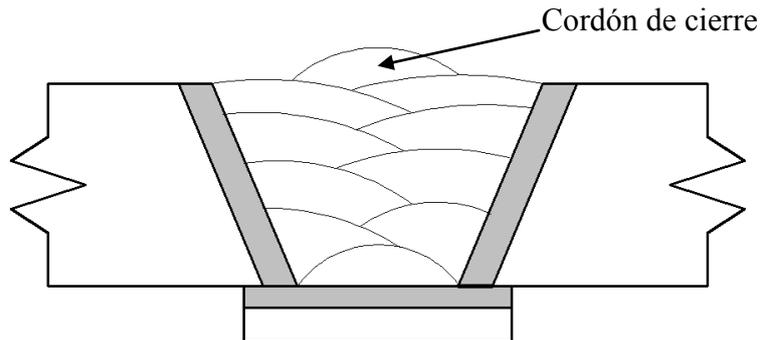
GP	Pasadas por capa	PWHT	Identificación
Ar+5 %He	3	No	H3A
Ar+5 %He	3	Sí	H3P
Ar+2 %CO <sub>2</sub>	3	No	C3A
Ar+2 %CO <sub>2</sub>	3	Sí	C3P
Ar+18 %CO <sub>2</sub>	3	No	A3A
Ar+18 %CO <sub>2</sub>	3	Sí	A3P
Ar+5 %He	2	No	H2A
Ar+5 %He	2	Sí	H2P
Ar+2 %CO <sub>2</sub>	2	No	C2A
Ar+2 %CO <sub>2</sub>	2	Sí	C2P
Ar+18 %CO <sub>2</sub>	2	No	A2A
Ar+18 %CO <sub>2</sub>	2	Sí	A2P

### 3 - 1.2.1.7.- SOLDADURAS

En cada cupón se depositaron cinco capas de material aportado. La primera capa (raíz) siempre se soldó con una sola pasada, la segunda capa con dos pasadas mientras que la quinta (última) capa siempre fue de tres pasadas en todos los cupones. Las terceras y cuartas capas fueron de tres o dos pasadas, según sea el caso (bajo o alto CA, respectivamente). En las **figuras 3 - 1.4** y **3 - 1.5** se puede observar un esquema de la secuencia de soldadura en cada caso.



**Figura 3 - 1.4.-** Bajo CA: 5 capas; 3 pasadas por capa y cordón de cierre



**Figura 3 - 1.5.-** Alto CA: 5 capas; 2 pasadas por capa y cordón de cierre

Se soldó con corriente continua de tensión pulsada y polaridad positiva (CC(+)). La frecuencia de pulsado fue de 120 Hz para todas las condiciones de soldadura. Las temperaturas de precalentamiento y entre pasadas fueron de 100 °C, medidas con lápiz térmico en la mitad de la longitud de la probeta a 10 mm de la junta, según lo recomendado por el fabricante del electrodo [2]. Para alcanzar la temperatura anteriormente mencionada, se utilizó un soplete oxiacetilénico. Los cupones se soldaron en posición plana y el *stick out* (SO) fue de 20 mm, aproximadamente. La velocidad de alimentación del alambre fue de 9 mm/s y 12 mm/s para bajo y alto CA, aproximadamente. En la **figura 3 - 1.6** se puede observar los cupones de soldadura.



**Figura 3 - 1.6.-** Cupones de MAP

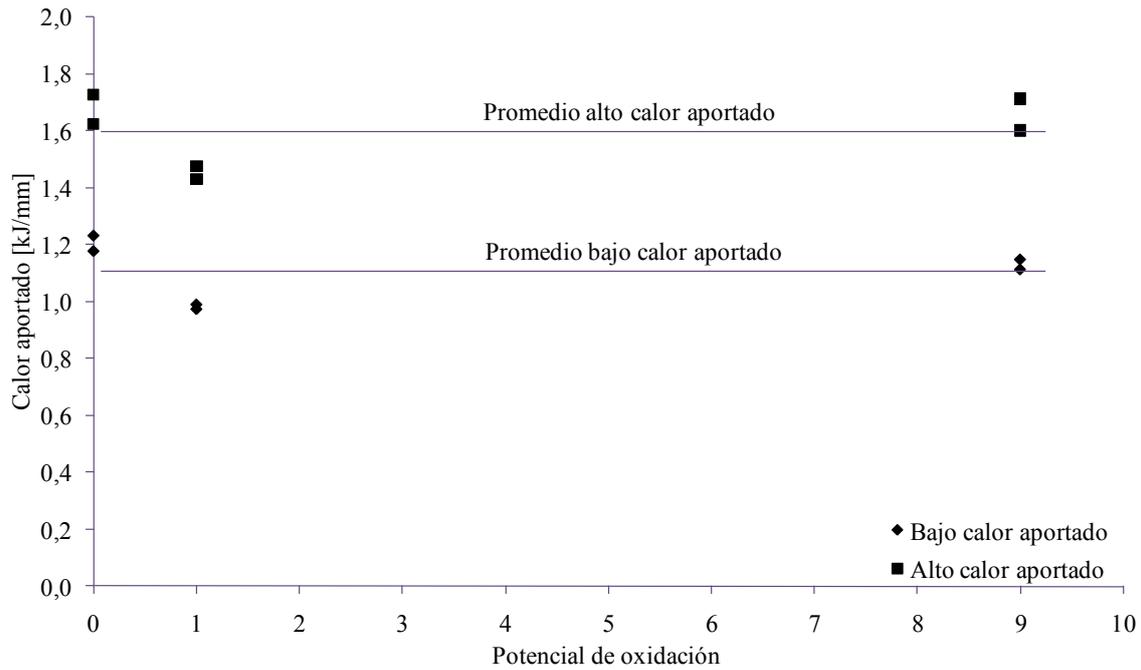
Una vez precalentada la probeta se realizó la soldadura de la misma. Se regularon los parámetros de soldadura de acuerdo con el CA requerido, ajustando la tensión de arco y la velocidad de alimentación del alambre, que define la corriente de soldadura. Se cronometró la duración de cada cordón soldado, para el cálculo de la velocidad de soldadura, definiéndola como el cociente entre la longitud del cordón y el tiempo de duración de la soldadura del mismo. La longitud del cordón fue, en todos los casos, de 500 mm. Con los valores registrados se calculó el CA promedio.

En la **tabla 3 - 1.3** se muestran los parámetros de soldadura empleados y los valores de CA promedio para cada condición soldada, así como la identificación empleada para las distintas probetas.

**Tabla 3 - 1.3.-** Parámetros de soldadura y calor aportado de cada cupón en estudio

Cupón	Tensión	Corriente	Tiempo	Longitud	Velocidad	Calor aportado
	[V]	[A]	[seg]	[mm]	[mm/s]	[kJ/mm]
H3A	25	226	96	460	4,8	1,2
H3P	25	227	100	460	4,6	1,2
C3A	25	230	78	460	5,9	1,0
C3P	25	228	80	460	5,8	0,9
A3A	26	232	85	460	5,4	1,1
A3P	26	226	90	460	5,1	1,2
H2A	29	298	92	460	5,0	1,7
H2P	29	293	88	460	5,2	1,6
C2A	29	295	77	460	6,0	1,4
C2P	30	290	78	460	5,9	1,5
A2A	30	302	87	460	5,3	1,7
A2P	31	301	79	460	5,8	1,6

En la **figura 3 - 1.7** se puede observar la variación del CA para los distintos cupones, respecto de lo estipulado.



**Figura 3 - 1.7.-** Calor aportado en los cupones soldados

Para las probetas soldadas con 3 pasadas por capa, es decir, con bajo aporte térmico, el CA varió entre 0,9 y 1,2 kJ/mm, siendo el promedio de 1,1 kJ/mm. Para los cupones soldados con alto aporte térmico el CA osciló entre 1,4 y 1,7 kJ/mm, siendo el promedio 1,6 kJ/mm.

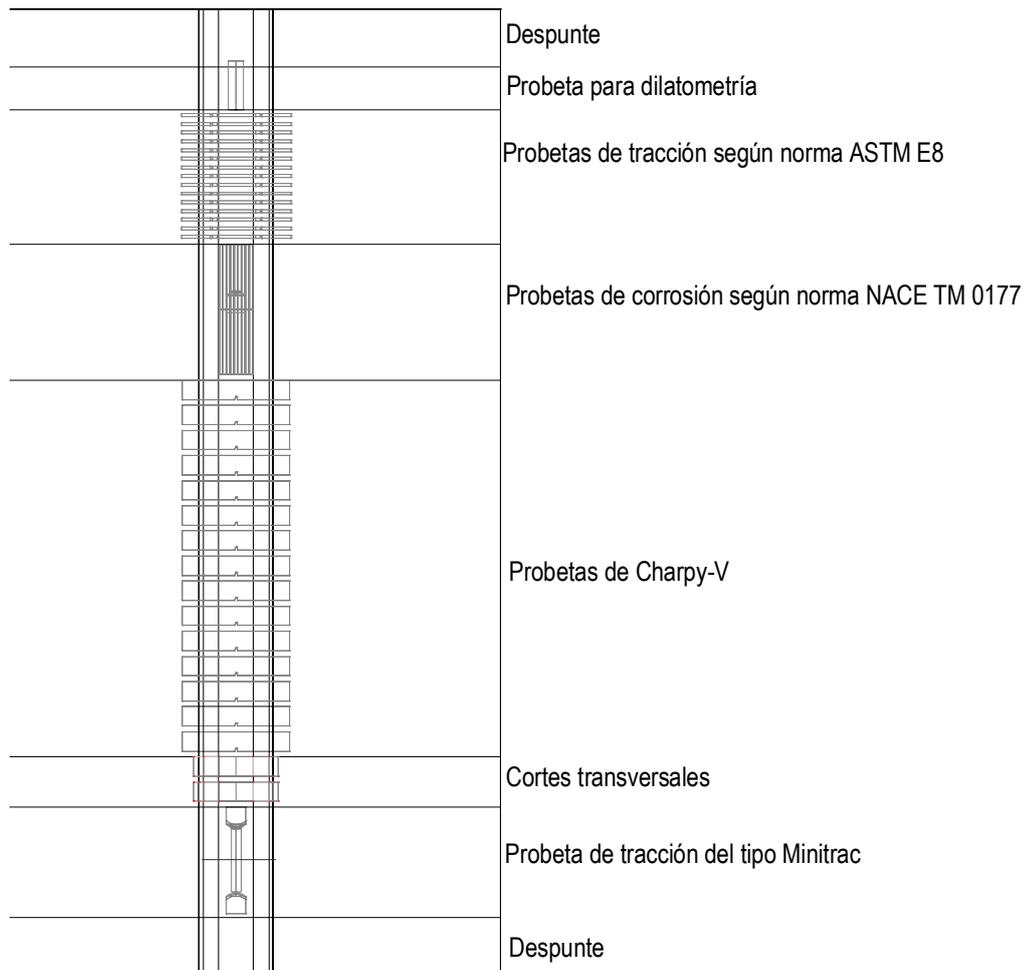
### 3 - 1.2.2.- RADIOGRAFÍAS

Sobre cada una de las probetas soldadas se realizó el ensayo no destructivo de radiografía industrial, a fin de evaluar la calidad de las mismas y la presencia de defectos atribuibles al proceso de soldadura. Este ensayo se realizó conforme a la norma ANSI B31.3-96 [4].

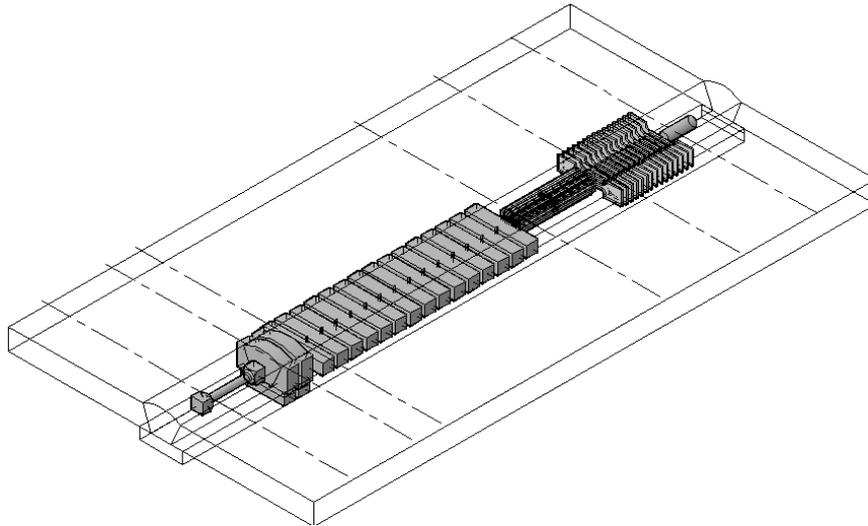
### 3 - 1.2.3.- EXTRACCIÓN DE PROBETAS

De todas las probetas soldadas se extrajeron dos cortes transversales, para las mediciones de composición química, de dureza y la observación metalográfica, una probeta de tracción de MAP del tipo *Minitrac* [5] y quince probetas de impacto Charpy-V [6]. Además, para realizar las líneas complementarias, se mecanizaron probetas de

corrosión según norma NACE TM 0177 [7] y probetas de tracción transversales según la norma ASTM E8 [8]. Estas probetas fueron mecanizadas para estudiar la susceptibilidad del material bajo CBT en medios con altos contenidos de Cl<sup>-</sup> saturados con CO<sub>2</sub> y a la fragilización por H. Asimismo, de algunos cupones, se obtuvo una probeta para el ensayo de dilatometría con el fin de determinar las temperaturas críticas. Las **figuras 3 - 1.8** y **3 - 1.9** muestran la ubicación, dentro del cupón, de las probetas mencionadas anteriormente.



**Figura 3 - 1.8.-** Zonas de extracción de las diferentes probetas, dentro del cupón de soldadura



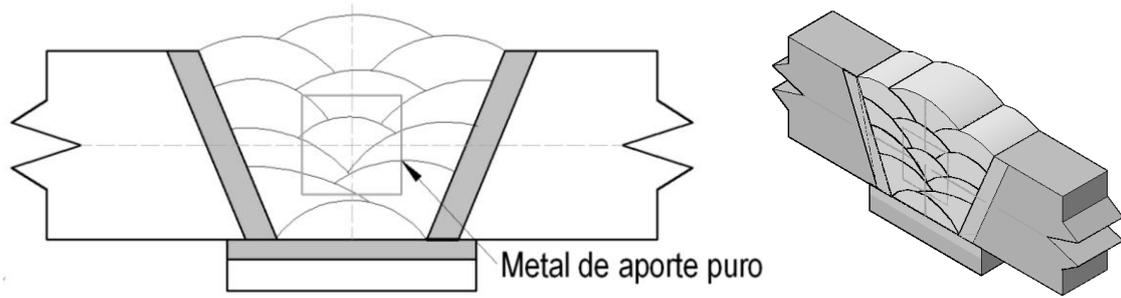
**Figura 3 - 1.9.-** Zonas de extracción de las diferentes probetas, dentro del cupón de soldadura

#### ***3 - 1.2.4.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS POST SOLDADURA***

Los PWHT se llevaron a cabo sobre las distintas probetas ya mecanizadas extraídas del cupón de soldadura correspondiente, en un horno de inducción eléctrico marca Lindberg. El procedimiento consistió en llevar la temperatura del horno hasta la deseada, luego introducir las probetas y dejarlas dentro del mismo durante el tiempo previsto para el tratamiento. Cumplido el tiempo de tratamiento, las muestras fueron retiradas del horno y enfriadas al aire hasta temperatura ambiente. El PWHT realizado a los seis cupones fue de 650 °C durante 15 min. Estos parámetros fueron seleccionados a partir de lo recomendado por el fabricante del consumible [2] y de un estudio realizado en el marco de la presente tesis [9], que se describirá en el **apartado 3 - 1.3.1.**

#### ***3 - 1.2.5.- COMPOSICIÓN QUÍMICA***

La composición química de cada uno de los depósitos fue determinada sobre uno de los cortes transversales, mediante espectrometría de emisión óptica (EEO). La **figura 3 - 1.10** muestra la zona del MAP donde se realizó la medición de la composición química. Cada una de las muestras se preparó desbastando la superficie con lija al agua hasta una granulometría de 300.



**Figura 3 - 1.10.-** Zona del MAP puro donde se midió la composición química

Los contenidos de C, O, N y S en el MAP se midieron con un equipo Leco™ en probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 5 mm de longitud extraídas longitudinalmente, provenientes de las probetas de tracción del tipo *Minitrac* ensayadas anteriormente.

### 3 - 1.2.6.- ANÁLISIS MACROESTRUCTURAL

#### 3 - 1.2.6.1.- INSPECCIÓN VISUAL

Se observó el aspecto superficial de los cordones soldados, es decir, la terminación y el nivel de salpicaduras.

#### 3 - 1.2.6.2.- CORTE TRANSVERSAL

La caracterización macroestructural se llevó a cabo con lupa estereoscópica (LE) y microscopía óptica (MO). La preparación de las muestras para observación macroestructural consistió en tres etapas:

- .- Desbaste
- .- Pulido
- .- Ataque químico

La etapa de desbaste se realizó con una desbastadora mecánica donde se utilizaron papeles de lija al agua desde 120 hasta 1000. La etapa de pulido con una pulidora de disco, utilizándose como abrasivo una suspensión acuosa de alúmina ( $Al_2O_3$ ) de 0,3 y 0,05  $\mu m$ . Una vez alcanzada la rugosidad superficial necesaria en la etapa de pulido, se

realizó el ataque químico para la observación micrográfica, utilizando el reactivo Vilella [10] (1 g de ácido pícrico,  $C_6H_3OH(NO_2)_3$  + 5 mL de ácido clorhídrico, HCl + 100 mL de alcohol etílico,  $C_2H_6OH$ ). En el estudio macroestructural fue posible diferenciar tres zonas:

- .- Metal o chapa base
- .- Enmantecado
- .- Metal de soldadura

Además, se pudo observar la geometría del cordón, sobre el corte transversal, en función de las variables de soldadura y, por último, se pudo tener un detalle de las zonas columnar y recristalizada en el cordón de soldadura.

Para la obtención de las imágenes se anexó sobre el ocular del MO una cámara digital Kodak de 5 mega píxeles (Mpx). Las fotos microestructurales fueron luego procesadas digitalmente y escaladas mediante el uso de patrones digitalizados.

### *3 - 1.2.6.3.- GEOMETRÍA DEL CORDÓN*

El GP y el CA repercuten fuertemente en la penetración de los cordones soldados. Para evaluar este efecto, se determinó la relación entre el ancho y la penetración del cordón, para cada condición de soldadura, por medio de una LE.

### *3 - 1.2.7.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL*

La caracterización microestructural se llevó a cabo por medio de MO, MEB y difracción de rayos X (XRD) sobre el MAP de los cupones soldados.

#### *3 - 1.2.7.1.- MICROSCOPIA ÓPTICA*

El procedimiento efectuado para la preparación de las muestras y el reactivo utilizado para revelar la microestructura, fueron los mismos que se describieron anteriormente para el análisis macroestructural. El reactivo Vilella reveló la martensita y la ferrita presentes en la microestructura. El procedimiento de ataque empleado consistió en

sumergir las muestras ya pulidas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con un posterior lavado y enjuagado, en la solución de 60 a 90 segundos. El microscopio óptico utilizado fue un banco metalográfico Reichardt Mef.

### 3 - 1.2.7.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

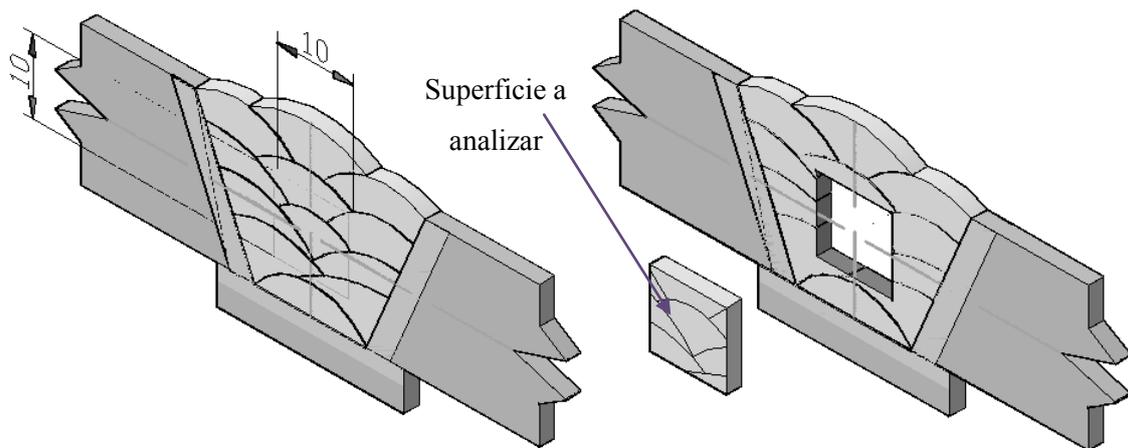
El microscopio electrónico de barrido utilizado fue el FIE modelo Quanta200 que cuenta con un dispositivo EDAX™ para análisis de composición química. La preparación previa de las muestras se realizó de acuerdo con las siguientes características:

- .- Extracción de una muestra de espesor menor a 10 mm
- .- Limpieza de la muestra por medio de un equipo de ultrasonido con alcohol isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ) durante 3 minutos
- .- Secado de la muestra
- .- Montaje de la muestra sobre portamuestra. En caso de que la muestra esté incluida en polímero debe proveerse un camino que asegure la conductividad eléctrica de la muestra.
- .- Metalizado. Para confeccionar una muestra conductora se recubre la misma con una capa de algún material conductor, como por ejemplo con C o Au. Este recubrimiento debe ser suficientemente grueso, como para que circule la corriente eléctrica y suficientemente delgado, como para que no enmascare las características topográficas de la superficie de interés.

### 3 - 1.2.7.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como método complementario para la identificación y cuantificación de las fases presentes en la microestructura se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). El equipo empleado fue un RIGAKU con radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$ . El ángulo  $2\Phi$ , en la mayoría de los casos, estuvo comprendido entre  $30^\circ$  y  $90^\circ$  y la velocidad de barrido fue de  $0,5^\circ$  por minuto, excepto para algunas condiciones donde se ajustó el ángulo y se disminuyó la velocidad de barrido para una mejor definición del espectro.

La ubicación y dimensiones de las muestras extraídas para DRX se indican en la **figura 3 - 1.11**. Todos los cortes se obtuvieron del MAP de cada cupón y se realizaron con una cortadora metalográfica refrigerada por agua. Una vez cortadas las muestras fueron desbastadas y pulidas hasta obtener una superficie especular y se lavaron posteriormente en un equipo de ultrasonido durante 10 min. Los cortes de las probetas se fijaron a una ventana de aluminio de 20 x 20 mm de sección interior utilizando una cinta de papel como medio de sujeción.



**Figura 3 - 1.11.-** Ubicación y dimensiones de la muestra para DRX

Los datos obtenidos de los espectros de DRX se procesaron en una planilla Excel. Se identificaron los picos principales y luego se compararon con las cartas Joint Committee of Powder Diffraction Files, provistas por el software PCPDFWIN, como muestra el ejemplo de la **figura 3 - 1.12**, determinándose las fases presentes en el espectro.

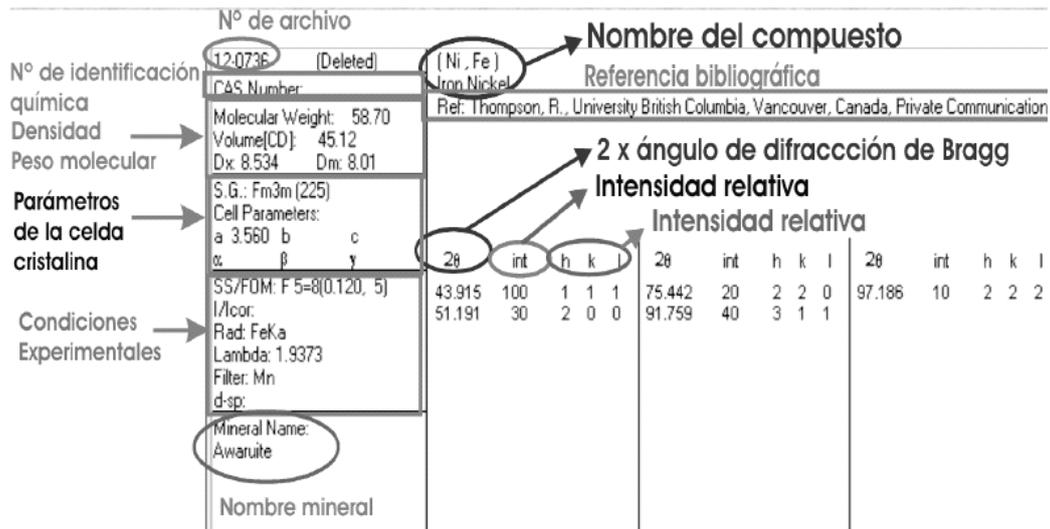


Figura 3 - 1.12.- Carta de identificación de fases

3 - 1.2.7.4.- CUANTIFICACIÓN DE FERRITA DELTA

En estos depósitos se encontraron varios tipos (morfologías) de ferrita reportados en la literatura:

- .- Ferrita Eutéctica
- .- Ferrita Vermicular
- .- Ferrita Widmanstätten

Estas morfologías se generan según el modo de solidificación: austenítico - ferrítico (AF), ferrítico - austenítico (FA) y ferrítico (F) respectivamente.

Se determinaron las fracciones de ferrita presentes en el MAP por medio de metalografía cuantitativa, según norma ASTM E562-99 [11], cuantificándolas como E+V a la suma de las ferritas Eutéctica y Vermicular y como W a la ferrita con morfología Widmanstätten. Para ello, se tomó una grilla de 660 puntos en 20 campos en el MAP.

3 - 1.2.7.5.- CUANTIFICACIÓN DE AUSTENITA RETENIDA

La identificación de la austenita se realizó con DRX y la cuantificación con el método de comparación directa [12]. Se asumió que solamente hay dos fases: austenita y

martensita (considerando de esta manera a la ferrita y la martensita como una única fase). El contenido de austenita  $c_\gamma$  estará definido por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{I_\gamma}{I_\alpha} = \frac{R_\gamma \cdot C_\gamma}{R_\alpha \cdot C_\alpha}$$

$$C_\alpha + C_\gamma = 1$$

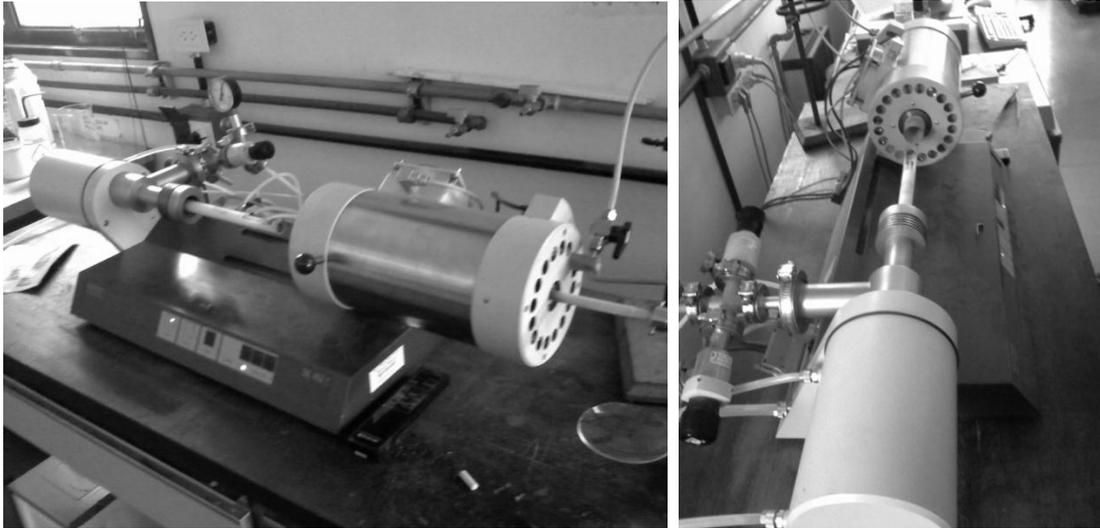
I: Intensidad difractada que se mide en el espectro de difracción para una dada familia de planos; R: Intensidad teórica correspondiente; c: Fracción en volumen;  $\alpha$ : Ferrita + martensita;  $\gamma$ : Austenita.

$I$  es la integral de pico de cada fase, la cual se calculó con el software OriginLab; R depende sólo del ángulo  $\theta$ , de los índices hkl y la clase de material. Hay que remarcar que para poder aplicar el método es necesario el conocimiento estructural de las celdas en cuestión. Los parámetros de red fueron ajustados según el contenido de C y se obtuvieron de la referencia utilizada [12]. El error relativo de la técnica se considera del 5% [12].

### 3 - 1.2.8.- TRANSFORMACIONES DE FASE

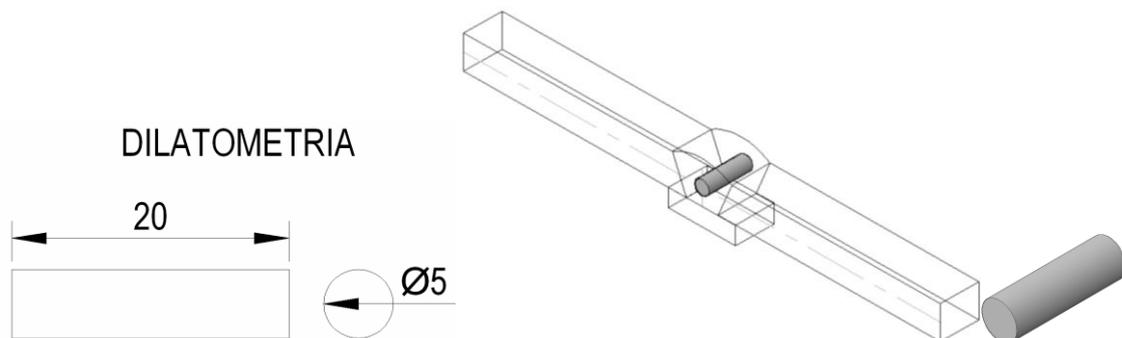
Para la caracterización metalúrgica de un cierto sistema, es esencial conocer las temperaturas de transformación tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, por lo que los puntos de interés determinados fueron:  $A_{C1}$  -  $A_{C3}$ , correspondientes a las temperaturas de comienzo y fin de la transformación de ferrita a austenita en el calentamiento y  $M_S$  -  $M_f$ , correspondientes a las temperaturas de comienzo y fin de la transformación de la austenita en martensita durante el enfriamiento.

A su vez, a través de dilatometría se puede obtener información acerca de la cinética de las transformaciones fuera de equilibrio, siendo posible determinar las temperaturas de comienzo y fin de dichas transformaciones en un rango de velocidades de calentamiento y enfriamiento, que estará limitado por el equipo y la técnica utilizada. Actualmente son pocos los equipos de estas características que se encuentran en funcionamiento en el país. En la **figura 3 - 1.13** se puede observar el equipo utilizado: un dilatómetro NETZSCH.



**Figura 3 - 1.13.-** Dilatómetro utilizado

El ciclo térmico utilizado fue: calentamiento hasta 1200 °C, a velocidades de calentamiento de 1 y 10 °C/min, mantenimiento durante 5 minutos y ulterior enfriamiento hasta temperatura ambiente a velocidad de enfriamiento de 20 °C/min y con un vacío de  $2 \times 10^{-4}$  Torr dentro de la cámara. Las probetas utilizadas fueron en cilindros de MAP de 5 mm de diámetro y 20 mm de longitud. La **figura 3 - 1.14** muestra la zona de extracción y las dimensiones de las probetas para dilatometría, siendo las unidades en mm.



**Figura 3 - 1.14.-** Ubicación de extracción y dimensiones de la probeta para dilatometría

Esta técnica se aplicó solamente para la determinación de los puntos críticos  $A_{C1}$ ,  $A_{C3}$  y  $M_s$  del MAP de los cupones H3A y A3A, ya que éstos fueron los que tuvieron mayor diferencia en composición química.

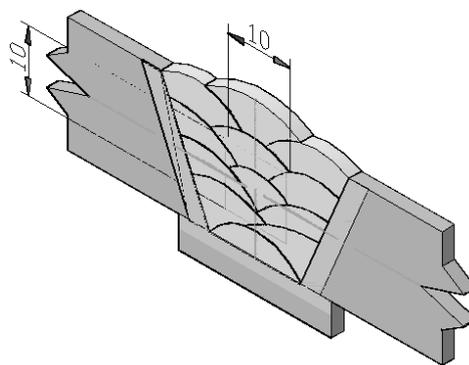
### 3 - 1.2.9.- PROPIEDADES MECÁNICAS

A fin de caracterizar el comportamiento mecánico de estos materiales se mecanizaron probetas de tracción e impacto de cada uno de los cupones. Para el ensayo de tracción, se extrajeron dos tipos de probetas de MAP: longitudinales del tipo *Minitrac* [5], y en forma transversal, cuyas dimensiones obedecen la norma ASTM E8 [8], ubicando la longitud calibrada de las probetas en la zona de MAP. De cada cupón soldado se mecanizaron una probeta de tracción *Minitrac* [5], quince probetas de impacto Charpy-V ANSI – AWS A5.22-95 [1] y 15 de tracción transversales [8].

Los resultados de tracción de los doce cupones fueron realizados con las probetas *Minitrac*, mientras que en los diferentes estudios (líneas complementarias) se utilizaron las probetas transversales.

#### 3 - 1.2.9.1.- DUREZA VICKERS

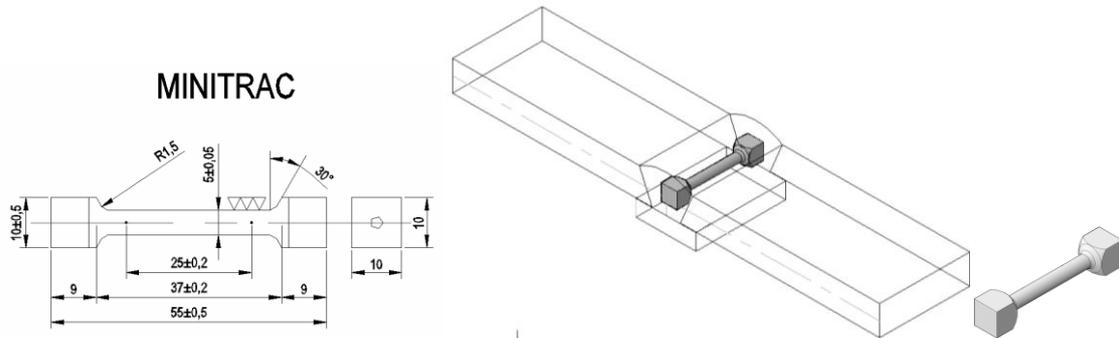
Se midió la dureza Vickers con un microdurómetro digital marca Shimadzu, modelo HMV-2. Para la calibración del mismo se utilizó un bloque patrón estándar. Sobre los cortes transversales de MAP se tomaron 7 mediciones de dureza con una carga de 1 kg ( $H_{V1}$ ) con una separación entre improntas de 2 a 5 mm y se promediaron los valores, descartándose el máximo y el mínimo. La **figura 3 - 1.15** muestra la zona de medición de la dureza en cada probeta soldada.



**Figura 3 - 1.15.-** Zona de medición de la dureza dentro del cupón de soldadura

### 3 - 1.2.9.2.- ENSAYO DE TRACCIÓN “MINITRAC”

La **figura 3 - 1.16** muestra un esquema de la probeta del tipo *Minitrac* [5], la ubicación dentro del cupón y las dimensiones de la misma en mm.



**Figura 3 - 1.16.-** Ubicación y dimensiones de la probeta *Minitrac*

Los ensayos de tracción de las probetas *Minitrac* se realizaron en una máquina universal de ensayos AMSLER de 15 Tn de capacidad. El procesamiento de los datos se realizó en forma manual, obteniéndose la curva carga vs. desplazamiento en formato papel.

De todos los ensayos se obtuvo la siguiente información:

- .- Resistencia a la tracción (RT)
- .- Límite de fluencia (RF)
- .- Deformación específica (DE)
- .- Reducción de área a rotura (RA)

### 3 - 1.2.9.3.- SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS DE TRACCIÓN

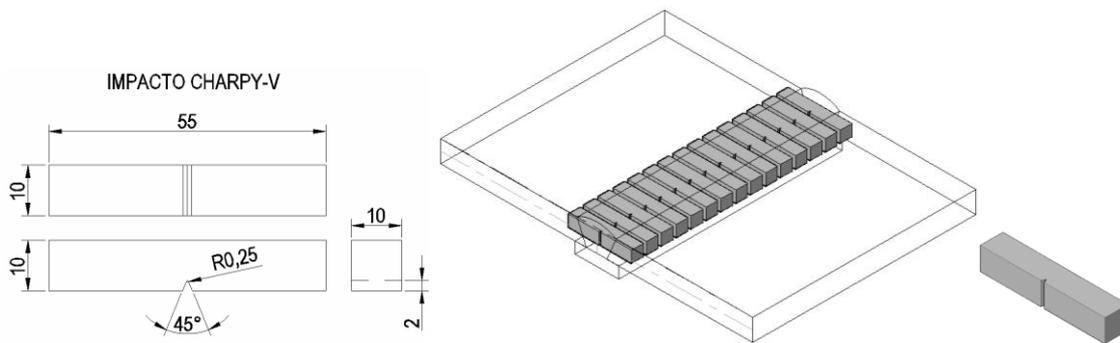
#### *MINITRAC*

Se observó la superficie de fractura en algunas probetas de tracción, previamente ensayadas, con el fin de identificar los mecanismos de fractura, mediante un MEB.

### 3 - 1.2.9.4.- ENSAYO DE IMPACTO

Se midió la tenacidad al impacto Charpy-V, procediendo según lo indica la norma ASTM E 23-99 [6]. Estos ensayos se realizaron en un péndulo de impacto Tinius-Olsen

de 360 J de capacidad. Las temperaturas de ensayo fueron: -60, -40, -20, 0 y 20 °C. Se ensayaron tres probetas para cada temperatura, obteniéndose el valor final como el promedio de las mediciones. Con estos valores se construyeron las curvas de transición dúctil-frágil (energía absorbida vs. temperatura de ensayo) para cada condición estudiada. En la **figura 3 - 1.17** se muestra un esquema de la forma de extracción de las probetas según la norma ANSI/AWS A5.22-95 [1]. La zona de entalla se ubica en la zona MAP.



**Figura 3 - 1.17.-** Ubicación y dimensiones en mm de las probetas del tipo Charpy-V

Antes de que las probetas fueran ensayadas, se verificó la geometría de la entalla por medio de un proyector de perfiles, como se muestra en la **figura 3 - 1.18**.



**Figura 3 - 1.18.-** Verificación de la geometría de la entalla de la probeta de Charpy-V por medio de un proyector de perfiles

Los valores obtenidos de los ensayos se ajustaron utilizando una curva sigmoïdal del tipo Boltzman que es representativa de la forma que adopta la curva. En la siguiente ecuación se muestra la expresión de dicha curva de ajuste.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2$$

Siendo:

$A_1$ ,  $A_2$ ,  $X_0$  y  $dx$  constantes obtenidas del ajuste.

### *3 - 1.2.9.5.- SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS DE CHARPY-V*

Se observó la superficie de fractura en algunas probetas de Charpy-V, previamente ensayadas a diferentes temperaturas, con el fin de identificar los mecanismos de fractura, mediante un MEB.

**3 - 1.3.- REFERENCIAS**

- 1 ANSI/AWS A5.22-95; *Specification for stainless steel electrodes for flux cored arc welding and stainless steel flux cored rods for gas tungsten arc welding*; American Welding Society; AWS, Miami; 1995
- 2 Technical sheet ok tubrod; 15-55 ESAB; 2004
- 3 Kou, S.; *Welding Metallurgy*; John Wiley & Sons, I., Publication; 2003
- 4 ANSI B31.3; *Chemical plant and petroleum refinery piping*; American National Standards Institute; 1996
- 5 Schnadt, H. M. y Leinhard, E. W.; *Experimental investigation of the sharp-notch behavior of 60 steels at different temperature and strain rates*; IIW-IIS Doc. 196-343-63; 1963
- 6 ASTM E23-05; *Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials*; 2005
- 7 NACE Standard TM0177-05; *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments*; 2005
- 8 ASTM E8-04; *Standard test methods for tension testing of metallic materials*; 2004
- 9 Zappa, S., Svoboda, H. G., Rissone, M. R. D., Surian, E. S. y Vedia, L. A. D.; *Efecto del tratamiento térmico post-soldadura en las propiedades de un acero inoxidable supermartensítico depositado con un alambre tubular metal-cored*; Soldagem & Inspeção.; Vol. 12, Nro 2; 2007
- 10 Carrouge, D.; *Transformations in supermartensitic stainless steels*; Degree of Thesis: Doktor Ingenior; University of Cambridge; Departement of Materials Science and Metallurgy; Enlgand; 2002
- 11 ASTM E562-99; *Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count*; 1999
- 12 Cullity, B. D. y Stock, S. R.; *Elements of X ray diffraction*; Prentice-Hall; 3rd Edition, New Jersey; 2001



# CAPÍTULO 3 - 2

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LAS LÍNEAS COMPLEMENTARIAS

## CONTENIDO

<b>Capítulo 3 - 2</b> .....	<b>187</b>
<b>Procedimiento experimental de las líneas complementarias</b> .....	<b>187</b>
<b>3 - 2.1.- Introducción</b> .....	<b>190</b>
<b>3 -2.2.- Líneas complementarias</b> .....	<b>190</b>
<b>3 - 2.2.1.- Estudio de PWHT de corta duración</b> .....	<b>190</b>
<b>3 - 2.2.2.- Maximización de la tenacidad</b> .....	<b>191</b>
<b>3 - 2.2.3.- Estabilidad de la austenita</b> .....	<b>192</b>
<b>3 - 2.2.4.- Corrosión por picado</b> .....	<b>192</b>
3 - 2.2.4.1.- <i>Serie 1</i> .....	194
3 - 2.2.4.2.- <i>Serie 2</i> .....	195
<b>3 - 2.2.5.- Corrosión bajo tensiones</b> .....	<b>195</b>
3 - 2.2.5.1.- <i>Descripción del equipo utilizado en los ensayos de CBT</i> .	195
3 - 2.2.5.2.- <i>Probeta para los ensayos de CBT</i> .....	198
3 - 2.2.5.3.- <i>Dispositivos de carga</i> .....	198
3 - 2.2.5.4.- <i>Cálculo de la deflexión</i> .....	200
3 - 2.2.5.5.- <i>Medio de ensayo</i> .....	200
3 - 2.2.5.6.- <i>Recipiente</i> .....	201
3 - 2.2.5.7.- <i>Condiciones ensayadas</i> .....	203
3 - 2.2.5.8.- <i>Secuencia de ensayo</i> .....	205
<b>3 - 2.2.6.- Daño por hidrógeno</b> .....	<b>205</b>
<b>3 - 2.3.- Referencias</b> .....	<b>208</b>

### 3 - 2.1.- INTRODUCCIÓN

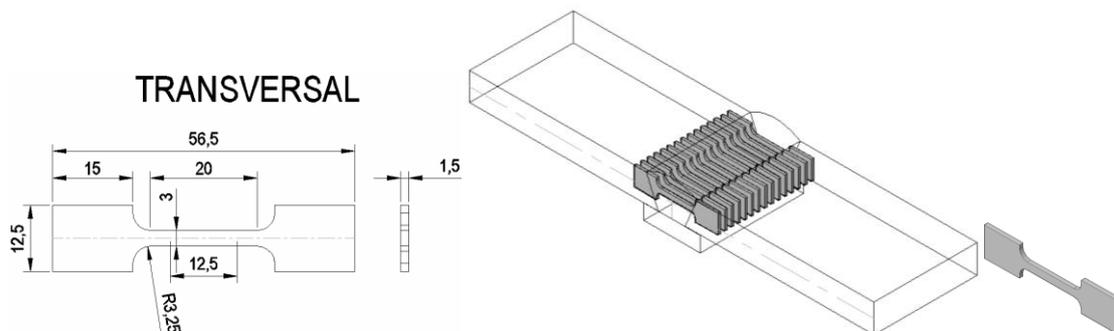
En esta sección se describirá el procedimiento experimental efectuado en las líneas complementarias.

### 3 - 2.2.- LÍNEAS COMPLEMENTARIAS

#### 3 - 2.2.1.- ESTUDIO DE PWHT DE CORTA DURACIÓN

El objetivo de esta línea auxiliar fue el de estudiar el efecto de diferentes PWHT sobre la microestructura, obteniendo como consecuencia, diferentes propiedades de dureza, tracción y energía de impacto Charpy-V. El estudio de los PWHT de corta duración se efectuó sobre el MAP del cupón H3P solamente.

Se mecanizaron probetas de tracción en las que la zona calibrada de 12,5 mm estuvo constituida por MAP, según la norma ASTM E8 [1]. La **figura 3 - 2.1** muestra un esquema de las dimensiones de la probeta de tracción y de la zona de extracción de la misma.



**Figura 3 - 2.1.-** Ubicación y dimensiones en mm de la probeta de tracción

Estas probetas se trataron térmicamente a 580, 600, 620, 650 y 680 °C durante 3, 5, 10, 15 y 30 minutos. Este conjunto de parámetros se definió a partir de recomendaciones del fabricante y de trabajos previos [2-3]. Las probetas se identificaron usando la temperatura de PWHT seguida por el tiempo de tratamiento; por ejemplo: 580 °C durante 5 minutos: 580-5, etc. Sobre las probetas de tracción con PWHT y en condición AW, se midió dureza Vickers (Hv 1 kg), se determinaron las propiedades en tracción y se caracterizó la microestructura con MO, MEB y DRX. A partir de los resultados de dureza y tracción, se seleccionaron tres condiciones de PWHT (580-5, 620-10 y 650-15)

bajo las cuales se trataron térmicamente y ensayaron probetas de impacto tipo Charpy-V a 20 °C y a -60 °C, junto con probetas en condición AW, a fin de evaluar el efecto del PWHT sobre la tenacidad del MAP. Las probetas para ensayo de impacto Charpy-V se realizaron de acuerdo con lo indicado en la norma ASTM E23 [4], según se observa en la **figura 3 - 1.17**.

### 3 - 2.2.2.- MAXIMIZACIÓN DE LA TENACIDAD

El estudio de maximización de la tenacidad, se efectuó sobre el MAP de los cupones H2P y A2P solamente. El objetivo del mismo fue maximizar la tenacidad a través de la modificación de la microestructura mediante PWHT. En la **tabla 3 - 2.1** se muestran los diferentes PWHT realizados a los MAP.

**Tabla 3 - 2.1.-** Tratamientos térmicos aplicados a los cupones H2P y A2P

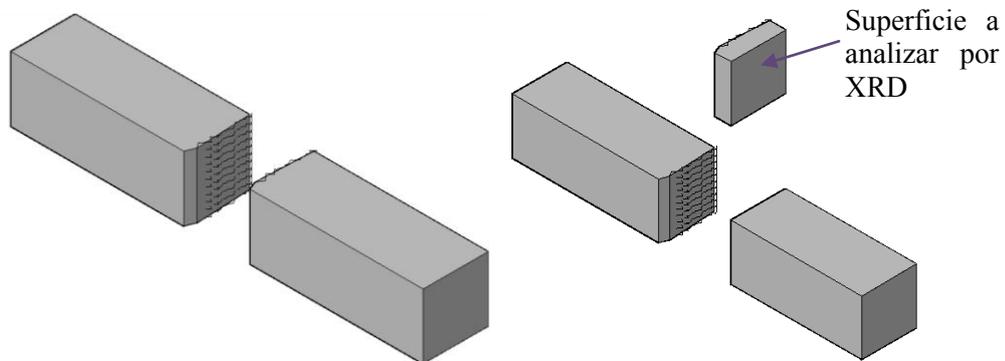
Identificación del material	PWHT	Temperatura	Tiempo	Enfriamiento
		[°C]	[min]	
H2A	AW	-----	-----	-----
H2P(650)	revenido	650	15	Aire
H2P(1000)	solubilizado	1000	60	Aire
H2P(1000+650)	solubilizado + revenido	1000 + 650	60 + 15	Aire
H2P(1000+650+600)	solubilizado + doble revenido	1000 + 650 + 600	60 + 15 + 15	Aire
A2A	AW	-----	-----	-----
A2P(650)	revenido	650	15	Aire
A2P(1000)	solubilizado	1000	60	Aire
A2P(1000+650)	solubilizado + revenido	1000 + 650	60 + 15	Aire
A2P(1000+650+600)	solubilizado + doble revenido	1000 + 650 + 600	60 + 15 + 15	Aire

De cada probeta soldada se extrajeron cortes transversales para metalografía y dureza. La caracterización microestructural se realizó mediante MO y DRX. Por medio de metalografía cuantitativa se estableció la fracción de ferrita y austenita presente en cada caso, según la norma ASTM E562-99 [5] y mediante el método comparativo de picos

[6]. A su vez, de cada cupón soldado se mecanizaron probetas de tracción de MAP del tipo transversal según norma ASTM E8-04 [1] y probetas para ensayo de impacto tipo Charpy-V, según norma ASTM E23-05 [4]. En las **figuras 3 - 1.16** y **3 - 1.18** se observa un esquema de las probetas anteriormente mencionadas y la zona de extracción de las mismas. Se determinaron la dureza Vickers, las propiedades de tracción y la energía de impacto Charpy-V a 20 °C para todas las condiciones en estudio.

### 3 - 2.2.3.- ESTABILIDAD DE LA AUSTENITA

El objetivo fue determinar la estabilidad de la austenita a temperaturas sub-cero. La evaluación se efectuó sobre el MAP del cupón H3P solamente, ya que este cupón fue el que más austenita retenida presentó con PWHT. Para ello, se cortaron las probetas de Charpy-V (ya ensayadas a temperaturas de 20, 0, -20, -40 y -60 °C), en las proximidades de la zona de fractura de las mismas, en sentido transversal, como indica la **figura 3 - 2.2** y se realizaron estudios de DRX con el propósito de identificar la presencia de dicha fase.



**Figura 3 - 2.2.-** Esquema de los cortes realizados a las probetas de Charpy-V

De los espectros de DRX obtenidos se cuantificó la fracción de austenita remanente.

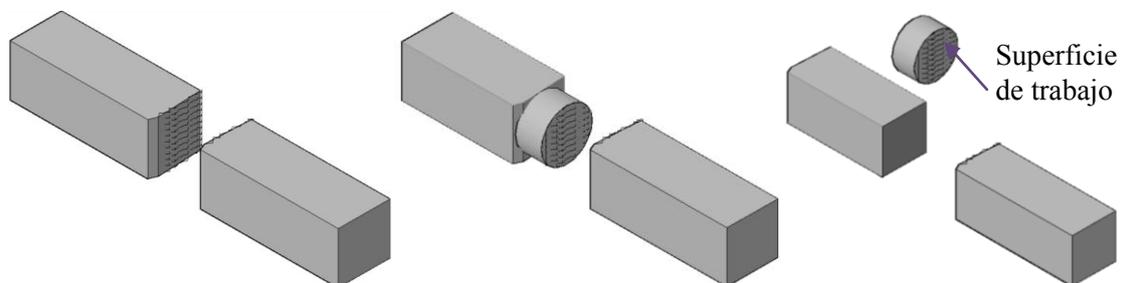
### 3 - 2.2.4.- CORROSIÓN POR PICADO

Para estudiar la susceptibilidad del material a la corrosión por picado (CpP) se seleccionaron las siguientes probetas: H2A y A2A. Asimismo se evaluó la influencia de la condición microestructural a través de la realización de PWHT. En la **tabla 3 - 2.2** se presentan las probetas utilizadas y los PWHT empleados.

**Tabla 3 - 2.2.-** Probetas utilizadas para los ensayos de CpP

Probeta	PWHT
H2A	-----
H2P(650)	650 °C 15 minutos
H2P(1000)	1000 °C 60 minutos
H2P(1000+650+600)	1000 °C 60 minutos + 650 °C 15 minutos + 600 °C 15 minutos
A2A	-----
A2P(650)	650 °C 15 minutos
A2P(1000)	1000 °C 60 minutos
A2P(1000+650+600)	1000 °C 60 minutos + 650 °C 15 minutos + 600 °C 15 minutos

Se utilizaron muestras en forma de disco plano de 0,7 cm<sup>2</sup> de superficie, aproximadamente, extraídas de las probetas de Charpy-V previamente ensayadas. Los electrodos de trabajo se confeccionaron con una resina epoxi y se desbastó la superficie de interés con lija al agua, hasta una graduación de 600 enjuagados y secados. La **figura 3 - 2.3** muestra la zona de extracción de las probetas mencionadas.

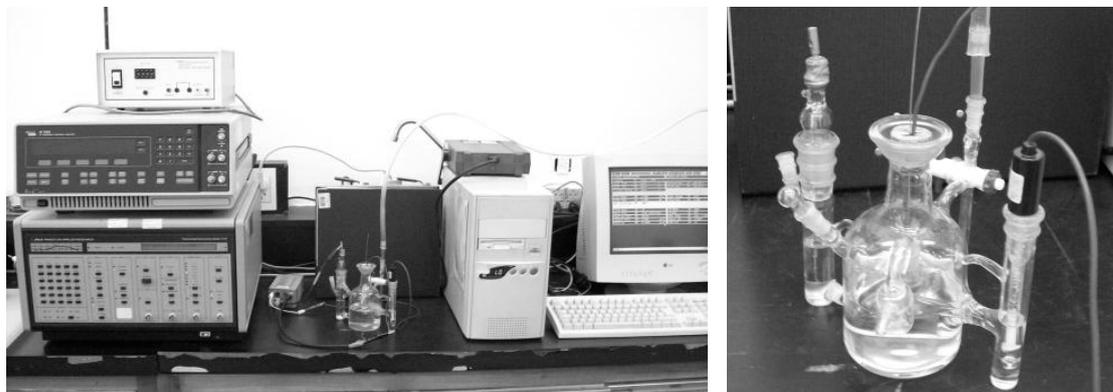
**Figura 3 - 2.3.-** Esquema del mecanizado para la confección de las probetas para CpP

Para estudiar la resistencia a la CpP se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas con los siguientes parámetros de ensayo:

- .- Velocidad de barrido de 1 mV/s
- .- Rango de tensión de -0,6 a 0,4 V
- .- Celda convencional de tres electrodos, como se muestra en la **figura 3 - 2.4**
- .- Contra electrodo de gran área de Pt
- .- Temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C)

.- Solución deaerada con  $N_2$  antes de comenzar con los ensayos

A tal fin se empleó un potencióstato-galvanostato EG & G Princeton Applied Research modelo 273A. La **figura 3 - 2.4** muestra una imagen del equipo y los dispositivos utilizados.



**Figura 3 - 2.4.-** Equipo y dispositivos para los ensayos de CpP

El pH de la solución antes de comenzar el ensayo fue de 6,2 y la temperatura de trabajo fue la ambiente. Las mediciones electroquímicas se efectuaron a través de una celda con tres electrodos. Un electrodo de calomel saturado (SCE) y uno de platino (Pt) fueron utilizados como electrodo de referencia y contra electrodo respectivamente. La **figura 3 - 2.4** muestra una foto de la celda utilizada.

Debido a la naturaleza estocástica de los ensayos de CpP [7-10], se realizaron 10 mediciones para cada condición. Los criterios utilizados para determinar el potencial de picado ( $E_p$ ) se basaron en el promedio para cada grupo de valores. Luego de los ensayos, algunos electrodos de trabajo fueron observados en el MEB.

Estos ensayos fueron realizados en dos series:

#### 3 - 2.2.4.1.- SERIE 1

La serie 1 corresponde a la determinación del  $E_p$  sobre las muestras: H2A, H2P(1000), H2P(1000+650+600), A2A, A2P(1000) y A2P(1000+650+600)) y en un medio acuoso con una concentración 2,7 M de NaCl a temperatura ambiente.

### 3 - 2.2.4.2.- SERIE 2

En esta etapa se estudió el efecto de la concentración de  $\text{Cl}^-$  sobre las probetas: H2A, H2P(650), A2A, A2P(650). A este fin, las concentraciones variables de iones  $\text{Cl}^-$  fueron 0,1 M; 1 M y 2,7 M a temperatura ambiente.

### 3 - 2.2.5.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES

Se realizaron dos series de ensayos de CBT. Las diferencias entre ellas son las condiciones establecidas:

.- 1era serie de ensayos de CBT: se realizó a temperatura ambiente, en una solución con altos contenidos de  $\text{Cl}^-$ , con una leve sobre presión de  $\text{CO}_2$  (burbujeo), siguiendo el procedimiento establecido por el método B de la norma NACE TM 0177-05 [11] cambiando el medio de ensayo y el gas corrosivo (GC) [12]. Buena parte del trabajo consistió en el diseño y montaje de todos los elementos y dispositivos para la realización de los ensayos de CBT.

.- 2da serie de ensayos de CBT: se generó una atmósfera más agresiva, aumentando la temperatura a 100 °C y la presión de  $\text{CO}_2$  a 10 bar en la misma solución de la serie 1.

#### 3 - 2.2.5.1.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO EN LOS ENSAYOS DE CBT

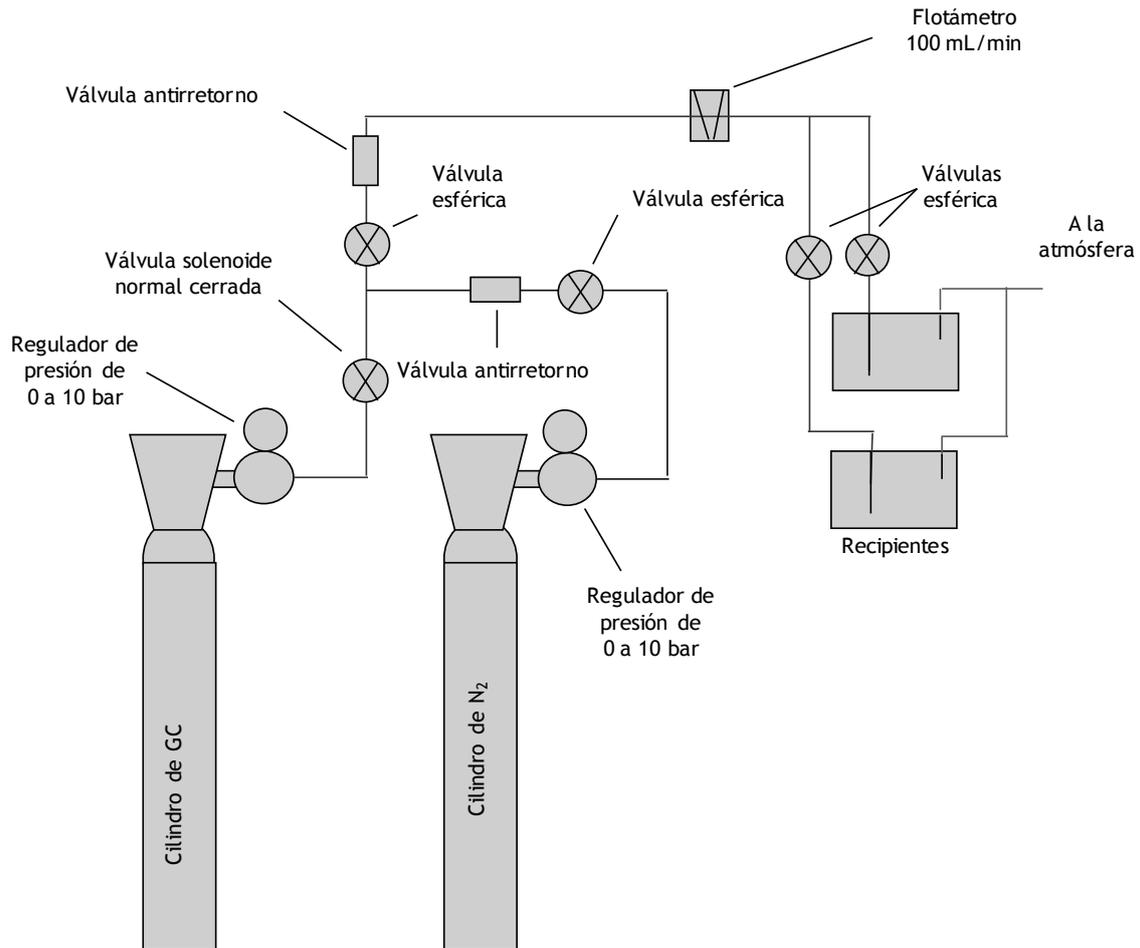
En este apartado se describe el montaje para la realización de ensayos de resistencia a la CBT en medios dulces. En general, los ensayos de degradación que se describen en la Norma NACE TM 01-77 [11], utilizan una solución acuosa donde se encuentra sumergida la probeta del material a caracterizar y en la cual se burbujea gas, con una presión parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ , con el objeto de mantener el medio saturado. Si bien en la mencionada norma se utiliza gas  $\text{H}_2\text{S}$  también se pueden utilizar mezclas de gases  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ . Este tipo de ensayos está relacionado con materiales que se utilizan en la industria del petróleo, para los cuales el gas puede ser  $\text{H}_2\text{S}$  o cualquier otro. En este caso, en la primer y segunda serie de ensayos se utilizó  $\text{CO}_2$ . La duración de tales ensayos, fue de 30 días.

En la primera serie, se utilizó un sistema que cuenta con dos recipientes de vidrio, del tipo disecador, donde se sumergen las probetas con dos líneas de gases: una para el GC y otra para N<sub>2</sub>. De acuerdo con este sistema, se pueden llevar a cabo los métodos B, C y D de la mencionada norma NACE [11].

En esta serie de ensayos, el sistema trabajó con una presión levemente superior a la presión atmosférica. Para trabajar con una presión mayor, se debe incorporar una válvula reguladora de presión en la salida y un recipiente capaz de soportar la presión de operación. Por otro lado, el N<sub>2</sub> tiene tres funciones:

- .- Purgar el O<sub>2</sub> de la solución
- .- Eliminar la humedad
- .- Limpiar las tuberías

Las tuberías del circuito son de poliamida con sellos de Vitón y las válvulas están construidas en acero inoxidable AISI 316L. Los aceros inoxidables austeníticos tienen una buena resistencia a la corrosión siempre y cuando se mantengan secos. En cuanto al flotámetro, elemento que se utiliza para medir el caudal del gas, está construido también en acero AISI 316L con cuerpo de acrílico. Si se quisiese cambiar de gas se tendría que cambiar la escala, en el flotámetro. La **figura 3 - 2.5** muestra un esquema del sistema empleado para la realización de estos ensayos.



**Figura 3 - 2.5.-** Esquema del circuito utilizado en este trabajo donde el GC fue CO<sub>2</sub>

Al utilizar este método, una de las ventajas es que las probetas son lo suficientemente pequeñas como para estudiar la zona del MAP, que es lo que interesaba en este caso. En principio, el ensayo realizado consiste en sumergir en la solución a utilizar en el ensayo, una pequeña probeta cargada en flexión simple, en tres puntos. En este caso, las probetas, los dispositivos y los recipientes correspondieron a la Norma NACE TM 01-77 [11]. Las diferencias surgieron del medio donde se ensayaron las muestras, es decir, la solución no fue saturada en H<sub>2</sub>S sino en CO<sub>2</sub> y concentrada en iones Cl<sup>-</sup>. En este aspecto radicó la diferencia en los mecanismos de degradación en cuestión. Surge aquí lo crítico de la aplicación de este ensayo, que fue diseñado y desarrollado para un medio saturado en H<sub>2</sub>S. El resultado del ensayo, en principio, es fisura o no fisura.

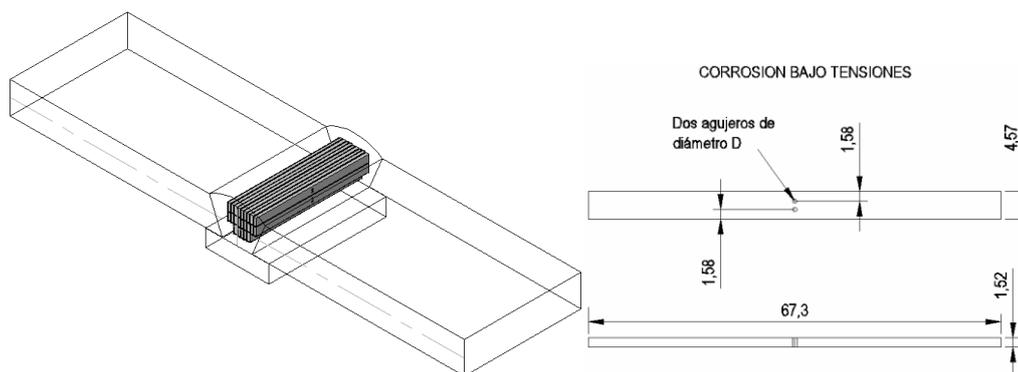
En resumen, este método involucra una serie de probetas flexionadas con diferentes niveles de carga mediante flexión en tres puntos. Las probetas cargadas se exponen al medio en cuestión con burbujeo o presión de un GC. Como resultado se tiene la fisuración o no del material con esas condiciones de ensayo dentro de las 720 horas (30

días). Este método constituye un ensayo con deflexión constante y la tensión aplicada, es realmente una pseudo-tensión ya que no tiene en cuenta:

- .- La distribución de tensiones en la probeta
- .- Las desviaciones por deformación plástica
- .- La relajación de tensiones ante el crecimiento de las fisuras

### 3 - 2.2.5.2.- PROBETA PARA LOS ENSAYOS DE CBT

Un esquema de la probeta se muestra en la **figura 3 - 2.6**. En general se evalúan entre 12 a 16 especímenes por condición para determinar la susceptibilidad a la fisuración. Las probetas fueron extraídas en forma longitudinal a lo largo del MAP. En la **figura 3 - 2.6** se esquematiza la zona de extracción de probetas y las dimensiones de la misma expresadas en mm.



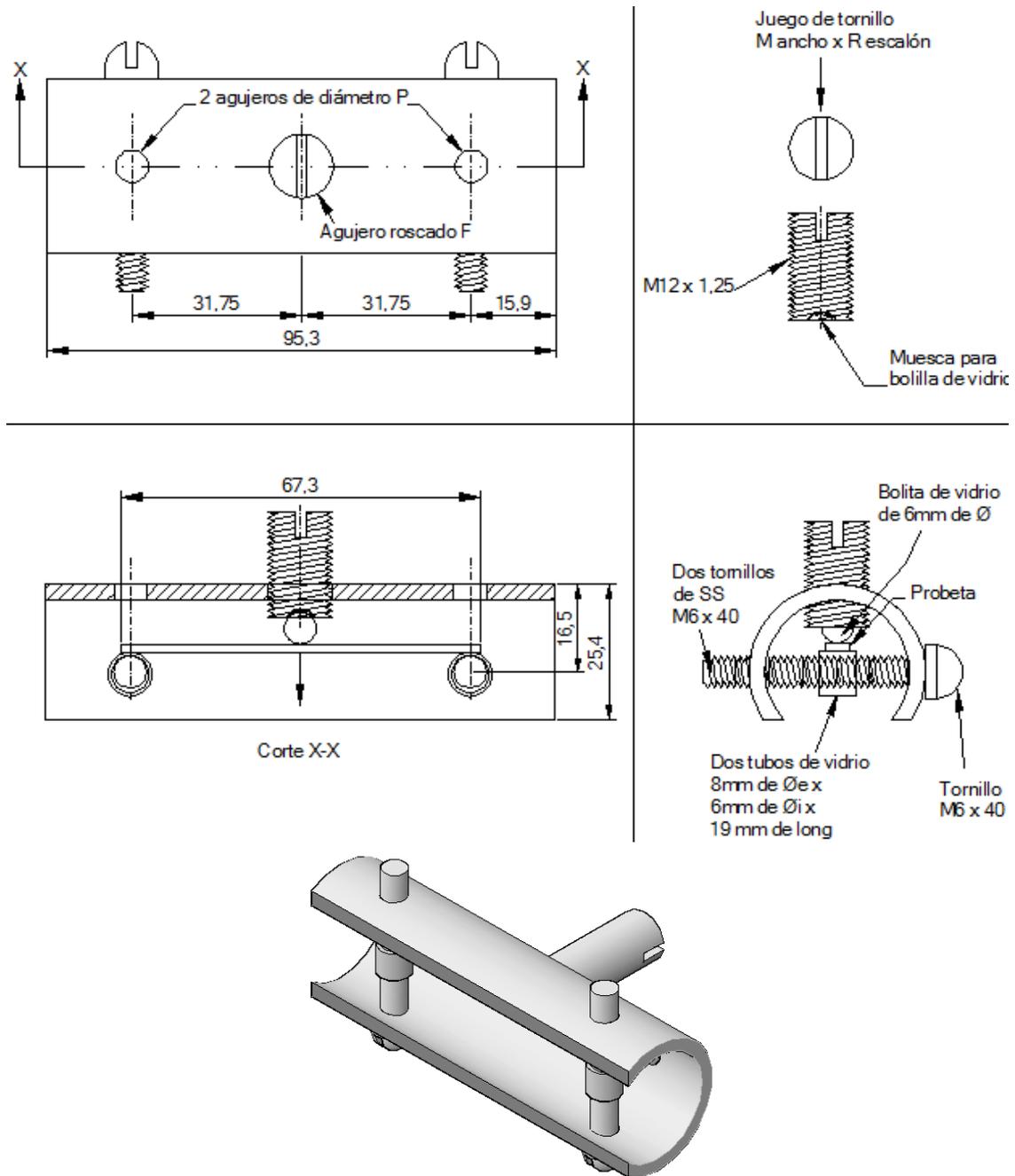
**Figura 3 - 2.6.-** Zona de extracción y dimensiones de la probeta de CBT

Como puede verse la probeta presenta dos pequeños orificios en la zona central donde se alcanza la máxima tensión. El objeto de los mismos es actuar como concentradores de tensión para localizar el inicio de las fisuras en dicha zona.

### 3 - 2.2.5.3.- DISPOSITIVOS DE CARGA

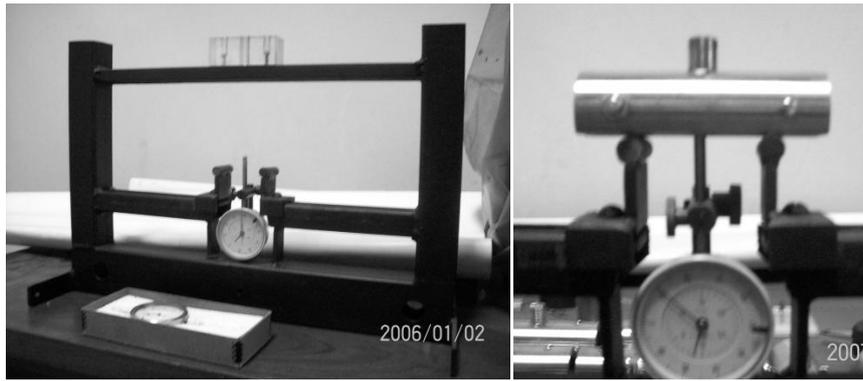
Los dispositivos para la aplicación de la carga corresponden a lo establecido por la mencionada norma [11]. La **figura 3 - 2.7** muestra el dispositivo utilizado de acero

inoxidable AISI 316. La probeta, ya limpia, se introduce en el dispositivo de la **figura 3 - 2.7**, de manera tal, que apoye sus extremos en los cilindros de vidrio.



**Figura 3 - 2.7.-** Dimensiones del dispositivo utilizado para cargas las probetas de CBT

Por otro lado, se utilizó el equipo auxiliar que se muestra en la **figura 3 - 2.8**, confeccionado para este trabajo para medir las deflexiones introducidas en la muestra.



**Figura 3 - 2.8.-** Dispositivo auxiliar desarrollado para cargar las probetas

Dicho equipo auxiliar cuenta con dos apoyos para el dispositivo y un elemento para ubicar un reloj comparador. Se gira el tornillo superior del dispositivo de carga generando una deflexión en la probeta ubicada en su interior, midiendo esta deflexión por medio del reloj comparador.

#### 3 - 2.2.5.4.- CÁLCULO DE LA DEFLEXIÓN

La deflexión elegida, para cargar la probeta con una cierta pseudo-tensión, se calculó según la siguiente ecuación [11] provista por la norma, para las dos series de ensayos de corrosión.

$$D = \frac{S \cdot L^2}{6 \cdot E \cdot t}$$

D: deflexión; S: pseudo-tensión en la fibra exterior de la probeta; L: distancia entre apoyos; E: módulo elástico del material; t: espesor de la probeta.

Esta fórmula asume un comportamiento elástico e ignora tanto el efecto concentrador de los dos agujeros en la probeta como pequeñas zonas de deformación plástica.

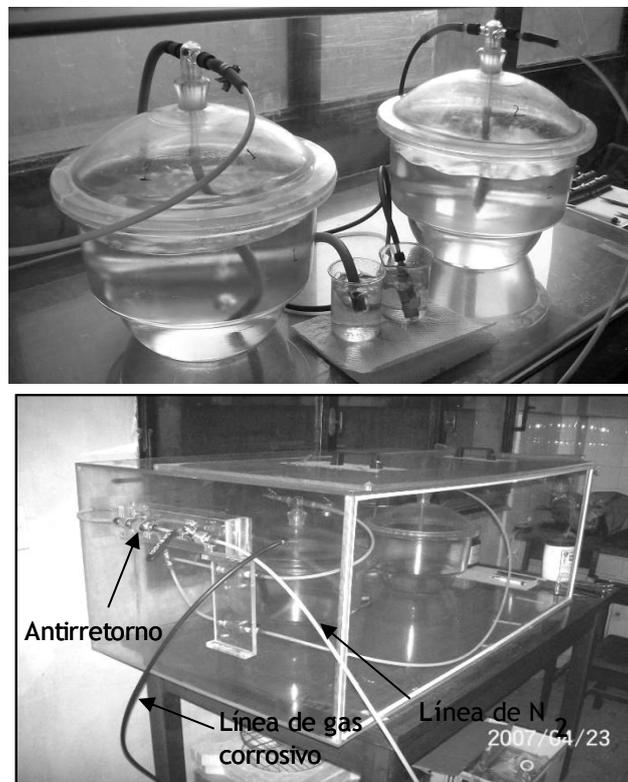
#### 3 - 2.2.5.5.- MEDIO DE ENSAYO

Para ambas series de ensayos, la solución elegida se basó en las sugerencias de la European Federation of Corrosion – EFC a través de la Publicación N° 17 [12]. Se optó por un típico caso que se da en la producción de petróleo donde el agua de formación

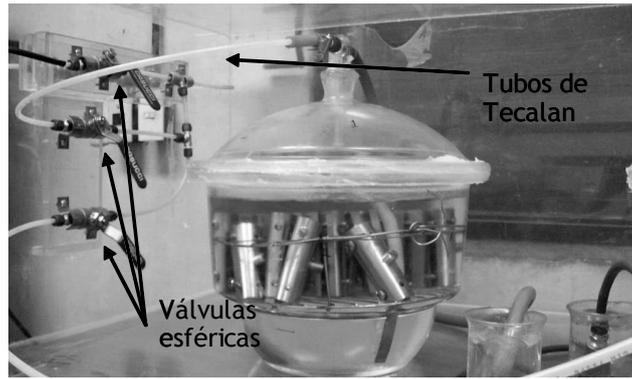
tiene gran cantidad de sólidos disueltos. La solución se preparó disolviendo 165 g de NaCl en 1 litro de solución (2,7 M de NaCl). En ambos casos, la solución estuvo completamente deaerada.

### 3 - 2.2.5.6.- RECIPIENTE

En las **figuras 3 - 2.9** y **3 - 2.10** se ven los recipientes utilizados donde se sumergieron las probetas, el circuito, las válvulas, etc. La **figura 3 - 2.10** muestra la imagen del recipiente con probetas en su interior. Ambas fotos corresponden a la primera serie de ensayos.



**Figura 3 - 2.9.-** Imágenes del circuito, recipientes, válvulas, etc



**Figura 3 - 2.10.-** Recipiente con probetas en su interior

Para la segunda serie se diseñó y fabricó un recipiente en acero inoxidable AISI 304L capaz de soportar 25 bar de presión y 250 °C de temperatura. La **figura 3 - 2.11** muestra el recipiente utilizado en esta serie, cuya tapa presenta 4 agujeros para ser utilizados con diferentes propósitos: entrada y/o salida de gases, indicador de presión (manómetro), indicador de temperatura (termocupla PT100).

**Figura 3 - 2. 11.-** Recipiente diseñado para los ensayos de corrosión a altas presión y temperatura

La calefacción del recipiente se logró por medio de un suncho calefactor y el control de la temperatura por medio de un sensor PT 100 marca OHMICA. La **figura 3 - 2.12** muestra una foto del suncho utilizado en estos ensayos.



**Figura 3 - 2.12.-** Suncho calefactor utilizado en los ensayos de corrosión

### 3 - 2.2.5.7.- *CONDICIONES ENSAYADAS.*

La **tabla 3 - 2.3** muestra las condiciones de los ensayos de CBT para las dos series de ensayos.

**Tabla 3 - 2.3.-** Medios y condiciones para los ensayos de las series 1 y 2

Serie	Solución de ensayo	GC	Temperatura de ensayo	Presión de gas corrosivo
			[°C]	[Bar]
1	2,7 M de NaCl	CO <sub>2</sub>	ambiente	Leve sobrepresión
2	2,7 M de NaCl	CO <sub>2</sub>	100	10,0

En la primera serie de ensayos, se evaluaron cuatro niveles de tensión para cada una de las siguientes probetas: H3A, H3P, A3A y A3P. La **tabla 3 - 2.4** muestra los parámetros del ensayo.

En la segunda, serie se evaluaron las mismas probetas H3A, H3P, A3A y A3P en condición AW y con diferentes PWHT:

- .- Solubilizado a 1000 °C durante 1 h
- .- Solubilizado con doble revenido a 1000 °C por 1 h + 650 °C por 15 min + 600 °C por 15 min

El objetivo de estos PWHT es obtener diferentes condiciones microestructurales. El primer PWHT asegura las eliminaciones de la ferrita y de la austenita obtenidas en el

MAP en condición AW y el segundo PWHT asegura un mayor contenido de austenita estable en la microestructura, sin ferrita delta presente.

**Tabla 3 - 2.4.-** Primera serie de ensayos, niveles de pseudo-tensión aplicadas (Presión)

Probeta	Temperatura de ensayo	Tiempo de ensayo	$\sigma_{0,2}$	Pseudo tensión S	$S/\sigma_{0,2}$	D
	[°C]	[h]	[MPa]	[MPa]	[%]	[mm]
H3A-1	20	720	710	380	0,53	0,80
H3A-2	20	720	710	480	0,68	1,01
H3A-3	20	720	710	580	0,82	1,22
H3A-4	20	720	710	680	0,96	1,43
H3P(650)-1	20	720	530	370	0,70	0,77
H3P(650)-2	20	720	530	470	0,89	0,98
H3P(650)-3	20	720	530	570	1,08	1,20
H3P(650)-4	20	720	530	670	1,27	1,41
A3A-1	20	720	685	450	0,66	0,94
A3A-2	20	720	685	550	0,80	1,15
A3A-3	20	720	685	650	0,95	1,36
A3A-4	20	720	685	750	1,10	1,57
A3P(650)-1	20	720	600	450	0,75	0,94
A3A(650)-2	20	720	600	550	0,92	1,15
A3A(650)-3	20	720	600	650	1,10	1,36
A3A(650)-4	20	720	600	750	1,25	1,57

La **tabla 3 - 2.5** muestra los niveles de pseudo-tensión aplicados, siendo estos valores del 90 % de la tensión de fluencia de cada material.

**Tabla 3 - 2.5.-** Segunda serie de ensayos, niveles de pseudo-tensión aplicadas (Presión)

Probeta	Temperatura de ensayo [°C]	Tiempo de ensayo [h]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	Pseudo tensión S [MPa]	S/ $\sigma_{0,2}$ [%]	D [mm]
H3A	100	720	611	550	90	1,14
H3P(1000)	100	720	555	500	90	1,06
H3P(1000+650+600)	100	720	522	470	90	0,98
A3A	100	720	722	650	90	1,36
A3P(1000)	100	720	644	580	90	1,21
A3A(1000+650+600)	100	720	600	540	90	1,13

### 3 - 2.2.5.8.- SECUENCIA DE ENSAYO

Primeramente las probetas se limpiaron con ultrasonido durante 10 min y se cargaron con los dispositivos mostrados en las **figuras 3 - 2.7 y 3 - 2.8**. Una vez cargadas, se las introdujo en el recipiente y se agregó la solución utilizada. Posteriormente, se procedió a deaerear la solución, haciendo burbujear N<sub>2</sub> durante 10 h a un caudal de 100 mL/min. Para la primera serie de ensayos, la solución, una vez en el recipiente y deaereada, se saturó con gas CO<sub>2</sub>, manteniendo la sobrepresión del gas durante las 720 h hasta la conclusión del ensayo.

Para la segunda serie de ensayos, luego de deaereada la solución se elevó la temperatura hasta 100 °C y la presión de GC hasta 10 bar.

### 3 - 2.2.6.- DAÑO POR HIDRÓGENO

El objetivo de este apartado es el de evaluar la resistencia que ofrecen los MAP de AISM al daño por hidrógeno (DpH). Este fenómeno de degradación se engloba dentro de los procesos de falla asistida por el medio y es responsable de numerosas fallas en servicio. Los problemas no sólo se dan en servicio sino que también hay mecanismos de degradación asociados a la elaboración del material y a la fabricación del sistema (estructura, recipiente, etc.).

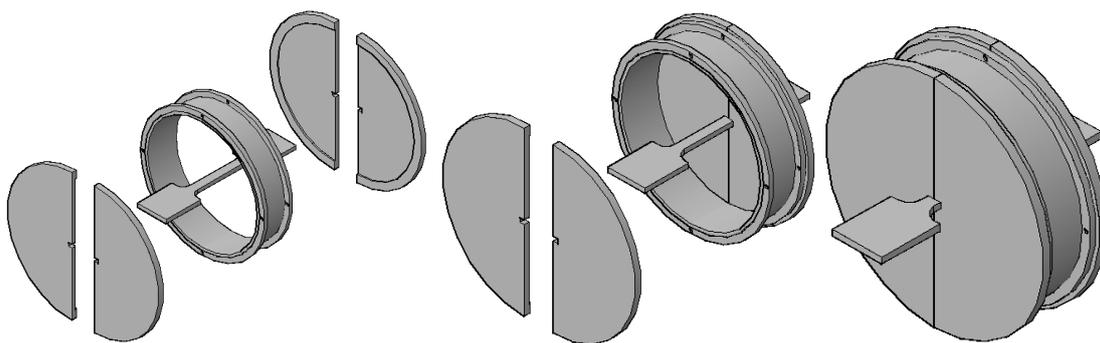
Para evaluar la resistencia al DpH se realizaron ensayos de carga catódica. La **tabla 3 - 2.6** muestra las probetas seleccionadas y los PWHT aplicados.

**Tabla 3 - 2.6.-** Probetas seleccionadas y los tratamientos térmicos aplicados

Material	PWHT	Temperatura	Tiempo	Enfriamiento
		[°C]	[min]	
H3A	-----	-----	-----	-----
H3(1000)	solubilizado	1000	60	aire
H3P(1000+650+600)	solubilizado + doble revenido	1000 + 650 + 600	60 + 15 + 15	aire
A3A	-----	-----	-----	-----
A3P(1000)	solubilizado	1000	60	aire
A3P(1000+650+600)	solubilizado + doble revenido	1000 + 650 + 600	60 + 15 + 15	aire

Para evaluar este tipo de daño se emplearon probetas de tracción transversales, extraídas de acuerdo a lo observado en la **figura 3 - 2.1**.

El ensayo consistió en someter las probetas bajo una carga uniaxial de tracción, a una baja velocidad de desplazamiento, mientras se producía la carga catódica de H. Para esto la longitud calibrada de la probeta se sumergió en una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N a 20 °C y se hizo circular una corriente constante sobre la misma, conectando la probeta al terminal positivo y el contra-electrodo de platino al negativo. La **figura 3 - 2.13** muestra un esquema de la celda de acrílico utilizada para los ensayos de carga catódica.

**Figura 3 - 2.13.-** Celda utilizada para los ensayos de carga catódica

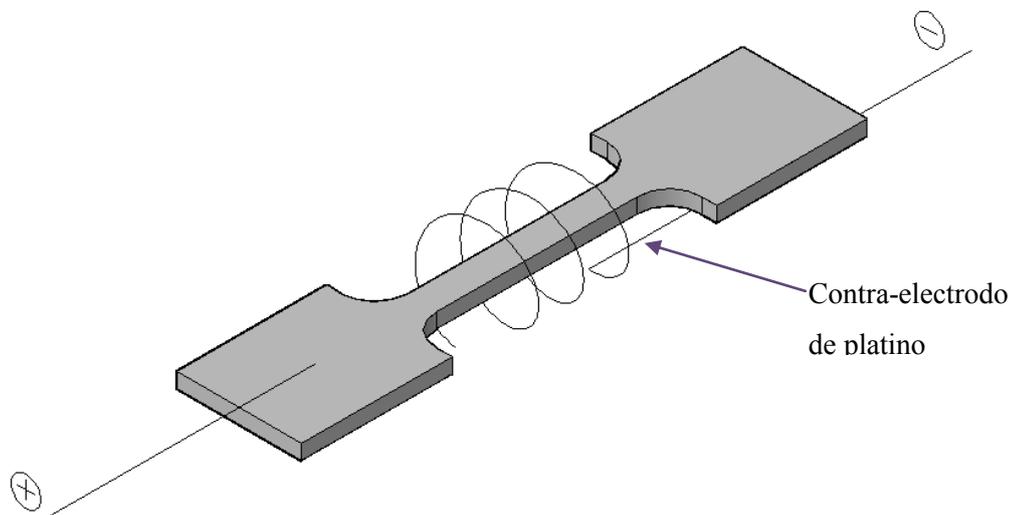
La máquina de tracción utilizada para la realización de estos ensayos fue un equipo Interactive Instruments, modelo 1000K.

Para hacer circular la corriente, se utilizó una fuente de corriente constante, fabricado para estos ensayos, marca ALTRON. La **figura 3 - 2.14** muestra una imagen del equipo de corriente constante utilizado. La densidad de corriente aplicada fue de  $20 \text{ mA/cm}^2$ .



**Figura 3 - 2.14.-** Fuente de corriente constante ALTRON empleada para los ensayos

El contra-electrodo de platino se colocó en forma de espiral rodeando la probeta de trabajo de manera tal de exponer todas las caras de la longitud calibrada como se muestra en la **figura 3 - 2.15**.



**Figura 3 - 2.15.-** Modo de conexión de los ensayos de carga catódica

La curva carga-alargamiento de estos ensayos se registró en una PC por medio de un software y fueron procesados en Excel. Se determinó la deformación a rotura. Las superficies de fractura fueron observadas por MO y MEB.

**3 - 2.3.- REFERENCIAS**

- 1 ASTM E8-04; *Standard test methods for tension testing of metallic materials*; 2004
- 2 Technical Sheet OK Tubrod; 15-55 ESAB; 2004
- 3 Zappa, S., Svoboda, H. G., Rissone, M. R. D., Surian, E. S. y Vedia, L. A. D.; *Efecto del gas de protección en las propiedades del metal de aporte puro de un acero inoxidable supermartenítico*; CONAMET/SAM 05, Mar del Plata. Argentina; 2005
- 4 ASTM E23-05; *Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials*; 2005
- 5 ASTM E562-99; *Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count*; 1999
- 6 Cullity, B. D. y Stock, S. R.; *Elements of X ray diffraction*; Prentice-Hall; 3rd Edition, New Jersey; 2001
- 7 Baroux, B. y Marcus, P.; *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*; Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels; Dekker, M.; New York, 2002
- 8 Shibata, T. y Takeyama, T.; *Stochastic theory of pitting corrosion*; Corrosion 1977, NACE, Houston; vol 33 (7) 1977
- 9 Bilmes, P. D., Llorete, C., Huamán, L. S., Gassa, L. M. y Gervasi, C. A.; *Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals*; Corrosion Science; 48; 2006
- 10 Shibata, T.; *Uhlig's Corrosion Handbook*; Corrosion probability and statistical evaluation of corrosion data; Sons, J. W. A.; New York, 2000
- 11 NACE Standard TM0177-05; *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments*; 2005
- 12 European Federation of Corrosion; *Corrosion resistant alloys for oil and gas production guidance on general requirements and test methods for H<sub>2</sub>S service*; Materials, I. O.; Londres, 1996



# CAPÍTULO 4 - 1

## RESULTADOS DE LA LÍNEA PRINCIPAL

## CONTENIDO

<b>Capítulo 4 - 1</b> .....	<b>209</b>
<b>Resultados de la línea general</b> .....	<b>209</b>
<b>4 - 1.1.- Introducción</b> .....	<b>212</b>
<b>4 - 1.2.- Línea general</b> .....	<b>212</b>
<b>4 - 1.2.1- Soldaduras</b> .....	<b>212</b>
<i>4 - 1.2.1.1.- Operatividad, salpicaduras</i> .....	<i>212</i>
<b>4 - 1.2.2.- Radiografías</b> .....	<b>214</b>
<b>4 - 1.2.3.- Composición química</b> .....	<b>214</b>
<b>4 - 1.2.4.- Análisis macroestructural</b> .....	<b>217</b>
<i>4 - 1.2.4.1.- Corte transversal</i> .....	<i>217</i>
<i>4 - 1.2.4.2.- Penetración</i> .....	<i>218</i>
<i>4 - 1.2.4.3.- Inclusiones</i> .....	<i>220</i>
<b>4 - 1.2.5.- Análisis microestructural</b> .....	<b>223</b>
<i>4 - 1.2.5.1.- Microscopía óptica</i> .....	<i>223</i>
<i>4 - 1.2.5.2.- Microscopía electrónica</i> .....	<i>225</i>
<i>4 - 1.2.5.3.- Morfologías de ferrita</i> .....	<i>227</i>
<i>4 - 1.2.5.4.- Composición química puntual</i> .....	<i>230</i>
<i>4 - 1.2.5.5.- Difracción de rayos X</i> .....	<i>232</i>
<i>4 - 1.2.5.6.- Cuantificación de ferrita delta</i> .....	<i>234</i>
<i>4 - 1.2.5.7.- Cuantificación de austenita retenida</i> .....	<i>234</i>
<b>4 - 1.2.6.- Dilatometría y puntos críticos</b> .....	<b>235</b>
<b>4 - 1.2.7.- Propiedades mecánicas</b> .....	<b>238</b>
<i>4 - 1.2.7.1.- Dureza Vickers</i> .....	<i>238</i>
<i>4 - 1.2.7.2.- Ensayos de tracción “Minitrac”</i> .....	<i>242</i>
<i>4 - 1.2.7.3.- Superficie de fractura de las probetas Minitrac</i> .....	<i>246</i>
<i>4 - 1.2.7.4.- Ensayos de impacto Charpy – V</i> .....	<i>247</i>
<i>4 - 1.2.7.5.- Superficie de fractura de las probetas de Charpy – V</i> .....	<i>250</i>
<b>4 - 1.3.- Referencias</b> .....	<b>252</b>

#### 4 - 1.1.- INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente capítulo es mostrar los resultados obtenidos de los diferentes ensayos y estudios realizados al metal de aporte puro de un acero inoxidable supermartensítico de la línea general.

#### 4 - 1.2.- LÍNEA GENERAL

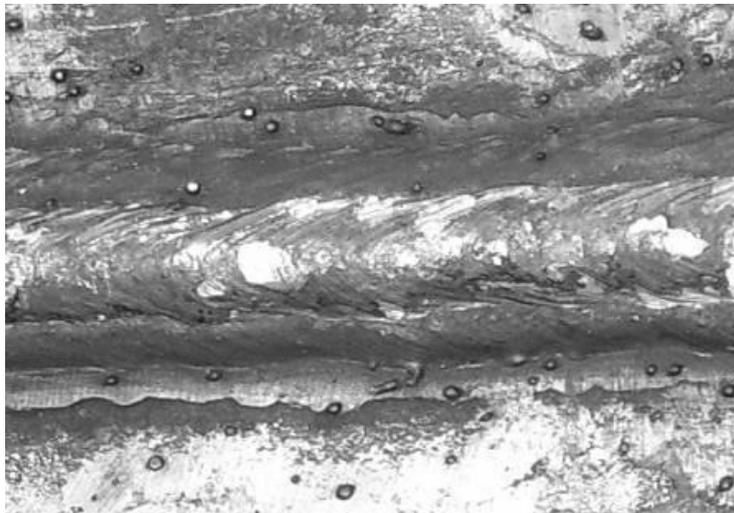
##### 4 - 1.2.1- SOLDADURAS

###### 4 - 1.2.1.1.- OPERATIVIDAD, SALPICADURAS

A fin de evaluar la operatividad del consumible con los distintos gases de protección estudiados, se realizó un relevamiento cualitativo del nivel de salpicaduras producido durante la transferencia metálica en el proceso de soldadura. En las **figuras 4 - 1.1, 4 - 1.2 y 4 - 1.3** se puede observar el aspecto de los últimos cordones de los cupones H3A, C3A y A3A, respectivamente. En estas imágenes, se observa un claro aumento de la cantidad de salpicaduras, al emplear un mayor contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección. Este hecho podría estar asociado a una mayor presión parcial de O en la atmósfera del arco, ya que para los parámetros de soldadura empleados, la transferencia metálica se produjo según un régimen mixto globular/spray. El cambio de un modo de transferencia a otro está caracterizado por una corriente de transición que depende del gas de protección empleado y aumenta con el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa, debido a que la presencia de este gas limita las fuerzas de origen electromagnético que controlan la transferencia spray [1]. En este sentido, al emplear mezclas gaseosas con mayores contenidos de CO<sub>2</sub>, se retrasa hacia mayores corrientes la transición globular a spray, por lo que el nivel de salpicaduras, asociado a la transferencia globular, aumenta.



**Figura 4 - 1.1.-** Último cordón de soldadura de la probeta H3A (Ar + 5 %He)



**Figura 4 - 1.2.-** Último cordón de soldadura de la probeta C3A (Ar + 2 %CO<sub>2</sub>)



**Figura 4 - 1.3.-** Último cordón de soldadura de la probeta A3A (Ar + 18 %CO<sub>2</sub>)

De la misma manera, se obtuvieron similares resultados en cuanto al nivel de salpicaduras, para las probetas soldadas con alto calor aportado. Es decir, al aumentar el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa, aumenta la cantidad de salpicaduras en los cupones H2A, C2A y A2A, hecho asociado a los diferentes modos de transferencias.

Por lo dicho hasta aquí podemos decir que al aumentar el potencial de oxidación en el gas de protección aumentó la cantidad de las salpicaduras producidas durante la soldadura. El calor aportado no influyó en el nivel de salpicaduras obtenido.

#### **4 - 1.2.2.- RADIOGRAFÍAS**

Utilizando los criterios de aprobación de la norma ANSI B31.3-96 [2], todos los cupones resultaron aprobados, encontrándose niveles admisibles de defectos.

#### **4 - 1.2.3.- COMPOSICIÓN QUÍMICA**

En la **tabla 4 - 1.1** se muestran los resultados de la composición química del metal de aporte puro de las probetas soldadas. Los valores están expresados en porcentaje en peso [% wt], excepto para el C, O y N que corresponden a partes por millón [ppm].

El contenido de C fue superior a lo esperado para este consumible, oscilando entre los 120 y 220 ppm, siendo el valor nominal informado por el fabricante de alrededor de 100 ppm [3-4]. En general, los valores medidos de los demás elementos, se encontraron por debajo de los valores nominales a excepción del Si y Mo, según la hoja técnica del producto [3]. En los AISM, para alcanzar una buena tenacidad y valores apropiados de dureza se necesita tener bajos contenidos de C, N, O y S [5-6]. El C controla la dureza de la martensita y su tenacidad y es el elemento más influyente sobre la temperatura M<sub>S</sub>. Los precipitados de carburos influyen, entre otras cosas, en la resistencia a la corrosión y al daño por hidrógeno. Asimismo, la presencia de N y Mo tiene una gran influencia en la secuencia de precipitación de carburos y carbo/nitruros [7].

En cuanto al contenido de O presente en el metal de soldadura, en todos los casos superó las 300 ppm, límite a partir del cual según la literatura [4], la energía absorbida cae bruscamente.

**Tabla 4 - 1.1.-** Composición química del MAP de los depósitos de AISM

Cupón	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	V	O	N
	[ppm]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]
H3A	140	1,72	0,44	0,015	0,015	11,8	6,21	2,69	0,48	0,09	380	50
H3P	130	1,75	0,46	0,015	0,015	12,0	6,19	2,72	0,46	0,09	380	40
H2A	120	1,76	0,44	0,013	0,015	12,1	6,27	2,69	0,49	0,09	390	50
H2P	130	1,70	0,43	0,014	0,015	12,0	6,12	2,61	0,46	0,09	400	40
C3A	150	1,75	0,45	0,014	0,015	11,7	6,20	2,66	0,48	0,09	440	60
C3P	170	1,74	0,46	0,014	0,015	12,0	6,21	2,71	0,49	0,09	460	60
C2A	150	1,70	0,44	0,015	0,015	11,9	6,11	2,69	0,46	0,09	490	110
C2P	150	1,76	0,44	0,015	0,016	12,0	6,21	2,54	0,47	0,09	500	100
A3A	180	1,57	0,42	0,016	0,016	11,7	6,12	2,47	0,41	0,09	710	140
A3P	190	1,49	0,40	0,016	0,013	11,0	6,21	2,44	0,36	0,09	950	150
A2A	220	1,61	0,40	0,014	0,015	11,9	5,98	2,57	0,43	0,09	610	260
A2P	220	1,63	0,40	0,015	0,015	11,9	6,10	2,59	0,45	0,09	600	280

Las variaciones observadas en cuanto a la composición química del metal de aporte puro corresponden, entre otras cosas, al proceso de oxidación de los elementos metálicos que ocurre en el arco eléctrico. A mayor O en el gas de protección, mayor será el potencial de oxidación de la atmósfera gaseosa y mayor el efecto de oxidación anteriormente mencionado [8]. Los mayores contenidos de elementos intersticiales, están relacionados con las altas presiones parciales de O y C, en la atmósfera del arco, por la descomposición del CO<sub>2</sub> del gas de protección [9]. Estas variaciones si bien fueron pequeñas, podrían afectar ciertas propiedades. En este sentido, el Ni, Cu y Mn son elementos que estabilizan la austenita, por lo que mayores contenidos de estos elementos, podrían dar como resultado un aumento de la austenita retenida en la microestructura [1, 10]. Asimismo, podrían afectar las fracciones de ferrita delta, ya que el Mo y el Cr estabilizan esta última fase. La tenacidad y en menor medida, las resistencias mecánica y a la corrosión, podrían verse afectadas por estas pequeñas variaciones de composición química, fundamentalmente en las probetas soldadas bajo gas con alto potencial de oxidación.

En las **figuras 4 - 1.4** y **4 - 1.5** se pueden observar tanto el aumento de los contenidos

de C, O y N, como la disminución de los contenidos de Mn, Cr, Ni, Mo y Cu en función del aumento del PO en el GP. Ambas gráficas corresponden a los cupones soldados en condición AW con alto y bajo CA.

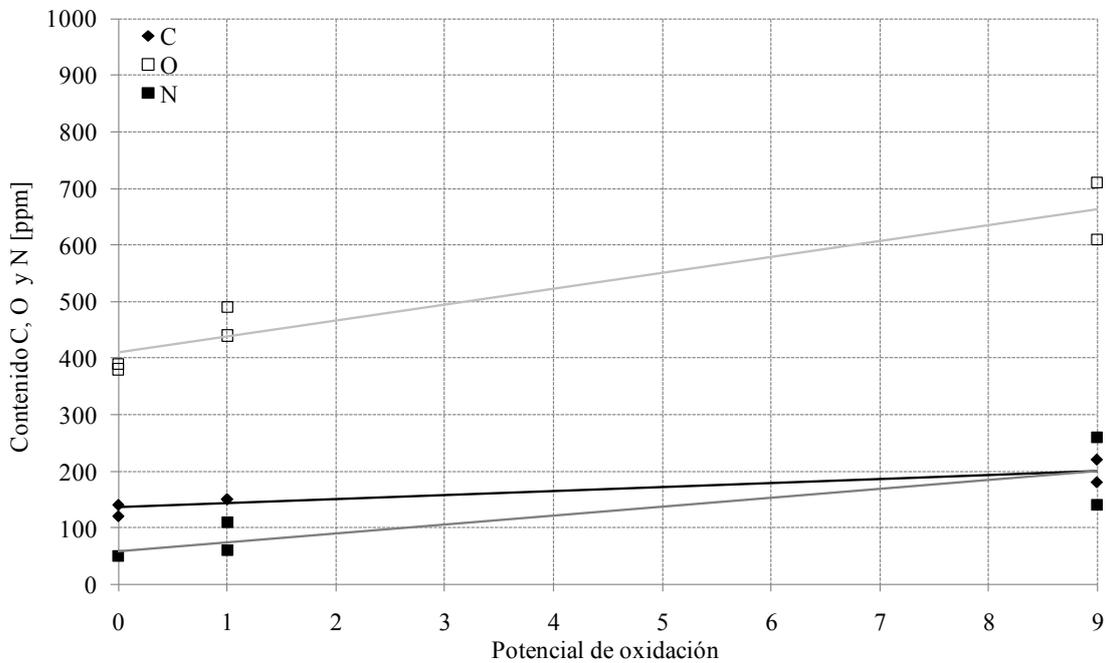


Figura 4 - 1.4.- Variación de los contenidos de C, O y N para alto y bajo CA

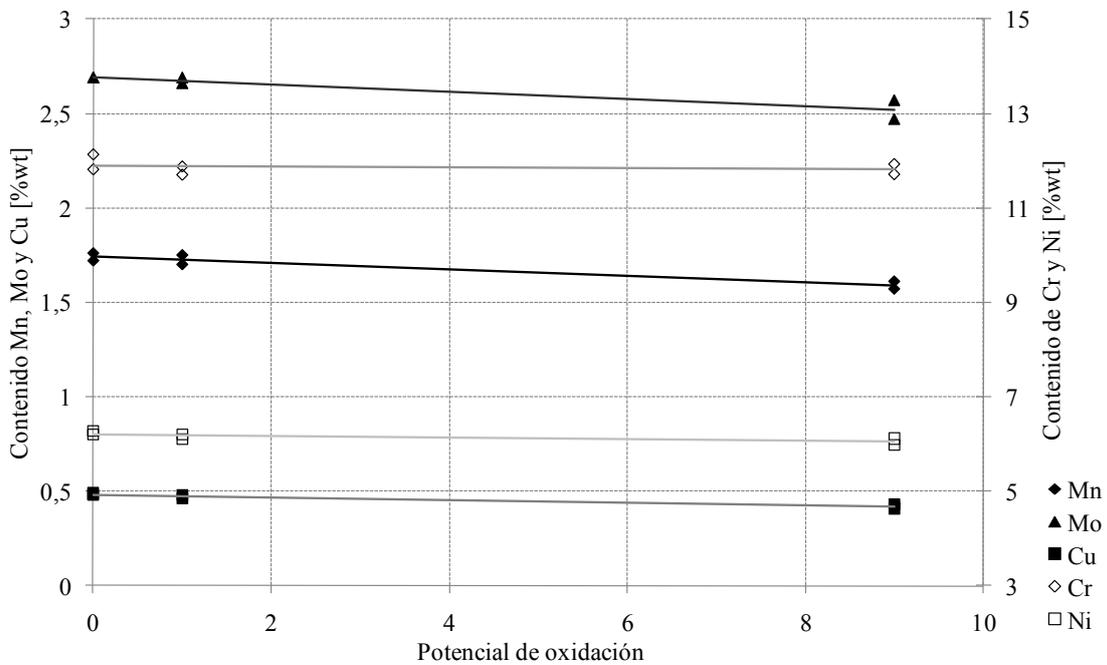


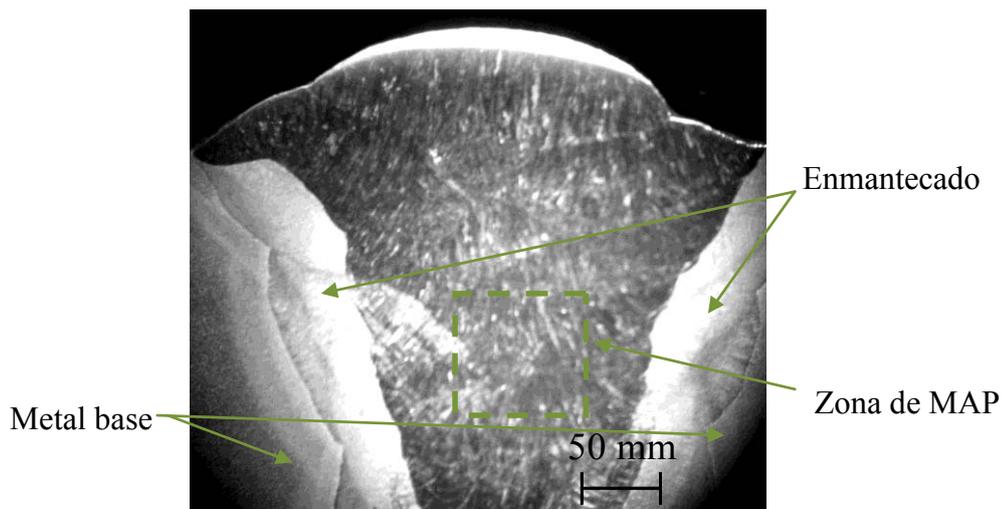
Figura 4 - 1.5.- Variación de los contenidos de Mn, Mo, Cu, Cr y Ni para alto y bajo CA

En cuanto al efecto del CA, la literatura reporta [11] que a mayor CA, mayor es el tiempo que permanece la pileta líquida caliente generando un mayor efecto de oxidación en determinados elementos. En este sentido se pudo observar un mayor contenido de O en las probetas soldadas con alto calor aportado.

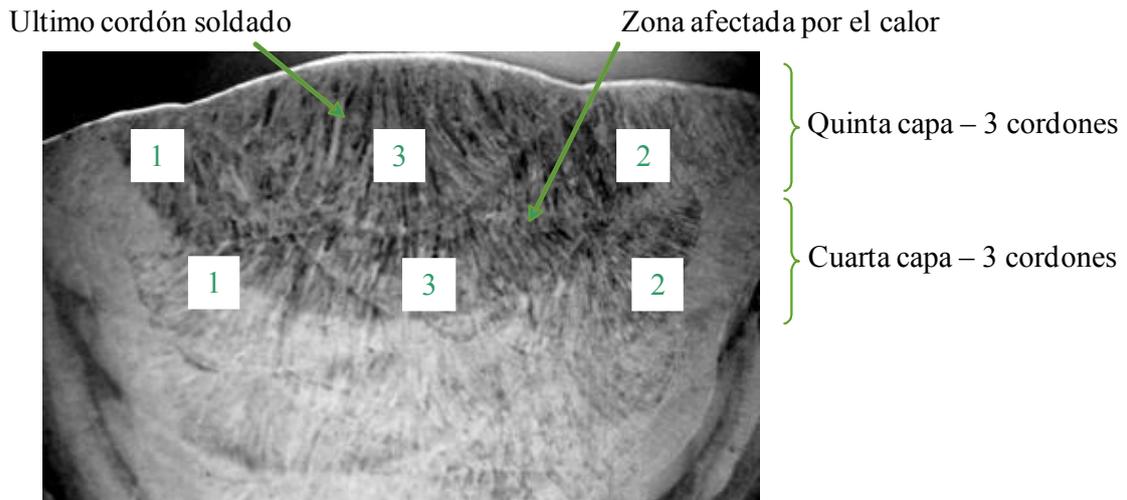
#### 4 - 1.2.4.- ANÁLISIS MACROESTRUCTURAL

##### 4 - 1.2.4.1.- CORTE TRANSVERSAL

En la **figura 4 - 1.6** se puede observar el corte transversal del cupón soldado bajo Ar + 5 %He con bajo calor aportado, identificando las distintas partes del cupón: el metal base, el enmantecado y el metal de aporte puro. En la **figura 4 - 1.7** se indica el orden de los sucesivos cordones de las distintas pasadas para el cupón H3A.



**Figura 4 - 1.6.-** Corte transversal del cupón H3A



**Figura 4 - 1.7.-** Corte transversal del cupón H3A

*4 - 1.2.4.2.- PENETRACIÓN*

Para evaluar la geometría del cordón en función al gas de protección, se midió el ancho y la penetración del último cordón soldado en cada cupón. Se utilizó este último cordón, ya que es el que no tiene influencia de cordones posteriores. Las **figuras 4 - 1.8, 4 - 1.9** y **4 - 1.10** muestran la imagen del cordón en cuestión para los cupones H3A, C3A y A3A respectivamente.



**Figura 4 - 1.8.-** Último cordón del corte transversal del cupón H3A



**Figura 4 - 1.9.-** Último cordón del corte transversal del cupón C3A



**Figura 4 - 1.10.-** Último cordón del corte transversal del cupón A3A

En estas figuras, se puede observar que a medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección varió la geometría del cordón de soldadura, disminuyendo la relación ancho/penetración. La **tabla 4 - 1.2** presenta las relaciones determinadas para estos cupones. Similares resultados se obtuvieron en los cupones soldados con alto calor aportado.

**Tabla 4 - 1.2.-** Relaciones de ancho/penetración de los cupones H3A, C3A y A3A

Cupón	Relación ancho/penetración
H3A	2,67
C3A	2,21
A3A	1,88

#### 4 - 1.2.4.3.- INCLUSIONES

El aumento del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección genera un mayor contenido de O transferido al cordón. Una forma de evidenciar el aumento de este elemento es por medio del nivel inclusionario. Algunos autores [12] reportan que los tamaños de las inclusiones son del orden del micrón. La **tabla 4 - 1.3** muestra el nivel inclusionario de los seis cupones en condición como soldado, donde se puede observar que a medida que aumentó del contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa, aumentó la cantidad, la densidad, el diámetro promedio y la fracción en volumen de las inclusiones: CI, DI, DpI y FVI, respectivamente.

**Tabla 4 - 1.3.-** Nivel inclusionario de los cupones en condición AW

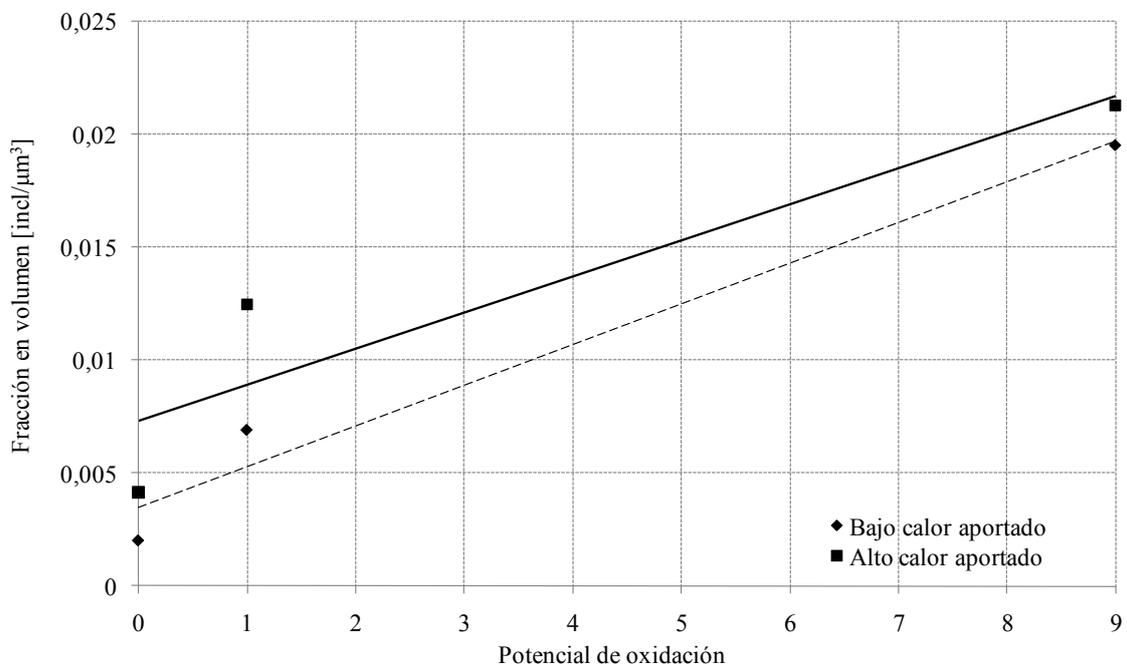
Cupón	TI	Área [ $\mu\text{m}^2$ ]	DI [incl/ $\mu\text{m}^2$ ]	DPI [ $\mu\text{m}$ ]	FVI [incl/ $\mu\text{m}^3$ ]	PO	O en el MAP
H3A	5	1694,56	0,003	1,14	0,002	0	380
H2A	10	1694,56	0,006	1,16	0,004	0	390
C3A	14	1694,56	0,008	1,26	0,007	1	440
C2A	22	1694,56	0,013	1,35	0,012	1	490
A3A	32	1694,56	0,019	1,40	0,019	9	710
A2A	34	1694,56	0,020	1,42	0,021	9	610

Siendo: TI: total de inclusiones; DI: densidad de inclusiones; DPI: diámetro promedio de inclusiones; FVI: fracción en volumen de inclusiones

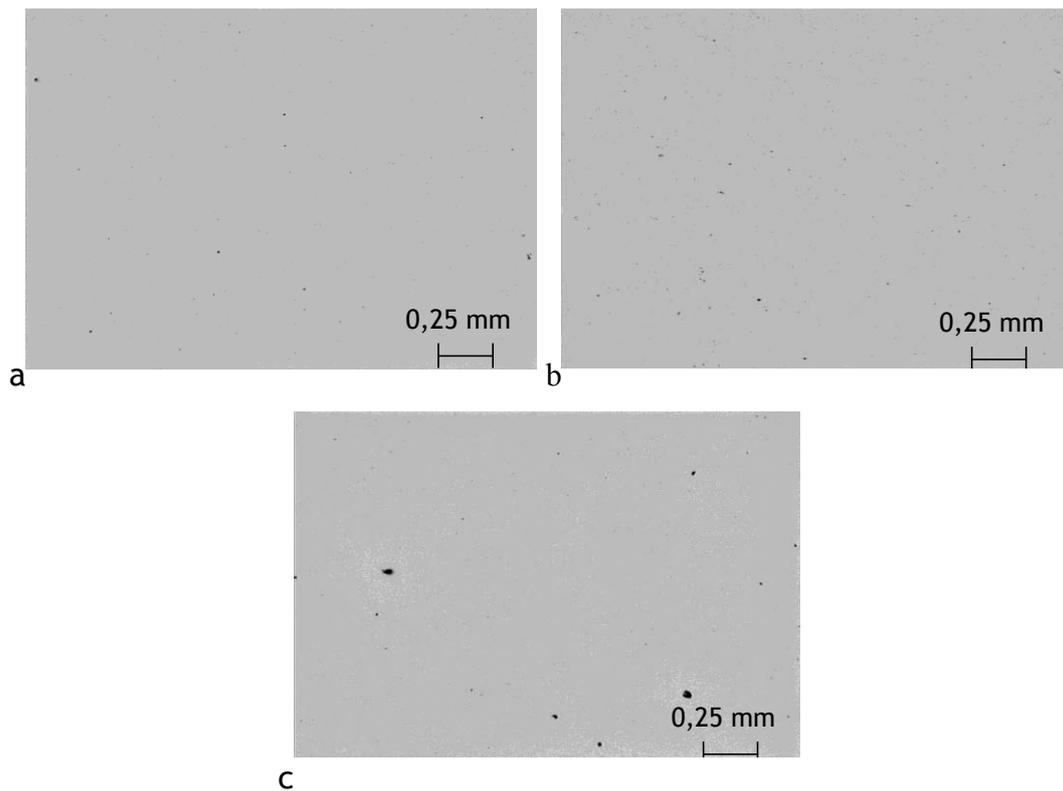
La **figura 4 - 1.11** muestra el efecto del gas de protección sobre la CI de los depósitos. Se observó una clara tendencia de aumento de la FVI a medida que se incrementó el

contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa. Las **figuras 4 - 1.12.a, 4 - 1.12.b y 4 - 1.12.c** muestran el nivel inclusionario de las probetas H2A, C2A y A2A, respectivamente, mediante microscopía óptica. En la **figura 4 - 1.13** se presenta una imagen MEB del cupón A3A donde se puede observar que el tamaño aproximado de las inclusiones fue del orden del  $\mu\text{m}$ . Estas diferencias en cuanto a los CI, podrían afectar, entre otras propiedades, la tenacidad y la resistencia a la corrosión de los depósitos [4-5, 12-13].

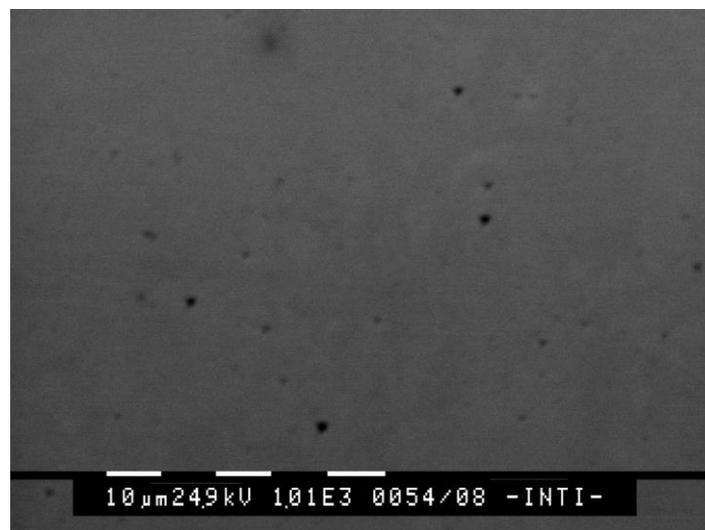
Las probetas soldadas con mayor calor aportado presentaron una mayor cantidad, densidad y fracción en volumen de inclusiones, respecto de los cupones soldados con menor CA. Este fenómeno podría estar asociado, en forma general, a los mayores contenidos de O presentes en el MAP de los cupones soldados con 2 pasadas por capa.



**Figura 4 - 1.11.-** Nivel inclusionario de los cupones en condición AW



**Figura 4 - 1.12.-** Nivel inclusionario a: H2A, b: C2A y c: A2A



**Figura 4 - 1.13.-** Nivel inclusionario de la muestra A3A

También se midió la composición química de las inclusiones presentes en el MAP mediante el análisis EDAX en la muestra A3A, como se muestra en la **figura 4 - 1.14**, en la que se observa que las inclusiones son básicamente óxidos complejos de Si, Mn, Fe, Ti.



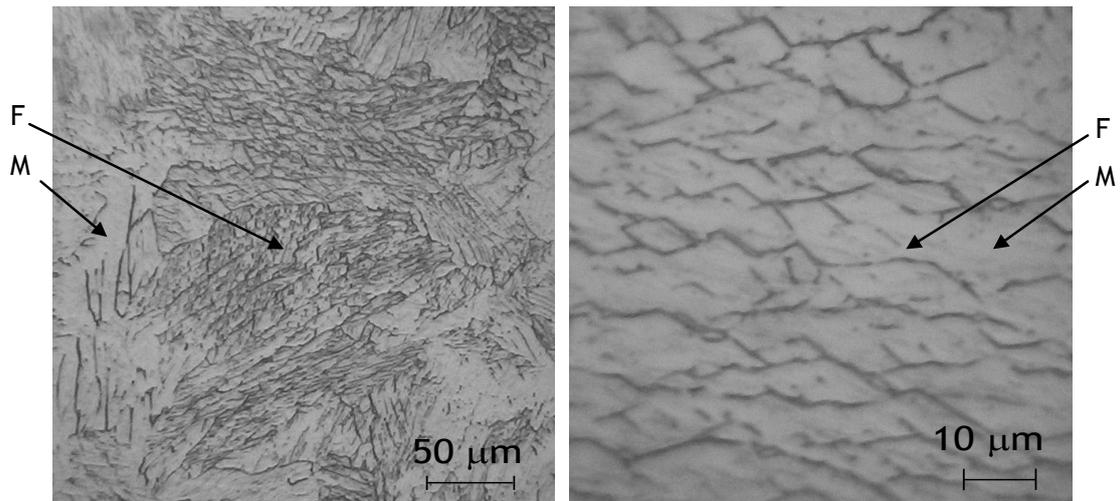
**Figura 4 - 1.14.-** EDAX de inclusiones en probeta A3A

#### ***4 - 1.2.5.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL***

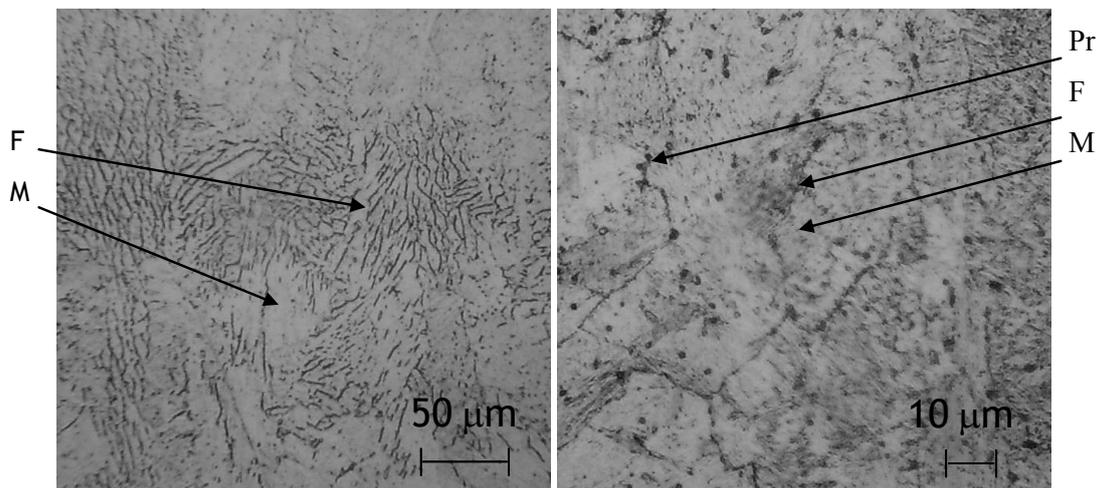
En todos los casos, la microestructura estuvo constituida, en condición como soldado, por una matriz martensítica con pequeñas fracciones de ferrita delta y austenita retenida. La bibliografía [14-16] reporta, para estos aceros, que los contenidos de austenita retenida, en condición como soldado a temperatura ambiente, puede oscilar entre un 2 y un 30 % y que esta fase no es identificable mediante las técnicas de microscopía empleadas en esta tesis [4, 13, 17]. Para poder identificar esta fase, se recurrió a la técnica de difracción de rayos X.

##### ***4 - 1.2.5.1.- MICROSCOPIA ÓPTICA***

Las **figuras 4 - 1.15, 4 - 1.16, 4 - 1.17 y 4 - 1.18** muestran la microestructura obtenida mediante microscopía óptica (MO) de las muestras H3A, H3P, H2A y H2P respectivamente. Solamente en este apartado se utilizará en las figuras la siguiente identificación: M: martensita; F: ferrita; A: austenita; Pr: precipitados.



**Figura 4 - 1.15.-** MO de la probeta H3A



**Figura 4 - 1.16.-** MO de la probeta H3P (650 °C – 15min)

Todas las muestras presentaron una matriz martensítica con listones característicos de ferrita delta. Las muestras H2P y H3P (con tratamiento térmico post soldadura) mostraron un oscurecimiento de la estructura martensítica, asociado a la precipitación de carburos o carbonitruros después del PWHT, fundamentalmente en borde de grano.

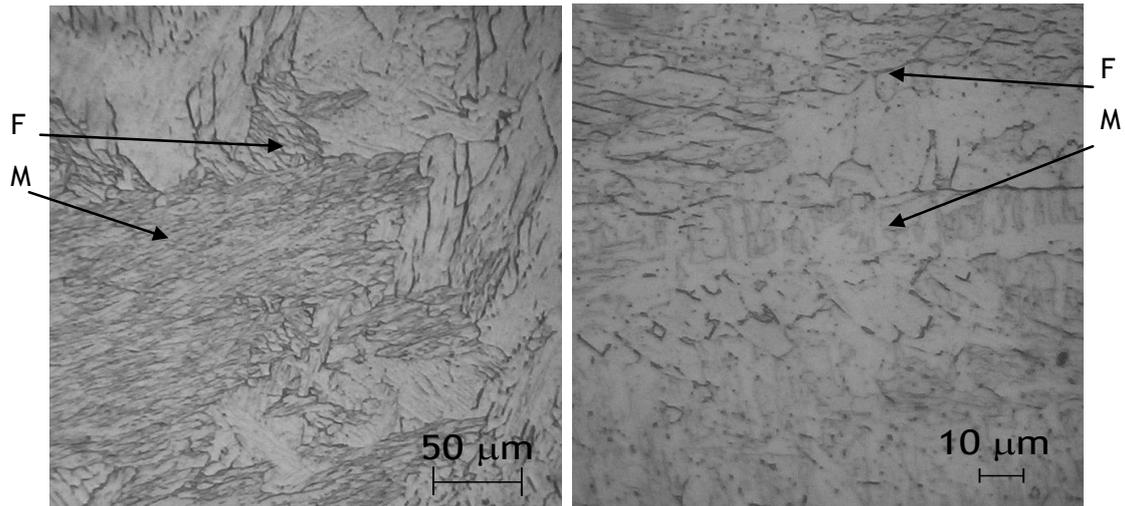


Figura 4 - 1.17.- MO de la probeta H2A

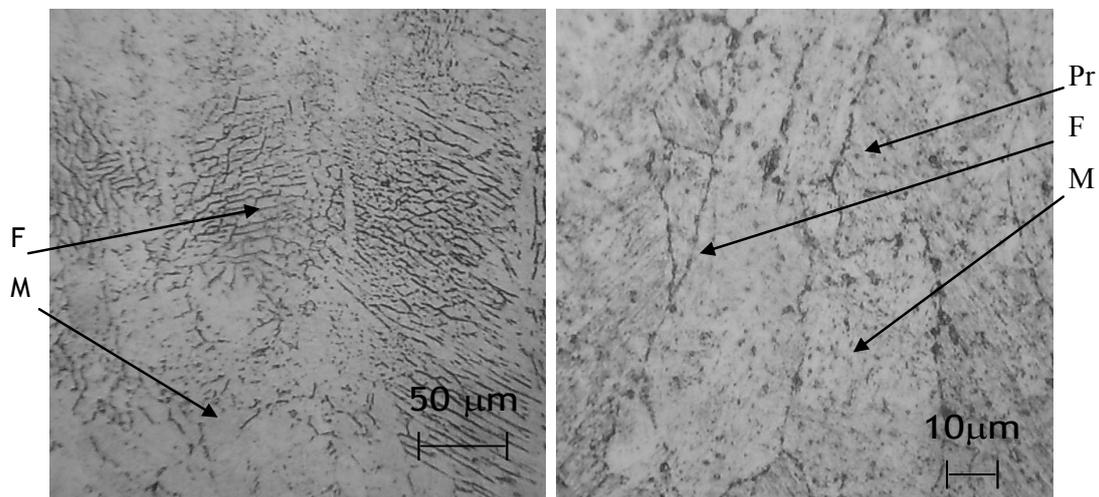
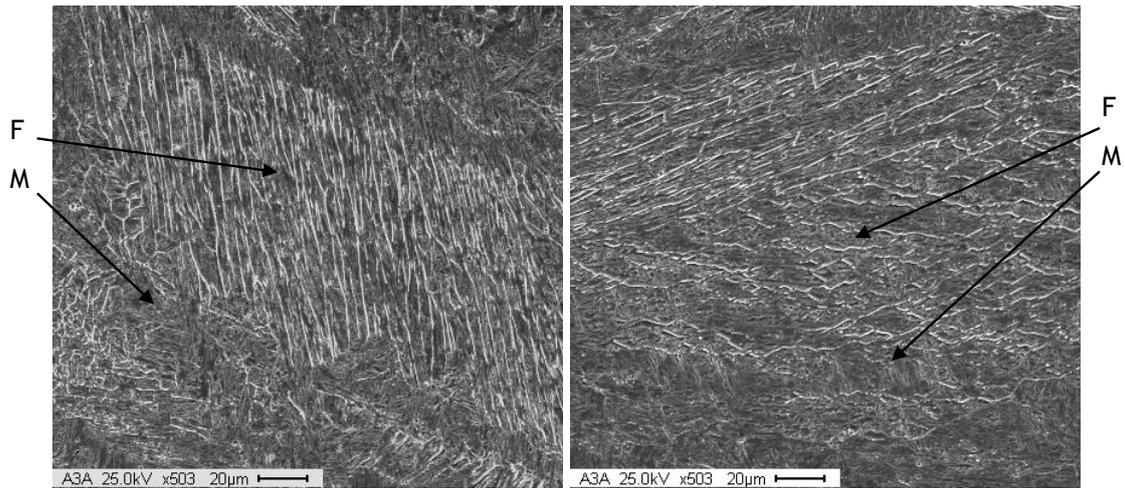


Figura 4 - 1.18.- MO de la probeta H2P (650 °C – 15min)

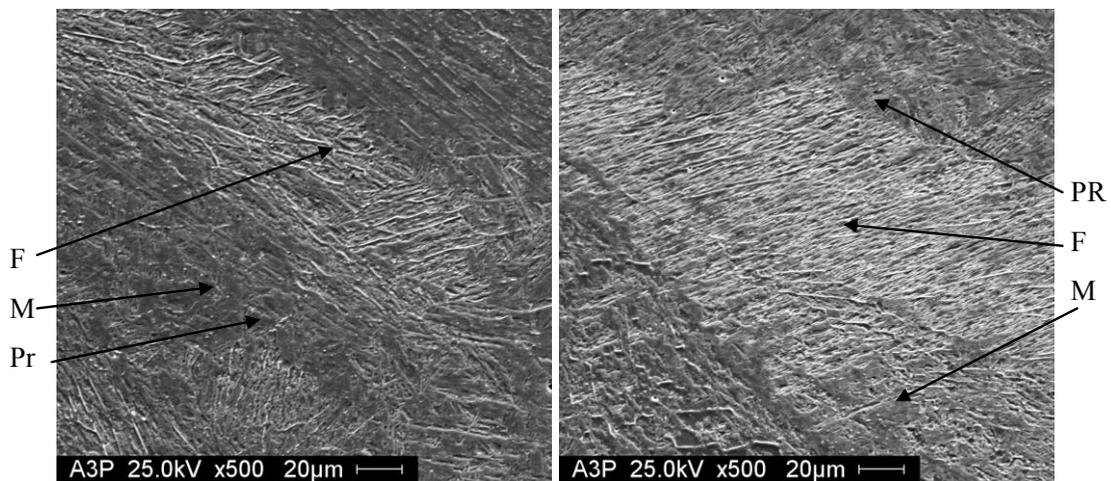
La microestructura de los demás cupones, examinados mediante esta técnica, mostraron las mismas fases. No se observaron diferencias, mediante esta técnica, para los distintos parámetros de soldadura (GP, CA) en los distintos cupones soldados.

#### 4 - 1.2.5.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Mediante microscopía electrónica de barrido, se pudo tener un mejor detalle de la microestructura. Las figuras 4 - 1.19 y 4 - 1.20 muestran una imagen MEB de los cupones A3A y A3P respectivamente.

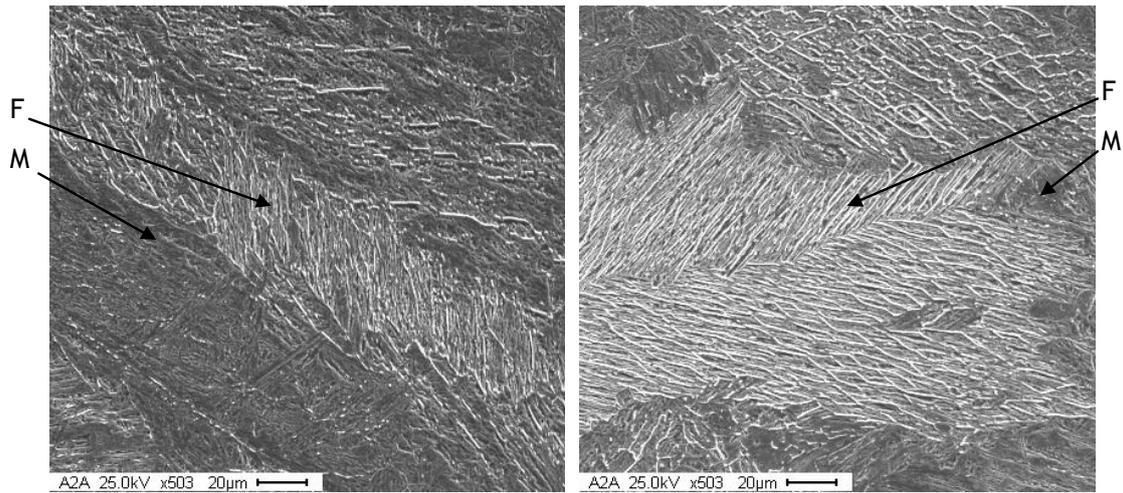


**Figura 4 - 1.19.-** MEB de la probeta A3A

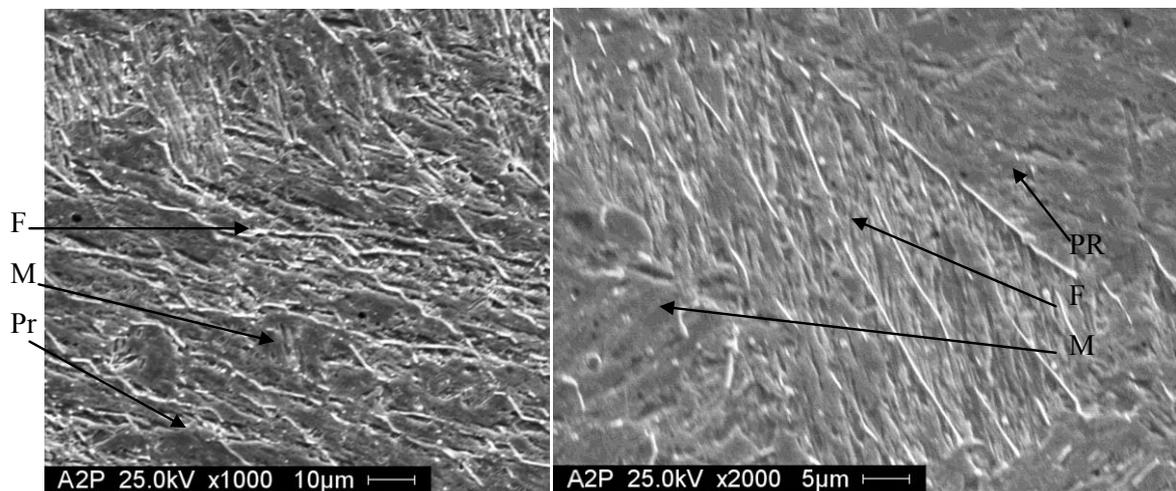


**Figura 4 - 1.20.-** MEB de la probeta A3P

En estas imágenes, se puede apreciar, al igual que mediante MO, una estructura martensítica con fracciones de ferrita delta retenida en la estructura. En la **figura 4 - 1.20** se pueden observar los precipitados generados mediante el tratamiento térmico, asociados a carburos o carbonitruros. Las **figuras 4 - 1.21** y **4 - 1.22** revelan la microestructura de los cupones A2A y A2P, respectivamente a diferentes aumentos.



**Figura 4 - 1.21.-** MEB de la probeta A2A



**Figura 4 - 1.22.-** MEB de la probeta A2P

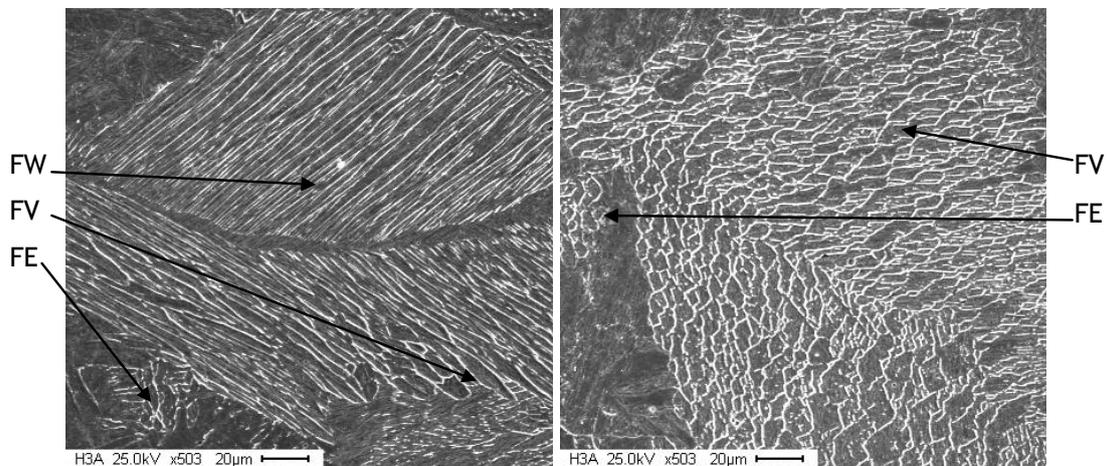
#### 4 - 1.2.5.3.- MORFOLOGÍAS DE FERRITA

Existen varias morfologías de ferrita reportadas en la literatura que se encuentran en depósitos de soldadura de AISM, como se ha mencionado en el **capítulo 2** [18].

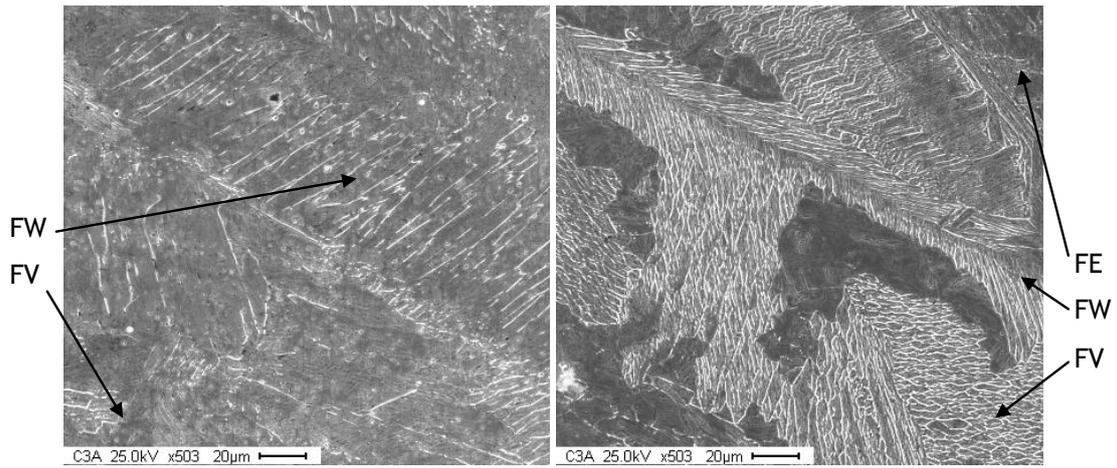
En los depósitos de soldadura realizados en esta tesis se encontraron tres tipos de ferrita, identificados según sus morfologías:

- .- Ferrita Eutéctica (FE)
- .- Ferrita Vermicular (FV)
- .- Ferrita Widmanstätten (FW)

Estas morfologías de ferrita están reportadas en la literatura [4] en soldaduras de AISM. Los dos primeros tipos de ferrita son los más comúnmente encontrados en estos aceros y tienen una morfología similar a la ferrita que se observa en los aceros inoxidables dúplex. Son consecuencia de la incompleta transformación a austenita durante el proceso de solidificación. La ferrita Widmanstatten, posee una morfología similar a la ferrita encontrada en la soldadura de los aceros inoxidables austeníticos y se encuentra en lugares segregados con altos contenidos de Ni, solidificando en un modo ferrítico/austenítico [4]. La **figura 4 - 1.23a** presenta los tres tipos de morfología de ferrita: FE, FV y FW. La **figura 4 - 1.23b** muestra las morfologías FE y FV en una matriz martensítica, para la probeta H3A. Las **figuras 4 - 1.24a** y **4 - 1.24b** muestran las mismas morfologías de ferrita para el cupón C3A. Estas diferentes morfologías de ferrita encontradas en la microestructura hablan de diferentes modos de solidificación que se generan simultáneamente en los cordones soldados. En el **capítulo 5**, se profundizará más sobre este tema, discutiendo los modos de solidificación generados en estas probetas bajo estas condiciones.

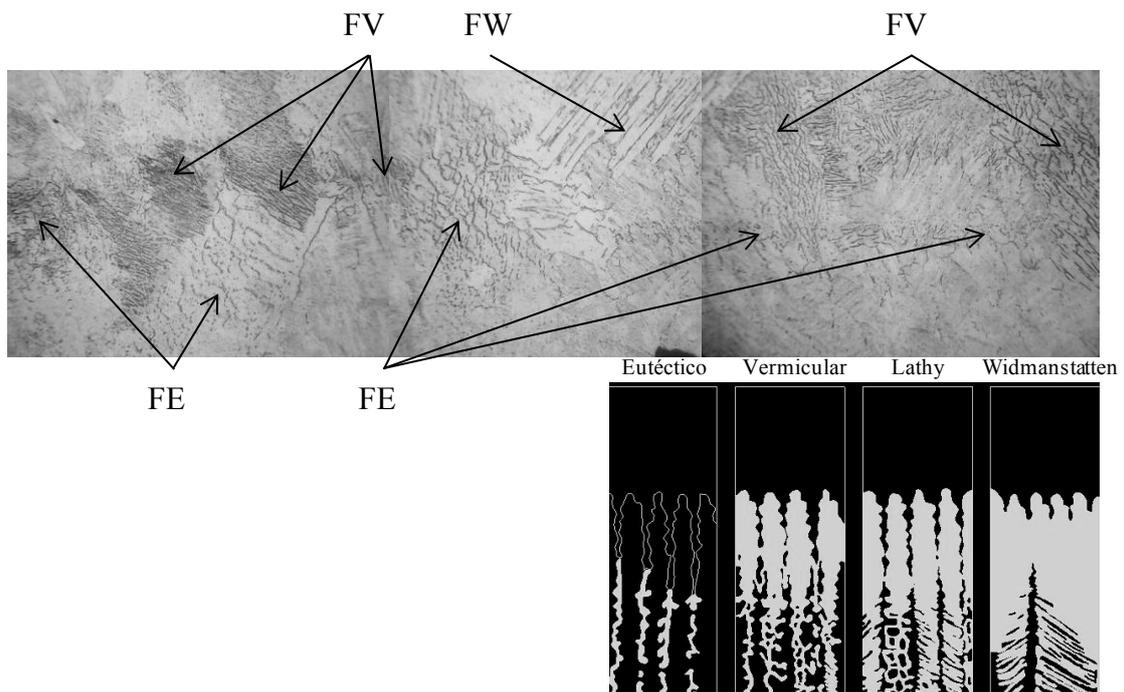


**Figura 4 - 1.23.-** Cupón H3A: FE, FV y FW

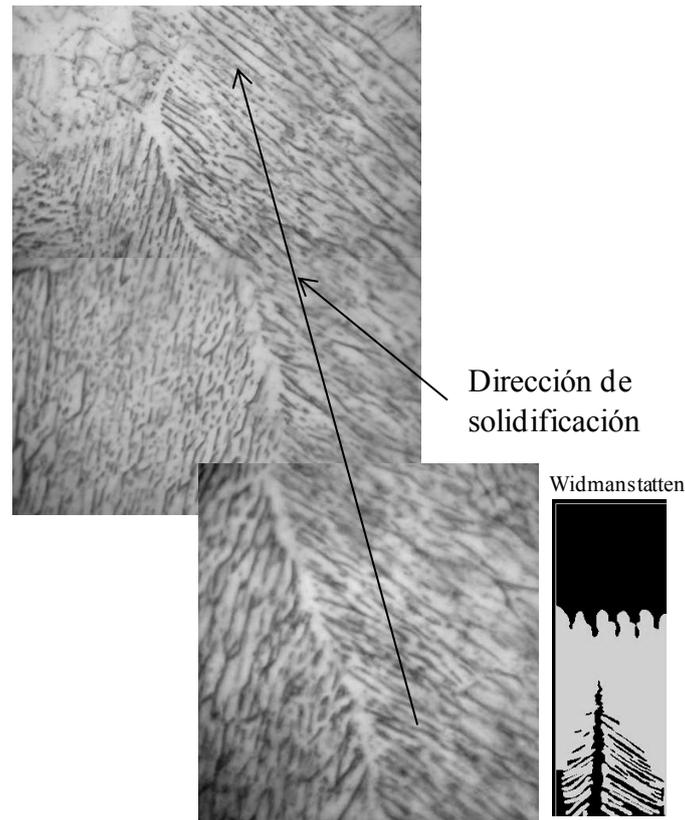


**Figura 4 - 1.24.-** Cupón C3A: FE, FV y FW

La **figura 4 - 1.25** muestra las diferentes morfologías de ferrita delta, indicando diferentes modos de solidificación del cupón A3A y la **figura 4 - 1.26** muestra, en forma particular, la morfología de ferrita Widmanstatten encontrada en el mismo cupón.



**Figura 4 - 1.25.-** A3A: FE, FV y FW



**Figura 4 - 1.26.-** A3A. Morfología de ferrita Widmanstatten

Todas las morfologías de ferritas fueron fácilmente identificadas en todos los cupones soldados mediante MO y MEB y el espesor de las mismas está en el orden del micrón.

#### 4 - 1.2.5.4.- COMPOSICIÓN QUÍMICA PUNTUAL

Se midió la composición química puntual de las fases presentes y observables en el MAP para el cupón H3A a través de un análisis EDAX. En la **figura 4 - 1.27b** se puede observar una imagen de MEB y en las **figuras 4 - 1.27a** y **4 - 1.27c** los espectros EDAX con las composiciones químicas puntuales de la martensita y ferrita, respectivamente.

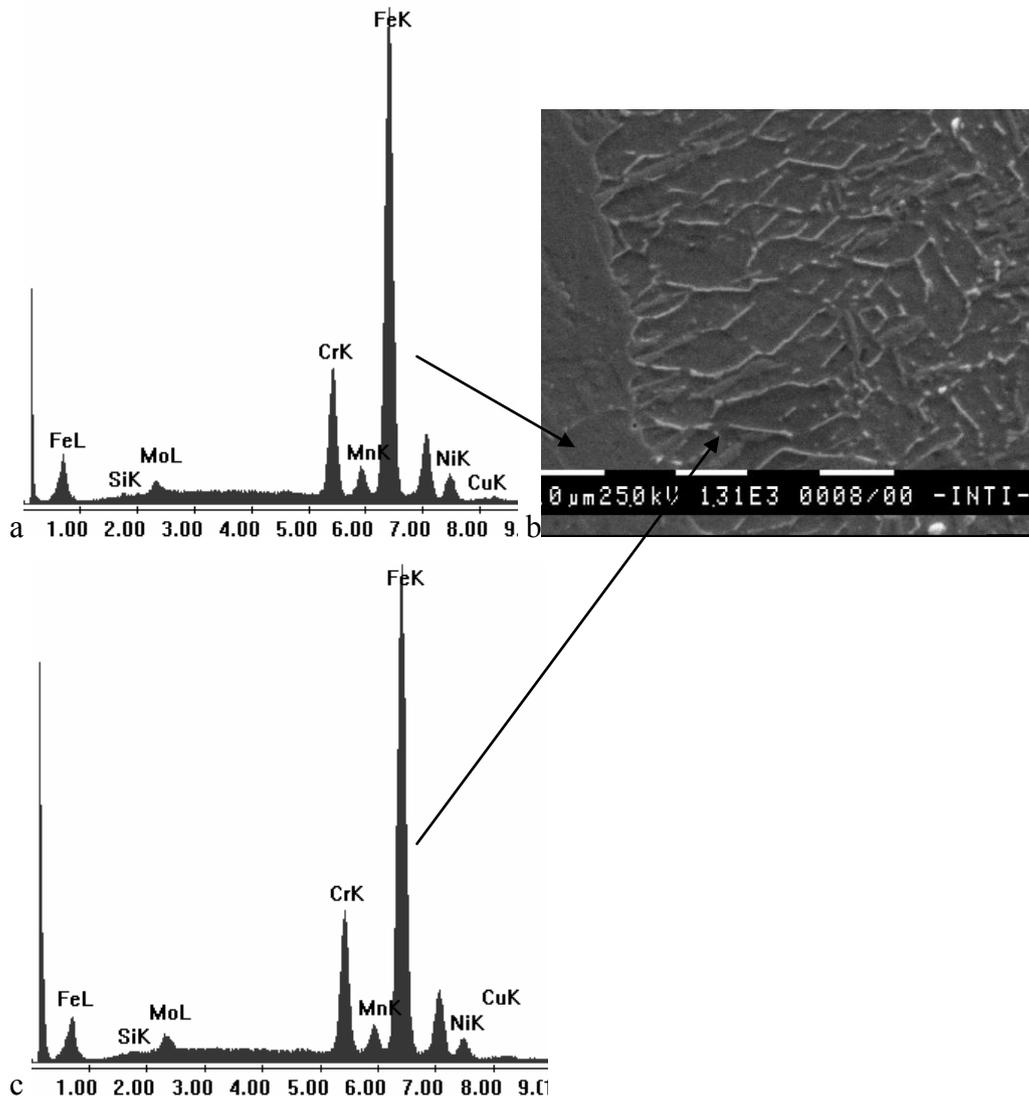


Figura 4 - 1.27.- Cupón H3A. a: EDAX martensita; b: imagen SEM; c: EDAX ferrita

La **tabla 4 - 1.4** muestra los valores de composición química determinados mediante EDAX sobre la martensita y la ferrita del cupón H3A.

**Tabla 4 - 1.4.-** Composición química puntual de la martensita y de la ferrita

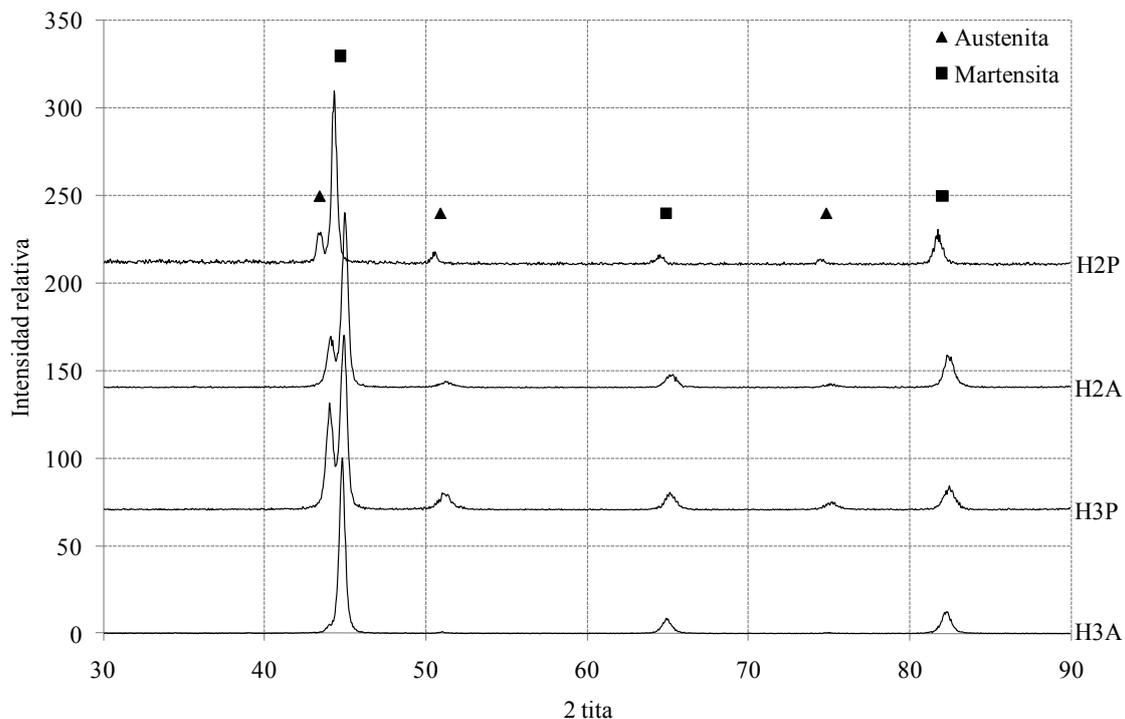
Fase	Si	Mo	Cr	Mn	Ni	Cu
ferrita	0,59	4,17	14,4	1,63	4,52	0,56
martensita	0,49	3,16	12,9	1,70	5,85	0,54
MAP	0,44	2,69	11,8	1,72	6,21	0,48

Se observaron variaciones en la composición química de las distintas fases. La ferrita arrojó mayores contenidos de elementos que estabilizan la fase  $\alpha$ , principalmente Cr y Mo, siendo estos valores significativamente superiores a la composición química nominal, alcanzando valores de 14,4 %Cr y 4,17 %Mo y menores de Ni, ya que este elemento estabiliza la austenita.

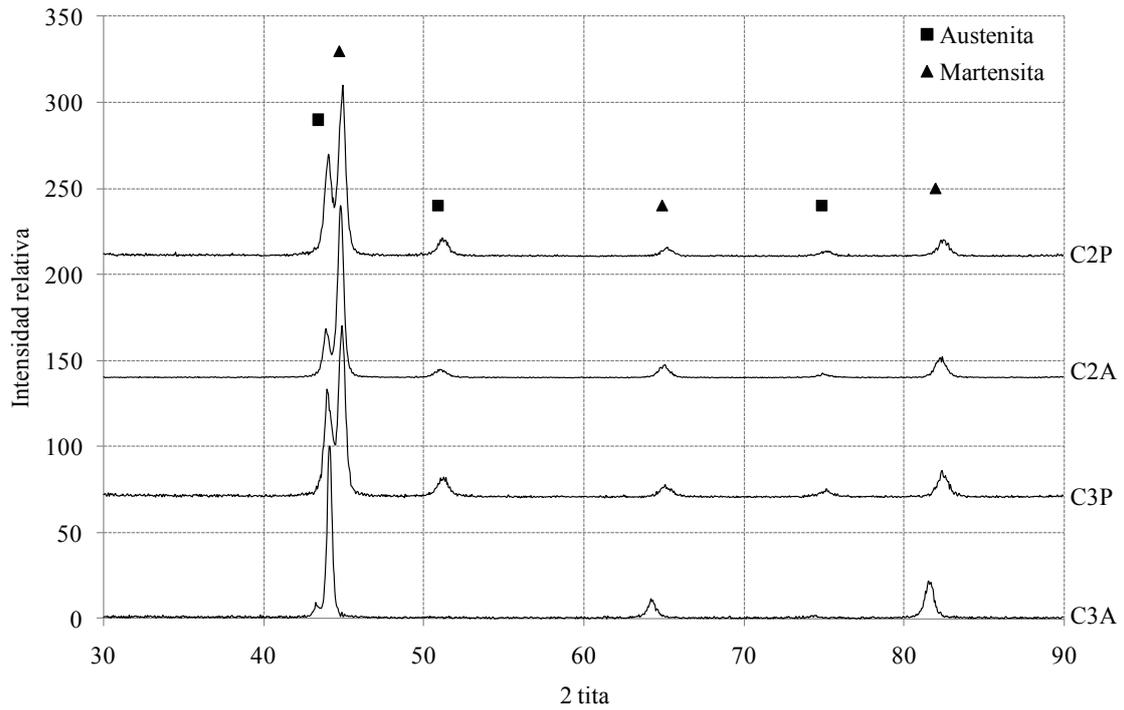
#### 4 - 1.2.5.5.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como se mencionó anteriormente, la austenita estable a temperatura ambiente no es identificable mediante las técnicas de microscopías convencionales, con lo cual se recurrió a la técnica de difracción de rayos X (DRX). La **figura 4 - 1.28** muestra los espectros de DRX de las muestras H3A, H3P, H2A y H2P respectivamente.

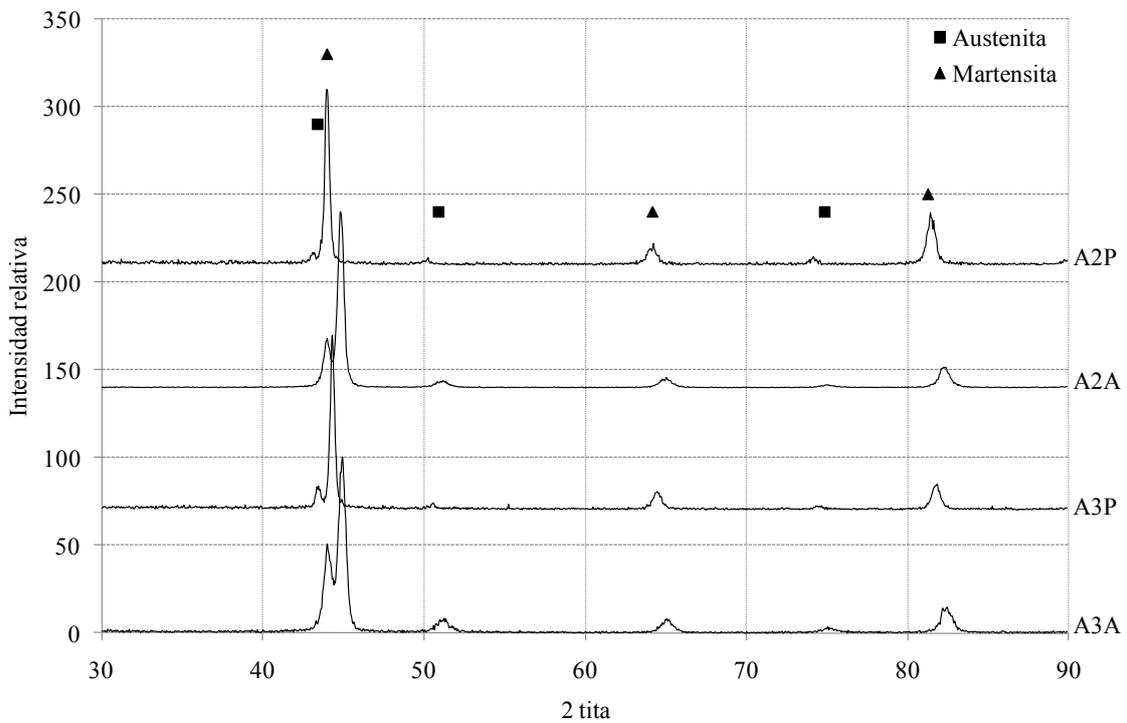
En estos espectros se puede apreciar una microestructura compuesta por martensita, ferrita delta y austenita retenida. Se debe tener en cuenta que los picos correspondientes a la martensita y a la ferrita caen en el mismo ángulo  $2\theta$ , con lo cual, en este ángulo hay una superposición de picos. Las **figuras 4 - 1.29** y **4 - 1.30** muestran los espectros correspondientes a las probetas C3A, C3P, C2A y C2P y A3A, A3P, A2A y A2P, respectivamente.



**Figura 4 - 1.28.-** Espectro de DRX de las muestras H3A, H3P, H2A y H2P



**Figura 4 - 1.29.-** Espectro de DRX de las muestras C3A, C3P, C2A y C2P



**Figura 4 - 1.30.-** Espectro de DRX de las muestras A3A, A3P, A2A y A2P

Como se observa en los espectros de DRX, los contenidos de austenita retenida variaron en función del procedimiento de soldadura empleado y del PWHT. Además, comparando una probeta AW con la tratada térmicamente, se aprecia un leve corrimiento de los picos, asociado al alivio de tensiones producido después del PWHT.

#### 4 - 1.2.5.6.- CUANTIFICACIÓN DE FERRITA DELTA

Se cuantificaron los tres tipos de ferrita mencionados en el ítem 4 - 1.2.5.3 para los seis cupones en condición AW, asumiendo las ferritas Eutéctica y Vermicular como una sola fase, identificada como EV y a la morfología Widmanstätten como W. La **tabla 4 - 1.5** muestra los valores de ferrita medidos en la zona de MAP para las muestras H3A, H2A, C3A, C2A, A3A y A2A, respectivamente, realizando 20 mediciones en una grilla de 660 puntos.

**Tabla 4 - 1.5.-** Medición de ferrita en el MAP de las muestras AW

Medición	Cupón											
	H3A		H2A		C3A		C2A		A3A		A2A	
	W	E V	W	E V	W	E V	W	E V	W	E V	W	E V
Promedio	27	29	29	36	36	35	34	33	31	31	31	30
%	4,14	4,4	4,4	5,54	5,51	5,33	5,22	5,08	4,74	4,64	4,55	4,64
Total	8,54		9,94		10,84		10,30		9,38		9,19	

Siendo, W: ferrita Widmanstätten, E V: ferritas Eutéctica + Vermicular

Como se puede observar en la tabla anterior, no existieron variaciones significativas en los contenidos de ferrita medidos en los cupones en condición AW. Tampoco se encontraron influencias del GP y el CA sobre estos valores.

#### 4 - 1.2.5.7.- CUANTIFICACIÓN DE AUSTENITA RETENIDA

La **tabla 4 - 1.6** muestra los contenidos de austenita retenida determinados por medio de DRX, mediante el método comparativo de picos [19] en el MAP de todos los depósitos: los valores estuvieron comprendidos entre el 7 y el 31 %. El mínimo valor fue para las probetas H3A y A2P, mientras que el máximo fue sobre el cupón C2P con un 31%.

Estas variaciones del contenido de austenita estable a temperatura ambiente, estuvieron relacionadas a diferentes variables como ser: velocidad de enfriamiento, CA, composición química y PWHT y se discutirán en el **capítulo 5**.

**Tabla 4 - 1.6.-** Contenido de austenita estable en los cupones soldados

Cupón	Contenido de austenita
	[%]
H3A	7
H3P	28
C3A	9
C3P	30
A3A	20
A3P	15
H2A	18
H2P	15
C2A	20
C2P	11
A2A	22
A2P	7

#### **4 – 1.2.6.- DILATOMETRÍA Y PUNTOS CRÍTICOS**

A través de dilatometría se determinaron los puntos críticos  $A_{C1}$  y  $A_{C3}$  y la temperatura de comienzo de la transformación martensítica, para velocidades de calentamiento de 1 y 10 °C/min en el cupón H3A y 1 °C/min para el cupón A3A. En la **tabla 4 - 1.7** se puede observar los resultados obtenidos.

**Tabla 4 - 1.7.-** Determinación de los puntos críticos de los cupones H3A y A3A

Cupón	Velocidad de calentamiento	A <sub>C1</sub>	A <sub>C3</sub>	M <sub>s</sub>
	[°C/min]	[°C]	[°C]	[°C]
H3A	1	590	670	---
H3A	10	640	700	125
A3A	1	660	710	115

El cupón soldado con alto contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa (A3A) posee, para una misma velocidad de calentamiento (1 °C/min), una más alta temperatura de inicio de transformación austenítica, respecto al cupón soldado con Ar + 5 %He (H3A). Por otro lado, en la tabla anterior se puede ver el efecto de la velocidad de calentamiento generando un corrimiento de las temperaturas de transformación A<sub>C1</sub> y A<sub>C3</sub> hacia mayores temperaturas para una mayor velocidad, lo cual está reportado en la literatura [10] (comparando H3A a 1 °C/min y el mismo cupón a 10 °C/min). Éste es un dato interesante, ya que marca el efecto de la velocidad de calentamiento a la hora de aplicar diferentes PWHT a las soldaduras de este tipo de materiales.

En las **figuras 4 - 1.31** y **4 - 1.32** se pueden ver los gráficos obtenidos del dilatómetro dL/L0 en función de la temperatura [°C], en el ciclo de calentamiento y de enfriamiento, sobre las muestras anteriormente mencionadas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En el **capítulo 5** se discutirán estos valores de una manera más detallada, relacionándolos con la composición química y su relación con el Cr y Ni equivalente.

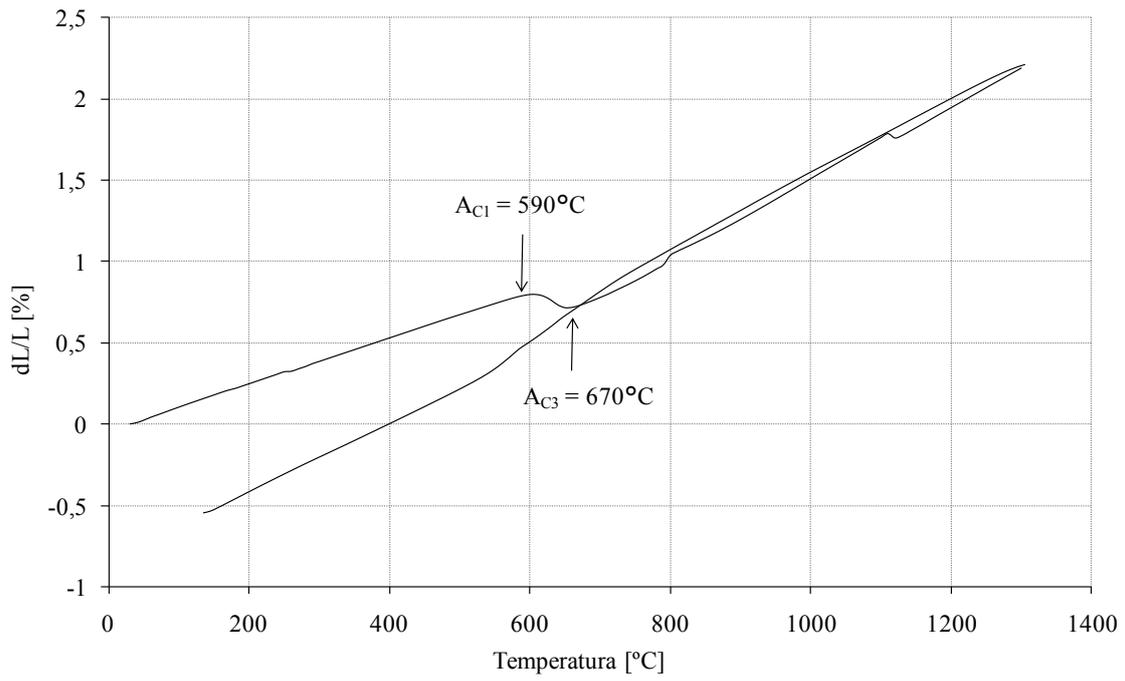


Figura 4 - 1.31.- H3A a 1 °C/min en calentamiento

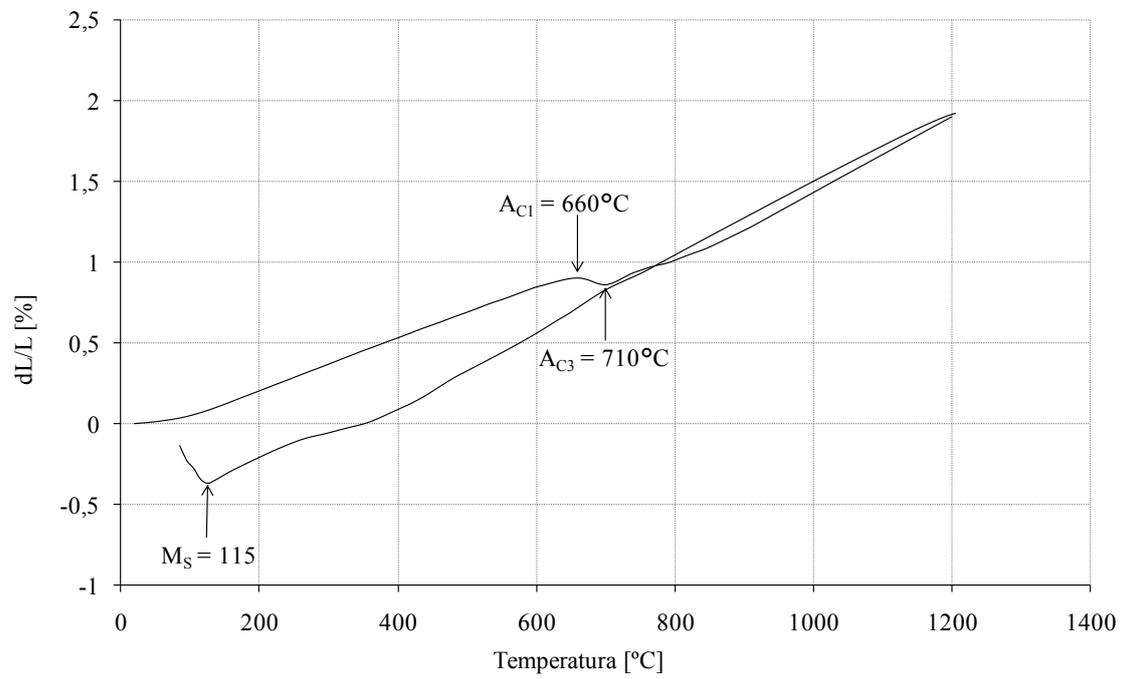


Figura 4 - 1.32.- A3A a 1 °C/min en el calentamiento

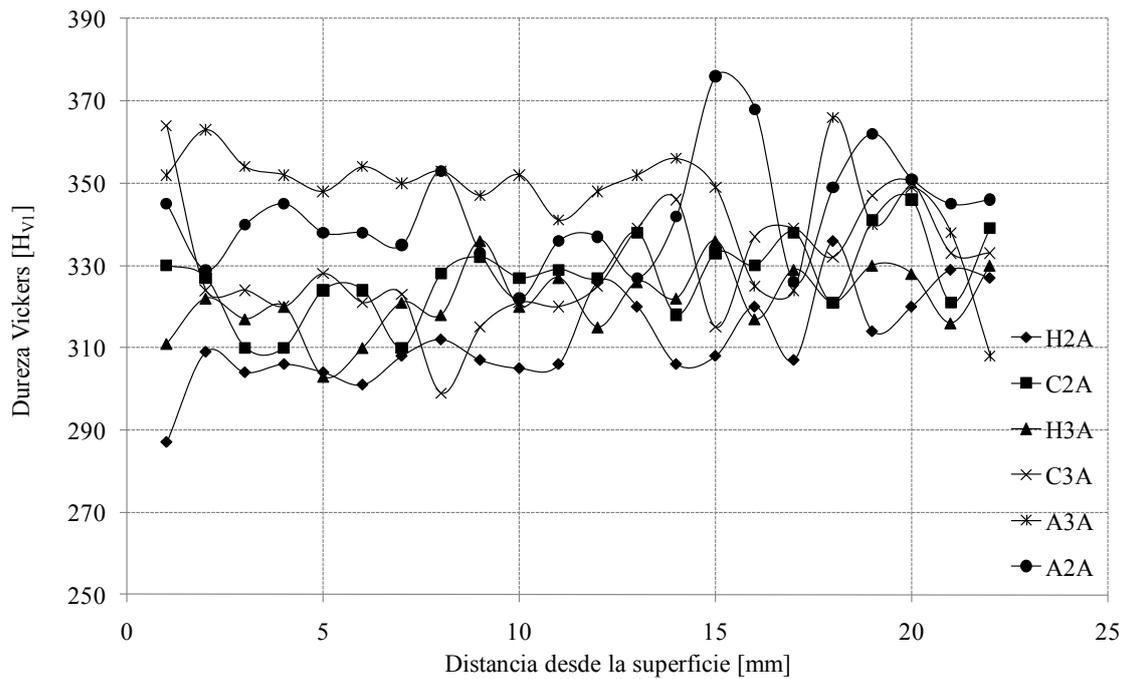
#### **4 - 1.2.7.- PROPIEDADES MECÁNICAS**

##### **4 - 1.2.7.1.- DUREZA VICKERS**

En la **tabla 4 - 1.8** se muestran los resultados de los perfiles de dureza medidos sobre la línea central del cupón cada 1mm para las seis probetas en condición como soldado. Como puede verse en la tabla anteriormente mencionada y como se verá en la tabla siguiente, las probetas soldadas con mayor calor aportado poseen una dureza menor que las probetas soldadas con menor calor aportado. Esto está relacionado con el porcentaje de zona columnar y zona recristalizada. Según la literatura [11] la zona recristalizada en probetas de aporte puro aumenta acorde lo hace el calor aportado. Es decir a mayor energía de arco, mayor es el porcentaje de zona recristalizada dentro del cupón de soldadura. Esta mayor área de zona recristalizada genera una menor dureza [11]. La **figura 4 - 1.33** muestra los perfiles de dureza tomados a los cupones soldados en condición como soldado. En la tabla anterior como en la figura siguiente también puede observarse el corrimiento de las curvas hacia mayores valores de dureza para los cupones soldados con mayor potencial de oxidación en el gas de protección asociado a mayores contenidos de C y N.

**Tabla 4 - 1.8.-** Perfiles de dureza de los cupones en condición como soldado

Distancia desde la superficie [mm]	H3A [H <sub>v1</sub> ]	H2A [H <sub>v1</sub> ]	C3A [H <sub>v1</sub> ]	C2A [H <sub>v1</sub> ]	A3A [H <sub>v1</sub> ]	A2A [H <sub>v1</sub> ]
1	311	287	364	330	352	345
2	322	309	324	327	363	329
3	317	304	324	310	354	340
4	320	306	320	310	352	345
5	303	304	328	324	348	338
6	310	301	321	324	354	338
7	321	308	323	310	350	335
8	318	312	299	328	353	353
9	336	307	315	332	347	333
10	320	305	321	327	352	322
11	327	306	320	329	341	336
12	315	326	325	327	348	337
13	326	320	339	338	352	327
14	322	306	346	318	356	342
15	336	308	315	333	349	376
16	317	320	337	330	325	368
17	329	307	339	338	324	326
18	321	336	332	321	366	349
19	330	314	347	341	340	362
20	328	320	350	346	349	351
21	316	329	333	321	338	345
22	330	327	333	339	308	346
Promedios	321,59	311,91	329,77	327,41	346,41	342,86



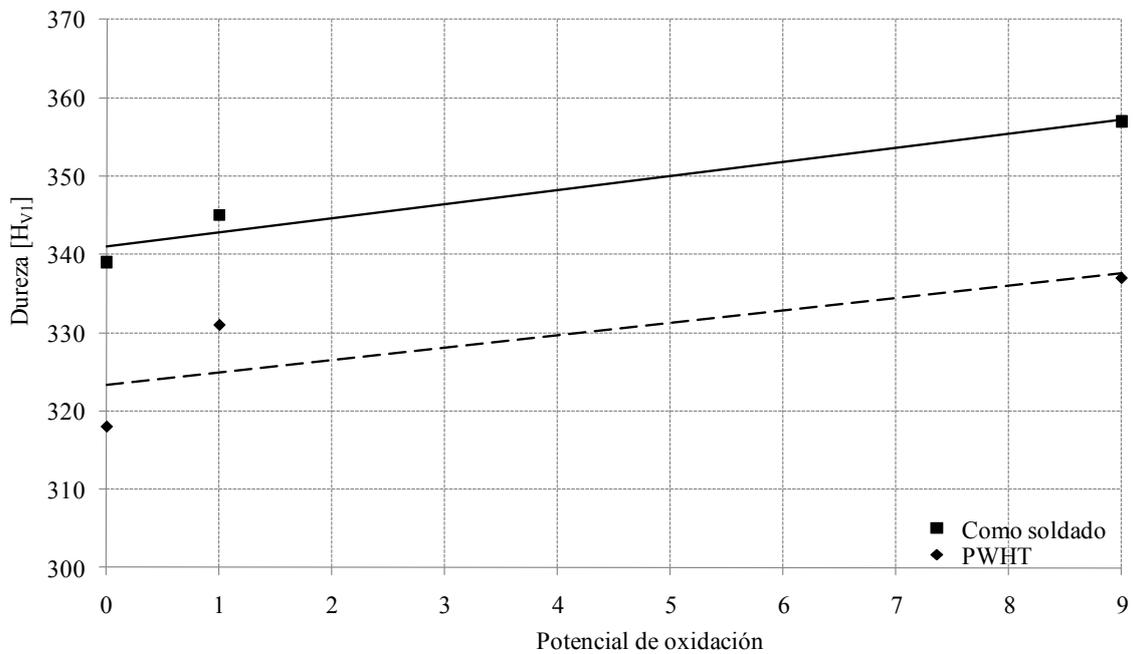
**Figura 4 - 1.33.-** Perfiles de dureza [H<sub>V1</sub>] de los cupones en condición como soldado

En la **tabla 4 - 1.9** se muestran los valores de dureza promedio de cinco mediciones, determinados sobre el MAP, para las distintas condiciones estudiadas. En general, para los distintos GP utilizados, las probetas soldadas con bajo CA tuvieron una dureza levemente mayor que las de alto CA. Por otro lado, se obtuvo un leve incremento en la dureza a medida que se aumentaron los contenidos de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa. Y finalmente, el PWHT disminuyó esta propiedad para todas las condiciones analizadas.

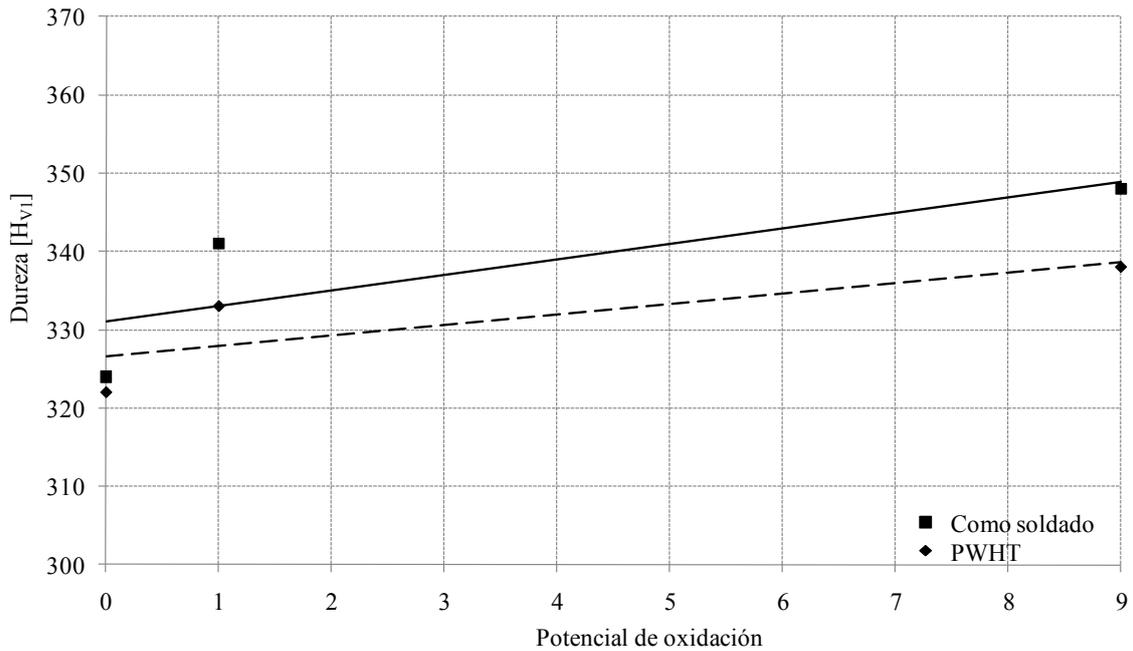
En las **figuras 4 - 1.34** y **4 - 1.35** se presentan los resultados de los valores de dureza obtenidos en los cupones soldados con bajo y alto CA, respectivamente. En ambas curvas se puede observar que a medida que aumentó el PO en el GP, aumentaron los valores de dureza. Por otro lado, el PWHT produjo un mayor efecto de ablandamiento en las muestras con bajo CA, ya que fueron las que menor dureza reportaron comparadas con las de alto CA.

**Tabla 4 - 1.9.-** Valores de dureza Vickers promedio, medidos sobre el MAP para todos los cupones soldados

Cupón	Dureza [H <sub>v1</sub> ]
H3A	339
H3P	318
C3A	345
C3P	331
A3A	357
A3P	337
H2A	324
H2P	322
C2A	341
C2P	333
A2A	348
A2P	338



**Figura 4 - 1.34.-** Dureza de los cupones soldados con bajo CA



**Figura 4 - 1.35.-** Dureza de los cupones soldados con alto CA

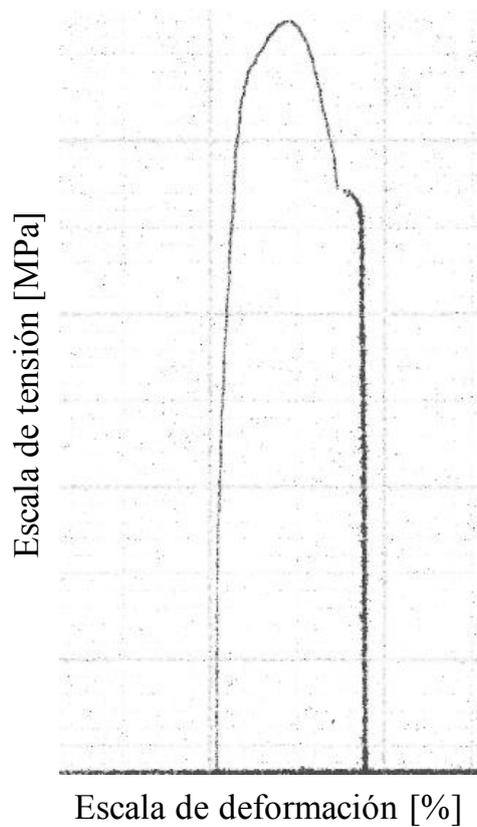
#### 4 - 1.2.7.2.- ENSAYOS DE TRACCIÓN "MINITRAC"

En la **tabla 4 - 1.10** se pueden observar los resultados de los ensayos de tracción y en la **figura 4 - 1.36** una curva característica de estos ensayos, utilizando las probetas del tipo Minitrac.

Las **figuras 4 - 1.37** y **4 - 1.38** muestran gráficos de la RT y RF en condición AW y con PWHT para bajo y alto CA, respectivamente. Las **figuras 4 - 1.39** y **4 - 1.40** muestran las curvas obtenidas de DE y RA en iguales condiciones.

**Tabla 4 - 1.10.-** Ensayo de tracción con probetas del tipo Minitrac

Cupón	RT	RF	DE	RA
	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
H3A	1134	920	17	45
H3P	1052	875	19	53
H2A	1109	890	18	47
H2P	1074	880	19	49
C3A	1174	955	15	40
C3P	1142	925	15	40
C2A	1144	950	14	37
C2P	1072	810	15	40
A3A	1189	980	12	33
A3P	1159	950	13	37
A2A	1179	970	13	26
A2P	1129	920	14	30

**Figura 4 - 1.36.-** Curva del ensayo de tracción de las probetas del tipo Minitrac

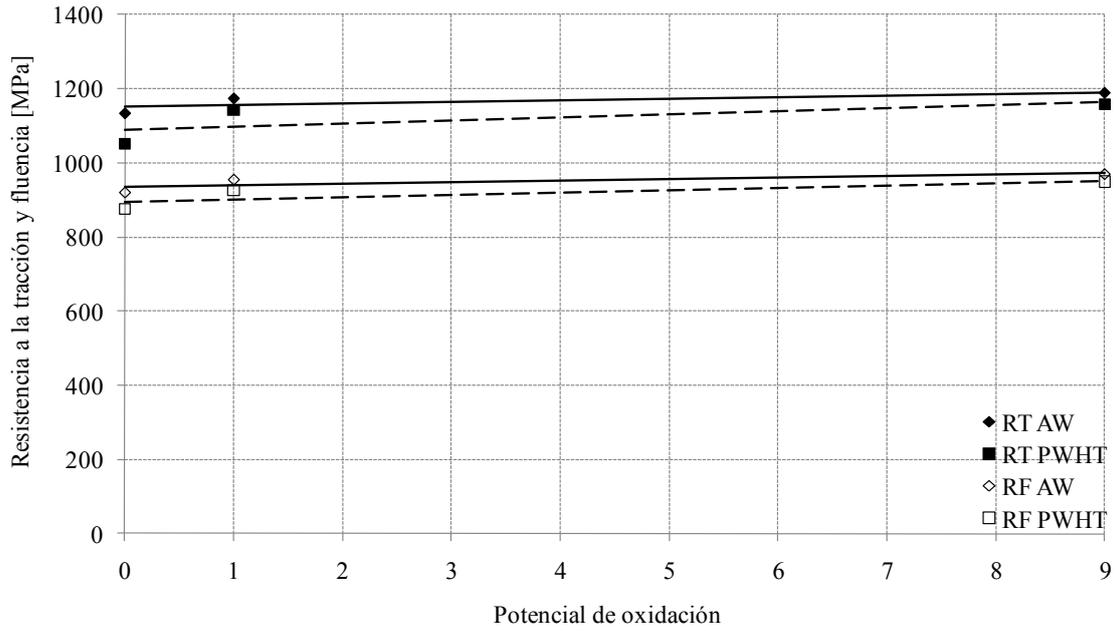


Figura 4 - 1.37.- RT y RF para los cupones soldados con bajo CA

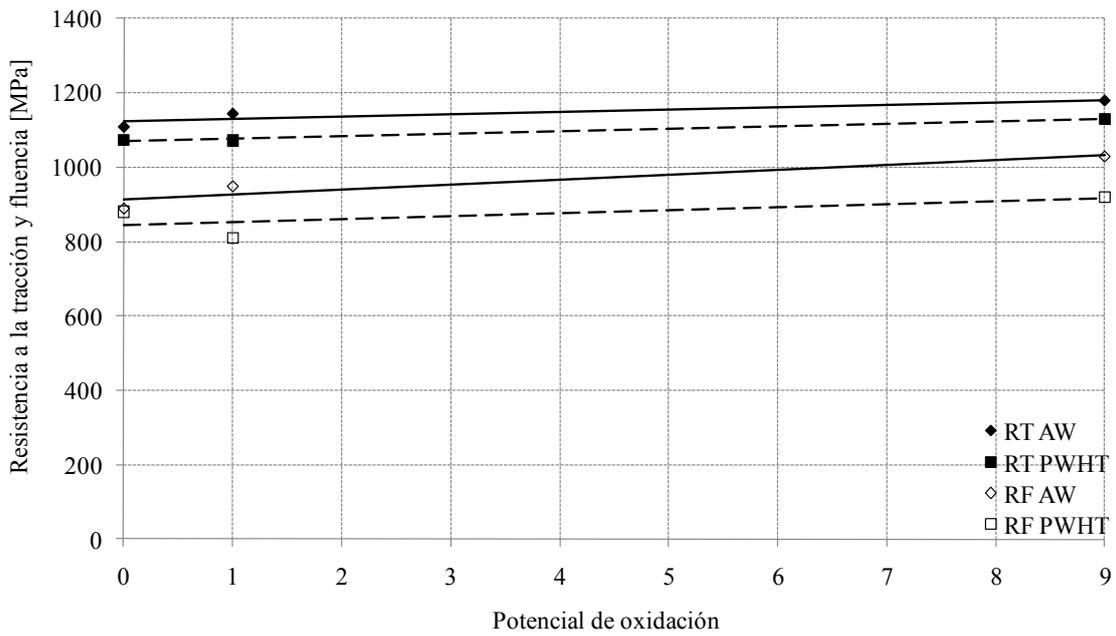
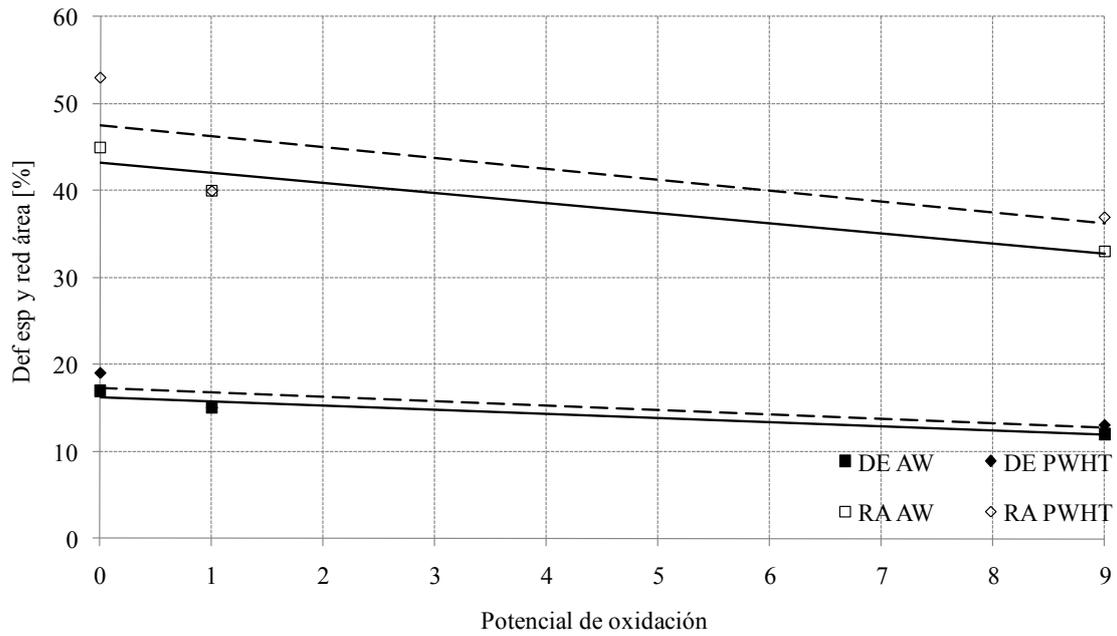
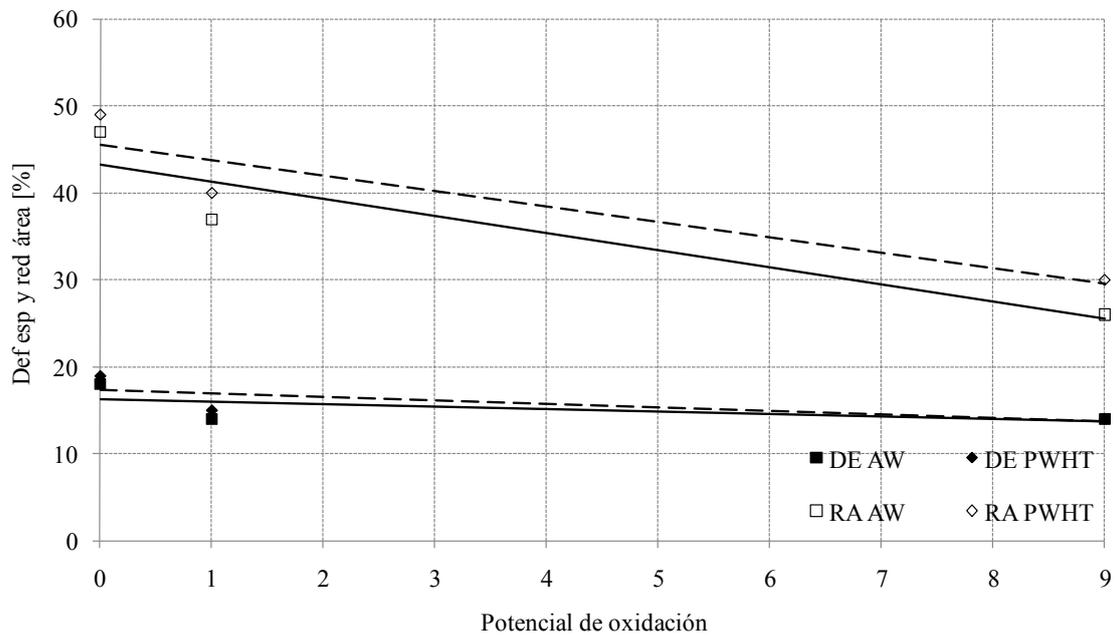


Figura 4 - 1.38.- RT y RF para los cupones soldados con alto CA



**Figura 4 - 1.39.-** DE y RA para los cupones soldados con bajo CA



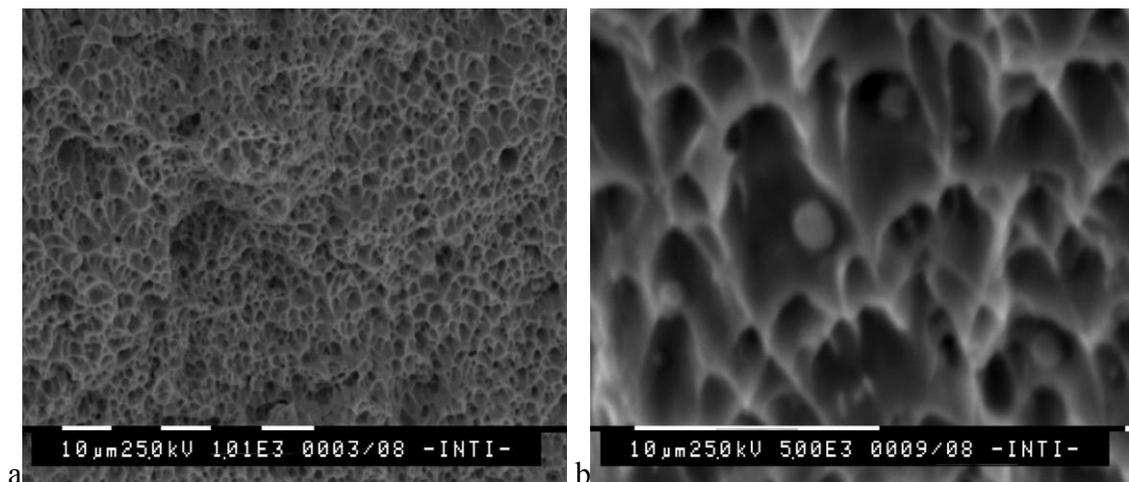
**Figura 4 - 1.40.-** DE y RA para los cupones soldados con alto CA

Los valores obtenidos de propiedades mecánicas de los doce cupones soldados no se vieron fuertemente afectados por el GP, CA, ni el PWHT arrojando valores relativamente similares. Sin embargo, el GP mostró un leve efecto sobre estas propiedades, aumentando la RT y RF y disminuyendo la DE y RA a medida que

aumentó el PO en el GP, tanto en condición AW como en condiciones de PWHT. El CA, también mostró un leve efecto, disminuyendo la RT y RF y aumentando la ductilidad para una alta energía de arco. Y, finalmente, los PWHT arrojaron una leve disminución de la RT y RF y un aumento de ductilidad, comparando con los resultados de los cupones soldados en condición AW.

#### 4 - 1.2.7.3.- SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS MINITRAC

Se observaron las superficies de fractura de algunas probetas ensayadas, a fin de visualizar diferentes mecanismos de fractura. Las probetas seleccionadas fueron aquellas que arrojaron las mayores diferencias en cuanto a propiedades mecánicas: H3P y A3A. En la **figura 4 - 1.41** se muestra una imagen MEB de la superficie de fractura de dichas probetas.



**Figura 4 - 1.41.-** Superficie de fractura. a: H3P; b: A3A

En la **figura 4 - 1.41a** se puede apreciar un modo de fractura completamente dúctil, característica de estos aceros donde se observan los dimples de este mecanismo de fractura. En la **figura 4 - 1.41b** se puede observar que dentro de estos dimples se alojan inclusiones de tamaño del orden del micrón. El modo de fractura fue dúctil para todas las condiciones de soldadura estudiadas, independientemente de los parámetros de soldadura y el PWHT.

## 4 - 1.2.7.4.- ENSAYOS DE IMPACTO CHARPY – V

En las **tablas 4 - 1.11** y **4 - 1.12** se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de impacto Charpy – V en condición AW y con PWHT para bajo y alto CA, respectivamente. En el renglón superior de cada casillero, se presentan los valores de las tres probetas de impacto ensayadas a una dada temperatura y, en el inferior, el promedio de las tres determinaciones. La energía al impacto varió de 24 a 63 J a temperatura ambiente, dependiendo de la condición de soldadura y PWHT. A -60 °C la energía absorbida osciló entre 16 y 43 J. En las curvas de las **figuras 4 - 1.42** y **4 - 1.43**, que representan las curvas de Charpy – V, se ve claramente el efecto del PO sobre la tenacidad de estos materiales, dando una menor energía de impacto, aquellos cupones soldados con mayores contenidos de CO<sub>2</sub> en el GP. Esto fue así tanto en las muestras en condición AW como en aquéllas donde se efectuaron PWHT. Es decir, se pudo evidenciar que a medida que se aumentó el PO, la energía absorbida disminuyó. Las probetas soldadas sin CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa, presentaron los mejores valores de tenacidad, para todo el rango de temperaturas en estudio en condición AW y con PWHT. Por otro lado, los PWHT mejoraron la tenacidad de los cupones soldados, alcanzando mayores valores las probetas soldadas con Ar+5 %He.

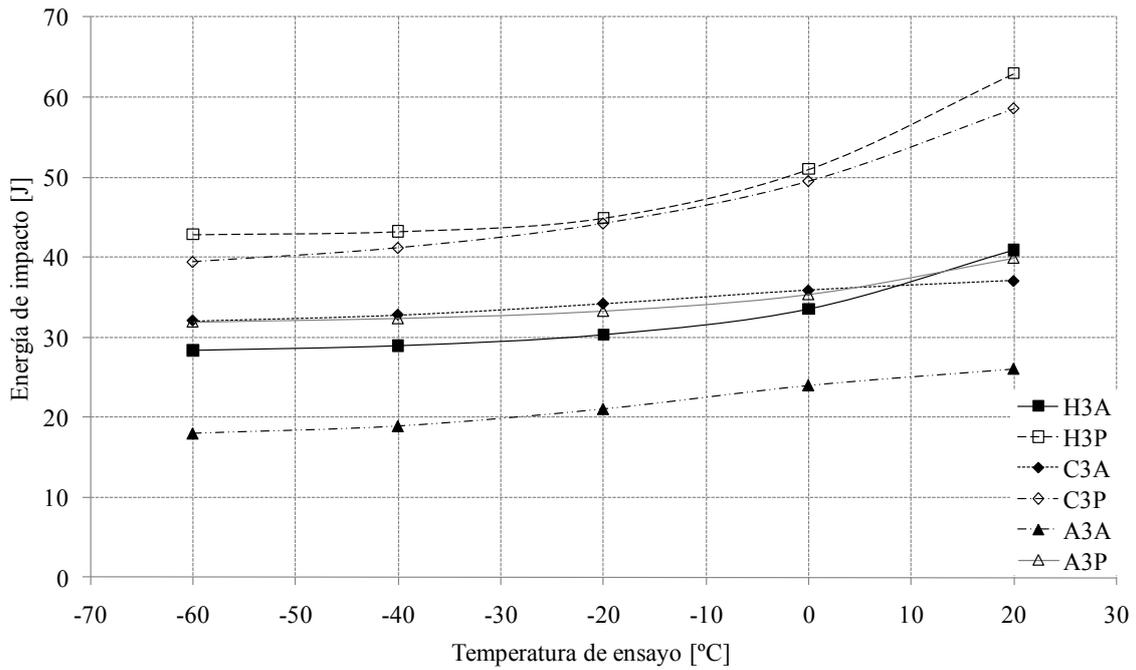
**Tabla 4 - 1.11.-** Energía absorbida en el impacto Charpy – V, a cada temperatura de ensayo para las muestras soldadas con bajo CA

Temperatura	H3A	H3P	C3A	C3P	A3A	A3P
[°C]	[J]	[J]	[J]	[J]	[J]	[J]
20	44-39-39 41	63-62-63 63	37-37-36 37	62-55-59 59	26-26-25 26	37-43-41 40
0	32-35-32 33	50-51-51 51	37-35-36 36	48-47-48 48	22-26-24 24	33-36-35 35
-20	31-31-30 31	43-47-45 45	35-34-34 34	46-44-45 45	21-21-20 21	33-35-34 34
-40	29-28-29 29	47-38-43 43	35-31-32 33	41-44-43 43	18-19-19 19	31-33-32 32
-60	28-27-28 28	43-42-42 43	34-32-30 32	38-38-39 38	18-17-18 18	33-32-32 32

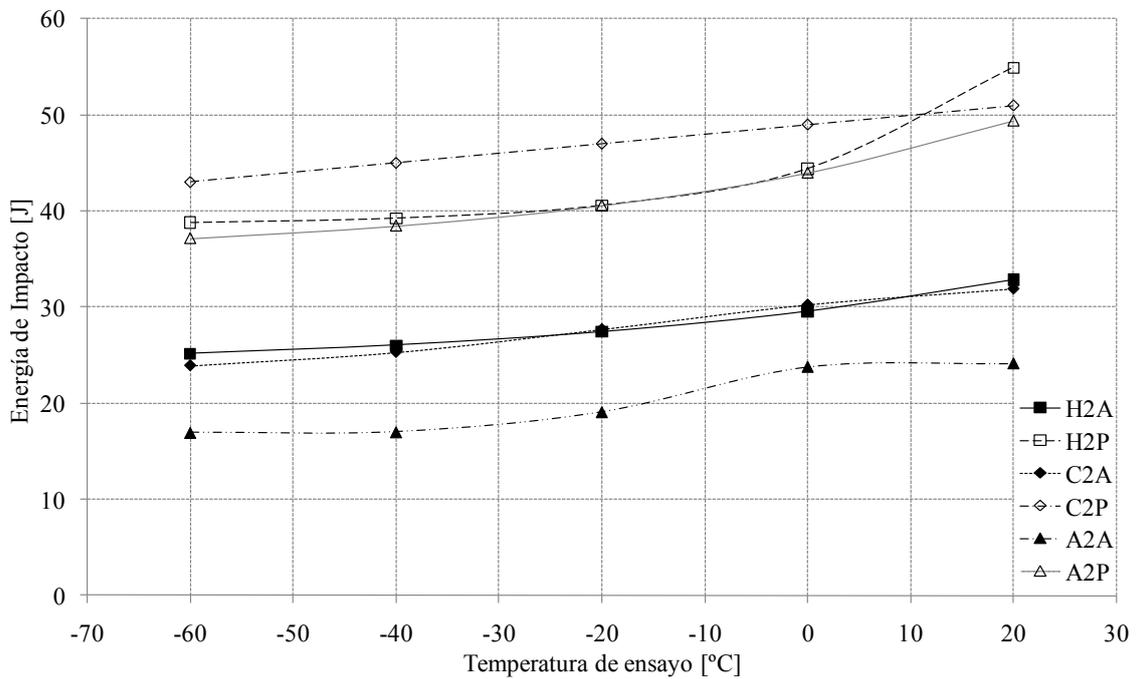
**Tabla 4 - 1.12.-** Energía absorbida en el de impacto Charpy - V, a cada temperatura de ensayo para las muestras soldadas con alto CA

Temperatura	H2A	H2P	C2A	C2P	A2A	A2P
[°C]	[J]	[J]	[J]	[J]	[J]	[J]
20	34-32-33	58-51-55	30-32-34	47-54-51	25-23-24	47-52-50
	33	55	32	51	24	50
0	29-28-29	44-44-45	31-29-30	47-51-49	23-23-24	42-46-44
	29	44	30	49	24	44
-20	29-27-28	40-41-41	28-29-27	49-45-47	19-20-17	38-41-43
	28	41	28	47	19	41
-40	27-26-26	39-44-38	24-25-25	44-45-45	16-19-18	41-39-38
	26	40	25	45	18	39
-60	26-25-25	36-39-38	24-25-24	42-44-43	15-15-19	37-37-36
	25	38	24	43	16	37

En las **figuras 4 - 1.42** y **4 - 1.43** se presentan las curvas de Charpy ajustadas con una curva del tipo sigmoïdal, correspondientes a las probetas soldadas en condición AW y con PWHT con bajo y alto CA, respectivamente.



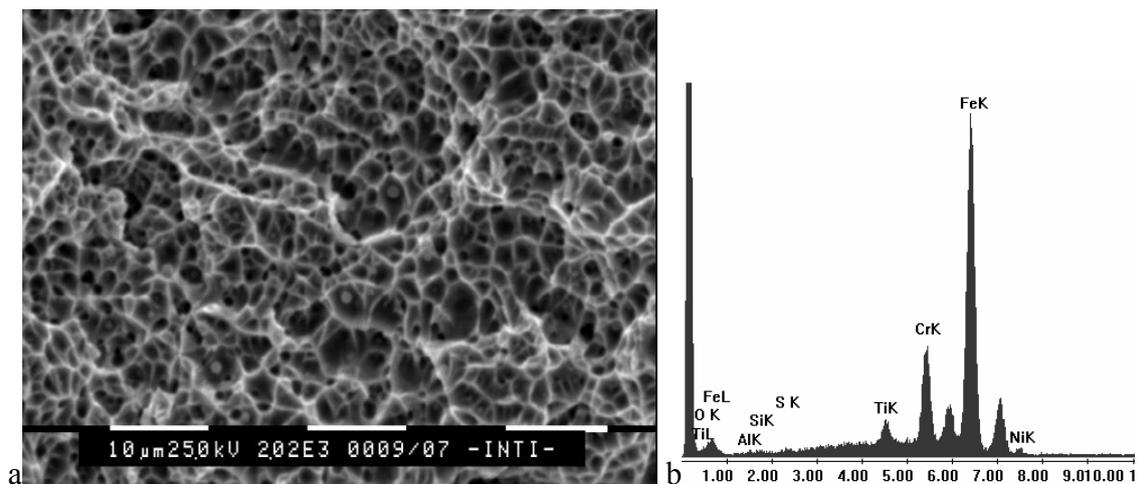
**Figura 4 - 1.42.-** Energía absorbida vs. temperatura de ensayo para probetas soldadas con bajo CA



**Figura 4 - 1.43.-** Energía absorbida vs. temperatura de ensayo para probetas soldadas con alto CA

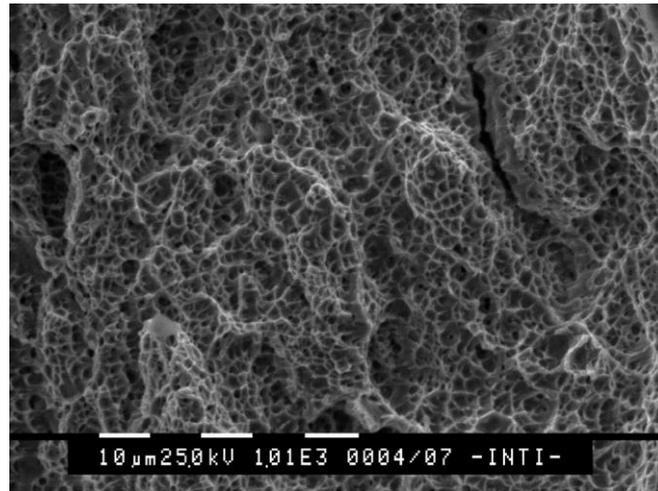
## 4 - 1.2.7.5.- SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS DE CHARPY – V

Sobre las probetas de impacto ensayadas se estudió la superficie de fractura a fin de caracterizar el mecanismo de fractura de las mismas. Las muestras analizadas al MEB corresponden a probetas soldadas en distintas condiciones a diferentes temperaturas. En general, las superficies de fractura de las probetas ensayadas fueron completamente dúctiles, para todas las temperaturas en estudio, para cualquier condición de soldadura, inclusive para la probeta A2A a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que fue la que menor energía absorbida arrojó. En la **figura 4 - 1.44a** se observa la superficie de fractura de la misma, donde la energía absorbida en el ensayo de Charpy fue 18 J. En esta figura se ve una superficie típicamente dúctil con una morfología de dimples característica. Dentro de los mismos se puede observar inclusiones del orden del micrón. Se determinó la composición química de éstas, mediante EDAX, **figura 4 - 1.44b**, resultando ser inclusiones de Ti. Estas superficies dúctiles son características para este tipo de aceros [20].



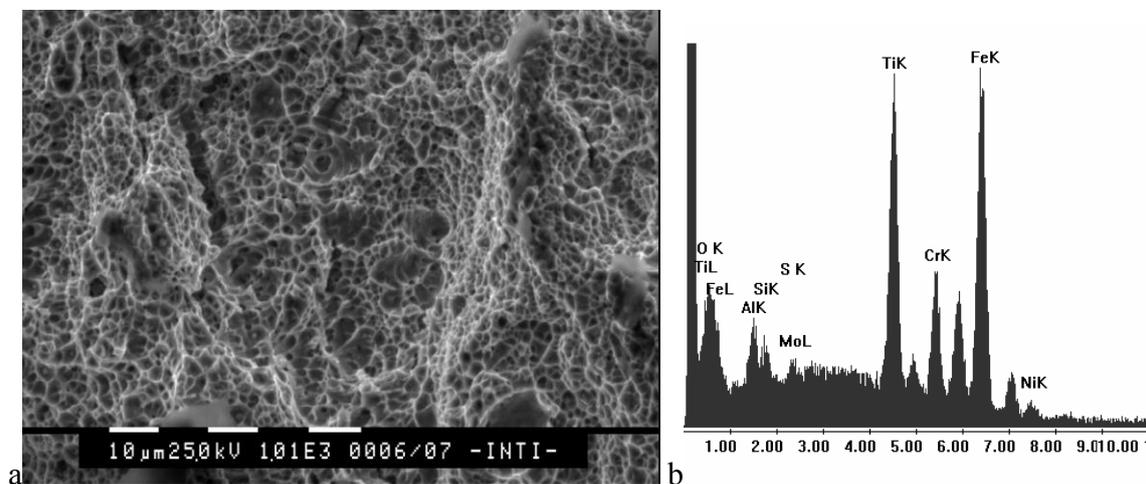
**Figura 4 - 1.44.-** a: Superficie de fractura de A3A ensayada a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b: Espectro EDX de inclusión en A3A

En la **figura 4 - 1.45** se puede ver la superficie de fractura de la probeta H3P ensayada a temperatura ambiente, donde se observa una fractura del tipo dúctil con coalescencia de microhuecos. La energía absorbida promedio en el ensayo Charpy – V de esta probeta fue de 63 J, siendo éste el mayor valor obtenido tomando en cuenta todas las temperaturas a las que se ensayó.



**Figura 4 - 1.45.-** Superficie de fractura de H3P ensayada a 20 °C

En la **figura 4 - 1.46.a** se ve la superficie de fractura de la probeta C2A ensayada a 20 °C, que muestra, al igual que las probetas anteriores, un modo de fractura dúctil. La energía absorbida en el ensayo por esta probeta fue de 32 J. Al igual que la muestra A3A, esta probeta posee inclusiones de Ti, dentro de los dimples de la fractura dúctil. La **figura 4 - 1.46.b** muestra el espectro del EDAX que indican que las inclusiones contienen Ti.



**Figura 4 - 1.46.-** a: Superficie de fractura de C2A ensayada a 20 °C; b: EDAX en inclusiones

**4 - 1.3.- REFERENCIAS**

- 1 Lancaster, J. F.; *Metallurgy of welding*; Allen & Unwin; 4ta ed.; 1987
- 2 ANSI B31.3; *Chemical plant and petroleum refinery piping*; American National Standards Institute; 1996
- 3 Technical Sheet OK Tubrod; 15-55 ESAB; 2004
- 4 Karlsson, L., Bruins, W., Gillenius, C., Rigdal, S. y Goldschmitz, M.; *Matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Supermartensitic Stainless Steels'99, Brussels, Belgium; 1999
- 5 Karlsson, L., Rigdal, S., Dhooge, A., Deleu, E., Goldschmitz, M. y Broek, J. V. D.; *Mechanical properties and ageing response of supermartensitic weld metals*; Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands; 2001
- 6 Karlsson, L., Rigdal, S., Broek, J. V. D., Goldschmitz, M. y Pedersen, R.; *Welding of supermartensitic stainless steels. Recent developments and application experience*; Svetsaren; No 2; 2002
- 7 Pickering, F. B.; *Physical metallurgy and the design of steels*; Applied Science Publishers; London, 1978
- 8 Vaidya, V.; *Shielding gas mixtures for semiautomatic welds*; Welding Journal; 81(9); 2002
- 9 Stenbacka, N. y Persson, K. A.; *Shielding gases for gas metal arc welding*; Weldin Journal; 68(11); 1989
- 10 Lippold, J. y Alexandrov, B.; *Phase transformation during welding and postweld heat treatment of a 12Cr-6.5Ni-2.5Mo supermartensitic stainless steel*; Stainless Steel World 2004, Houston, USA; 2004
- 11 Palma, J. A. y Timerman, R.; *Ciencia y tecnica de la soldadura - Tomo II*; Conarco; Buenos Aires, Argentina, 1983
- 12 Kimura, M., Miyata, Y., T., T. y K., Y.; *Mechanical properties and corrosion resistance of matching GMA welded joint for martensitic stainless steel line pipe*; Corrosion 2003, NACE, Houston; Paper No 03100; 2003
- 13 Karlsson, L., Rigdal, S., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Efficient welding of supermartensitic stainless steels with matching composition consumables*; Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands; 1999

- 14 Karlsson, L., Rigdal, S., Sweden, G., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Svetsaren; No 3; 1999
- 15 Kvaale, P. E. y Olsen, S.; *Experience with supermartensitic stainless steels in flowline applications*; Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands; 1999
- 16 Zappa, S., Svoboda, H. G., Ramini De Rissone, M., Surian, E. S. y De Vedia, L.; *Efecto del tratamiento térmico post soldadura sobre la tenacidad del metal de aporte puro de un acero inoxidable supermartensítico* SAM/CONAMET 2007, San Nicolas, Aregentina; 2007
- 17 Zappa, S., Svoboda, H. G., Rissone, M. R. D., Surian, E. S. y Vedia, L. A. D.; *Efecto del tratamiento térmico post-soldadura en las propiedades de un acero inoxidable supermartensítico depositado con un alambre tubular metal-cored*; Soldagem & Inspeção.; Vol. 12, Nro 2; 2007
- 18 Folkhard, H.; *Welding metallurgy of stainless steels*; Springer-Verlag Wien, New York; 1988
- 19 Cullity, B. D. y Stock, S. R.; *Elements of X ray diffraction*; Prentice-Hall; 3rd Edition, New Jersey; 2001
- 20 Bilmes, P. D.; *Rol de la austenita en las propiedades mecánicas de metales de soldadura de aceros inoxidables soft martensíticos*; Tesis de Doctor en Ingeniería Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina; 2000



# CAPÍTULO 4 - 2

## RESULTADOS DE LAS LÍNEAS COMPLEMENTARIAS

## CONTENIDO

<b>Capítulo 4 - 2</b> .....	<b>255</b>
<b>Resultados de las líneas complementarias</b> .....	<b>255</b>
<b>4 - 2.1.- Introducción</b> .....	<b>258</b>
<b>4 - 2.2.- Líneas complementarias</b> .....	<b>258</b>
<b>4 - 2.2.1.- Estudio de PWHT de corta duración</b> .....	<b>258</b>
<b>4 - 2.2.2.- Maximización de la tenacidad</b> .....	<b>264</b>
<b>4 - 2.2.3.- Estabilidad de la austenita</b> .....	<b>270</b>
<b>4 - 2.2.4.- Corrosión por picado</b> .....	<b>273</b>
<i>4 - 2.2.4.1.- Resultados serie 1</i> .....	<i>273</i>
<i>4 - 2.2.4.2.- Resultados serie 2</i> .....	<i>275</i>
<b>4 - 2.2.5.- Corrosión bajo tensiones</b> .....	<b>279</b>
<i>4 - 2.2.5.1.- Resultados serie 1</i> .....	<i>279</i>
<i>4 - 2.2.5.2.- Resultados serie 2</i> .....	<i>281</i>
<b>4 - 2.2.6.- Daño por hidrógeno</b> .....	<b>282</b>
<b>4 - 2.3.- Referencias</b> .....	<b>287</b>

#### 4 - 2.1.- INTRODUCCIÓN

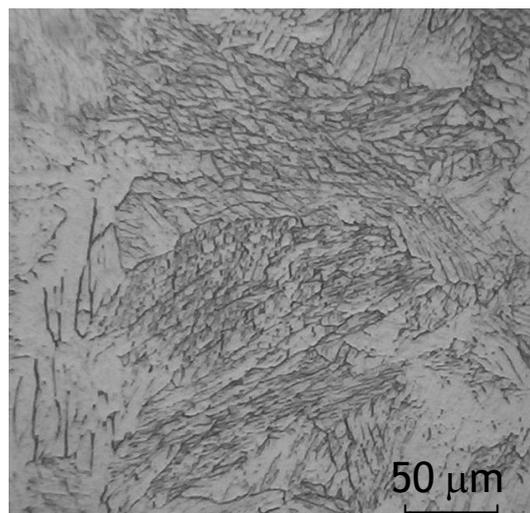
El objetivo del presente capítulo es mostrar los resultados obtenidos de los diferentes estudios de las líneas complementarias para las soldaduras del AISM en cuestión.

#### 4 - 2.2.- LÍNEAS COMPLEMENTARIAS

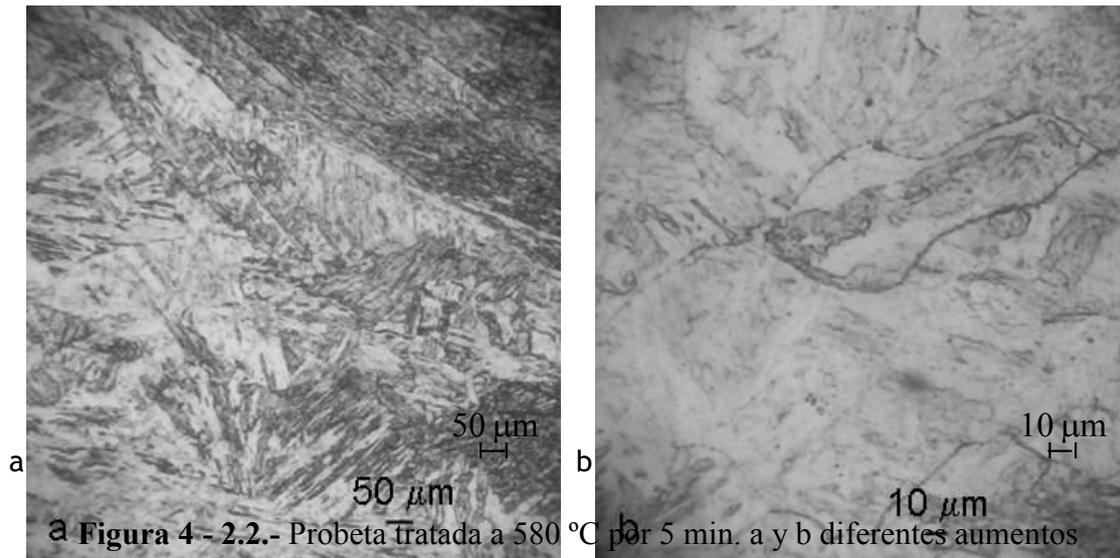
##### 4 - 2.2.1.- ESTUDIO DE PWHT DE CORTA DURACIÓN

El objetivo de esta línea complementaria o suplementaria fue estudiar el efecto de la microestructura obtenida como consecuencia de diferentes PWHT de corto tiempo (580, 600, 620, 650 y 680 °C durante 3, 5, 10, 15 y 30 minutos), sobre diferentes propiedades: microdureza, tracción y energía de impacto Charpy – V en el cupón H3P. En la **tabla 4 - 1.1** se puede observar la composición química obtenida del MAP de este cupón.

En estado AW se observó una microestructura martensítica con presencia de ferrita. En la **figura 4 - 2.1** se muestra una microestructura típica obtenida en la zona columnar del MAP donde se observan las fases mencionadas. Las muestras analizadas luego del PWHT presentaron un oscurecimiento de la estructura martensítica, **figura 4 - 2.2.a**; con mayores aumentos se observaron pequeñas fracciones de ferrita y finos precipitados en borde de grano: se muestran en la **figura 4 - 2.2.b**.

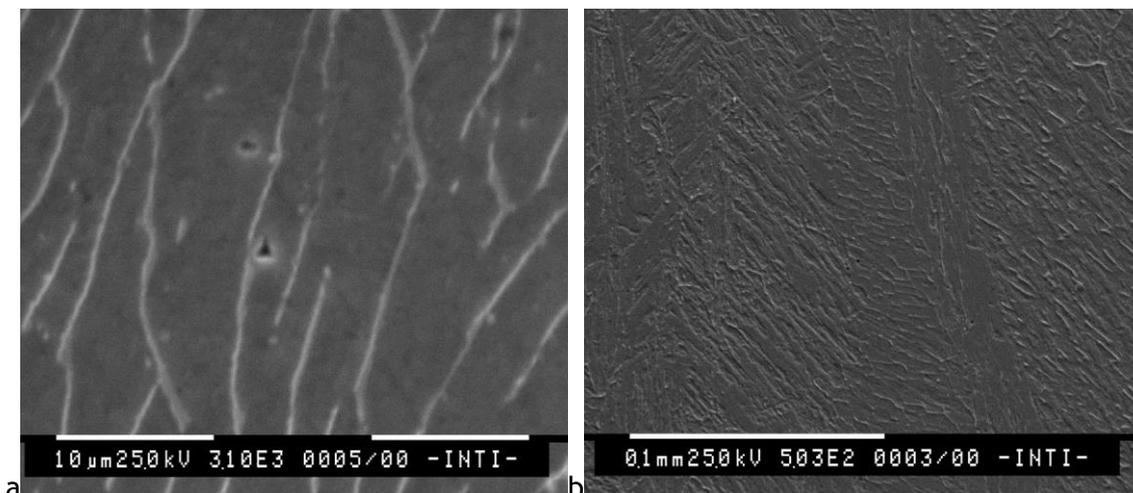


**Figura 4 - 2.1.-** Condición AW

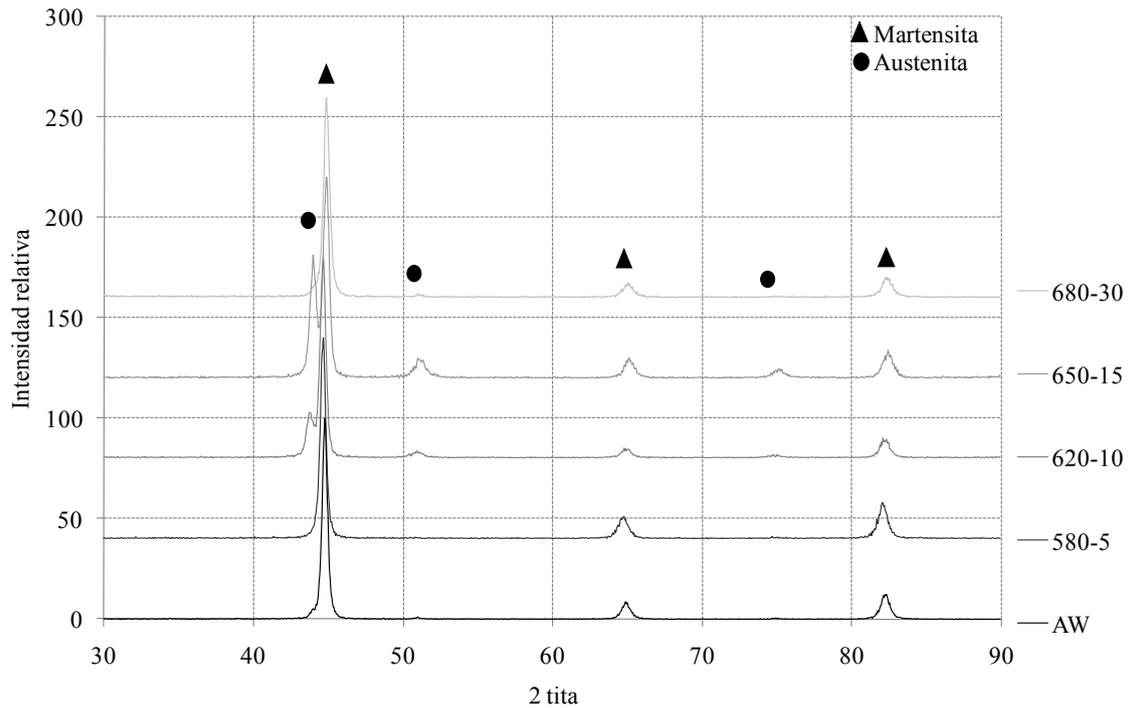


En las **figuras 4 - 2.3.a** y **4 - 2.3.b** se puede observar imágenes tomadas en MEB del material en estado AW y con PWHT de 580 °C por 5 min, respectivamente, en las que se identificó ferrita en una matriz de martensita. En la **figura 4 - 2.4** se muestran los espectros DRX para las condiciones: AW, 580-5, 620-10, 650-15 y 680-30, respectivamente.

Por medio del “método comparativo de picos” se determinó el contenido de austenita [1]. La **tabla 4 - 2.1** muestra los resultados obtenidos.



**Figura 4 - 2.3.-** a: AW; b: probeta tratada a 580 °C por 5 minutos



**Figura 4 - 2.4.-** DRX de AW; 580-5; 620-10; 650-15 y 680-30

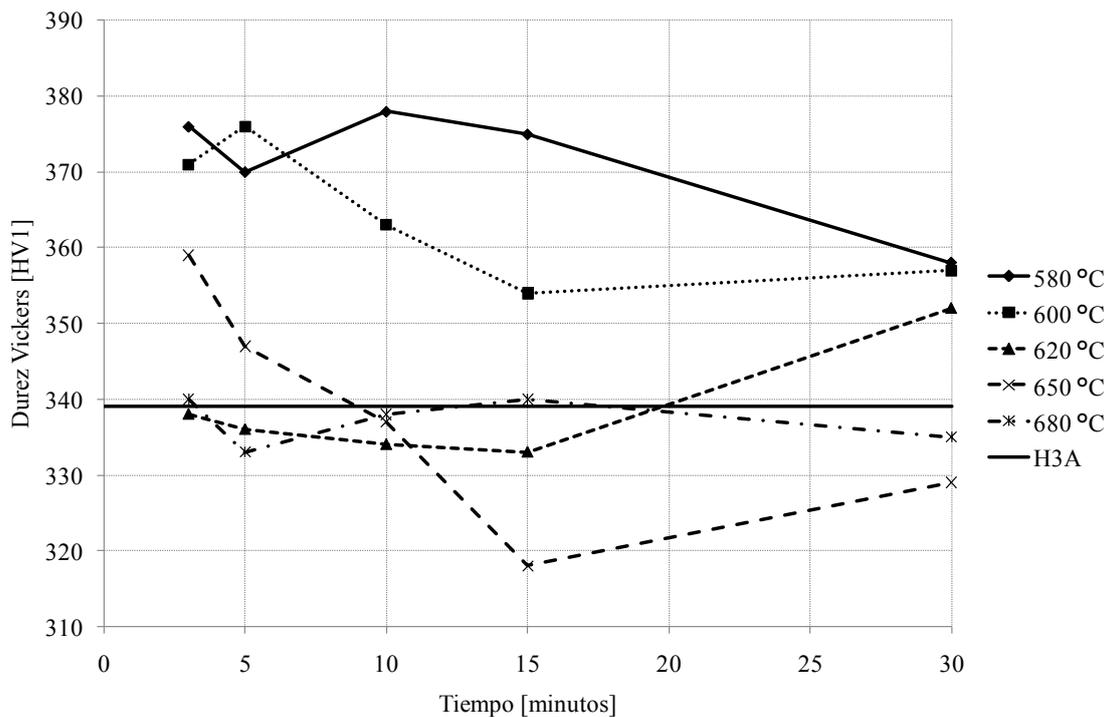
**Tabla 4 - 2.1.-** Contenido de austenita para distintas condiciones

AW	580-5	620-10	650-15	680-30
6	3	18	28	7

Como puede verse, en las condiciones AW y 580-5 se detectó la menor cantidad de austenita retenida, mientras que para las condiciones 620-10 y 650-15 la fracción de esta fase aumentó, alcanzándose la mayor cantidad para esta última condición (28%). En la condición 680-30, el contenido de austenita volvió a disminuir, hasta prácticamente el valor inicial.

En la **tabla 4 - 2.2** se muestran los valores promedio de las mediciones de dureza y las propiedades de tracción, donde se observa que la RT no se vio sensiblemente afectada por el PWHT (mín.: 926 MPa - máx.:1002 MPa), respecto de la condición original (972 MPa). En cuanto al alargamiento, se observó un aumento del mismo para la mayoría de las condiciones con PWHT, consistente con lo reportado previamente [2]. El límite 0,2% fue la propiedad más sensible al PWHT (mín.: 503 MPa - máx.: 919 MPa), respecto del valor en condición AW (708 MPa). Los resultados obtenidos para la probeta en esta última condición son consistentes con lo reportado previamente [2-3].

En la **figura 4 – 2.5** se presentan los valores de dureza en función del tiempo de tratamiento, para las distintas temperaturas de PWHT, donde se puede observar que los mismos (mín.: 318 HV<sub>V1</sub> – máx.: 378 HV<sub>V1</sub>) siguieron la misma tendencia que la resistencia mecánica. En esta figura se puede observar que los PWHT determinaron, en algunos casos, cambios en la dureza del material y en otros no se observaron variaciones.



**Figura 4 - 2.5.-** Microdureza vs. tiempo de PWHT

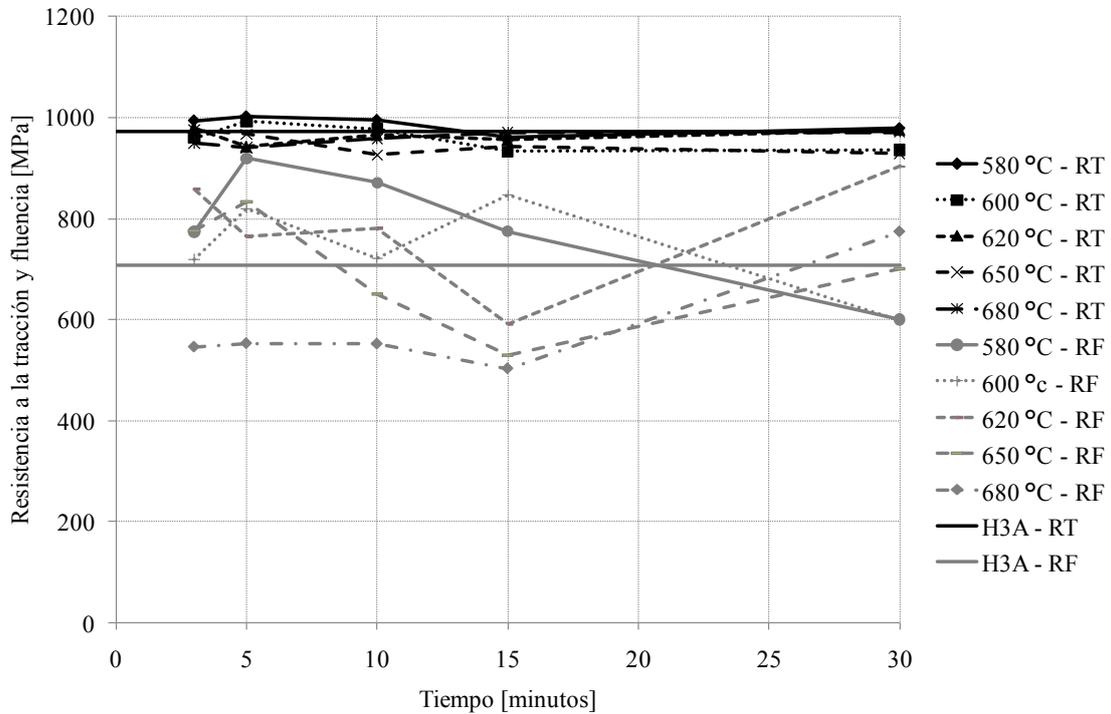
Algunos investigadores [2-3] han reportado que PWHT de corto tiempo, como los realizados en el presente trabajo, producen típicamente ablandamientos de 20 a 50 HV<sub>V1</sub>. Otros autores [4] encontraron endurecimiento como consecuencia del PWHT para este tipo de materiales. En las probetas tratadas a 620 y 680 °C no se produjeron variaciones significativas de la dureza respecto de la condición AW dentro de los 15 minutos de PWHT. Para 580 y 600 °C se observó un endurecimiento respecto de la condición original para todos los tiempos analizados. En las probetas de 580 °C, un aumento de dureza de alrededor de 35 HV<sub>V1</sub> se mantuvo hasta los 15 min de tratamiento. En el caso de las probetas de 600 °C, este aumento de dureza se mantuvo hasta los primeros 5 min y luego la dureza disminuyó con el tiempo de tratamiento. En las probetas tratadas a 650 °C se observó un endurecimiento inicial, que se prolongó hasta los 10 minutos de tratamiento donde alcanzó el valor de la condición AW. Para los 15 min se llegó al

menor valor de dureza medido cercano a los 320  $H_{V1}$  observándose que la dureza aumentó para 30 min de tratamiento.

**Tabla 4 - 2.2.-** Dureza y propiedades en tracción del MAP de las probetas AW y PWHT

Probeta	Temperatura	Tiempo	Microdureza	RF	RT	DE	RA
	[°C]	[min]	[ $H_{V1}$ ]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
AW	---	---	339	708	972	11,0	54
580-3	580	3	376	774	994	13,5	59
580-5	580	5	370	919	1002	13,5	66
580-10	580	10	378	871	995	14,5	57
580-15	580	15	375	775	961	12,5	60
580-30	580	30	358	600	979	17,0	53
600-3	600	3	371	719	960	15,0	53
600-5	600	5	376	820	993	15,5	59
600-10	600	10	363	722	978	13,5	52
600-15	600	15	354	846	933	12,5	58
600-30	600	30	357	599	936	13,5	51
620-3	620	3	338	859	980	16,0	59
620-5	620	5	336	764	943	12,5	56
620-10	620	10	334	780	966	16,0	57
620-15	620	15	333	591	956	16,0	63
620-30	620	30	352	903	976	18,0	57
650-3	650	3	359	777	976	15,5	49
650-5	650	5	347	834	967	14,5	54
650-10	650	10	337	650	926	14,5	52
650-15	650	15	318	530	944	15,5	52
650-30	650	30	329	700	929	9,0	52
680-3	680	3	340	546	950	16,5	61
680-5	680	5	333	553	941	16,5	57
680-10	680	10	338	552	958	15,5	57
680-15	680	15	340	503	970	15,5	57
680-30	680	30	335	775	971	17,6	52

En la **figura 4 - 2.6** se puede ver las variaciones de dureza, RT y RF de las distintas probetas ensayadas en función al tiempo del PWHT, para las distintas temperaturas.



**Figura 4 - 2.6.-** RT y RF vs. tiempo de PWHT

A partir de lo mostrado en la **figura 4 – 2.6** y lo reportado en la literatura respecto del efecto de las variables de PWHT (T, t) sobre la dureza, se puede afirmar que este material es sensible a dichos parámetros en el entorno estudiado de los mismos.

En la **tabla 4 – 2.3** se muestran los valores promedio de tres mediciones de impacto Charpy-V, obtenidos para las distintas configuraciones estudiadas a 20 y -60 °C.

**Tabla 4 - 2.3.-** Energía absorbida en el ensayo Charpy – V a 20 y -60 °C

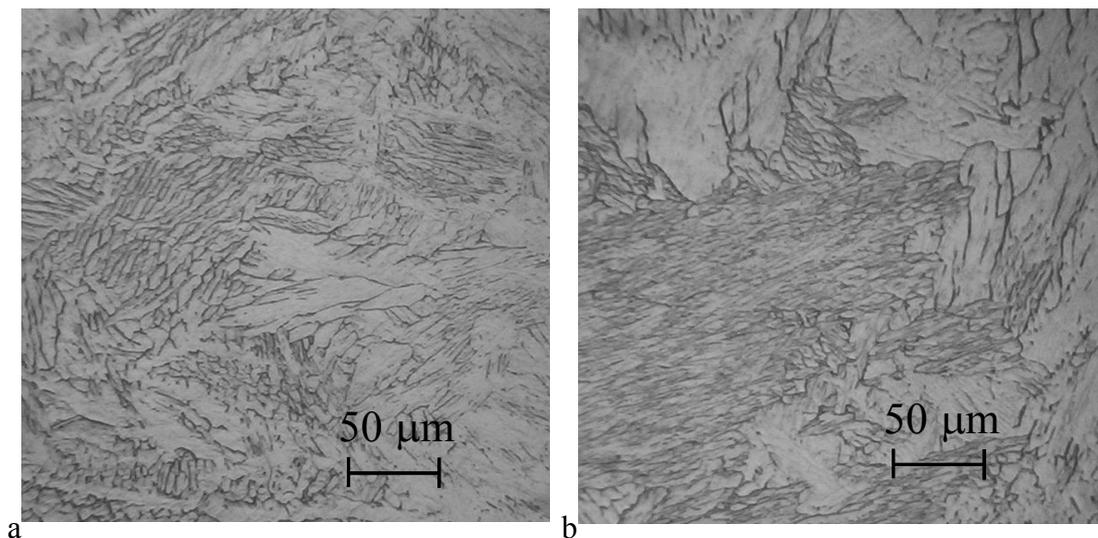
Condición	Energía absorbida a 20 °C	Energía absorbida a -60 °C
	[J]	[J]
AW	40	32
580-5	37	29
620-10	45	33
650-15	63	43

Puede verse que los valores de energía absorbida no fueron afectados significativamente en las probetas 580-5 y 620-10 y aumentaron en la probeta 650-15, respecto de la condición AW. Asimismo, se detectó un pequeño efecto de la temperatura de ensayo, consistentemente con lo esperado para este tipo de materiales.

#### 4 - 2.2.2.- MAXIMIZACIÓN DE LA TENACIDAD

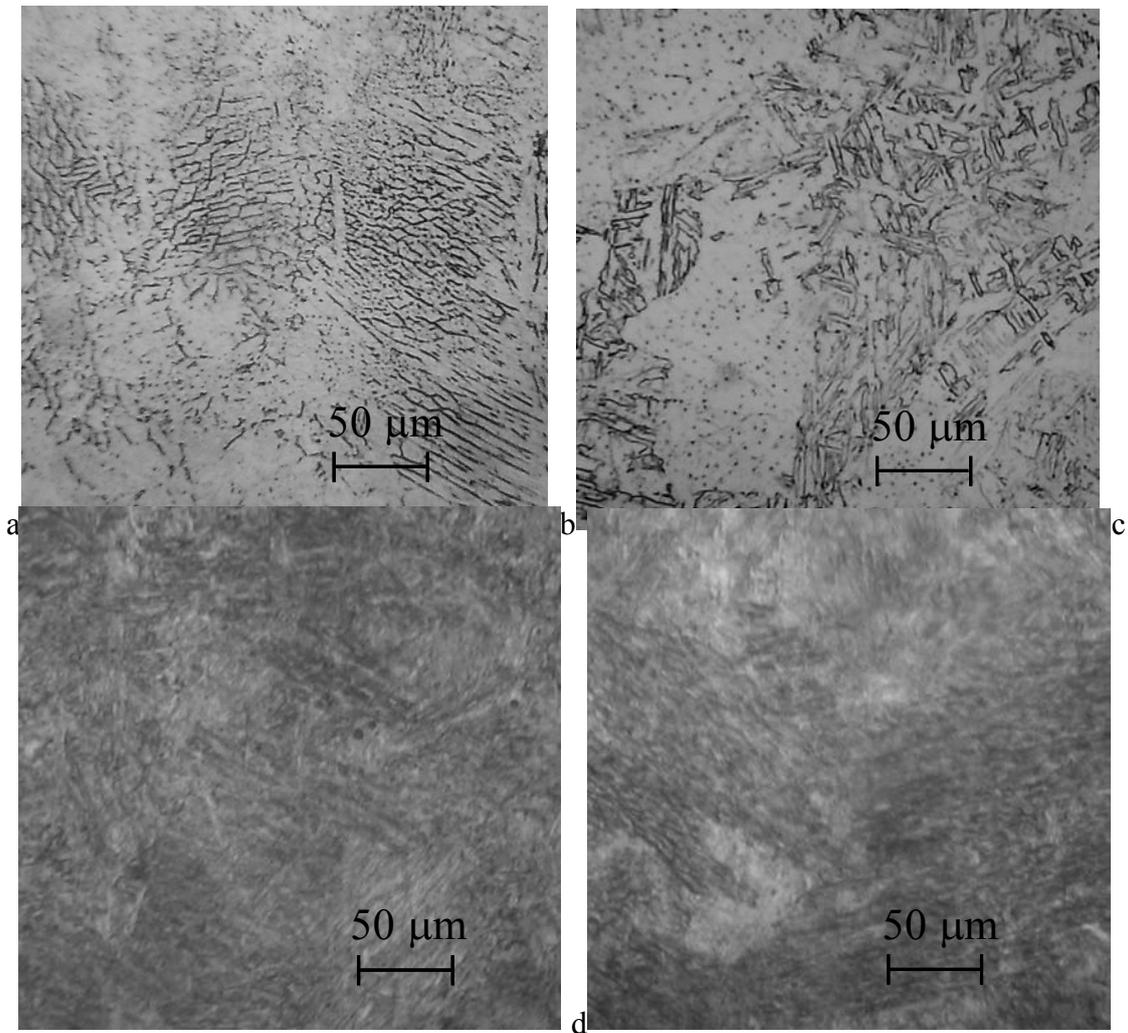
El objetivo de esta línea fue el de maximizar la tenacidad de los cupones H2A y A2A por medio de diferentes PWHT, que fueron el de solubilizado, seguido de un simple y un doble revenido a ambos cupones.

Las **figuras 4 - 2.7a** y **4 - 2.7b** muestran la zona columnar de las probetas H2A y A2A, respectivamente. En ambos casos la microestructura estuvo compuesta por martensita con pequeñas fracciones de ferrita, como fue reportado previamente [3, 5-8].



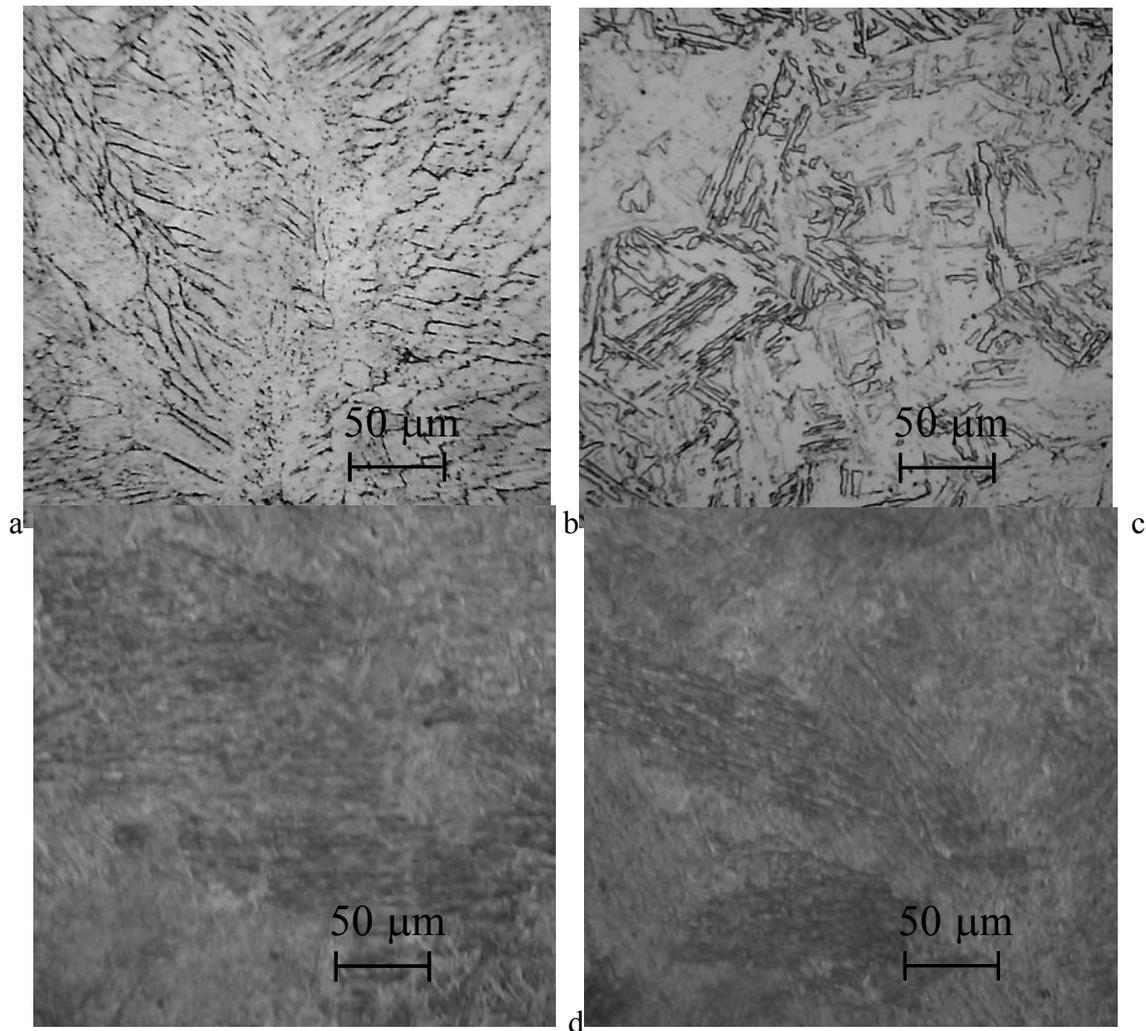
**Figura 4 - 2.7.-** a: H2A, b: A2A

La **figura 4 - 2.8** muestra la microestructura de los depósitos soldados bajo Ar+5 %He, sometidos a diferentes PWHT: 650, 1000, 1000+650 y 1000+650+600 °C, respectivamente.



**Figura 4 - 2.8.-** a: H2P(650), b: H2P(1000), c: H2P(1000+650) y d: H2P(1000+650+600)

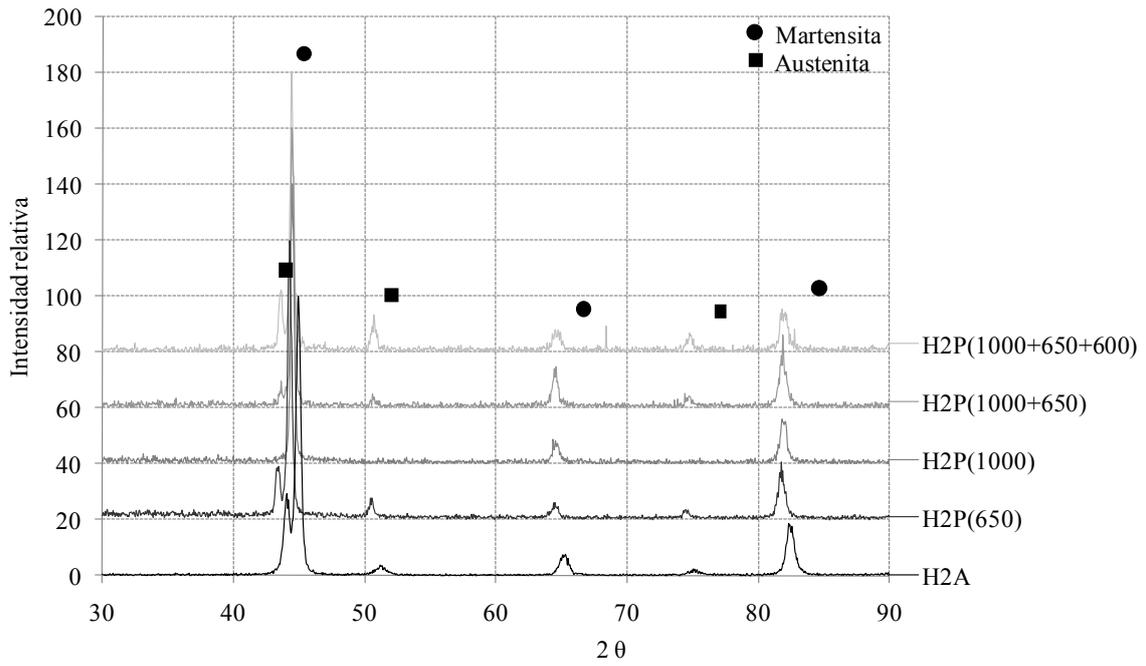
La **figura 4 – 2.9** muestra la microestructura de los depósitos soldados bajo Ar+18 %CO<sub>2</sub> (A2P), en las mismas condiciones de PWHT que la probeta anterior.



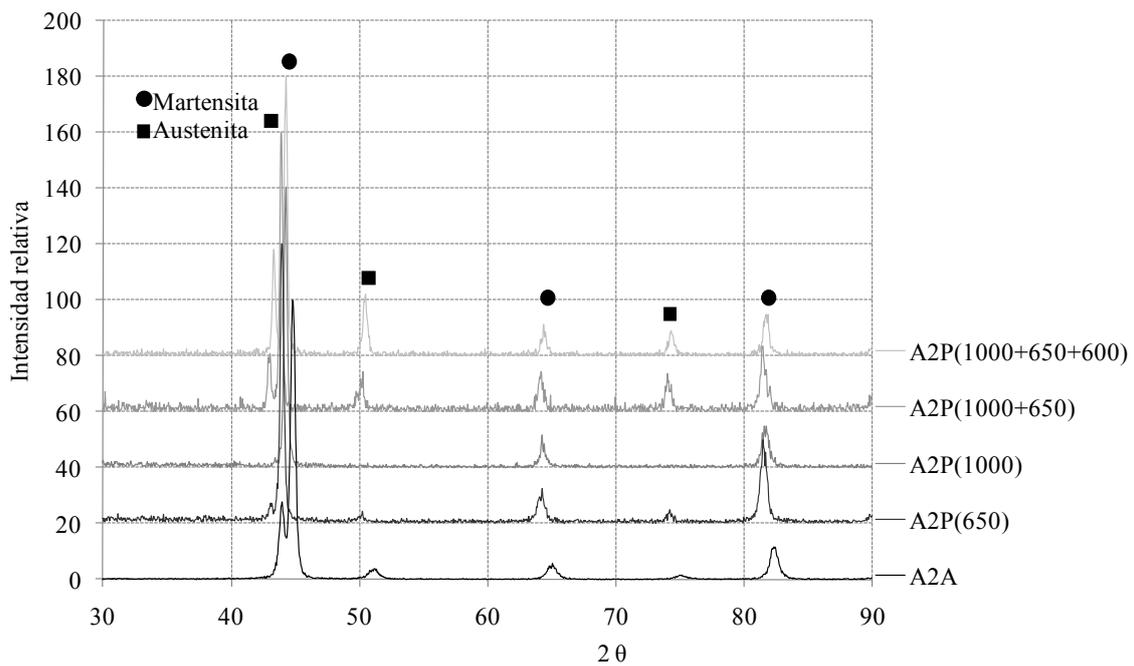
**Figura 4 - 2.9.-** a: A2P(650), b: A2P(1000), c: A2P(100+650) y d:  
A2P(1000+650+600)

El PWHT de 1000 °C durante 60 min produjo el solubilizado de la ferrita y la microestructura resultante a temperatura ambiente fue completamente martensítica. El solubilizado seguido de un simple o doble revenido produjo un gran oscurecimiento de la microestructura asociado al revenido de la martensita junto con a la precipitación de carburos. Mediante MO, no se observaron diferencias en la microestructura de los cupones después de los diferentes PWHT.

Las **figuras 4 - 2.10** y **4 - 2.11** presentan los espectros de DRX para las distintas condiciones estudiadas.



**Figura 4 - 2.10.-** Espectros de DRX para las condiciones soldadas con Ar + He



**Figura 4 - 2.11.-** Espectros de DRX para las condiciones soldadas con Ar + CO<sub>2</sub>

La **tabla 4 – 2.4** muestra los contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente para las diferentes condiciones.

**Tabla 4 - 2.4.-** Contenido de austenita para las diferentes condiciones

Cupón	AW	650	1000	1000+650	1000+650+600
H2	20	15	0	12	21
A2	18	7	0	18	19

Se puede observar, en ambos cupones en condición AW, un contenido importante de austenita retenida. Con el revenido a 650 °C durante 15 min, el contenido de esta fase disminuyó y desapareció en el solubilizado, para ambas condiciones soldadas. Luego del solubilizado, con un simple o doble revenido, el contenido de austenita retenida aumentó hasta superar levemente los niveles de austenita que se encontraban en la probeta AW [9]. Una mayor discusión de este tema se encuentra en el **capítulo 5**.

La **tabla 4 – 2.5** muestra los valores de las propiedades mecánicas para las condiciones estudiadas.

**Tabla 4 - 2.5.-** Resultados de los ensayos de dureza y tracción

Probeta	Microdureza	*RT	*RF	*DE	*RA	*CVN <sub>20 °C</sub>
	[H <sub>v1</sub> ]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[J]
H2A	324	1048	838	16	32	33
H2P(650)	322	941	790	17	31	55
H2P(1000)	318	986	770	20	33	59
H2P(1000+650)	305	931	698	27	36	75
H2P(1000+650+600)	293	927	712	29	46	83
A2A	348	1107	885	12	24	24
A2P(650)	338	990	821	13	30	50
A2P(1000)	338	1008	756	17	28	32
A2P(1000+650)	313	982	745	22	31	67
A2P(1000+650+600)	304	963	707	25	33	75

\*RT: resistencia a la tracción; \*RF: resistencia a fluencia; \*DE: deformación específica;

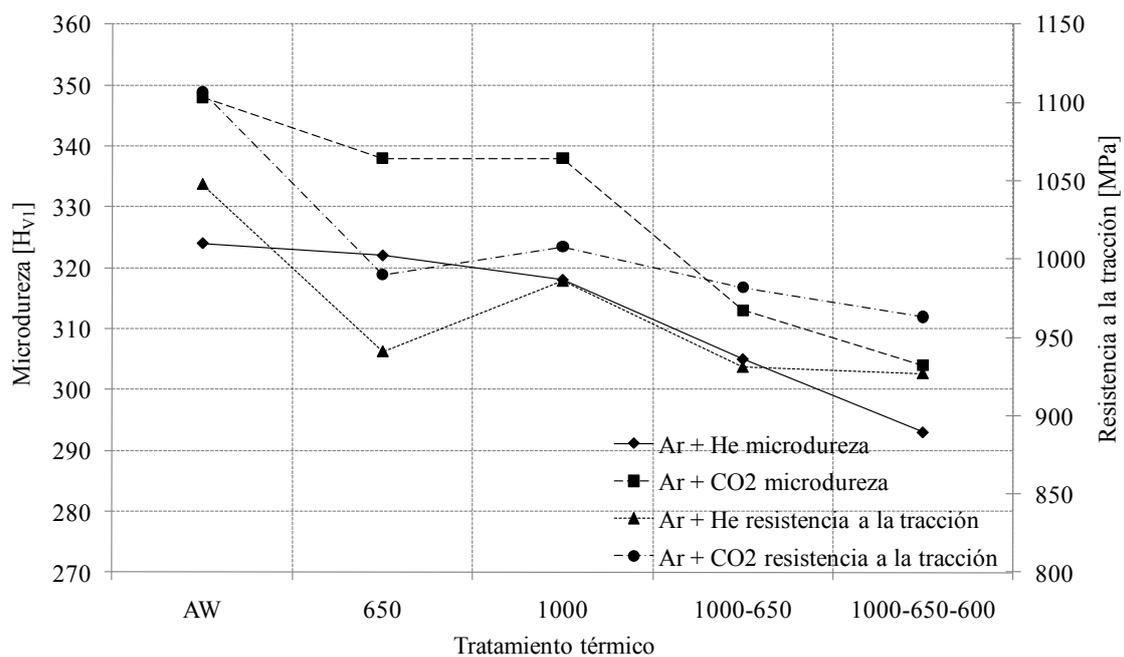
\*RA: reducción de área; \*CVN<sub>20°C</sub>: energía de impacto Charpy-V ensayada a 20 °C

Estos valores son consistentes con lo reportado previamente para este tipo de materiales [7, 10]. Los valores de dureza disminuyeron con los diferentes PWHT para ambas condiciones. La dureza de los cupones soldados bajo protección de Ar + He fue más

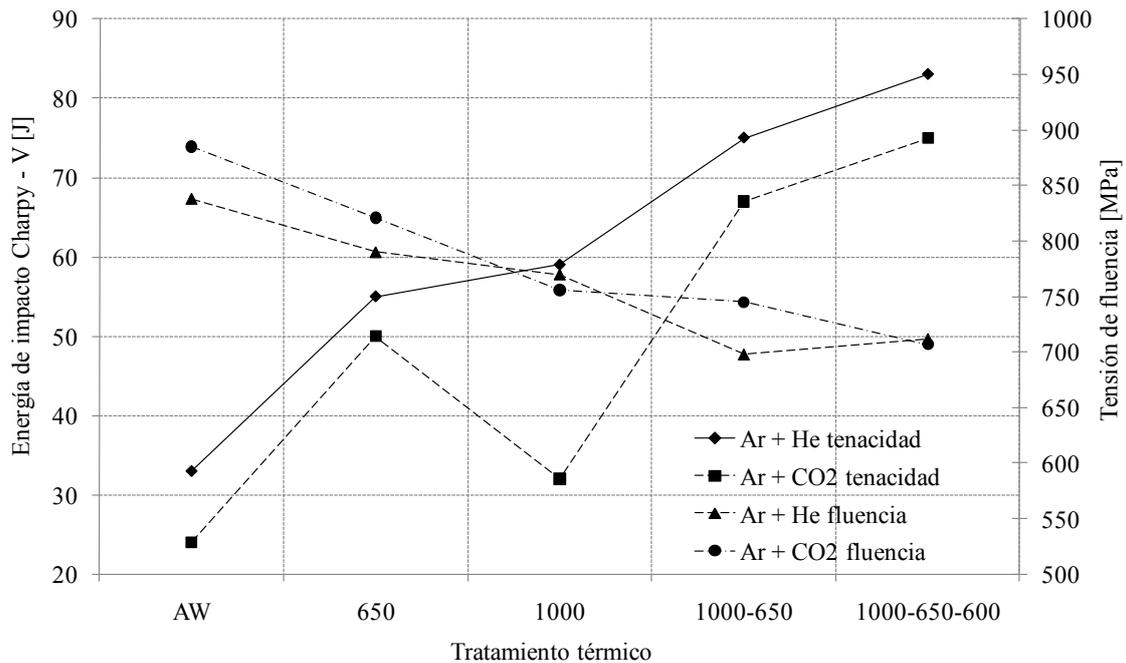
baja que la de los soldados bajo Ar + CO<sub>2</sub>. La RT fue levemente más alta en la probeta soldada con CO<sub>2</sub> en el GP y disminuyó con los sucesivos PWHT aplicados para ambas soldaduras. Esta disminución de la RT, podría estar asociada a los fenómenos de revenido de la martensita y la precipitación de austenita estable como consecuencia de los PWHT. La DE y la RA fueron más bajas para las probetas soldadas con CO<sub>2</sub> en el GP y aumentaron por efecto de los PWHT.

La **figura 4 – 2.12** muestra la evolución de la microdureza y de la RT para las diferentes condiciones de PWHT y GP. Se observó un leve efecto sobre la dureza y la RT de los cupones soldados, ofreciendo mayores valores de estas propiedades, las probetas soldadas con mayor CO<sub>2</sub> en el GP. Asimismo, la dureza y la RT disminuyeron con los sucesivos PWHT.

En la **figura 4 – 2.13**, se observa que el GP afectó la tenacidad de los depósitos de soldadura. Con 18 %CO<sub>2</sub> los valores de energía absorbida fueron los más bajos.



**Figura 4 - 2.12.- Dureza y RT de los diferentes cupones**



**Figura 4 - 2.13.-** Tenacidad y RF de los diferentes cupones

Todos los PWHT mejoraron la tenacidad en ambos casos:

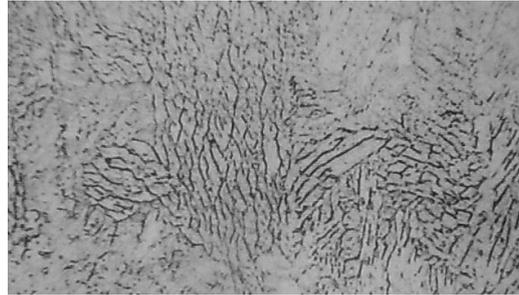
- .- Simples revenidos sin solubilizado, duplicaron los valores de tenacidad en ambas condiciones, para todos los PWHT
- .- Los solubilizados mejoraron la tenacidad de ambos materiales soldados
- .- Con simples y dobles revenidos, posteriores a los solubilizados, la tenacidad de los materiales aumentó significativamente
- .- Solubilizados con dobles revenidos aumentaron la tenacidad de los materiales en un 250 % y 310 % para las condiciones H y C, respectivamente

Como tendencia general, la RF disminuyó con los diferentes tratamientos térmicos, a medida que se pasó de AW a 650  $\rightarrow$  1000  $\rightarrow$  1000+650  $\rightarrow$  1000+650+600. El uso de estos PWHT es de interés por el notable incremento de la tenacidad en AISM.

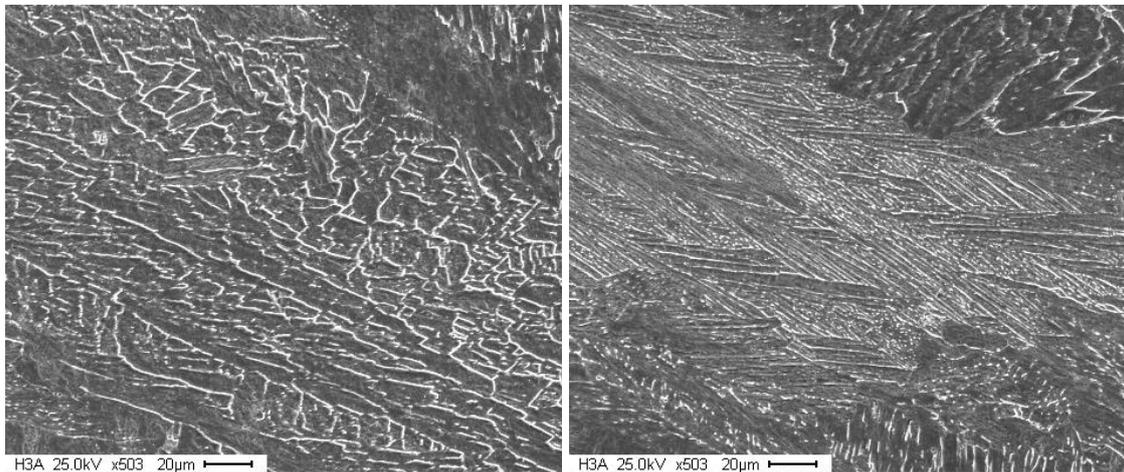
#### **4 - 2.2.3.- ESTABILIDAD DE LA AUSTENITA**

El objetivo de este estudio fue el de evaluar la estabilidad de la austenita retenida en la microestructura a temperaturas sub/cero, escogiendo a este fin la probeta con mayor contenido de austenita: el cupón soldado con Ar + 5 %He con bajo CA.

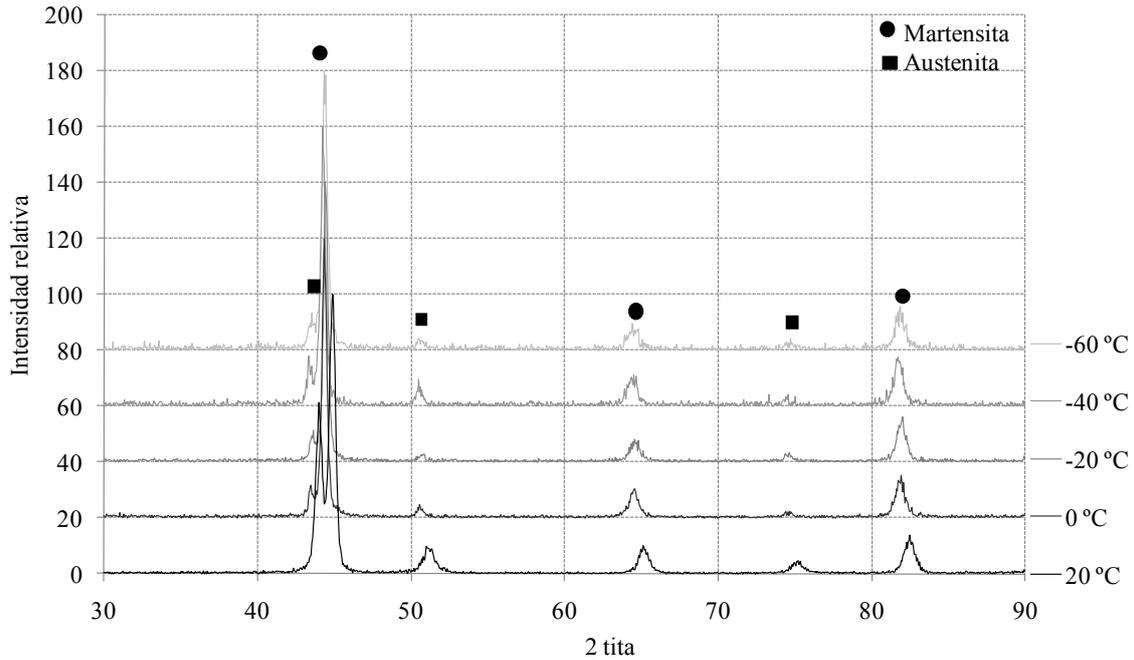
Las **figuras 4 – 2.14** y **4 – 2.15** muestran la microestructura de la probeta H3P(650) obtenida con MO y MEB, respectivamente. En estas imágenes se ve que la microestructura estuvo compuesta por una matriz martensítica con fracciones de ferrita delta. La **figura 4 – 2.16**, muestra los espectros de DRX de la probeta H3P(650) a 20, 0, -20, -40 y -60 °C, en los que se observan martensita/ferrita y austenita. La **tabla 4 – 2.6** muestra los contenidos de austenita retenida a diferentes temperaturas.



**Figura 4 - 2.14.-** Microestructura H3P(650) mediante MO



**Figura 4 - 2.15.-** Microestructura de la probeta H3P(650) mediante MEB

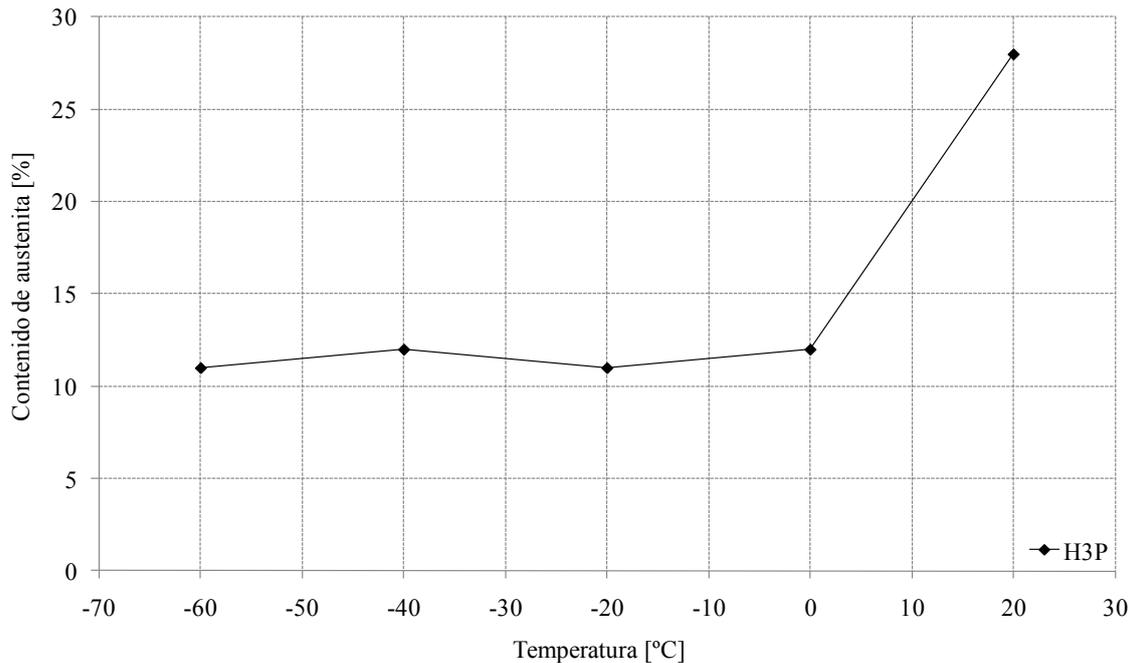


**Figura 4 - 2.16.-** Espectros de DRX de la muestra H3P(650) a diferentes temperaturas

**Tabla 4 - 2.6.-** Contenidos de austenita retenida a distintas temperaturas sub-cero

Cupón	Temperatura				
	[°C]				
	20	0	-20	-40	-60
H3P(650)	28	12	11	12	11

La **figura 4 – 2.17** muestra la curva del contenido de austenita retenida en función de la temperatura a la cual se encontraba el material. Se observa que el contenido de austenita retenida disminuyó fuertemente al pasar de temperatura ambiente a 0 °C. Esta disminución, podría estar relacionada con la temperatura final  $M_f$  en el enfriamiento que se encontró por debajo de la temperatura ambiente, con lo cual, era de esperar que a medida que el material fuera llegando a dicha temperatura las fracciones de austenita estable fueran disminuyendo. En el **capítulo 5** se discutirá los resultados obtenidos



**Figura 4 - 2.17.-** Contenido de austenita retenida vs. temperatura

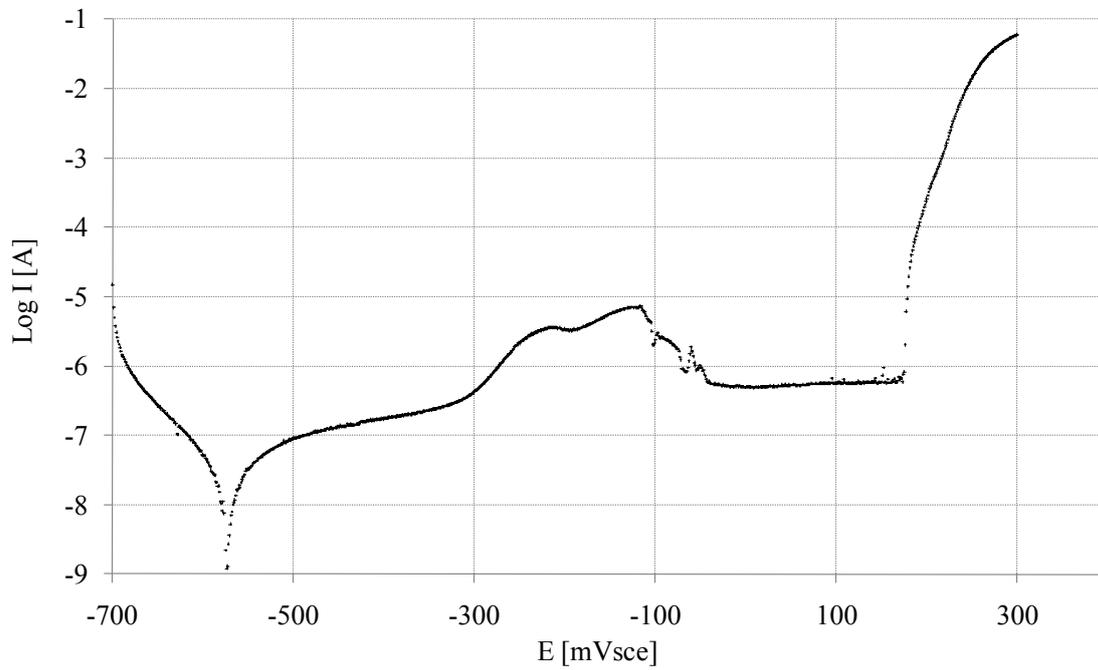
#### 4 - 2.2.4.- CORROSIÓN POR PICADO

El objetivo del presente estudio fue el de evaluar la susceptibilidad a la CpP de muestras en las que se variaron las condiciones de soldadura, como el GP y el PWHT. Las probetas seleccionadas para estos ensayos fueron las soldadas con Ar+5 %He y Ar+18 %CO<sub>2</sub>, ambas con alto CA. Recordamos que en esta línea auxiliar se desarrollaron dos series de ensayos. La serie 1 corresponde a la determinación del Ep sobre las muestras: H2A, H2P(1000), H2P(1000+650+600), A2A, A2P(1000) y A2P(1000+650+600) en un medio acuoso con una concentración 2,7 M de NaCl a temperatura ambiente. En la serie 2 se estudió el efecto de la concentración de Cl<sup>-</sup> sobre las probetas: H2A, H2P(650), A2A, A2P(650). A este fin, las concentraciones variables de iones Cl<sup>-</sup> fueron 0,1 M; 1 M y 2,7 M a temperatura ambiente.

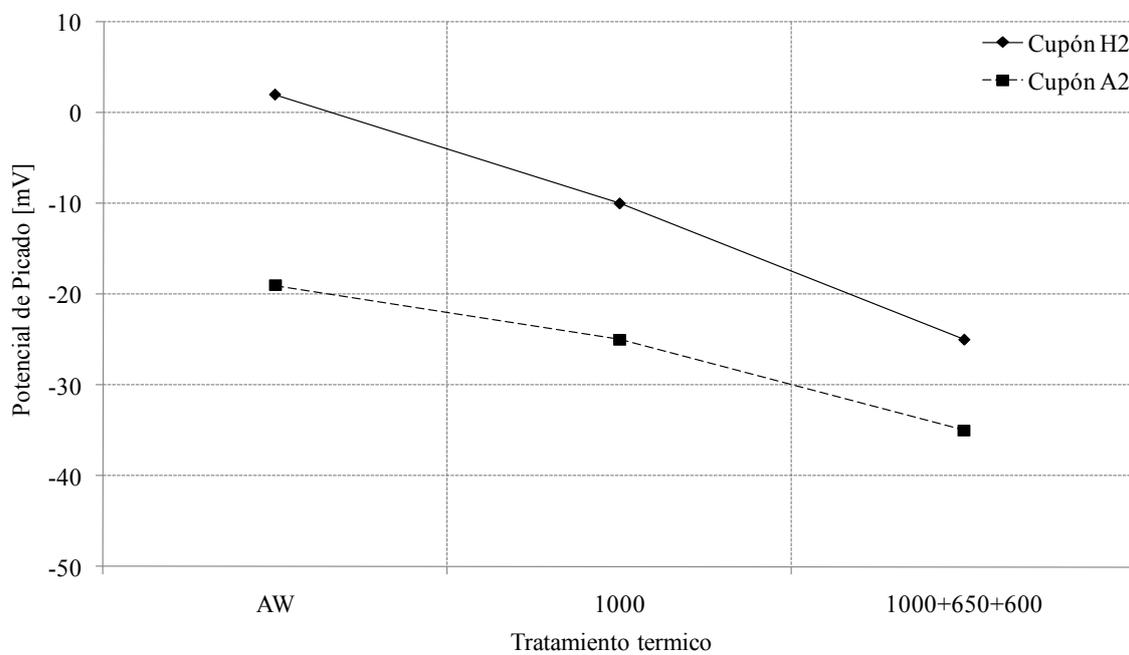
##### 4 - 2.2.4.1.- RESULTADOS SERIE 1

Debido a la dispersión que en general se obtiene en los ensayos de CpP [11-13], los valores reportados son el promedio de más de 10 mediciones para cada condición. La **figura 4 – 2.18** muestra una curva característica de los ensayos de corrosión por picado. Esta curva corresponde a la muestra H2A. En la **figura 4 – 2.19** se muestran los

resultados de los potenciales de picado ( $E_p$ ) obtenidos para las diferentes condiciones analizadas.



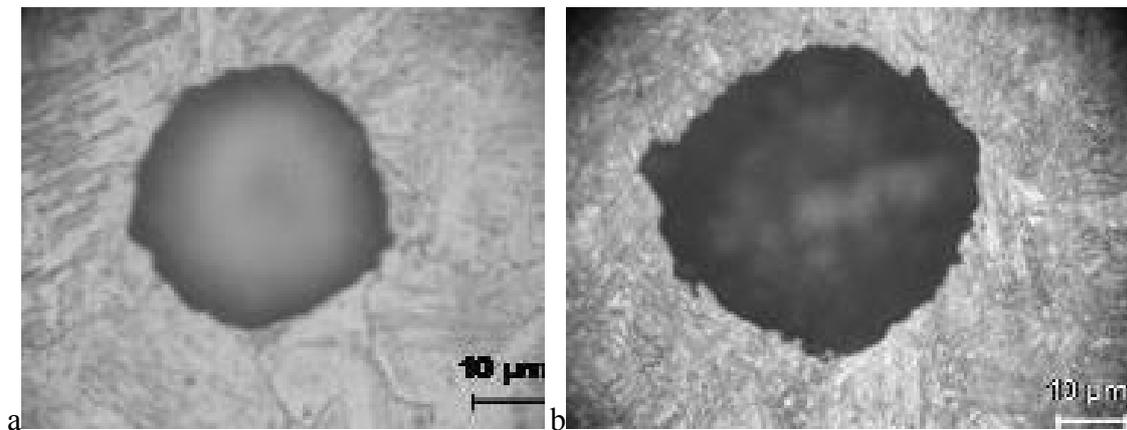
**Figura 4 - 2.18.-** Curva característica de corrosión por picado. Probeta H2A



**Figura 4 - 2.19.-**  $E_p$  para las diferentes probetas estudiadas

En la figura anterior se puede observar que los cupones soldados con Ar+5 %He presentaron una mayor resistencia a la corrosión por picado, para todas las condiciones estudiadas, respecto de los cupones soldados con Ar+18 %CO<sub>2</sub>. Además los diferentes PWHT generaron una mayor susceptibilidad a este mecanismo de corrosión para ambos cupones soldados.

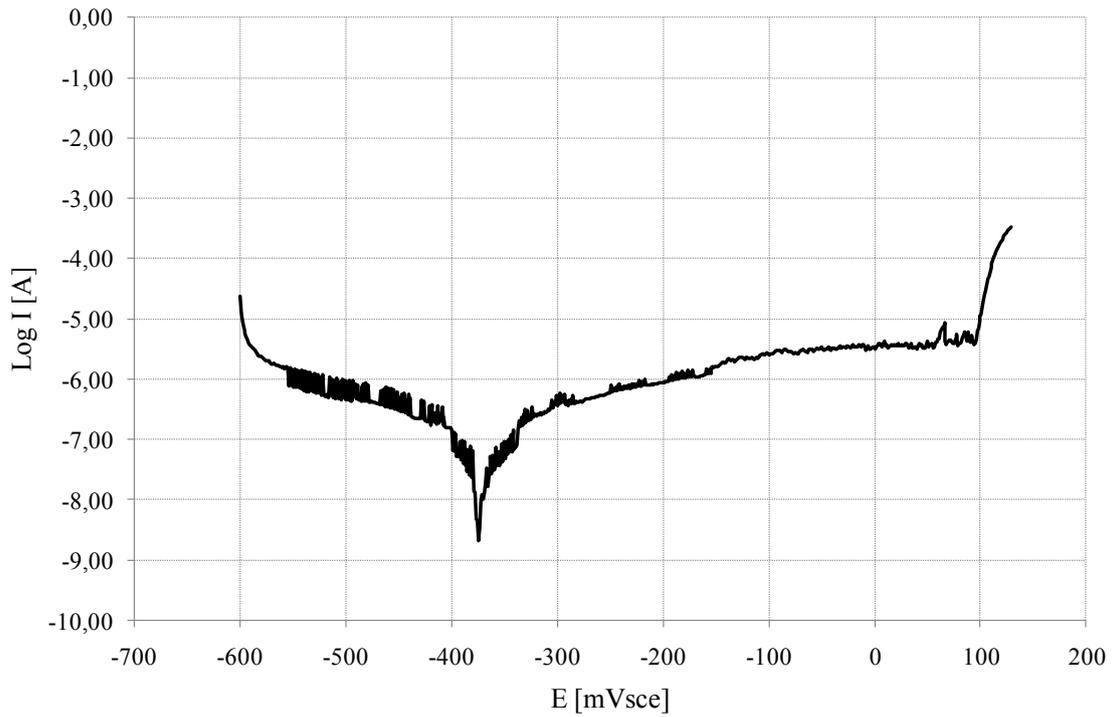
La **figura 4 - 2.20** muestra la superficie de picado de las probetas A2P(1000) y A2P(1000+650+600), donde se aprecia la morfología característica de los pits [14]. Idénticos resultados se obtuvieron para las probetas H.



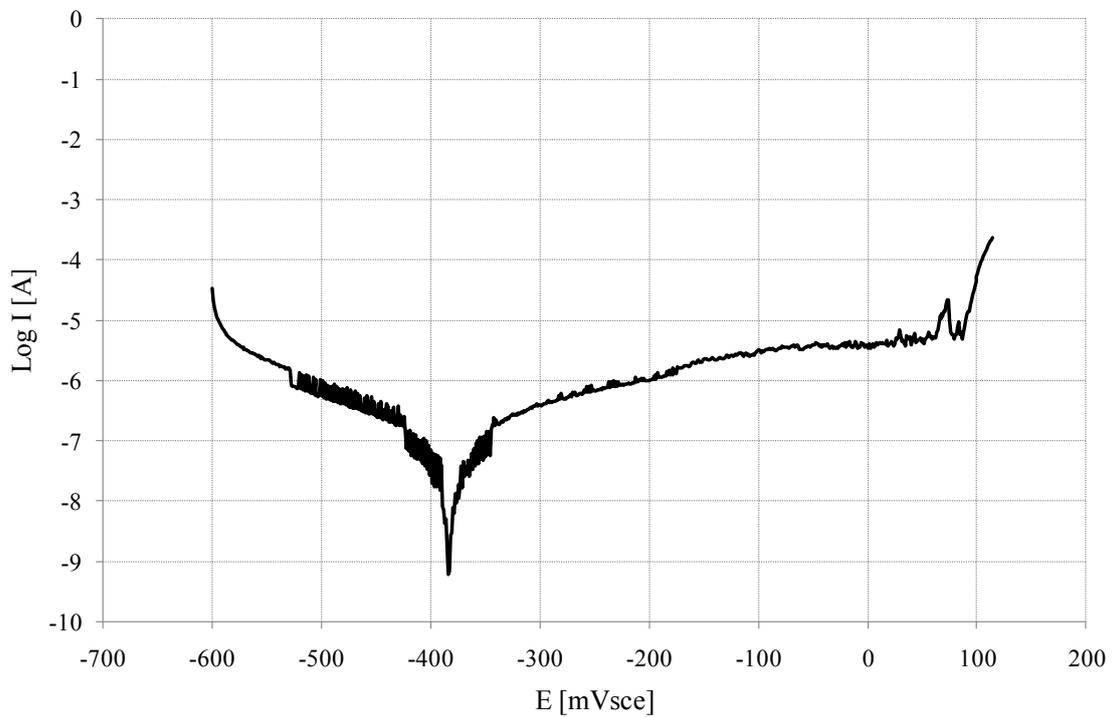
**Figura 4 - 2.20.-** Micrografía de los pits. a) A2P(1000); b) A2P(1000+650+600)

#### 4 - 2.2.4.2.- RESULTADOS SERIE 2

En las **figuras 4 - 2.21** y **4 - 2.22** se muestran las curvas clásicas de polarización potenciodinámicas de las probetas A2A y A2P, respectivamente, en una solución con alto contenido de Cl<sup>-</sup> (2,7 M de NaCl).



**Figura 4 - 2.21.-** Curvas de polarización. Probeta A2A



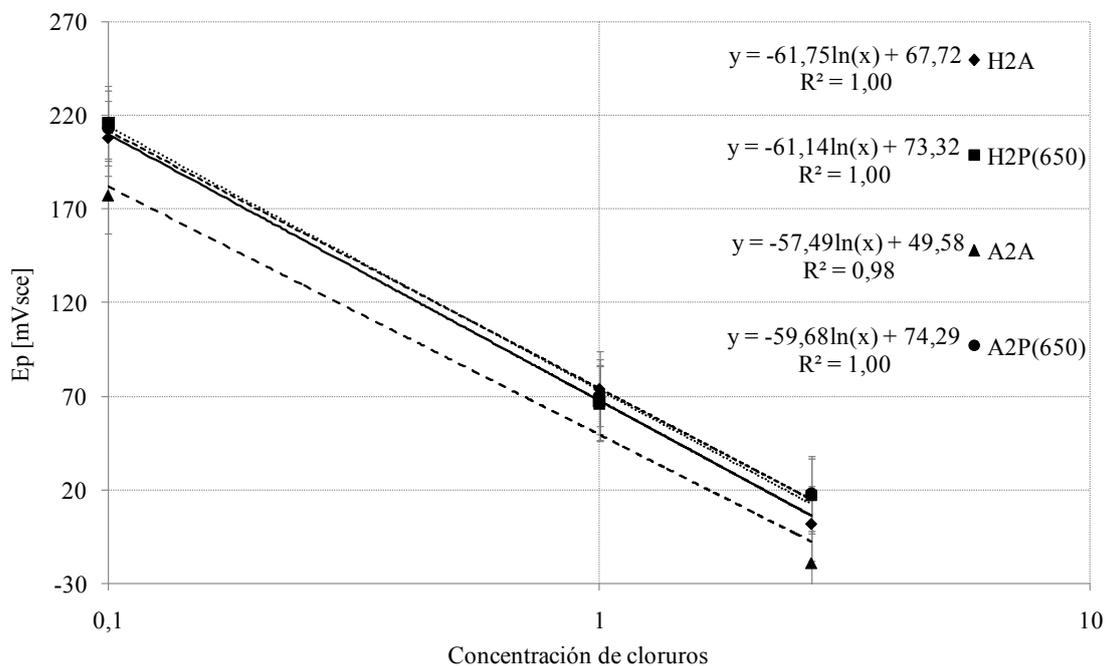
**Figura 4 - 2.22.-** Curva de polarización. Probeta A2P

La **tabla 4 – 2.7** presenta los  $E_p$  para los diferentes medios y condiciones de soldadura analizadas.

**Tabla 4 - 2.7.-** Potenciales de picado [mV<sub>SCE</sub>]

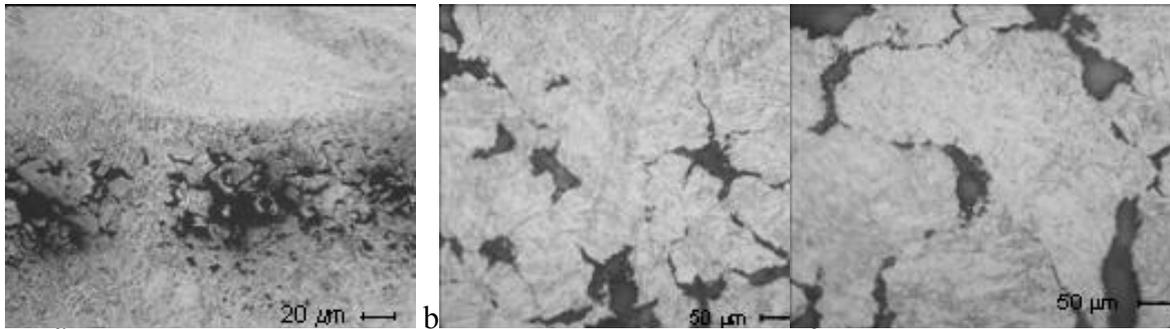
Cupón	Ep		
	0,1 M	1 M	2,7 M
H2A	208	74	2
H2P(650)	216	67	17
A2A	177	66	-19
A2P(650)	213	70	18

La **figura 4 – 2.23** muestra el efecto de la concentración de Cl<sup>-</sup> sobre el Ep para las diferentes condiciones analizadas. En esta figura se puede observar el similar comportamiento de los cupones estudiados frente al Ep para distintas concentraciones de Cl<sup>-</sup>. A mayor concentración de iones agresivos, menor fue la resistencia a la CpP de estos materiales [15]. Asimismo, se obtuvieron expresiones experimentales que ajustaron el Ep en función de la concentración de Cl<sup>-</sup>, con una buena correlación, presentando una variación logarítmica.

**Figura 4 - 2.23.-** Ep en función a la concentración de Cl<sup>-</sup>

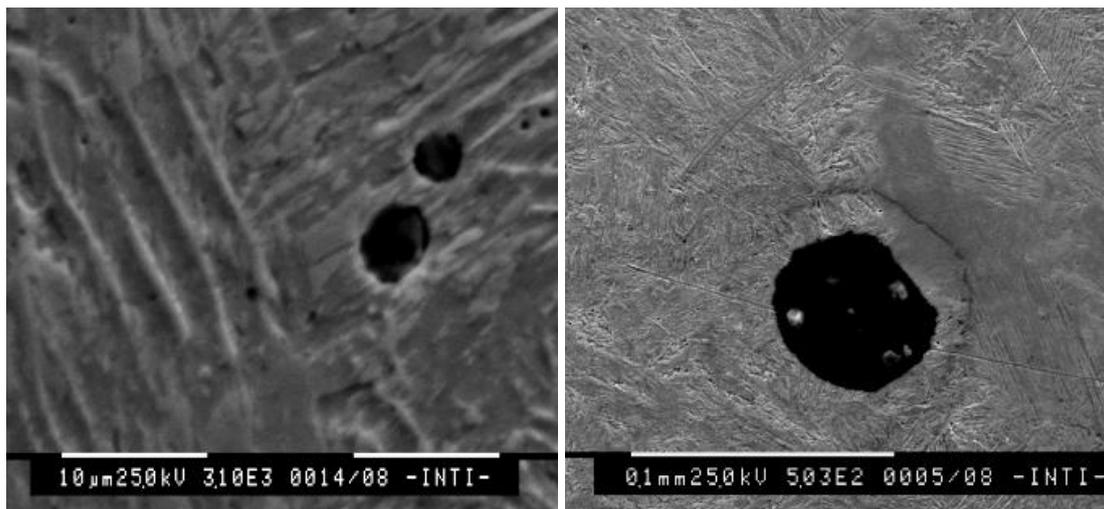
La **figura 4 – 2.24a** muestra picado en la zona recristalizada del cupón soldado, debajo de la línea de fusión entre dos pasadas. Se revela una morfología de picado de ataque intergranular relacionada con una mayor precipitación en bordes de grano, producto de

las sucesivas pasadas durante la soldadura, como se muestra en detalle en las **figuras 4 – 2.24b y 4 – 2.24c**.



**Figura 4 - 2.24.-** a, b and c: Ataque intergranular en las probetas de picado

En la **figura 4 – 2.25** se observa la imagen de MEB de pits en la probeta H2A.



**Figura 4 - 2.25.-** Picaduras vistas al MEB en la probeta H2A

Las imágenes MEB revelaron que la gran mayoría de los pits, nuclearon en los bordes de la ferrita delta. Esto indica que mayores contenidos de ferrita presentes en el metal de soldadura producirían mayores sitios de nucleación de los pits, con la subsiguiente disminución de la resistencia al picado del material. La **figura 4 – 2.26** muestra imágenes MEB relacionadas con lo mencionado anteriormente.

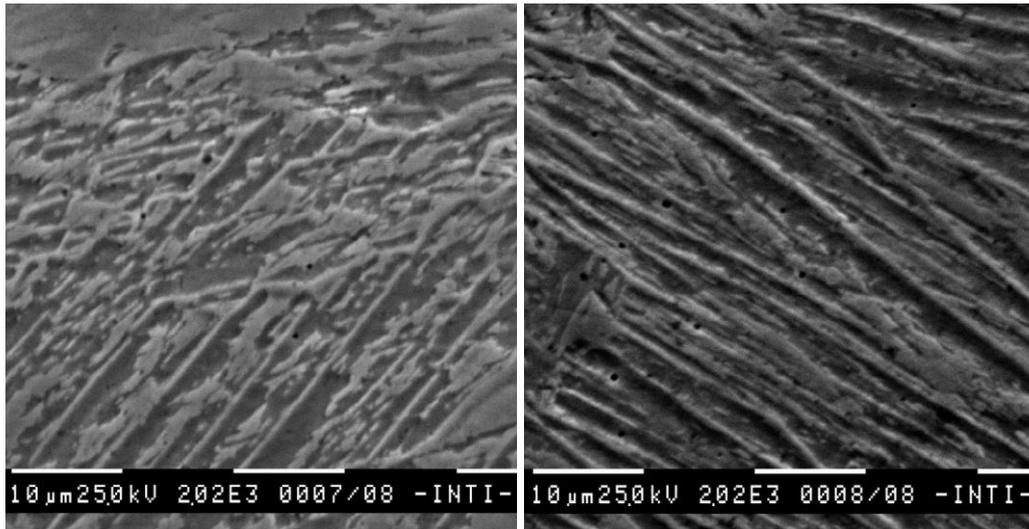


Figura 4 - 2.26.- Pits que nuclean en borde de la ferrita

#### 4 - 2.2.5.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES

Como se mencionó en el **capítulo 3**, el objetivo de esta línea complementaria es el de evaluar la susceptibilidad de algunos de los cupones sobre la resistencia a la CBT en un medio con altos contenidos de  $\text{Cl}^-$ , saturado de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente. Al igual que en la anterior, se desarrollaron dos series de ensayos. La primer serie se realizó a temperatura ambiente, en una solución acuosa con 2,7 M  $\text{Cl}^-$  (2,7 M de NaCl), con una leve sobre presión de  $\text{CO}_2$  (burbujeo), siguiendo el procedimiento establecido por el método B de la norma NACE TM 0177-05 [16] cambiando el medio de ensayo y el gas corrosivo (GC) [17]. Las probetas ensayadas fueron: H3A, H3P(650), A3A y A3P(650) con una tensión aplicada de 0,5 a 1,2 veces la tensión de fluencia. Para la segunda serie de ensayos de CBT se generó una atmósfera más agresiva, aumentando la temperatura a 100 °C y la presión de  $\text{CO}_2$  a 10 bar en la misma solución de la serie anterior. Las probetas ensayadas fueron H3A, H3P(1000), H3P(1000+650+600), A3A, A3P(1000) y A3P(1000+650+600) con una carga aplicada de 0,9 veces la tensión de fluencia del material.

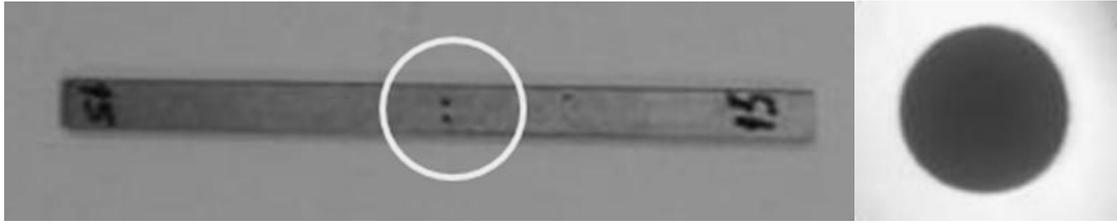
##### 4 - 2.2.5.1.- RESULTADOS SERIE I

La **tabla 4 – 2.8** muestra los parámetros utilizados y los resultados de falla/no falla de los ensayos de CBT.

**Tabla 4 - 2.8.-** Parámetros y resultados del ensayo de CBT

Cupón	Temperatura de	Tiempo de	Pseudo tensión	S/RF	Falla
	ensayo	ensayo	S		
	[°C]	[Horas]	[MPa]	[%]	
H3A-1	20	720	380	0,53	No
H3A-2	20	720	480	0,68	No
H3A-3	20	720	580	0,82	No
H3A-4	20	720	680	0,96	No
H3P(650)-1	20	720	370	0,70	No
H3P(650)-2	20	720	470	0,89	No
H3P(650)-3	20	720	570	1,08	No
H3P(650)-4	20	720	670	1,27	No
A3A-1	20	720	450	0,66	No
A3A-2	20	720	550	0,80	No
A3A-3	20	720	650	0,95	No
A3A-4	20	720	750	1,10	No
A3P(650)-1	20	720	450	0,75	No
A3P(650)-2	20	720	550	0,92	No
A3P(650)-3	20	720	650	1,10	No
A3P(650)-4	20	720	750	1,25	No

Aunque se ha reportado la falla de estos materiales por CBT [18-19], los cupones soldados en este estudio no fueron susceptibles a CBT en estas condiciones, incluso en presencia de tensión y altos niveles de carga (1,2 RF), mostrando buena resistencia a este tipo de corrosión. Sin embargo debe tenerse en cuenta que variables como la temperatura y la presión de CO<sub>2</sub>, juegan un rol importante en cuanto a este fenómeno [18-19]. Son necesarios mayores estudios para analizar la susceptibilidad al CBT de estos materiales bajo diferentes condiciones (altas presiones de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S, temperaturas y concentración de Cl<sup>-</sup>, pH variable, etc.). La **figura 4 – 2.27** muestra los agujeros centrales de la probeta y un detalle de uno de ellos, posterior al ensayo de CBT: no se observó nucleación de fisuras en los concentradores de tensión, en ninguna de las probetas ensayadas.



**Figura 4 - 2.27.-** Agujeros centrales de la probeta y un detalle de uno de ellos posterior al ensayo

#### 4 - 2.2.5.2.- RESULTADOS SERIE 2

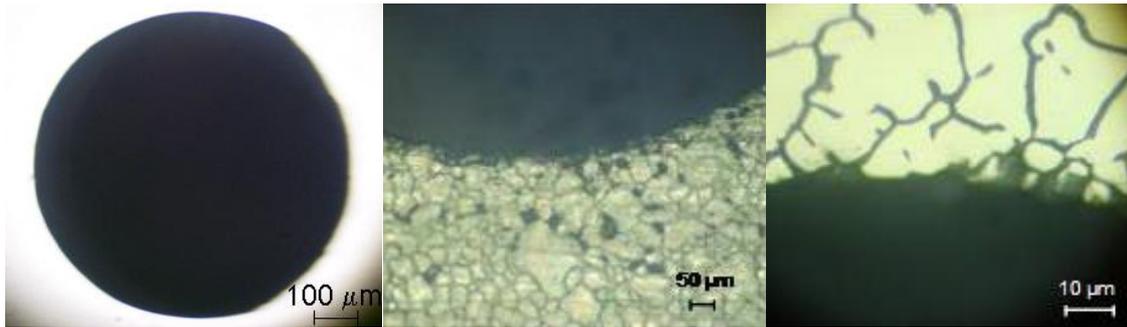
La **tabla 4 - 2.9** muestra los resultados obtenidos de los ensayos de CBT de la serie 2.

**Tabla 4 - 2.9.-** Resultados de los ensayos de CBT

Probeta	CBT	CIG
H3A	No	No
H3P(1000)	No	Sí
H3P(1000+650+600)	No	Sí
A3A	No	No
A3P(1000)	No	Sí
A3P(1000+650+600)	No	Sí

Siendo CBT: Corrosión bajo tensiones; CIGBT: Corrosión intergranular

Ninguno de los cupones en condición AW presentó indicios de corrosión, mientras que en las probetas tratadas térmicamente se apreció un ataque selectivo en borde de grano, sobre todas sus superficies, asociado a un proceso de corrosión intergranular. Asimismo, no se detectó CBT para ninguna de las condiciones analizadas. La **figura 4 – 2.28a** muestra una imagen de la probeta A3A, donde no se aprecia ningún tipo de corrosión y en las **figuras 4 – 2.28b** y **c** se muestran imágenes de la corrosión intergranular para las probetas soldadas con Ar+5 %He y con Ar+18 %CO<sub>2</sub> con PWHT, respectivamente.



**Figura 4 - 2.28.-** a: A3A; b: A3P(1000); c: A3P(1000+650+600). CIGBT en probetas con PWHT

Estos resultados muestran el efecto de los tratamientos térmicos ya que en estas probetas se encontró un material fuertemente susceptible a las condiciones del medio. La ocurrencia de corrosión intergranular en las muestras con PWHT pone de manifiesto que dicho fenómeno se encuentra asociado al efecto microestructural de los mismos ya que en ambas condiciones soldadas con PWHT presentaron una abundante precipitación de carburos/carbonitruros en bordes de grano, generando sitios empobrecidos en Cr, produciendo así la sensitización y posterior corrosión intergranular.

#### **4 - 2.2.6.- DAÑO POR HIDRÓGENO**

El objetivo de este estudio fue el de evaluar la resistencia que ofrecen las soldaduras de AISM al DpH. Para tal fin, se realizaron ensayos de carga catódica. Las probetas seleccionadas fueron H2A y A2A con diferentes PWHT. La **tabla 4 – 2.10** muestra las condiciones de las probetas utilizadas para esta serie de ensayos.

En la **tabla 4 – 2.11** se puede observar los valores de dureza, de RT y de los ensayos de carga catódica para todos los cupones, determinados en el MAP. Los valores de propiedades mecánicas al aire son consistentes con lo reportado en la literatura para este tipo de materiales [7] y la especificación técnica del consumible [10]. Los valores de dureza y RT disminuyeron con los sucesivos PWHT para ambos materiales en estudio acorde con lo reportado por la literatura [20]. De manera opuesta los valores de ductilidad, medidos mediante la DE y la RA aumentaron con los sucesivos tratamientos térmicos. En cuanto a los ensayos de carga catódica, el comportamiento de ambos materiales fue similar, es decir, la RT disminuyó y aumentó la RA con los diferentes PWHT, en todas las condiciones bajo carga de hidrógeno. Esta última propiedad fue

sensiblemente afectada [21] y no se pudieron determinar diferencias en cuanto a la DE por los métodos de medición empleados. Por otro lado, de estos ensayos se cuantifica la variación del parámetro RA. El valor porcentual de la pérdida, se usa como índice de fragilización por hidrógeno:  $IFH[\%]$  [22]. Este índice está dado por la siguiente ecuación:

$$IFH[\%] = \frac{RA_{aire} - RA_{carga\ H}}{RA_{aire}} \cdot 100$$

Donde  $RA_{aire}$  es la reducción de área de la muestra en el ensayo al aire y  $RA_{carga\ H}$  es la reducción de área de la muestra cargada con hidrógeno.

**Tabla 4 - 2.10.-** Condiciones de las probetas para los ensayos de carga catódica

Material	PWHT	Temperatura	Tiempo	Enfriamiento
		[°C]	[min]	
H2A	-----	-----	-----	-----
H2P(1000)	solubilizado	1000	60	aire
H2P(1000+650+600)	solubilizado + doble revenido	1000+650+600	60+15+15	aire
A2A	-----	-----	-----	-----
A2P(1000)	solubilizado	1000	60	aire
A2P(1000+650+600)	solubilizado + doble revenido	1000+650+600	60+15+15	aire

En la **tabla 4 – 2.11**, se puede observar que para todas las condiciones de PWHT, las probetas soldadas bajo CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa, presentaron mayores valores de dureza y RT y menor ductilidad que las soldadas bajo Ar+5 %He, para cualquier medio empleado. Además, se observó que la RT disminuyó bajo condiciones de H. Esto muestra el rol que juega el H, no solamente en la ductilidad de los materiales, sino también en la RT [21].

**Tabla 4 - 2.11.-** Dureza y propiedades mecánicas al aire y bajo condiciones de carga de

Cupón	H					
	Medio	Microdureza [H <sub>V1</sub> ]	DE [%]	RA [%]	RT [MPa]	IFH [%]
H2A	Aire	327	15,7	32	1048	---
H2P(1000)	Aire	319	20	33,5	986	---
H2P(1000+650+600)	Aire	303	29,41	46,7	941	---
A2A	Aire	352	12,5	24,9	1107	---
A2P(1000)	Aire	329	13	27,8	1008	---
A2P(1000+650+600)	Aire	318	18,7	34,4	963	---
H2A	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	327	6,7	8,8	989	73
H2P(1000)	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	319	6,7	9,9	945	70
H2P(1000+650+600)	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	303	6,7	18,8	890	60
A2A	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	352	6,7	5,7	1035	77
A2P(1000)	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	329	6,7	8,2	971	71
A2P(1000+650+600)	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	318	6,7	13,5	912	61

Siendo: DE: deformación específica; RA: reducción de área;  $\sigma_{UTS}$ : resistencia a la tracción; IFH: índice de fragilización por hidrógeno

Se sabe que una de las variables que controla el daño por hidrógeno es la dureza de la estructura. A mayor dureza mayor susceptibilidad a este mecanismo de degradación. En este sentido, los PWHT disminuyeron la sensibilidad a la FH ya que en estas muestras se registraron los menores valores de dureza.

En las **figuras 4 – 2.29** y **4 – 2.30** se muestran las imágenes MEB de la superficie de fractura de los cupones soldados con Ar+5 %He y Ar+18 %CO<sub>2</sub>, respectivamente.

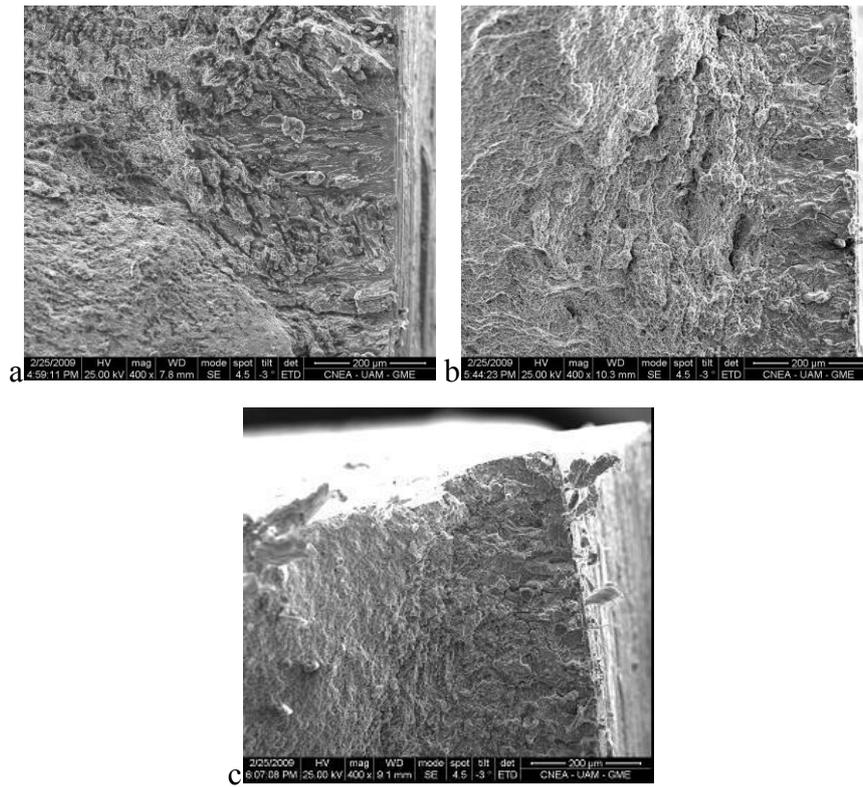


Figura 4 - 2.29.- a: H2A; b: H2P(1000); c: H2P(1000+650+600)

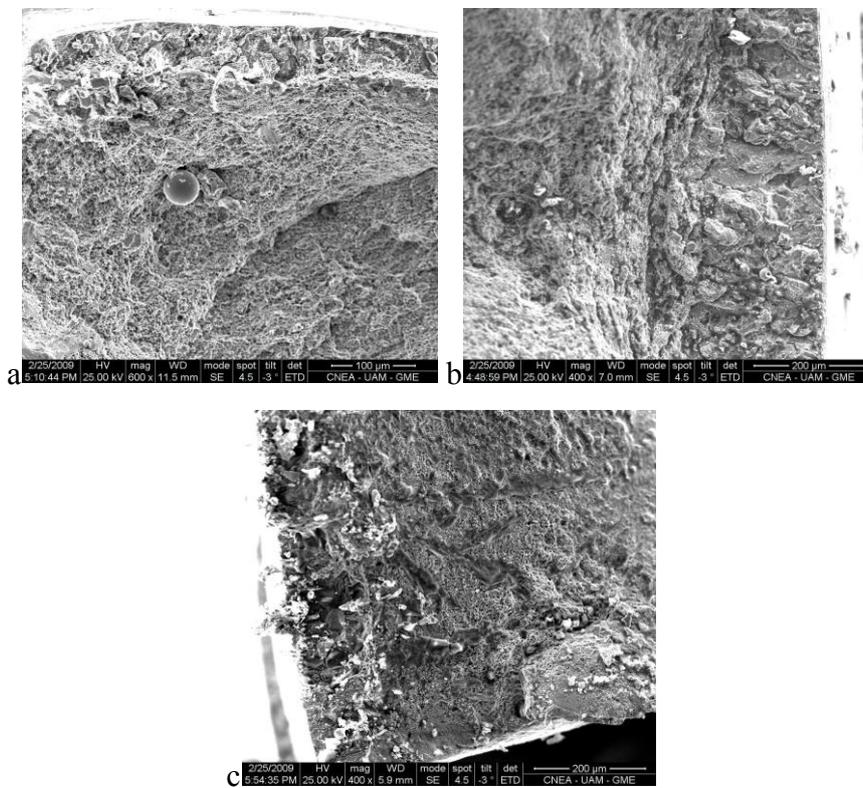
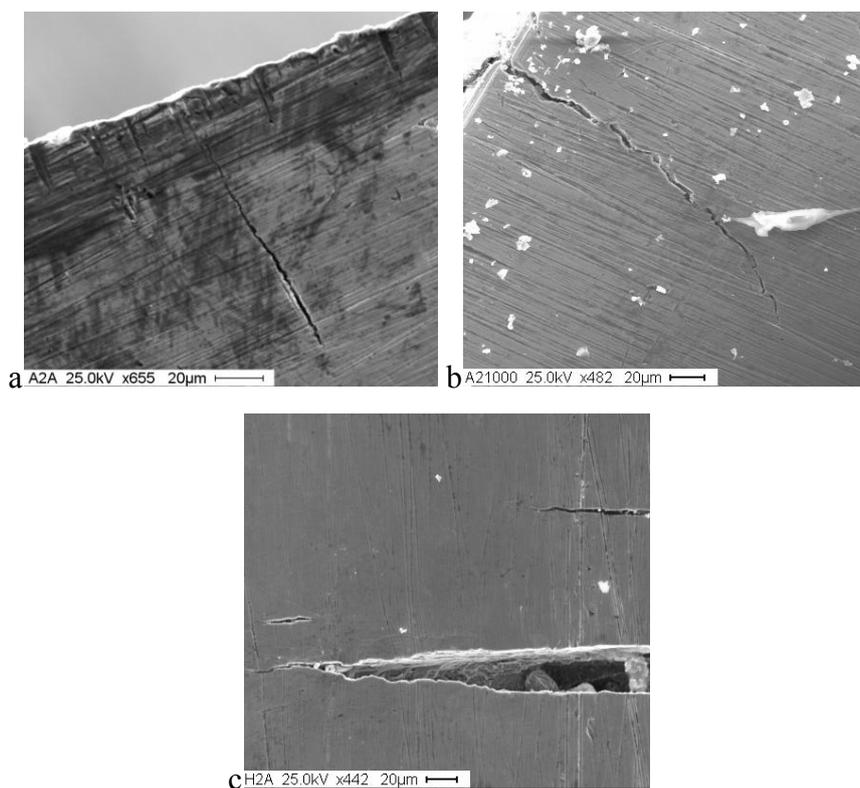


Figura 4 - 2.30.- a: A2A; b: A2P(1000); c: a2P(1000+650+600)

El análisis de las probetas ensayadas bajo condiciones de H muestran una superficie de fractura frágil [21]. Debido a que el H ingresa al material del exterior, su concentración es mayor en la superficie de la probeta. Por ello la fractura siempre comienza sobre la superficie de la probeta. Ésta es una característica de los ensayos de fisuración inducida por el medio [22] y la rotura final es por sobrecarga. La velocidad de ensayo, no da tiempo a que se manifiesten los mecanismos de DpH y por ende, el último sector en romper lo hace en forma dúctil [22]. El inicio de la fisuración fue transgranular y la propagación siguió diferentes mecanismos dependiendo de la condición del material. Con lo cual, en la periferia de la superficie de fractura se evidenciaron las fracturas trans e inter granular [21, 23]. Por otro lado, la **figura 4 – 2.31** evidencia fisuras secundarias en la superficie de las probetas, con dirección perpendicular a la tensión aplicada, características de estos materiales bajo estas condiciones [22].



**Figura 4 - 2.31.-** a: A2A; b: A2P(1000); c: H2A

**4 - 2.3.- REFERENCIAS**

- 1 Cullity, B. D. y Stock, S. R.; *Elements of X ray diffraction*; Prentice-Hall; 3rd Edition, New Jersey; 2001
- 2 Karlsson, L., Rigdal, S., Sweden, G., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Svetsaren; No 3; 1999
- 3 Karlsson, L., Rigdal, S., Broek, J. V. D., Goldschmitz, M. y Pedersen, R.; *Welding of supermartensitic stainless steels. Recent developments and application experience*; Svetsaren; No 2; 2002
- 4 ASTM E23-05; *Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials*; 2005
- 5 Marshall, A. W. y Farrar, J. C. M.; *Welding of ferritic and martensitic 13%Cr steels. Preliminary report (draft 2)*; IIW Doc IX-H-422-98; 1998
- 6 Bilmes, P. D.; *Rol de la austenita en las propiedades mecánicas de metales de soldadura de aceros inoxidable soft martensíticos*; Tesis de Doctor en Ingeniería Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina; 2000
- 7 Zappa, S., Svoboda, H. G., Rissone, M. R. D., Surian, E. S. y Vedia, L. A. D.; *Efecto del tratamiento térmico post-soldadura en las propiedades de un acero inoxidable supermartensítico depositado con un alambre tubular metal-cored*; Soldagem & Inspeção.; Vol. 12, Nro 2; 2007
- 8 Karlsson, L., Bruins, W., Gillenius, C., Rigdal, S. y Goldschmitz, M.; *Matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Supermartensitic Stainless Steels'99, Brussels, Belgium; 1999
- 9 Bilmes, P. D., Solari, M. y Llorente, C. L.; *Characteristics and effect of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals*; Materials Characterization; 46; 2001
- 10 Technical Sheet OK Tubrod; 15-55 ESAB; 2004
- 11 Shibata, T. y Takeyama, T.; *Stochastic theory of pitting corrosion*; Corrosion 1977, NACE, Houston; vol 33 (7) 1977

- 12 Baroux, B. y Marcus, P.; *Corrosion mechanism in theory and practice*; Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels; Dekker, M.; New York, 2002
- 13 Shibata, T.; *Uhlig's Corrosion Handbook*; Corrosion probability and statistical evaluation of corrosion data; Sons, J. W. A.; New York, 2000
- 14 Zappa, S., Burgueno, A., Svoboda, H., Rissone, M. R. D. y Surian, E.; *Propiedades, microestructura y resistencia a la corrosion del metal de aporte puro de acero inoxidable supermartensitico*; CONAMET/SAM 2008, Santiago de Chile, Chile; 2008
- 15 Anselmo, N., May, J. E., Mariano, N. A., Nascente, P. A. P. y Kuri, S. E.; *Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO<sub>2</sub>-saturated synthetic seawater*; Materials Science & Engineering A 428; 2006
- 16 NACE Standard TM0177-05; *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments*; 2005
- 17 European Federation of Corrosion; *Corrosion resistant alloys for oil and gas production guidance on general requirements and test methods for H<sub>2</sub>S service*; Materials, I. O.; Londres, 1996
- 18 Amaya, H., K.Kondo, Taniyama, A., Sagara, M. y Ogawa, K.; *Stress corrosion cracking sensitivity of super martensitic stainless steel in high chloride concentration environment*; Corrosion 2004, NACE, Houston; Paper No 04124; 2004
- 19 Kimura, M., Tamari, T. y Shimamoto, K.; *High Cr stainless steel OCTG with high strength and superior corrosion resistance*; JFE Technical Report; No 7; 2006
- 20 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Ipiña, J. P.; *Toughness and microstructure of 13Cr4NiMo high strength steel welds*; Journal of Materials Engineering and Performance; 2000
- 21 Srinivasan, P. B., Sharkawy, S. W. y Dietzel, W.; *Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments*; Materials Science & Engineering A 385; 2004
- 22 Hazarabedian, A., Bilmes, P., Llorente, C. y Garcia, J. O.; *Efecto de los tratamientos térmicos de post soldadura sobre la resistencia al daño por*

- hidrógeno de aceros inoxidables "soft martensíticos"; Jornadas SAM/CONAMET, San Carlos de Bariloche, Argentina; 2003*
- 23 Srinivasan, P. B., Sharkawy, S. W. y Dietzel, W.; *Environmental cracking behavior of submerged arc-welded supermartensitic stainless steel weldments; Journal of Materials Engineering and Performance; 13 (2); 2004*



# CAPÍTULO 5 - 1

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA LÍNEA PRINCIPAL

## CONTENIDO

<b>Capítulo 5 - 1</b> .....	<b>291</b>
<b>Análisis y discusión de la línea general</b> .....	<b>291</b>
<b>5 - 1.1.- Introducción y objetivo</b> .....	<b>294</b>
<b>5 - 1.2.- Línea general</b> .....	<b>294</b>
<b>5 - 1.2.1.- Efecto del GP y el CA sobre la composición química</b> .....	<b>294</b>
<b>5 - 1.2.2.- Efecto del GP y el CA sobre el nivel inclusionario</b> .....	<b>294</b>
<b>5 - 1.2.3.- Efecto del GP y el CA sobre el modo de solidificación</b> .....	<b>297</b>
<b>5 - 1.2.4.- Efecto del GP sobre los puntos críticos</b> .....	<b>302</b>
<b>5 - 1.2.5.- Efecto del GP y el CA sobre la microestructura</b> .....	<b>307</b>
<b>5 - 1.2.6.- Efecto del PWHT sobre la microestructura</b> .....	<b>314</b>
<b>5 - 1.2.7.- Efecto del GP, el CA y el PWHT sobre las propiedades mecánicas</b> ..	<b>318</b>
<i>5 - 1.2.7.1.- Efecto del GP y el CA sobre la dureza</i> .....	<i>318</i>
<i>5 - 1.2.7.2.- Efecto del PWHT sobre la dureza</i> .....	<i>321</i>
<i>5 - 1.2.7.2.- Efecto del GP y el CA sobre las propiedades en tracción</i> .....	<i>323</i>
<i>5 - 1.2.7.3.- Efecto del PWHT sobre las propiedades en tracción</i> .....	<i>327</i>
<i>5 - 1.2.7.4.- Efecto del GP y el CA sobre la tenacidad al impacto</i> .....	<i>330</i>
<i>5 - 1.2.7.5.- Efecto del PWHT sobre la tenacidad al impacto</i> .....	<i>333</i>
<b>5 - 1.3- Referencias</b> .....	<b>336</b>

## 5 - 1.1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

El objetivo de este capítulo fue el de analizar y discutir los resultados obtenidos de la línea general. Se discutirán los resultados obtenidos bajo las diferentes condiciones de proceso de soldadura, como el gas de protección (GP), el calor aportado (CA) y el tratamiento térmico post soldadura (PWHT) sobre la microestructura, la dureza, las propiedades en tracción y la tenacidad al impacto. En la siguiente sección se discutirán los resultados de las líneas complementarias.

## 5 - 1.2.- LÍNEA GENERAL

### 5 – 1.2.1.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

En el **capítulo 4** se ha discutido el efecto del potencial de oxidación del gas de protección y el calor aportado. Como recordatorio podemos mencionar que al variar el gas de protección se encontró una leve variación de la composición química.

Al soldar con mayor potencial de oxidación en la atmósfera gaseosa se incrementaron los contenidos de C, O, N y S asociados a la descomposición del CO<sub>2</sub>. Además, disminuyeron los demás elementos debido al mayor poder de oxidante en la atmósfera de protección.

Por otro lado, si bien se sabe [1] que a mayor calor aportado mayor es el tiempo que permanece la piqueta líquida caliente generando un mayor efecto de oxidación en determinados elementos, no se observó este fenómeno para los parámetros de soldadura empleados, aunque sí se evidenció un mayor contenido de O al usar una mayor energía de arco eléctrico.

### 5 - 1.2.2.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE EL NIVEL INCLUSIONARIO

Una característica muy relevante en la soldadura de aceros por arco eléctrico es la presencia de inclusiones no metálicas en el metal de soldadura. Estas inclusiones tienen un marcado efecto en las propiedades mecánicas del material, sobre todo en las propiedades de tenacidad de un acero inoxidable supermartensítico.

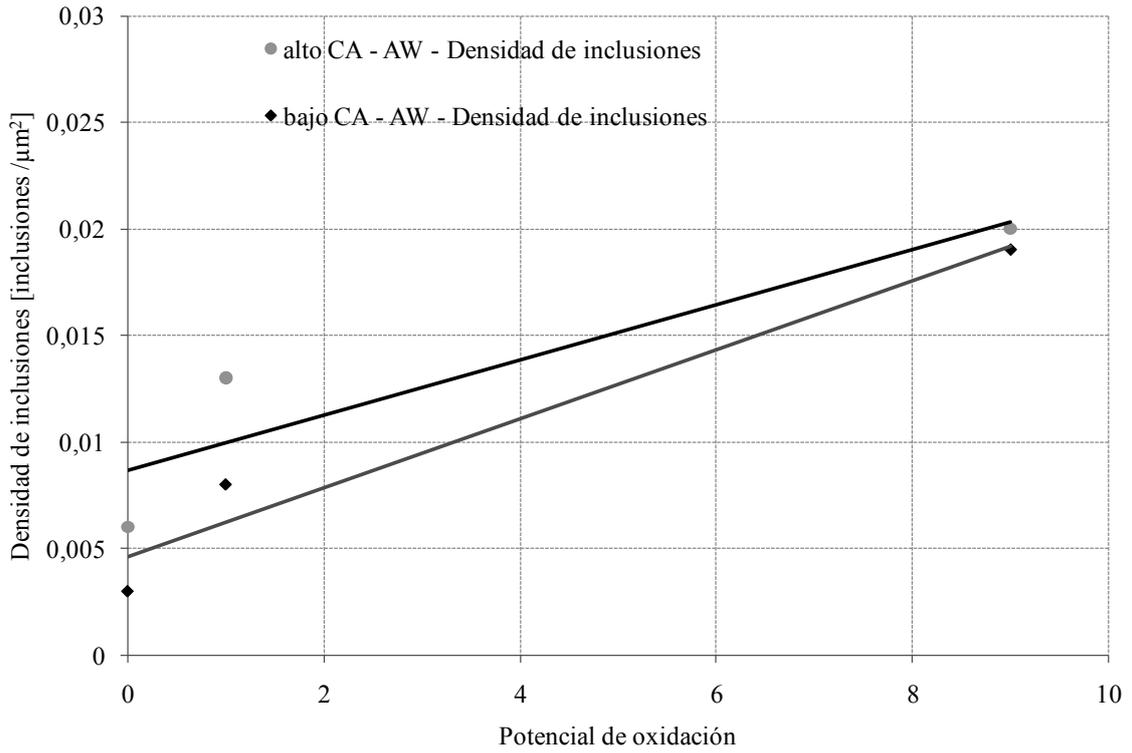
El metal líquido antes y durante la solidificación interactúa con el medio que lo rodea disolviendo gases (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno). Las reacciones que se producen entre estos elementos disueltos y los que se encontraban disueltos previamente (Mn, Si, C, Fe, Al,

Ti, etc.) dan origen a las inclusiones no metálicas, siendo éstas los productos de dichas reacciones [2]. La mayoría de las inclusiones no metálicas son óxidos formados durante el enfriamiento entre 2230 °C y 1530 °C. Bajo ciertas condiciones también pueden formarse nitruros y sulfuros durante la solidificación o en el posterior enfriamiento en estado sólido. Por esto es que en la literatura se utiliza el término “inclusiones no metálicas” más general para describir el amplio rango de inclusiones que se forman en la soldadura de aceros [3].

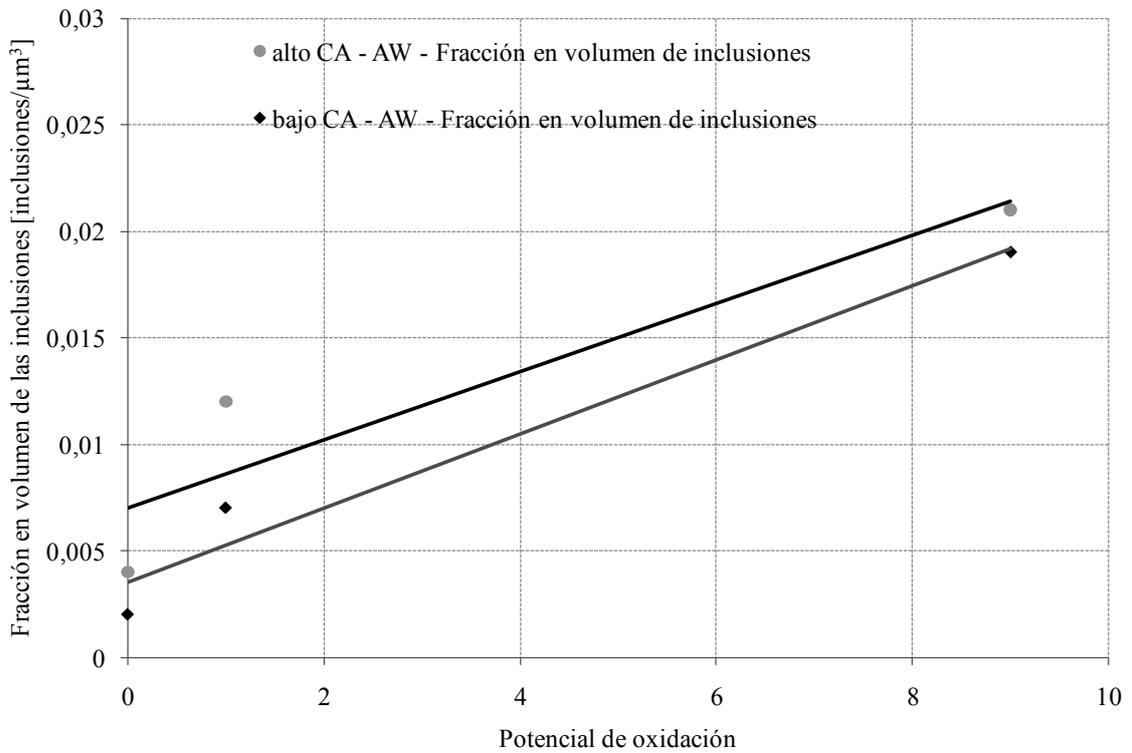
Aquellas inclusiones formadas en forma externa a la pileta de soldadura, por ejemplo en el proceso de transferencia metálica desde el arco eléctrico, se denominan primarias o exógenas. Estas inclusiones relativamente grandes no se remueven por flotación o procesos de absorción. Por otra parte, a partir del proceso de solidificación, ya sea como resultado de las reacciones de desoxidación en la pileta o por inestabilidad del frente de solidificación, pueden formarse nuevas fases (óxidos, nitruros y sulfuros) en las zonas interdendríticas si se dan las condiciones termodinámicas y cinéticas adecuadas. Estas inclusiones formadas durante la solidificación en la pileta de soldadura se denominan endógenas o secundarias [4-5].

A partir de los resultados del nivel de inclusiones detallados en el **capítulo 4**, se observó que a medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección aumentaron la cantidad de inclusiones (CI), la densidad de inclusiones (DI) y la fracción en volumen de inclusiones (FVI) como consecuencia del aumento del contenido de O. Las **figuras 5 - 1.1** y **5 - 1.2** muestran la gráfica de la DI y la FVI en función al potencial de oxidación para las muestras soldadas con bajo y alto calor aportado, respectivamente. En esta gráfica se puede observar que el gas de protección tuvo un fuerte efecto sobre la densidad y la fracción en volumen de las inclusiones ya que, aumentaron dos veces la FVI y la DI al pasar de Ar + 5 %He a Ar + 2 %CO<sub>2</sub> y cuatro veces para Ar + 18 %CO<sub>2</sub>.

Las probetas soldadas con mayor calor aportado presentaron una mayor cantidad, densidad y fracción en volumen de inclusiones, respecto de los cupones soldados con menor CA. Este fenómeno podría estar asociado, en forma general, a los mayores contenidos de O presentes en el metal de aporte puro para los cupones soldados con 2 pasadas por capa, es decir con alto calor aportado.

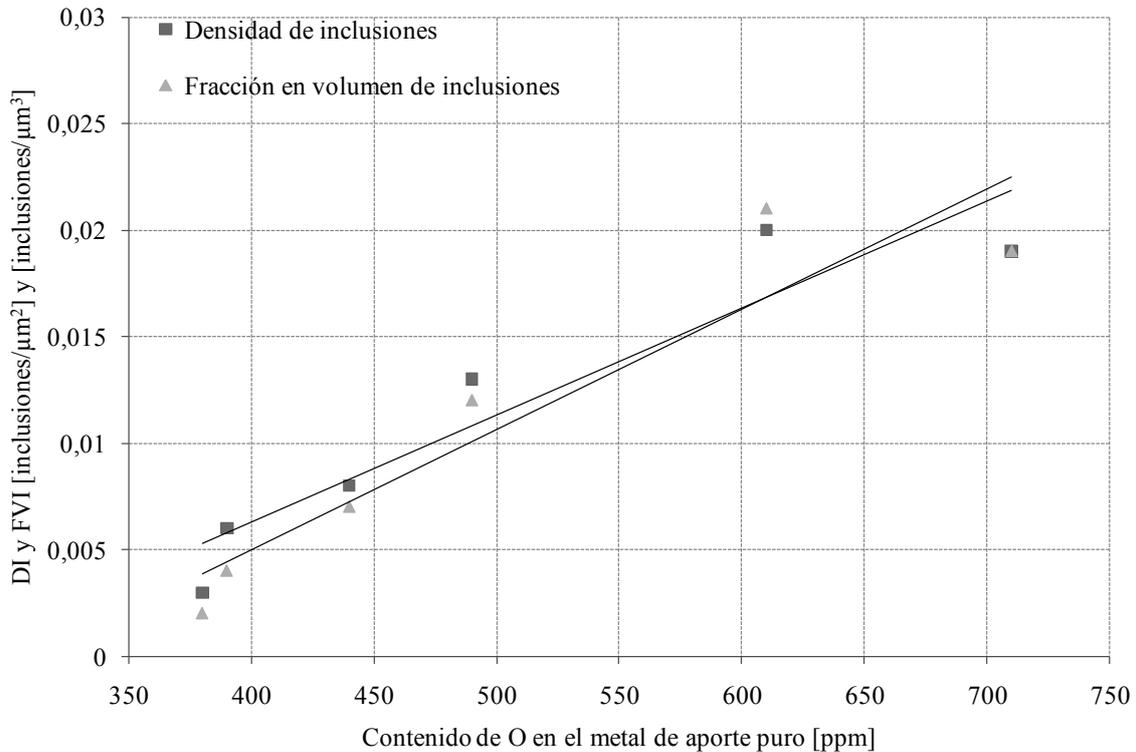


**Figura 5 - 1.1.-** Densidad de inclusiones vs. PO en condición AW



**Figura 5 - 1.2.-** Fracción en volumen vs. PO en condición AW

La **figura 5 - 1.3** muestra las variaciones de la DI y de la FVI en función del contenido de O. En esta imagen se puede apreciar que a medida que aumentó el contenido de O, existió una tendencia hacia el aumento del nivel inclusionario en el metal soldado. Asimismo, se observa que entre 600 y 650 ppm se obtuvo un máximo en los valores mencionados.



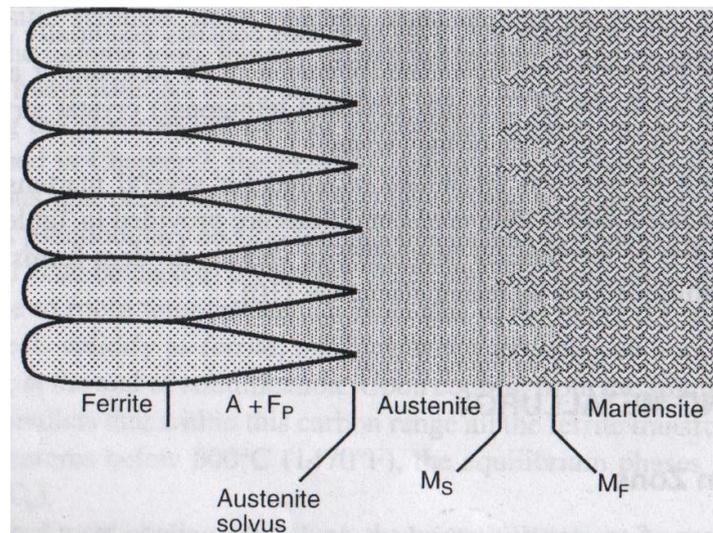
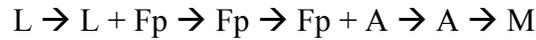
**Figura 5 - 1.3.-** DI y FVI vs. O para alto y bajo CA

Finalmente podemos mencionar que a mayor contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección y a mayor calor aportado, mayor serán la densidad y la fracción en volumen de las inclusiones de los depósitos soldados de AISM.

### 5 - 1.2.3.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE EL MODO DE SOLIDIFICACIÓN

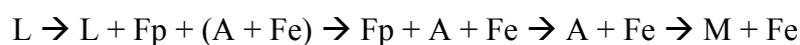
El metal fundido de un acero inoxidable martensítico, con una composición química nominal de 11 a 14 %Cr y 0,10 a 0,25 %C, solidifica como ferrita primaria (Fp). La segregación de C y otros elementos durante la solidificación puede, en algunos casos, generar la formación de austenita o una mezcla de ferrita y austenita al final del proceso de solidificación. Cuando el metal soldado enfría en estado sólido, la austenita consume a la ferrita, resultando en una estructura completamente austenítica alrededor de los 1100 °C. Esta austenita transformará a

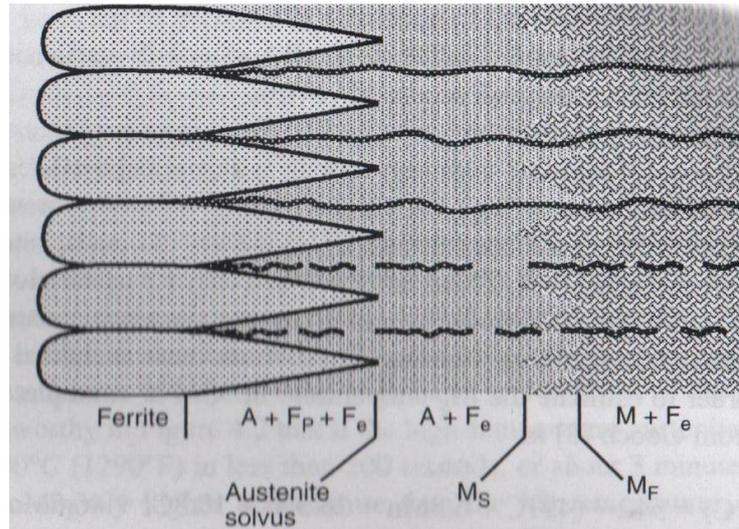
martensita, con un posterior enfriamiento. Esta transformación está representada por la secuencia que se esquematiza en la **figura 5 - 1.4**. De esta manera, el modo de solidificación, para obtener una estructura completamente martensítica (a partir del líquido L) será [6]:



**Figura 5 - 1.4.-** Transformación de una estructura completamente martensítica. Fp: ferrita primaria; A: austenita; M: martensita [6]

Si por algún motivo en el proceso de solidificación la ferrita es suficientemente enriquecida en elementos alfégenos (particularmente Cr y Mo) no transformará en austenita en el enfriamiento por debajo del rango de temperaturas de solidificación. Esta ferrita se ubicará a lo largo de los granos y sub/granos de solidificación y la estructura final de la soldadura consistirá en una mezcla de martensita y ferrita eutéctica ya que se presume que esta forma de ferrita se genera a través de una reacción eutéctica a finales de la solidificación [6]. La cantidad de ferrita dependerá de la relación entre los elementos alfégenos y gammágenos y las condiciones de solidificación. Esta secuencia de solidificación está esquematizada en la **figura 5 - 1.5**. De esta manera, el modo de solidificación para obtener una estructura con martensita y ferrita eutéctica, será [6]:





**Figura 5 - 1.5.-** Transformación de una estructura martensita y ferrita. Fp: ferrita primaria; Fe: ferrita eutéctica; A: austenita; M: martensita [6]

Sin embargo, en la literatura no se mencionan diferencias en la austenita retenida eutéctica y la generada producto de la transformación de la ferrita durante el enfriamiento para este tipo de aceros.

Además, es posible que algo de ferrita primaria no transforme completamente en austenita a elevadas temperaturas y quede retenida posterior al enfriamiento a temperatura ambiente [6]. Por otro lado, también es posible que algo de austenita (eutéctica y la generada por transformación desde la ferrita al disminuir la temperatura) quede retenida en la estructura al final de la solidificación. La siguiente ecuación describe este comportamiento:

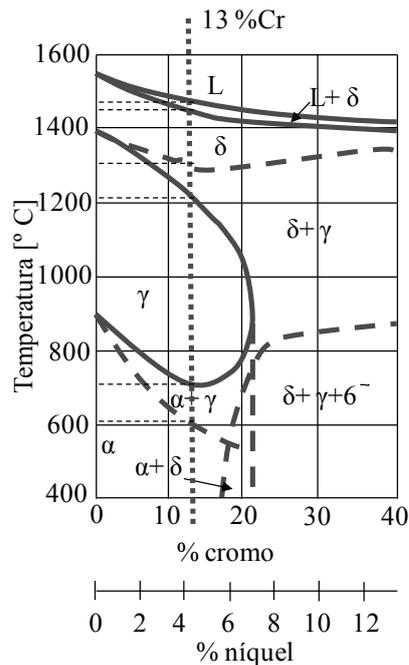


Algunos autores [7], sugieren que la ferrita puede ser retenida a lo largo del corazón dendrítico original debido a una transformación incompleta en austenita.

Además, puede ocurrir la precipitación de carburos, dependiendo de la velocidad de enfriamiento. Estos carburos son normalmente del tipo  $M_{23}C_6$  o  $M_7C_3$ , donde M es preponderantemente Cr y Fe [6].

De acuerdo con lo mencionado anteriormente y con las microestructuras resultantes en nuestros cupones soldados, vemos que el modo de solidificación fue una mezcla de los modos de solidificación mencionados anteriormente, obteniéndose una estructura martensítica con fracciones de ferrita de diferentes morfologías y austenita retenida. En los aceros AISI la solidificación en ferrita delta comienza a alrededor de los 1500 °C y el metal

de soldadura se encuentra en estado completamente sólido a los 1430 °C, aproximadamente [8]. Alrededor de los 1300 °C, la ferrita comienza a transformarse en austenita y termina en los 1200 °C [8]. Desde esta temperatura hasta los 700 °C el material se encuentra dentro del campo completamente austenítico [8]. Con las velocidades de enfriamiento reales generadas durante el proceso de soldadura, pequeñas cantidades de ferrita delta son subenfriadas durante el proceso de transformación de ferrita a austenita ya que, entre otras cosas, este fenómeno ocurre en un muy corto tiempo, típicamente fracciones de segundo [8]. La nueva formación de cristales de austenita secundaria comienza en el borde de grano de los cristales de la ferrita primaria que se enriquece, con más frecuencia, en Ni y se empobrece en Cr debido a segregaciones durante la solidificación. Estos límites de grano son sitios ideales para nuclear la austenita secundaria [8]. La **figura 5 - 1.6** muestra el diagrama de equilibrio de estas aleaciones, donde se pueden observar las temperaturas anteriormente mencionadas [8-9].



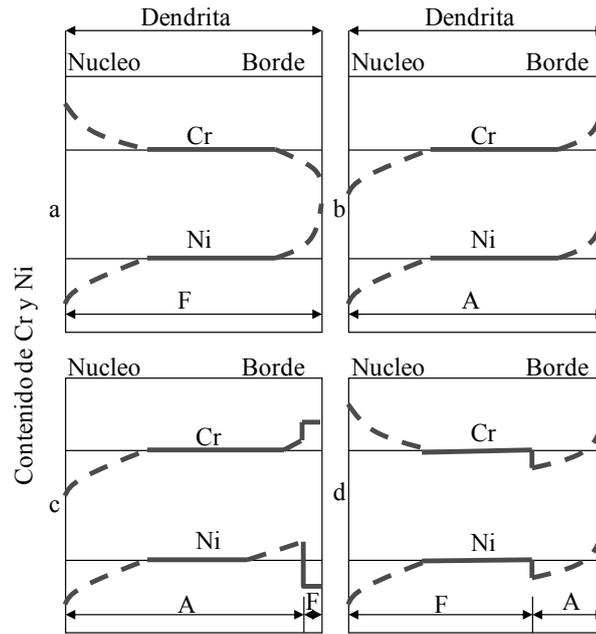
**Figura 5 - 1.6.-** Porción del diagrama de equilibrio para aceros del sistema Fe-Cr-Ni [8]

La segregación que tiene lugar en los cristales, en función del tipo de solidificación durante el enfriamiento, fue estudiada por Cieslak y Savage [10] abarcando un gran número de aleaciones y utilizando el proceso de soldadura semiautomático con protección gaseosa. Los autores encontraron cuatro diferentes posibilidades de solidificación primaria, conduciendo a diferentes tipos de segregación:

- .- Solidificación completa en ferrita delta
- .- Solidificación completa en austenita
- .- Solidificación parcial en austenita y solidificación parcial en el sector de tres fases (L + ferrita + austenita) con precipitación de ferrita delta en el líquido remanente
- .- Solidificación parcial en ferrita delta y solidificación parcial en el sector de tres fases con precipitación de austenita en el líquido remanente

Las segregaciones que se producen en el corte de la sección de un cristal se esquematiza en la **figura 5 - 1.7** [10]. La solidificación completa de ferrita, es la figura **figura 5.7.a**, produce un enriquecimiento de Cr y empobrecimiento de Ni en el núcleo del cristal. El borde de la dendrita al final de la solidificación se aproxima a la composición química del líquido remanente empobrecido en Cr y enriquecido en Ni. La solidificación completa de austenita primaria conducirá a una disminución de los contenidos de Cr y Ni en el núcleo y un aumento de estos elementos en el borde de la dendrita, como se muestra en la **figura 5 - 1.7.b**. La **figura 5 - 1.7.c** muestra un modo de solidificación principalmente de austenita precipitando en el líquido remanente de ferrita, donde se aprecia un salto en la dirección y magnitud de la segregación. Un efecto similar, el cual difiere solamente en la dirección de segregación, se produce si precipita ferrita primaria y luego, debido al enriquecimiento en Ni del líquido remanente, precipita austenita [8, 10] mostrado en la **figura 5 - 1.7.d**.

Por lo mencionado anteriormente y de acuerdo con lo observado en las fotos microestructurales (ver **Capítulo 4**), el proceso de solidificación de los cupones soldados en este trabajo no ocurrió mediante un solo mecanismo. Son varias las formas de solidificación, evidenciadas por las distintas morfologías de ferritas (Eutéctica, Vermicular y Widmanstätten) encontradas en los cupones soldados. Es decir, en zonas localizadas el modo de solidificación fue completamente ferrítico, en otras zonas el metal fundido solidificó con un modo parcialmente ferrítico, precipitando en el líquido remanente austenita y en otras zonas el metal de soldadura solidificó parcialmente austenita primaria y en el líquido remanente ferrita delta, generando diferentes morfologías de ferrita delta retenida en la estructura a temperatura ambiente.



**Figura 5 - 1.7.-** Representación esquemática de la segregación y la distribución de Cr y Ni en un corte de la dendrita durante la solidificación en un metal de soldadura. a: solidificación completa en ferrita; b: solidificación completa en austenita, c: solidificación parcial en austenita con precipitación de ferrita delta en el líquido remanente, d: solidificación parcial en ferrita con precipitación de austenita en el líquido remanente [8]

No se encontraron variaciones generadas por el cambio del gas de protección ni el calor aportado en los modos de solidificación, ya que en todos los casos en estudio se observaron, aproximadamente, las mismas morfologías de ferrita que indican diferentes frentes de solidificación.

#### 5 - 1.2.4.- EFECTO DEL GP SOBRE LOS PUNTOS CRÍTICOS

Las temperaturas de transformación en estado sólido constituyen un dato importante para la selección del tratamiento térmico post soldadura a emplear para obtener las propiedades deseadas. Tal es así, que una mala selección de las temperaturas de PWHT puede ocasionar efectos no deseados sobre la dureza, las propiedades en tracción, la tenacidad y la resistencia a la corrosión.

El alto contenido de Ni de los aceros AISM, fundamentalmente los de media y alta aleación, reduce significativamente la temperatura  $A_{C1}$ . Basados en la relación establecida por el TWI, la temperatura  $A_{C1}$  de las aleaciones que contienen 4 % de Ni puede ser tan baja como unos 500 °C. Esto puede ser un problema durante el tratamiento térmico, ya que las temperaturas

normales de tratamientos térmicos para aceros martensíticos son superiores a los 600 °C [6]. A temperaturas por debajo de los 600 °C la velocidad de difusión es relativamente baja y los tiempos de revenido pueden ser bastante largos. La siguiente relación fue propuesta por el TWI para estimar la temperatura  $A_{C1}$  de un acero 13 %Cr con un contenido de C menor a 0,05 % en peso en función a su composición química [6, 11].

$$A_{C1} = 850 - 1500(C + N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr - 10)$$

La **tabla 5 - 1.1** muestra los valores de la temperatura  $A_{C1}$  determinados por la ecuación anterior para los seis cupones soldados en condición como soldado.

**Tabla 5.1.1.-** Temperatura  $A_{C1}$  para los cupones soldados en condición AW

Cupón	$A_{C1}$ [°C]
H3A	572
H2A	577
C3A	566
C2A	569
A3A	553
A2A	541

La ecuación empírica anterior, cuyos resultados se muestran en la **tabla 5 - 1.1**, para el cálculo de  $A_{C1}$  no resultó ser adecuada para estimar la temperatura de transformación, ya que arrojó valores por debajo de los medidos por dilatometría, presentados en el **capítulo anterior**, en el orden de los 20 °C para el cupón H3A y 120 °C para el cupón A3A. Además, en forma general podemos decir que la temperatura  $A_{C1}$ , calculada con la ecuación anterior, disminuye levemente a medida que aumenta el potencial de oxidación en la atmósfera gaseosa. Sin embargo, los resultados determinados por dilatometría muestran que a medida que al aumentar el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección, aumentó la temperatura  $A_{C1}$ . Por lo dicho anteriormente, parece no ser un buen criterio utilizar estas ecuaciones dadas en la literatura para determinar las temperaturas de transformación  $A_{C1}$ , en depósitos de soldadura de aceros inoxidable supermartensíticos.

Marshall y Farrar [12] indicaron que la temperatura  $A_{C1}$  real para un acero inoxidable de grado bajo está en el orden de los 650 °C, mientras que las aleaciones de grado alto están en

el orden de los 630 °C. Estas temperaturas son más altas que las que se predicen con la ecuación anterior desarrollada por el TWI. En base a esta diferencia, el uso de estas ecuaciones para la selección de la temperatura de PWHT debe ser considerado cuidadosamente y los resultados verificados experimentalmente para prevenir un indeseado endurecimiento de la estructura debido a una parcial austenización que puede generar martensita fresca [6] ya que el PWHT es usualmente recomendado en depósitos de soldadura de los AISM para revenir la martensita, mejorando la tenacidad y la ductilidad mientras que la resistencia mecánica se reduce sólo en un 10 a 20 %. El Ni es un elemento que tiene un fuerte efecto sobre la reducción de la temperatura  $A_{C1}$ , mientras que el Mo causa el efecto contrario. En este sentido, las pequeñas variaciones de determinados elementos observadas en la composición química podrían generar modificaciones en las temperaturas críticas.

La **tabla 5 - 1.2** muestra las diferencias de la temperatura crítica  $A_{C1}$  en función a la adición, cada 1 % en peso, de determinados elementos de aleación para un acero 12 %Cr acorde con lo reportado por Irving, Crowe y Pickering [8, 13], para las probetas H3A y A3A. En ésta tabla se puede observar que incrementar en un acero 12 %Cr 1 % de Mn disminuye la temperatura  $A_{C1}$  25 °C, 1 % de Si 30 °C y 1 % de Ni 30 °C. Como puede verse en esta tabla, variaciones de los contenidos de determinados elementos, tienen influencia sobre la temperatura  $A_{C1}$ . Es decir, al aumentar los contenidos de Mn, Si y Ni, en este ejemplo, mayor es el efecto de reducción de la temperatura  $A_{C1}$  determinada experimentalmente.

**Tabla 5.1.2.-** Cambios en la temperatura de transformación  $A_{C1}$  teórica en función a la adición de 1 % en peso de Mn y Ni

Elemento	Cambio de $A_{C1}$ por la adición de 1 % en peso [°C]	Composición Química medida en los cupones		Efecto para H3A	Efecto para A3A
		H3A	A3A		
Mn	-25	1,72	1,57	- 43	- 39,25
Si	-30	0,44	0,42	- 13,2	- 12,6
Ni	-30	6,21	6,12	- 186,3	- 183,6

Las temperaturas de transformación medidas en las probetas H3A y A3A fueron 590 y 660 °C, respectivamente, para una misma velocidad de calentamiento (1 °C/minuto). Es decir la probeta soldada con Ar+18%CO<sub>2</sub> presentó una mayor temperatura de transformación que la soldada con Ar+5%He. Lo observado en la **tabla 5 - 1.2** respecto de los efectos del Mn, Si y Ni sobre la disminución de  $A_{C1}$ , puede ser uno de los motivos que justifica este

comportamiento ya que al aumentar los contenidos de determinados elementos, mayor es el efecto en cuanto a la disminución de la temperatura  $A_{C1}$ , algo que ocurrió experimentalmente.

Según Lippold y Alexandrov [14], aumentando la velocidad de calentamiento, aumenta la temperatura  $A_{C1}$ . Para nuestras mediciones aumentando la velocidad de calentamiento de 1 a 10 °C/minuto, la temperatura de transformación cambió de 590 a 640 °C para el cupón H3A (soldado con Ar+5%He con 1 kJ/mm) acorde con lo esperado y con lo reportado en la literatura [14].

Por otro lado, la temperatura de comienzo de la transformación de austenita en martensita ( $M_S$ ) está, en primera instancia, en función a la composición química. Algunos elementos de aleación tienden a disminuir la temperatura  $M_S$ , siendo el C el más influyente. Un gran número de relaciones han sido reportadas para predecir la temperatura  $M_S$  en aceros inoxidable [6, 11]. Las siguientes expresiones muestran la relación entre la composición química y la temperatura  $M_S$ , de acuerdo con la literatura [13, 15]:

$$M_S[^\circ\text{C}] = 300 - 474C - 33Mn - 17Ni - 17(Cr - 12) - 21Mo - 11W - 11Si$$

$$M_S[^\circ\text{C}] = 540 - 497C - 6,3Mn - 36,3Ni - 10,8Cr - 46,6Mo$$

La primera fue obtenida experimentalmente de un estudio para un acero 12 %Cr [13], el cual restringe el rango de composición química, mientras que la segunda expresión fue generada por análisis de regresión de datos publicados en aleaciones con una composición química entre un 10 a 18 %Cr y de 0 a 7 %Ni [15]. Según la literatura [11], el cálculo de la temperatura  $M_S$  no es exacto y se dice que puede encontrarse dentro de cierto rango +/- 30 °C.

En los aceros 13%Cr la formación de la martensita, muestra ciertas características; más de un 50% de la transformación tiene lugar en sólo 20 a 50 °C por debajo de la  $M_S$  durante el enfriamiento. Sin embargo, la baja temperatura  $M_S$  de los AISM significa que, en particular, estas aleaciones mostrarán alguna retención de austenita en el metal de soldadura en el enfriamiento a temperatura ambiente [11]. Los contenidos de austenita en soldaduras con consumibles de AISM pueden ser bastante altos, posiblemente debido a la segregación de determinados elementos y a la alta densidad de defectos de la red en la estructura [11].

La **tabla 5 - 1.3** presenta los resultados obtenidos del cálculo de la temperatura  $M_S$  establecida por Gooch [11, 15]. Asimismo, en la misma tabla se observa la tendencia de

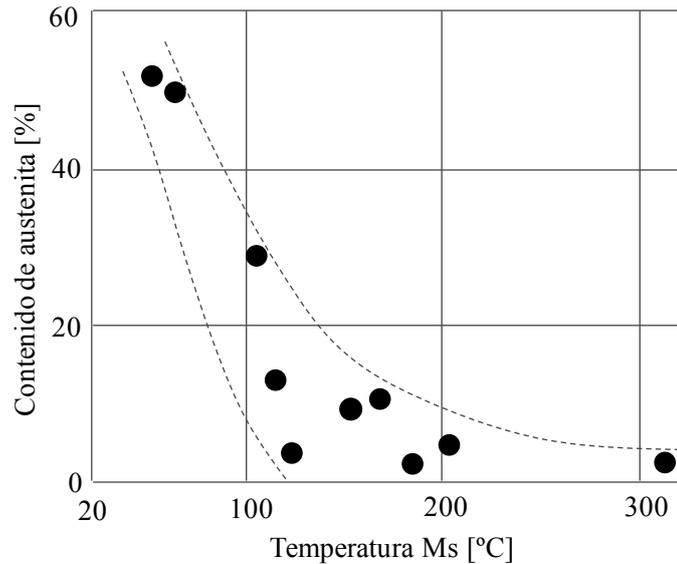
aumentó de la temperatura cuando aumentaron los contenidos de CO<sub>2</sub> en el gas de protección.

**Tabla 5.1.3.-** Cálculo de la temperatura M<sub>s</sub>

Probeta	M <sub>s</sub>
H3A	44
H2A	39
C3A	46
C2A	46
A3A	57
A2A	54

Las temperaturas M<sub>s</sub> para los seis cupones soldados calculadas por el método de Gooch [11] no se ajustaron a las temperaturas medidas por dilatometría ya que aquellas estuvieron muy por debajo de los determinados experimentalmente. Además, de acuerdo con lo calculado, al aumentar el potencial de oxidación en el gas de protección aumentaron los valores de M<sub>s</sub> calculados. Sin embargo, las mediciones realizadas arrojaron un efecto opuesto. Al aumentar el PO disminuyó levemente la temperatura de transformación de austenita a martensita, siendo 125 °C para el cupón H3A y 115 °C para A3A. El comportamiento de un acero ante la transformación martensítica depende de su nivel de aleación [16]. Los aceros de alto grado de aleación tendrán bajas temperaturas M<sub>s</sub>, mientras que los aceros de menor grado transforman a martensita a una mayor temperatura [16]. Éste podría ser un motivo que explicara la disminución de la temperatura M<sub>s</sub> al aumentar el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección, ya que al soldar con un mayor poder oxidante se genera una leve disminución de los elementos transferidos al depósito. En este sentido, este leve menor nivel de aleación generado en los cupones soldados con alto CO<sub>2</sub> podría explicar la leve disminución de la temperatura M<sub>s</sub> determinada mediante dilatometría.

La **figura 5 - 1.8** presenta la relación entre la temperatura M<sub>s</sub> y el contenido de austenita retenida a temperatura ambiente, determinado por Gooch [11].



**Figura 5 - 1.8.-** Relación entre el contenido de austenita a temperatura ambiente en función de la temperatura  $M_s$  [11]

En la **figura 5 - 1.18** se observa que a mayor temperatura  $M_s$ , menor será el contenido de austenita medido en la microestructura a temperatura ambiente. Esto podría explicar las diferencias encontradas en el contenido de austenita medido en las probetas H3A y A3A ya que esta última posee una menor temperatura  $M_s$  y mayor contenido de austenita retenida. Por lo discutido en esta parte se puede decir que al aumentar el potencial de oxidación del gas de protección aumentan las temperaturas críticas de transformación de martensita a austenita ( $A_{C1}$ ) y disminuyen las temperaturas de inicio de transformación de austenita a martensita ( $M_s$ ) sin encontrar expresión que ajuste dichas temperaturas con la composición química.

#### **5 - 1.2.5.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE LA MICROESTRUCTURA**

Como se mostró en el **capítulo 4**, la microestructura de los AISM a temperatura ambiente, está compuesta por una matriz martensítica con pequeñas fracciones de ferrita delta y austenita retenida.

Ya que cambiando el gas de protección en la atmósfera del arco eléctrico se generan variaciones en la composición química de los depósitos, es bueno agrupar los contenidos de los diferentes elementos por medio del cromo y níquel equivalente y ver, de esta manera, cuáles son las modificaciones que éstas introducen en la microestructura de los depósitos soldados. Gooch et al. [11] desarrollaron un diagrama preliminar para predecir el contenido

de ferrita delta retenida en la estructura de los aceros AISM. La cantidad de aleaciones evaluadas para este diagrama fue pequeña y limitada a aquéllas con bajos contenidos de Ni, por lo tanto, este diagrama debe ser considerado en forma cualitativa y no en forma rigurosa para predecir la microestructura [6]. Las ecuaciones que relacionan la composición química y la microestructura son:

$$Cr_{eq} = Cr + 3Si + 16Ti + Mo + 2Al$$

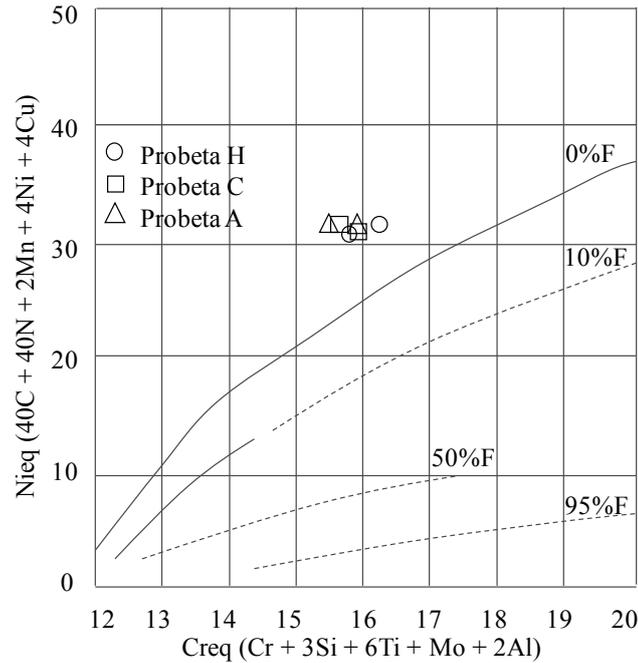
$$Ni_{eq} = 40C + 40N + 2Mn + 4Ni + 4Cu$$

La **tabla 5 - 1.4** muestra los resultados obtenidos en cuanto al  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  mediante las ecuaciones establecidas por Gooch, para las probetas soldadas en este trabajo.

La **figura 5 - 1.9** muestra sobre el diagrama establecido por Gooch [11], para las soldaduras de aceros AISM, los puntos correspondientes a las probetas analizadas. En esta imagen se puede apreciar que no hay grandes variaciones en cuanto a la microestructura prevista a medida que aumenta el potencial de oxidación en el gas de protección. Sin embargo las probetas soldadas con Ar+18%CO<sub>2</sub> se ubicaron levemente desplazadas hacia la izquierda, respecto de las soldadas con Ar+5%He. Por otro lado, de acuerdo con este diagrama, el contenido de ferrita sería nulo, mientras que el contenido de ferrita delta estuvo comprendido en un 10 % aproximadamente para todos los cupones.

**Tabla 5.1.4.-**  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  establecidos por Gooch [11]

Cupón	P <sub>oxidación</sub>	Cr <sub>eq</sub>	Ni <sub>eq</sub>	Cr <sub>eq</sub> /Ni <sub>eq</sub>
H3A	0	15,83	30,96	0,51
H2A	0	16,14	31,24	0,52
C3A	1	15,72	31,06	0,51
C2A	1	15,89	30,72	0,52
A3A	9	15,89	30,54	0,52
A2A	9	15,70	30,78	0,51



**Figura 5 - 1.9.-** Diagrama preliminar para soldaduras de aceros al 13 %Cr con bajo C [11]

Más recientemente, Balmforth y Lippold [17] desarrollaron un diagrama constitucional para aceros ferríticos/martensíticos que cubre el rango de composición química de aceros ferríticos/martensíticos convencionales. Este diagrama es adecuado dentro de ciertos límites máximos de composición química ( $Ni_{eq} = 6$  y  $Cr_{eq} = 24$ ) [17]. Las ecuaciones que relacionan la composición química y la microestructura son:

$$Cr_{eq} = Cr + 2Mo + 10(Al+Ti)$$

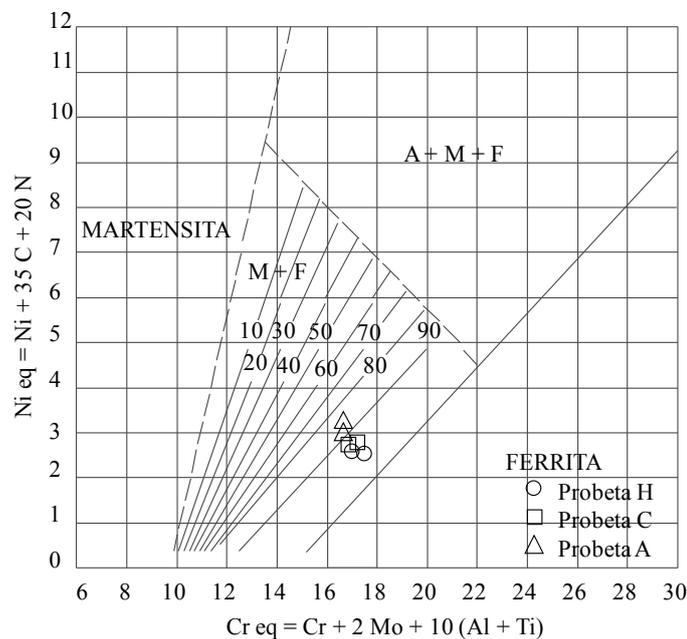
$$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N$$

La **tabla 5 - 1.5** muestra los valores obtenidos de  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  calculados de acuerdo con Balmforth y Lippold [17], para las probetas soldadas.

La **figura 5 - 1.10** muestra sobre el diagrama constitucional generado por Balmforth y Lippold para aceros ferríticos/martensíticos, los resultados de las probetas estudiadas. En este diagrama, al igual que en el desarrollado por Gooch, se ve que no hubo grandes variaciones en los valores obtenidos de  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  para las diferentes condiciones en estudio. Sin embargo, a medida que aumentó el contenido de  $CO_2$  en el gas de protección, se vió un leve desplazamiento hacia arriba y a la izquierda del diagrama. De acuerdo con este diagrama la microestructura estaría constituida por martensita y más de un 80 % de ferrita, lo cual no condice con los resultados obtenidos en esta tesis.

**Tabla 5.1.5.-**  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  establecidos por Balmforth y Lippold [17]

Cupón	$P_{oxidación}$	$Cr_{eq}$	$Ni_{eq}$	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$
H3A	0	17,20	2,66	6,46
H2A	0	17,51	2,61	6,70
C3A	1	17,03	2,71	6,28
C2A	1	17,26	2,78	6,20
A3A	9	17,10	2,95	5,79
A2A	9	17,07	3,28	5,19

**Figura 5 - 1.10.-** Diagrama constitucional para aceros ferríticos/martensíticos por Balmforth y Lippold [6]

Otra manera aproximada de determinar en forma comparativa el nivel de ferrita es por medio del número de ferrita (NF) y el número de ferrita modificado ( $NF_{mod}$ ); la diferencia entre ambos es el agregado de Cu para este último. Kotecki y Sietwert [18] estudiaron el efecto del Cu sobre el NF encontrando una relación lineal entre el número de ferrita y el contenido de ferrita medido en la microestructura. La única diferencia entre el  $Cr_{eq}$  y el  $Ni_{eq}$  propuesto por estos autores, es el agregado de Cu

$$NF = Cr + 6Si + 8Ti + 4Mo + 4Nb + 2Al - 40(C + N) - 2Mn - 4Ni$$

$$NF_{mod} = Cr + 6Si + 8Ti + 4Mo + 4Nb + 2Al - 40(C + N) - 2Mn - 4Ni - Cu$$

Es necesario un  $NF_{mod}$  negativo para producir una estructura totalmente martensítica. Sin embargo, efectos tales como el modo de solidificación o la presencia de austenita retenida no son fácilmente descritos por un simple factor.

Como se mencionó anteriormente, la influencia de las variaciones de la composición química de las aleaciones sobre la microestructura de los aceros inoxidables ferríticos/martensíticos y metales de soldadura, se suele evaluar mediante el cálculo del  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  dado por la ecuación de Kaltenhauser [19] y por el trazado en el diagrama constitucional propuesto por Balmforth y Lippold [17, 20]. Sin embargo, es necesario tener una relación de  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  y un diagrama más exacto para los AISM. Karlsson [21-22] modificó el diagrama constitucional de Balmforth y Lippold, extendiendo el rango de composición química, incluyendo el Nb y Cu y desarrolló un diagrama en forma particular para los AISM. Las relaciones de cromo y níquel equivalentes propuestas por Karlsson son:

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 8Ti + 4Mo + 4Nb + 2Al$$

$$Ni_{eq} = 40(C+N) + 2Mn + 4Ni + Cu$$

En función de lo mencionado anteriormente, la **tabla 5 - 1.6** muestra los valores obtenidos de  $FF_{mod}$ ,  $Cr_{eq}$ ,  $Ni_{eq}$  y  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de acuerdo con Karlsson para los cupones en condición como soldado.

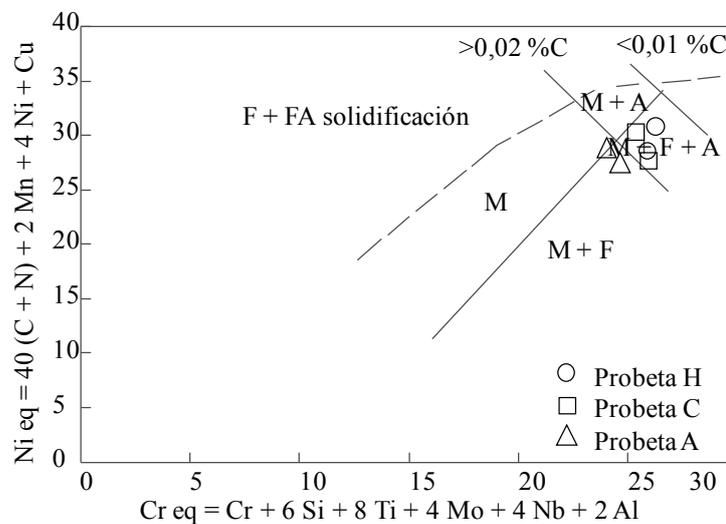
**Tabla 5.1.6.-**  $FF_{mod}$ ,  $Cr_{eq}$ ,  $Ni_{eq}$  y  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  para los cupones en condición AW

Cupón	$P_{oxidación}$	$NF_{mod}$	$Cr_{eq}$	$Ni_{eq}$	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$
H3A	0	-4,30	25,2	29,52	0,853
H2A	0	-4,24	25,5	29,77	0,8565
C3A	1	-4,57	25,04	29,62	0,8453
C2A	1	-4,06	25,3	29,34	0,8623
A3A	9	-4,75	24,1	29,31	0,8222
A2A	9	-4,88	24,58	29,49	0,8335

En la tabla anterior se puede apreciar que los valores de  $NF_{mod}$  fueron todos negativos entre -4,06 y -4,88. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante el método de cuantificación microestructural [23] arrojó valores similares de esta fase, rondando en el 10 % de ferrita delta, independientemente del gas de protección y del calor aportado, con lo cual, se

concluye que en la literatura no se encuentra diagrama que represente su microestructura en función a la composición química para las condiciones estudiadas en esta tesis.

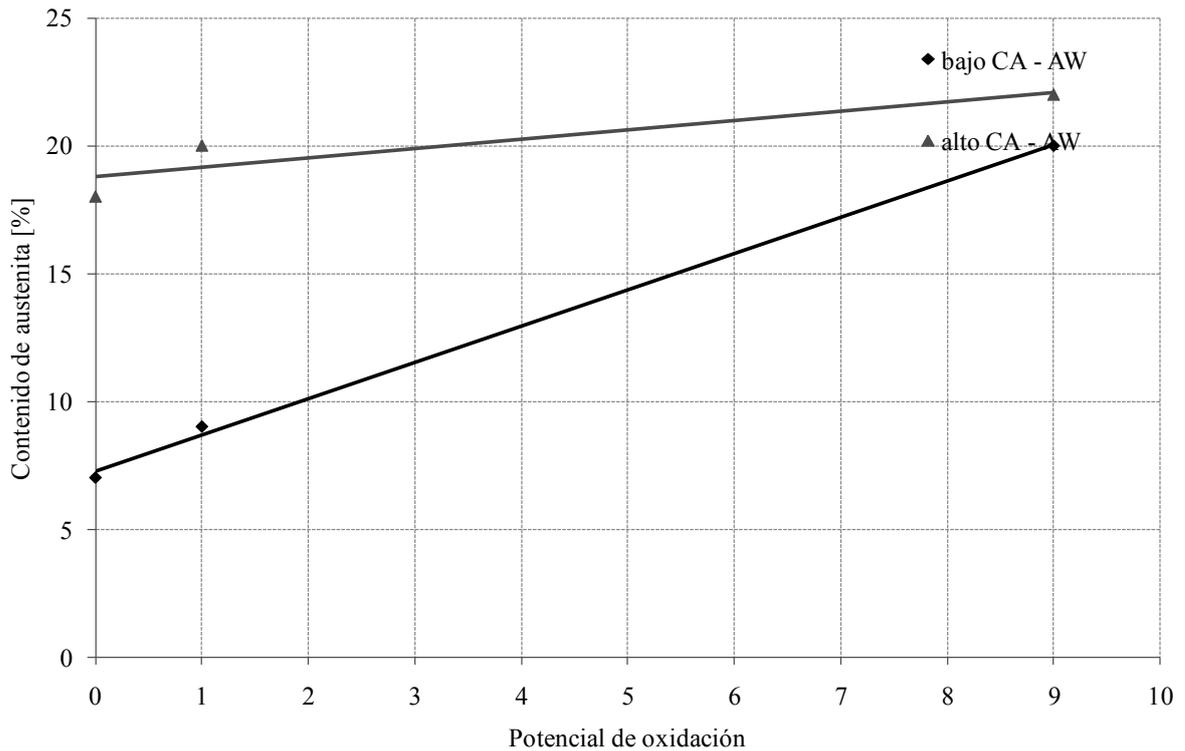
La **figura 5 - 1.11** muestra el diagrama de constitución generado por Karlsson para aceros AISM soldados. Ubicando los puntos obtenidos de  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  para los distintos gases de protección utilizados se puede observar que los cupones soldados con Ar+5%He se ubicaron en la región martensita + ferrita + austenita y a medida que se incrementó el contenido de  $CO_2$  en el gas de protección los puntos se desplazaron hacia la izquierda del diagrama indicando un aumento del contenido de austenita.



**Figura 5 - 1.11.-** Diagrama constitucional para aceros AISM [21]

Dentro de los diagramas propuestos por la literatura, vemos que el que más se ajustaría a los cupones soldados en esta tesis es el diagrama propuesto por Karlsson, indicando una estructura de martensita, ferrita y austenita retenida a temperatura ambiente después de las soldaduras.

La **figura 5 - 1.12** muestra los contenidos de austenita retenida en función del potencial de oxidación medidos en los cupones en condición AW, cuyos valores fueron determinados mediante el método comparativo de picos [24] y están presentados en el **capítulo 4**.



**Figura 5 - 1.12.-** Austenita vs. el PO para los cupones en condición AW

En la figura anterior se puede observar que a medida que aumentó el poder de oxidación del gas de protección aumentó el contenido de austenita retenida tanto para alto como para bajo calor aportado. Sin embargo de la misma gráfica se puede observar lo siguiente:

1.- Con alto y bajo calor aportado el comportamiento fue similar. A medida que se aumentó el potencial de oxidación del gas de protección el contenido de austenita aumentó en ambos juegos de probetas (alto y bajo CA). Este aumento podría estar relacionado con los mayores contenidos de C y N en el metal de aporte puro que se generaron al emplear mayores contenidos de  $\text{CO}_2$  en el gas de protección, ya que ambos elementos son fuertes promotores de austenita. Además, está reportado [25] que los contenidos de austenita están fuertemente controlados por la temperatura  $M_s$ . Los niveles de austenita retenida son mayores cuando  $M_s$  disminuye [25]. Como se vio en el punto anterior, al aumentar el poder de oxidación del gas de protección disminuyó levemente la temperatura de transformación de austenita en martensita durante el enfriamiento. Esta leve disminución de la temperatura  $M_s$  generó un mayor contenido de austenita retenida a temperatura ambiente, acorde con lo reportado en la literatura [25].

2.- Las probetas soldadas con alto calor aportado presentaron mayores contenidos de austenita respecto de las probetas soldadas con bajo aporte térmico, ya que la línea de

tendencia de las probetas soldadas con alto aporte térmico se ubica por encima de la línea de tendencia de las probetas soldadas con bajo aporte térmico. En la literatura [16], se sabe que la temperatura de transformación de austenita a martensita ( $M_s$ ) disminuye con el aumento del calor aportado. Esta observación no es sorprendente, ya que un aumento del calor aportado causa crecimiento de grano austenítico durante el enfriamiento y, por tanto, una cierta reducción de la temperatura  $M_s$  [16]. El hecho de que el aumento del calor aportado genere una disminución de la temperatura  $M_s$ , en parte, se debe a un efecto cinético, ya que al aumentar el tamaño de grano austenítico primario, se tiene menor superficie disponible para la nucleación de la martensita en borde de grano [16]. En base a lo mencionado anteriormente, se puede decir que a mayor calor aportado, mayor es el crecimiento de grano austenítico durante el enfriamiento generando una menor área de nucleación de martensita. Éste podría ser uno de los motivos que explicara el comportamiento de la austenita a temperatura ambiente, ya que según los resultados obtenidos a mayor calor aportado, mayor contenido de austenita.

Sin embargo, no hay estudios reportados en la literatura que esclarezcan el efecto del procedimiento de soldadura sobre los contenidos de austenita retenida en condición como soldado. Solamente se mencionan rangos de esta fase. Asimismo debe tenerse en cuenta que el error de la técnica empleada para la cuantificación es del orden de las variaciones medidas. Por lo discutido anteriormente se puede decir que, a mayor poder de oxidación en el gas de protección mayor es el contenido de austenita retenida estable y que, a su vez, a mayor calor aportado mayor contenido de austenita retenida en la microestructura. No se encontraron variaciones de los contenidos de ferrita delta medidos al aumentar el PO ni el CA.

#### **5 - 1.2.6.- EFECTO DEL PWHT SOBRE LA MICROESTRUCTURA**

La bibliografía reporta [6, 11] que un PWHT de 650 °C durante 5 minutos es el tratamiento térmico comúnmente empleado en la fabricación de cañerías de AISM. Estos tratamientos de corto tiempo son comúnmente empleados en estos aceros.

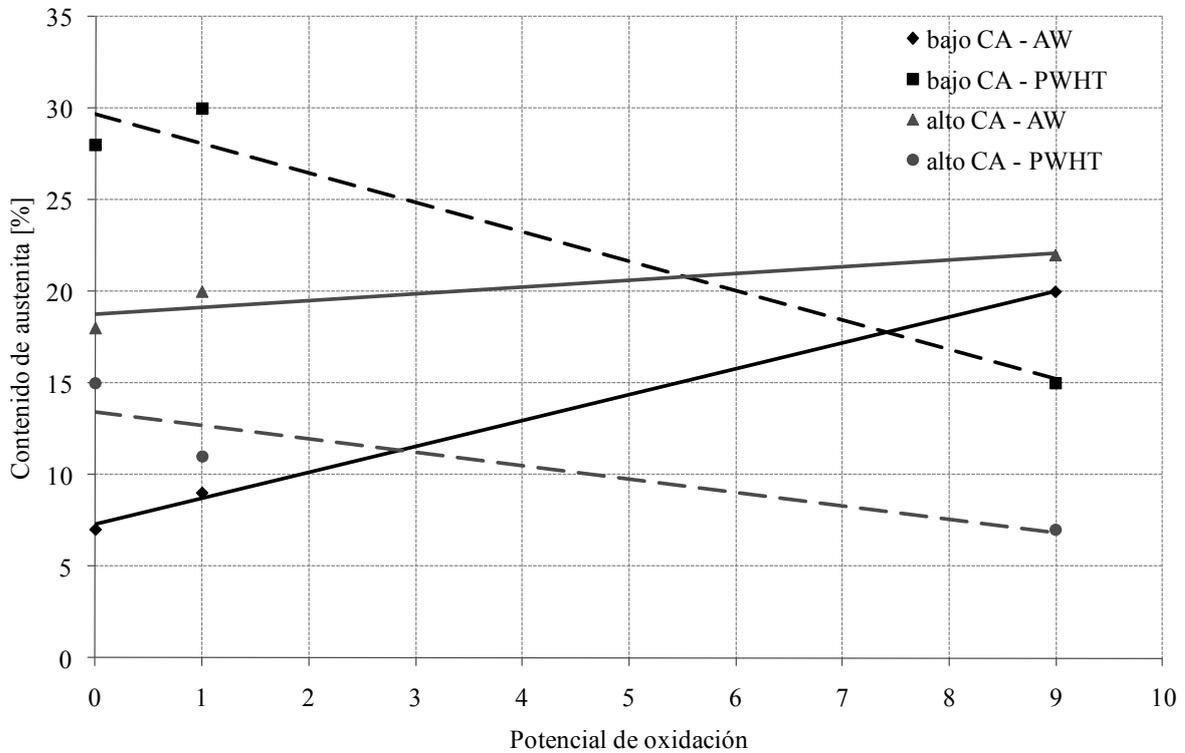
Desde un punto de vista microestructural, el objetivo del PWHT es el de revenir la martensita y aumentar la fracción de austenita estable a temperatura ambiente, produciendo ablandamiento, mejorando la tenacidad y la resistencia a la corrosión de los depósitos soldados [26-30]. Durante los PWHT, en estos aceros, el revenido de la martensita es seguido, en general, de un ablandamiento asociado con la precipitación incoherente de carburos, alcanzando el máximo ablandamiento con la precipitación del carburo  $M_{23}C_6$  a una

temperatura de alrededor de 500 °C [11]. En aleaciones sin el agregado de Ni, los PWHT se realizan a una temperatura superior a los 700 °C para obtener una alta velocidad de reacción y máximo ablandamiento. Sin embargo, la presencia de Ni, reduce la temperatura de transformación crítica  $A_{C1}$ . Esta temperatura, para un dado acero, depende de la composición química y de la velocidad de calentamiento, mientras que en aleaciones con altos contenidos de Ni, puede ser tan baja como 500 – 550 °C [11, 31].

Según lo comentado en el **capítulo 3**, los tratamientos térmicos efectuados a los cupones fueron de 650 °C durante 15 minutos. Esta combinación de parámetros temperatura – tiempo no generó cambios que se pudieran determinar mediante microscopía óptica o electrónica de barrido. Es decir, al comparar las probetas como soldados con las mismas probetas con tratamiento térmico, no se observaron diferencias microestructurales mediante las técnicas mencionadas anteriormente. Únicamente se pudieron establecer diferencias en la microestructura por medio de difracción de rayos X, en los contenidos de austenita retenida ya que la temperatura de tratamiento térmico empleada no modifica las fracciones de ferrita delta medidas en los cupones en estado como soldado. En el **capítulo 4** se reportan los resultados de la cuantificación de los contenidos de austenita retenida por medio del método comparativo de picos [24].

Como se mencionó anteriormente, en aleaciones con altos contenidos de Ni, la temperatura  $A_{C1}$  puede ser del orden de los 550 °C. A estas temperaturas la cinética de la formación de carburos es muy lenta y es normal que, bajo estas condiciones de tratamiento térmico, precipite austenita [11]. De este modo, a través de un mecanismo difusional, la austenita formada durante el PWHT tendrá diferente composición química de la retenida durante el proceso de soldadura [8, 11]. En esta instancia, la matriz martensítica y la austenita retenida producida durante el proceso de soldadura tendrán idéntica composición química, mientras que la nueva austenita formada durante el PWHT será rica en N, C y Ni. Este grado de enriquecimiento determinará la estabilidad de la austenita formada durante el tratamiento. Si el PWHT se realiza a temperaturas levemente por encima de  $A_{C1}$ , entonces, la austenita enriquecida será estable a temperatura ambiente [8, 11]. Si el PWHT se lleva a cabo a temperaturas muy por encima de  $A_{C1}$ , la austenita formada durante el PWHT se transformará en martensita “fresca” durante el enfriamiento [11]. Si el tratamiento térmico se lleva por debajo de la temperatura  $A_{C1}$ , el contenido de austenita disminuirá, respecto de la condición como soldado transformando en martensita fresca después del enfriamiento a temperatura ambiente.

La **figura 5 - 1.13** muestra la relación entre los contenidos de austenita estable a temperatura ambiente y el potencial de oxidación en el gas de protección, para bajo y alto CA.



**Figura 5 - 1.13.-** Contenido de austenita vs. PO para bajo y alto CA

Como se comentó en el punto anterior los contenidos de austenita retenida aumentaron al incrementarse los contenidos de  $\text{CO}_2$  en el gas de protección para los cupones en estado como soldado, tanto para alto como para bajo calor aportado. Ahora bien, de la gráfica anterior (**5 - 1.13**) se extrae la siguiente información:

1.- Para ambos calores aportados los contenidos de austenita retenida disminuyeron al aumentar el potencial de oxidación del gas de protección al emplear tratamiento térmico post soldadura. En este sentido, las diferencias observadas, en cuanto a los contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente, en las diferentes probetas tratadas térmicamente podrían estar relacionadas con diferencias en la composición química que produjo cambios en la temperatura  $A_{C1}$  en cada condición. Como se vio anteriormente, para una misma velocidad de calentamiento ( $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ), las temperaturas  $A_{C1}$  de las probetas H3A y A3A fueron de  $590$  y  $660\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Es decir, la temperatura de PWHT ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ), se ubica en la zona inter/crítica para H3A y en otra levemente sub/crítica, para A3A. Estos cambios de temperaturas  $A_{C1}$  relativos entre las muestras soldadas, explicarían las

variaciones encontradas en los niveles de austenita retenida a temperatura ambiente. De aquí la importancia en la selección del PWHT a emplear en las soldaduras de los AISM, ya que una errada selección de dicha temperatura puede generar propiedades no deseadas.

2.- Para las probetas soldadas con bajo calor aportado al aplicar el PWHT aumentaron los contenidos de austenita retenida para bajos potenciales de oxidación, mientras que para altos contenidos de CO<sub>2</sub> en el gas de protección los valores de austenita disminuyeron con el PWHT. Esto podría estar relacionado con los bajos contenidos de austenita retenida encontrados a bajos potenciales de oxidación y a lo mencionado anteriormente respecto de la temperatura A<sub>C1</sub> determinada en los cupones. A mayor potencial de oxidación mayor es la temperatura crítica medida. El cupón H3A arrojó bajos valores de austenita en condición como soldado y la aplicación del tratamiento térmico, ubicado levemente por encima de A<sub>C1</sub>, generó mayores contenidos de austenita retenida. Por otro lado, el cupón A3A presentó un alto contenido de austenita estable en condición como soldado y al aplicarle el PWHT, que se ubicó levemente por debajo de la temperatura crítica generó menores contenidos de austenita retenida respecto de la condición en estado como soldado. Para poder analizar el cupón C3A soldado con bajo calor aportado y con un 2 %CO<sub>2</sub> en la atmósfera del arco eléctrico se tendría que determinar la temperatura crítica y ver en qué posición se encuentra la temperatura de tratamiento térmico respecto de la temperatura de transformación A<sub>C1</sub>.

3.- Para las probetas soldadas con alto calor aportado, al aplicar el tratamiento térmico disminuyeron los contenidos de austenita retenida para todo el rango de potencial de oxidación estudiado. En este caso, el cupón soldado con alto calor aportado y bajo potencial de oxidación presentó altos contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente en condición como soldado (18%). Por otro lado, el cupón también soldado con alto calor aportado pero con alto contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección presentó mayores contenidos de austenita retenida en estado como soldado (22%). Una de las posibles causas que pudo haber generado una disminución de los contenidos de austenita para todo gas de protección es que el tratamiento térmico empleado sea subcrítico o levemente subcrítico. Son necesarios mayores estudios para validar esta hipótesis ya que no se han realizado estudios dilatométricos a los cupones soldados con alto calor aportado.

4.- Los cupones soldados con alto aporte térmico presentaron menores contenidos de austenita retenida respecto de los soldados con bajo aporte térmico al aplicar el tratamiento térmico para todo el rango de gases de protección empleados. Como se mencionó en la discusión de los puntos críticos, un aumento en calor aportado causa crecimiento de grano

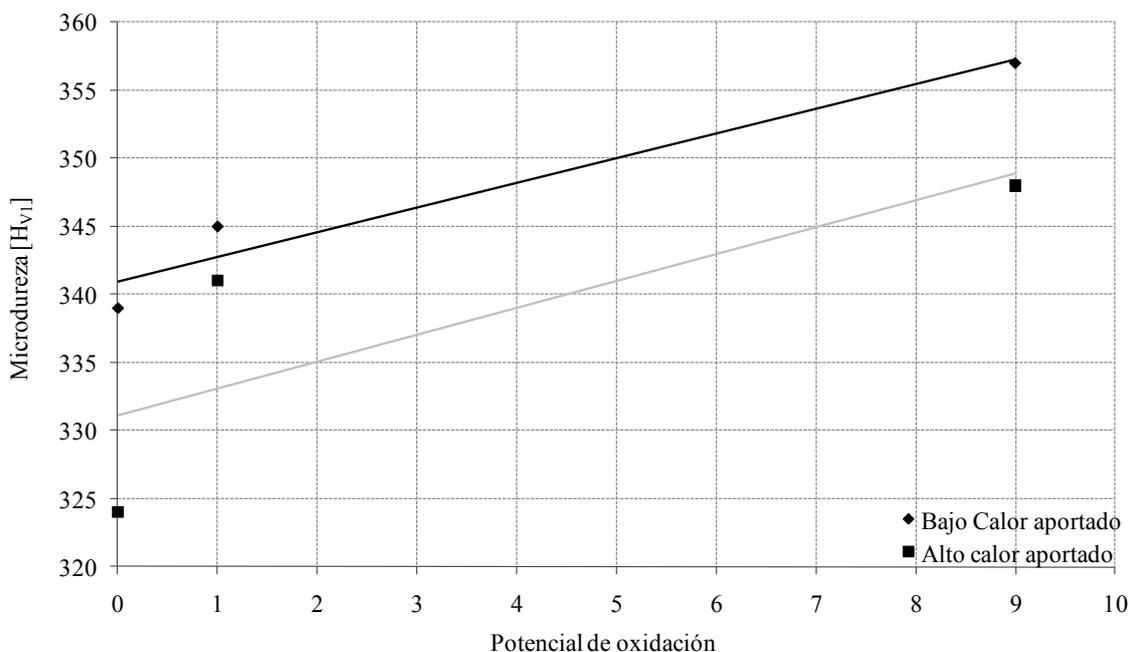
austenítico durante el enfriamiento y, por tanto, una cierta reducción de la temperatura  $M_s$  [16]. Esta menor área de nucleación de la austenita en el calentamiento al realizar el tratamiento térmico podría ser uno de los motivos que explicara los menores contenidos de austenita retenida medidos en los cupones soldados con alto aporte térmico.

De acuerdo con lo mencionado en este punto se concluye que al aplicar el tratamiento térmico seleccionado (650 - 15) en algunos casos se genera un aumento y en otros una disminución de los contenidos de austenita retenida dependiendo de la ubicación de la temperatura de tratamiento respecto de la temperatura crítica  $A_{C1}$ . Sin embargo, es necesario realizar mayores estudios para conocer el efecto del calor aportado sobre dicha temperatura crítica.

### 5 - 1.2.7.- EFECTO DEL GP, EL CA Y EL PWHT SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

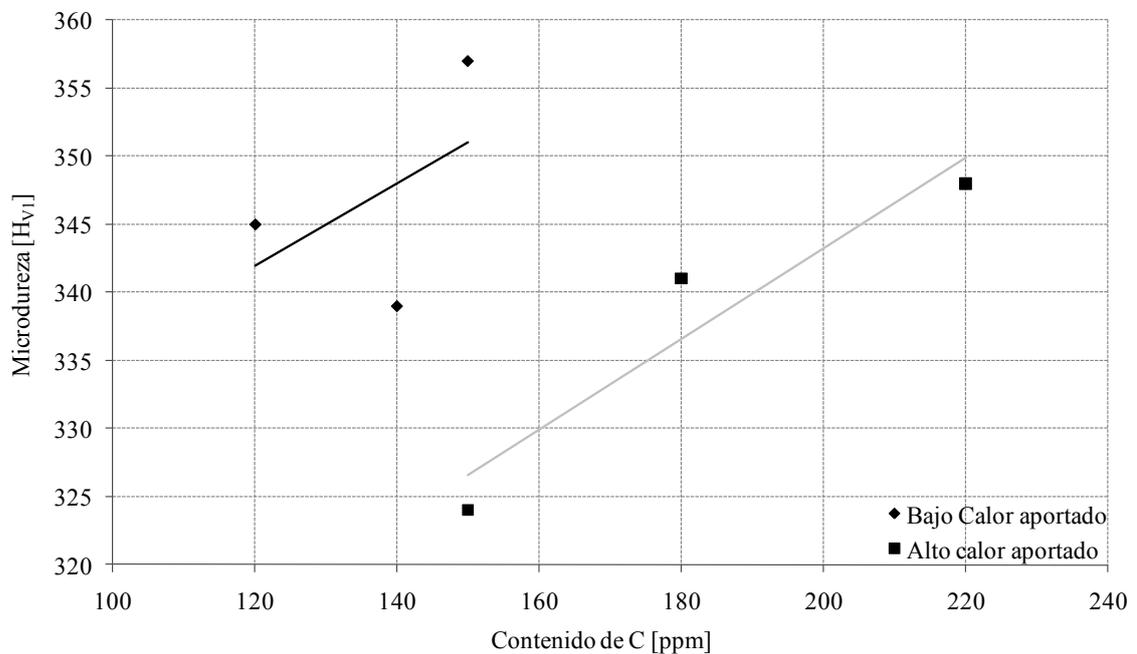
#### 5 - 1.2.7.1.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE LA DUREZA

La **figura 5 - 1.14** muestra la gráfica de microdureza vs. PO para los cupones en condición como soldado para alto y bajo calor aportado cuyos valores están reportados en el **capítulo 4**.



**Figura 5 - 1.14.-** Microdureza vs. PO

Las variaciones de dureza están dentro de lo esperado para las soldaduras de estos aceros [29, 32]. En la gráfica anterior se puede apreciar que a mayor potencial de oxidación en la atmósfera del arco eléctrico mayor es la dureza medida de los cupones. Este aumento de dureza podría estar relacionado con el aumento de los contenidos de C, O y N a medida que se incrementa el contenido de CO<sub>2</sub> en el GP [33]. Según está reportado [34-36], el contenido de C controla la dureza de la martensita, por lo que a mayor contenido de C, mayor será la dureza medida. En este sentido, para evidenciar el efecto de lo anteriormente mencionado, la **figura 5 - 1.15** muestra una gráfica de dureza en función al contenido de C para las probetas soldadas con bajo y alto CA en condición AW.



**Figura 5 - 1.15.-** Efecto del C sobre la dureza

En la figura anterior se puede observar que el comportamiento del contenido de C en ambos juegos de cupones fue similar, inclusive, obteniendo líneas de tendencia prácticamente paralelas. Es decir, al aumentar el contenido de C de los depósitos soldados, mayor fue la dureza medida. En estas gráficas se puede evidenciar el fuerte efecto que tuvieron el C y el N. La literatura reporta [37-38] que el N es un promovedor de carbonitruros que genera un endurecimiento de la estructura en este tipo de materiales. En este sentido, según los resultados obtenidos de la composición química se observa que además de aumentar el contenido de C en los depósitos al aumentar el CO<sub>2</sub> en el gas de protección, también aumentó el contenido de N. Entonces, a mayores contenidos de C y N mayor será la dureza

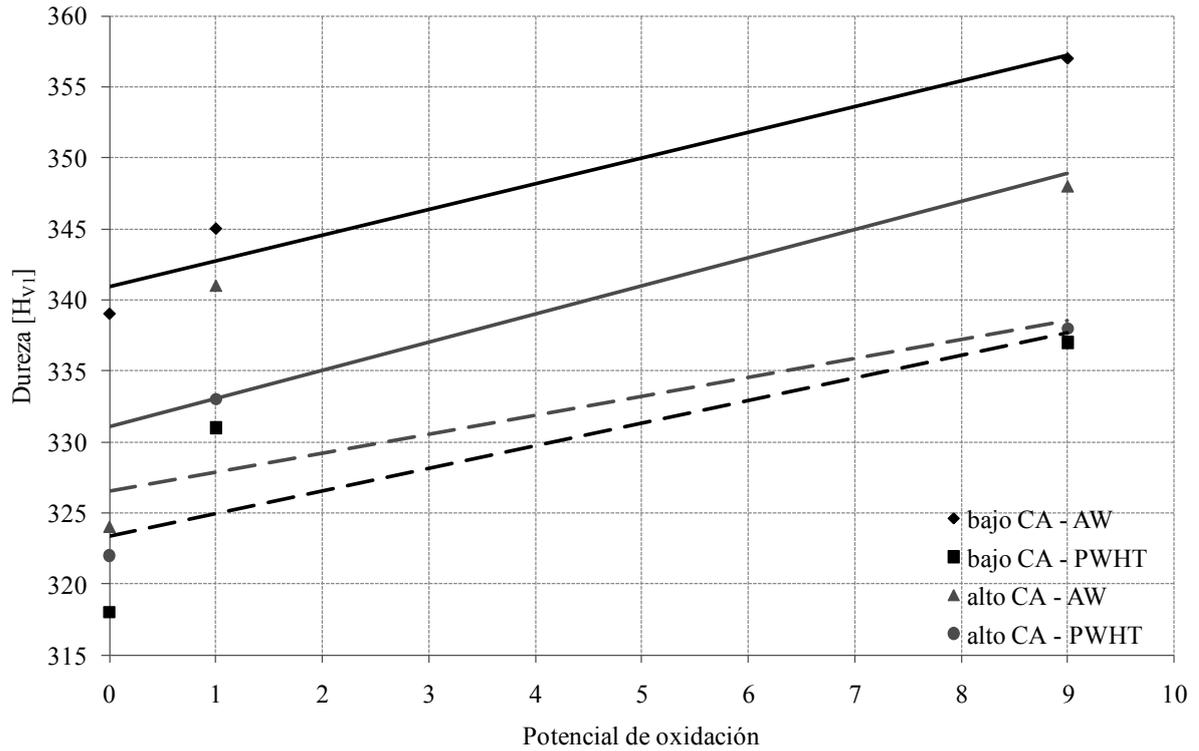
resultante debido a la generación de carburos o carbonitruros [37-38] y a la influencia del C sobre la dureza de la martensita [34-36]. Estos podrían ser algunos de los factores que intervienen en el aumento de la dureza al aumentar el potencial de oxidación en el gas de protección.

Además, de acuerdo con lo observado en la **figura 5 - 1.14**, las probetas soldadas con alto CA arrojaron menores valores de dureza que las probetas soldadas con bajo CA, para todos los casos en condición AW. Esta disminución de dureza de las probetas soldadas con alto aporte térmico, respecto de las de bajo aporte térmico, podría estar relacionada con el tamaño de grano austenítico primario, reportándose un incremento de la dureza al disminuir dicho tamaño de grano [39]. Este incremento producido por la microestructura es consecuencia del bloqueo del movimiento de dislocaciones. Si una fuente de dislocaciones dentro de un grano está generando dislocaciones dentro de un límite de grano, el movimiento de las mismas se bloqueará dentro de este límite. Un movimiento posterior requiere entonces la generación de nuevas dislocaciones en el grano vecino por medio del campo local de esfuerzos generado por las dislocaciones bloqueadas en el grano original [39]. Como se comentó en el punto **5 - 1.2.5** de este capítulo, mayor CA, implicaría un mayor tamaño de grano austenítico primario. Este mayor tamaño de grano puede ser una de las causas de los menores valores de dureza medidos en las probetas soldadas con alto aporte térmico. Por otro lado, está reportado [29, 34, 40-43] para soldaduras de AISI, que la dureza en la zona afectada por el calor (ZAC) es menor que la del metal de soldadura. Éste podría ser otro motivo por el cual la dureza en los cupones soldados con alto CA fue menor que la de los soldados con bajo aporte térmico, ya que, mayor CA implicaría un mayor porcentaje de zona recristalizada en las probetas soldadas con alto aporte térmico generando una menor dureza en promedio. Y, finalmente, los cupones soldados con alto calor aportado presentaron mayores contenidos de austenita retenida respecto de los cupones soldados con bajo calor aportado. Este mayor contenido de austenita estable a temperatura ambiente podría contribuir a la menor dureza presentada en los cupones soldados con alto aporte térmico.

De acuerdo a lo discutido anteriormente se observa que a mayor contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección mayor fue la dureza medida en los cupones. Además, a mayor calor aportado menor fue la dureza de los cupones.

*5 - 1.2.7.2.- EFECTO DEL PWHT SOBRE LA DUREZA*

Con respecto a los tratamientos térmicos realizados (650 °C – 15 minutos), en todos los casos, los valores de dureza alcanzados fueron menores que en condición AW, independientemente del gas de protección y del calor aportado. La literatura reporta [44-45] que la dureza disminuye entre 10 y 20  $H_{V1}$  al realizar estos PWHT. La menor dureza medida en todas las condiciones se obtuvo con el cupón H3P(650) siendo este valor 318  $H_{V1}$ . Está estudiado [46] que un PWHT de revenido levemente intercrítico genera en la microestructura el revenido de la martensita y la precipitación de austenita retenida, dando como resultado una menor dureza. Ahora bien, si el tratamiento térmico se realiza muy por encima de la temperatura  $A_{C1}$  o por debajo de ésta, la microestructura resultante es martensita revenida con mayor o menor contenido de austenita retenida, según el tratamiento térmico empleado y, martensita fresca, generada por la transformación de la austenita obtenida en condición como soldado. De todas maneras, en relación a los valores medidos de dureza, se ve que el revenido de la martensita juega un rol primordial en el ablandamiento de los AISM soldados, ya que en todos los casos el efecto del PWHT fue el de disminuir la dureza, independientemente de los contenidos de austenita retenida medidos a temperatura ambiente. La **figura 5 -1.16** muestra la gráfica de dureza en función al potencial de oxidación para los cupones soldados, para alto y bajo calor aportado y en condición como soldado y con tratamiento térmico.



**Figura 5 - 1.16.-** Microdureza vs el PO para los doce cupones soldados

En esta última grafica se observa lo siguiente:

1.- El tratamiento térmico empleado fue capaz de disminuir la dureza para todo el rango de composición química del gas empleado. Es decir, al aplicar el PWHT se midió una disminución de la dureza independientemente del gas de protección utilizado, para ambos CA, ya que las líneas de tendencia son, prácticamente, paralelas. Acorde con la literatura [44-45] y, como se mencionó anteriormente, esto podría estar asociado en mayor medida al revenido de la martensita.

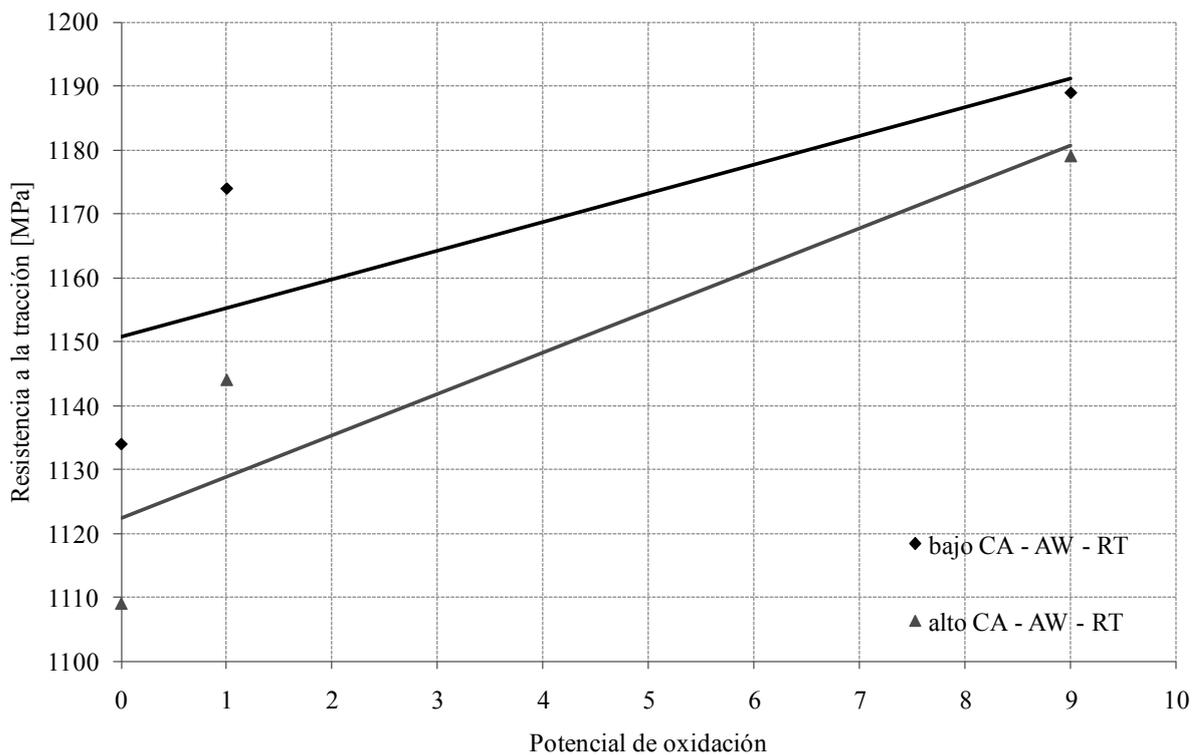
2.- Los valores de dureza medidos en los cupones con PWHT con alto calor aportado mostraron prácticamente los mismos valores de dureza que los cupones con tratamiento térmico con bajo calor aportado. Es decir, fue mayor el efecto de ablandamiento del tratamiento térmico en los cupones soldados con bajo calor aportado que con alto calor aportado. Según la literatura [46], la aplicación de estos tratamientos térmicos es efectivo en disminuir la dureza tanto por el revenido de la martensita, como por la generación de austenita retenida. En este sentido, según los resultados de los contenidos de austenita, se pudo observar (**figura 5 - 1.13**) que las probetas soldadas con bajo calor aportado presentaron mayores contenidos de austenita estable después del PWHT, comparadas con los cupones soldados con alto calor aportado. Este aumento del contenido de austenita retenida

en los cupones soldados con bajo aporte térmico y con tratamiento térmico, podría ser uno de los motivos que explicara este comportamiento.

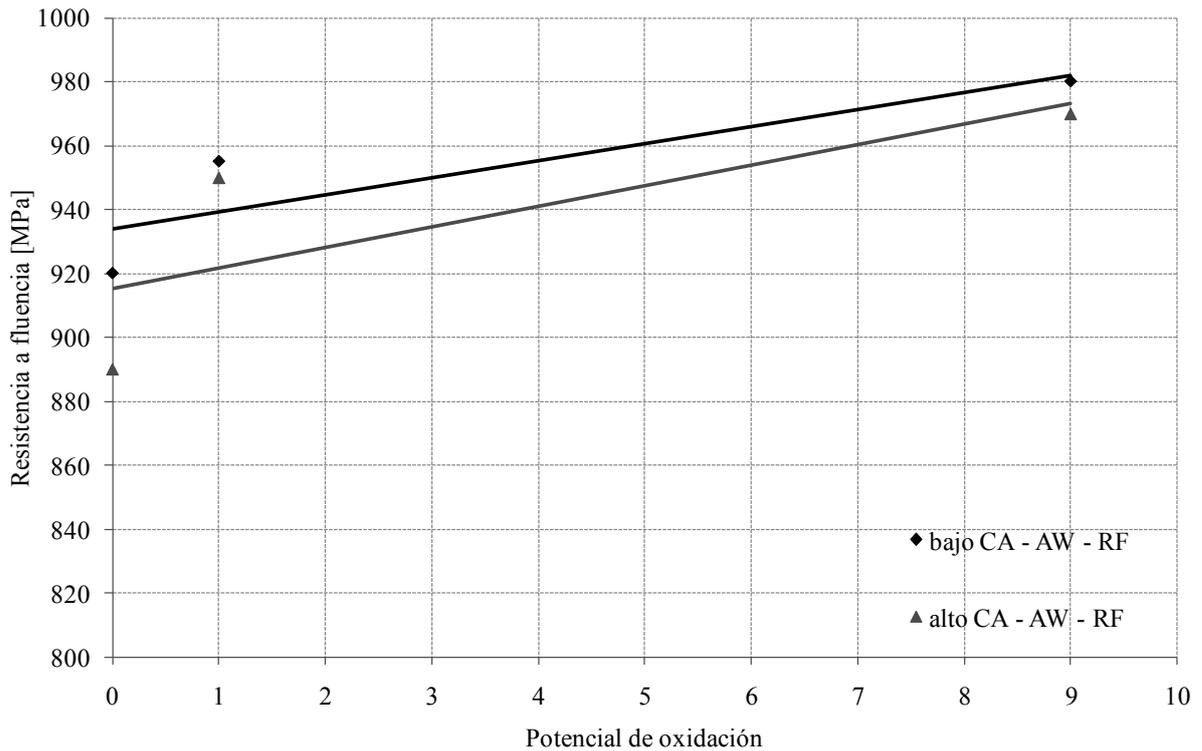
En base a lo mencionado y discutido anteriormente se puede decir que el tratamiento térmico post soldadura de 650 °C durante 15 minutos generó un ablandamiento de la estructura para todos los casos en estudio. Además, fue mayor el efecto del PWHT sobre la dureza en las probetas soldadas con bajo calor aportado.

#### 5 - 1.2.7.2.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE LAS PROPIEDADES EN TRACCIÓN

Las **figuras 5 - 1.17** y **5 - 1.18** muestran las relaciones entre los valores de resistencia a la tracción y límite de fluencia para los distintos gases de protección empleados, para ambos calores aportados en condición como soldado. Todas las curvas corresponden a las probetas mecanizadas del tipo “Minitrac” [47].



**Figura 5 - 1.17.-** Resistencia a la tracción vs. el potencial de oxidación



**Figura 5 - 1.18.-** Resistencia a fluencia vs. el potencial de oxidación

De ambas gráficas anteriores se observa lo siguiente:

1.- La resistencia a la tracción y la resistencia a fluencia tuvieron el mismo comportamiento. Es decir, al aumentar el potencial de oxidación en la atmósfera del arco eléctrico aumentaron dichas propiedades. Esto es así, tanto para ambos calores aportados utilizados. Estas tendencias podrían estar asociadas al incremento de los contenidos de C y N al aumentar los contenidos de CO<sub>2</sub> en el gas de protección. En este sentido, la **figura 5 - 1.19** muestra la relación entre la RT y RF y los contenidos de C + N para todos los cupones en condición como soldado. En esta gráfica se puede observar que a mayores contenidos de C y N, mayores fueron los valores de RT y los de RF. Por otro lado, de acuerdo con los contenidos de austenita y ferrita medidos en el MAP no es posible establecer relación alguna ya que los resultados de las mediciones de ferrita fueron similares para todas las condiciones y los de austenita no se vincularon con las propiedades mecánicas. Lo escrito anteriormente genera la idea de que lo que controla los valores de propiedades mecánicas en los depósitos de soldaduras de los AISM es, entre otras cosas, la composición química de la martensita, sin influir en forma sensible los contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente. Sin embargo hace falta un mayor estudio al respecto. La **figura 5 - 1.20** muestra la relación entre la resistencia RT y la RF con la dureza.

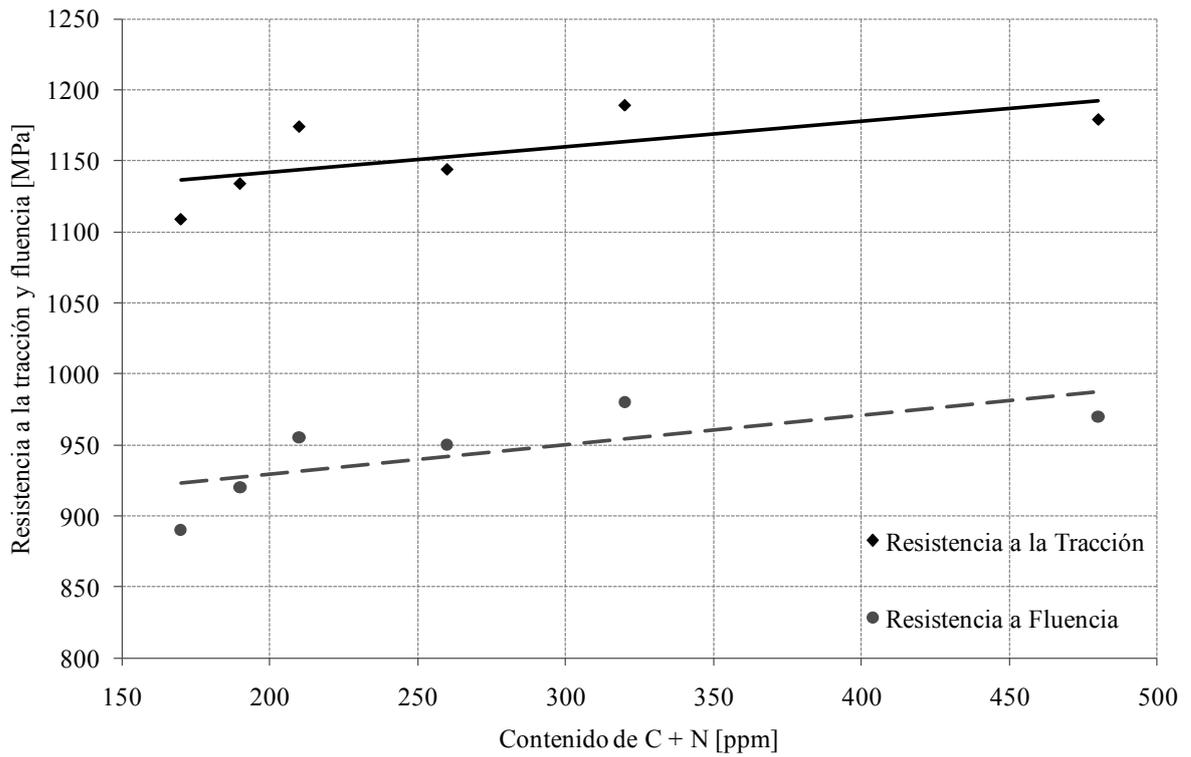


Figura 5 - 1.19.- Resistencia a la tracción y fluencia vs. C + N para condiciones AW

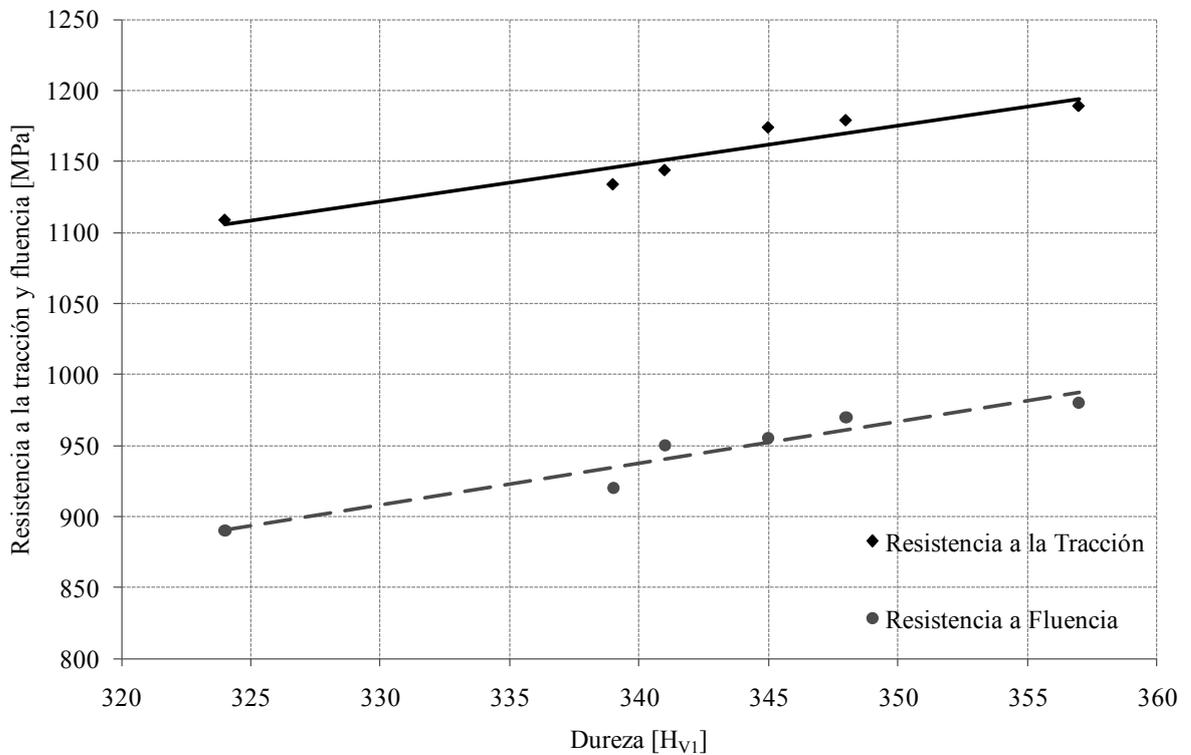
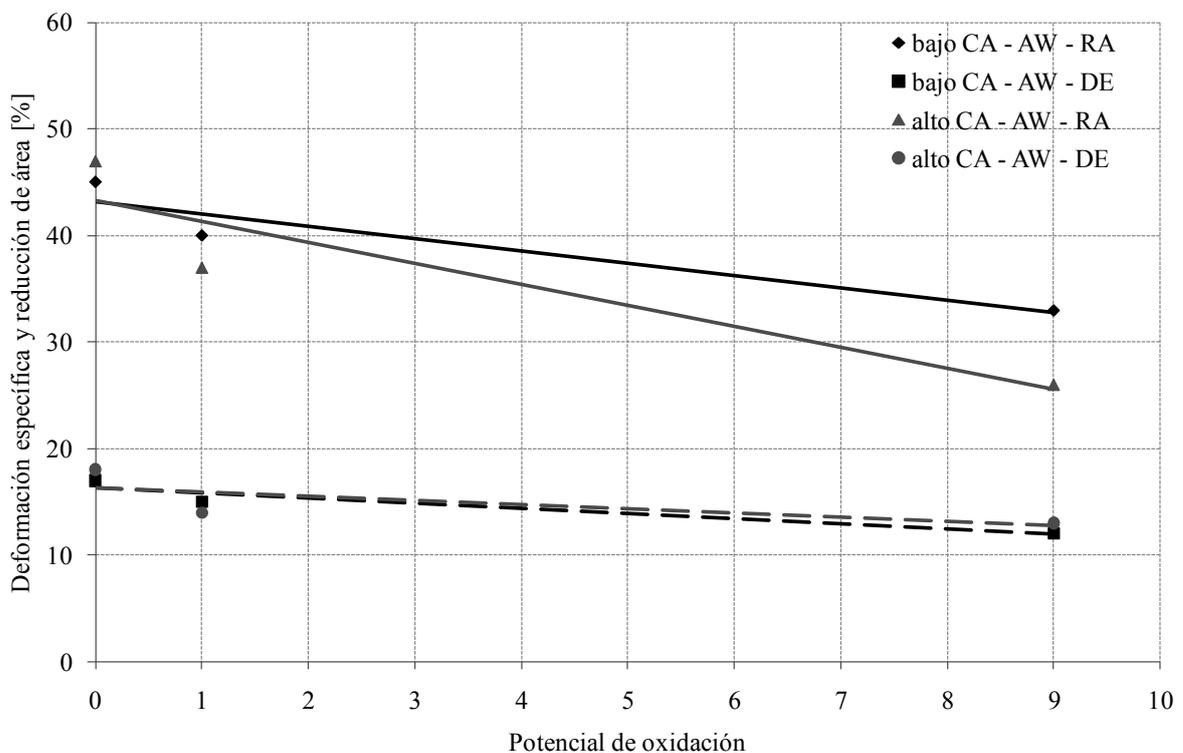


Figura 5 - 1.20.- Resistencia a la tracción y fluencia vs. dureza para condiciones AW

En la gráfica anterior se puede apreciar la buena correlación que se encontró entre la dureza y las propiedades en tracción. Éste es un interesante dato tecnológico ya que al conocer la dureza de soldaduras de AISM es posible determinar, en forma anticipada, la respuesta en tracción de dichas soldaduras.

2.- Las resistencias a la tracción y fluencia fueron mayores para los cupones soldados con bajo calor aportado para todo el rango de gas de protección utilizado. Esto podría estar asociado a los mayores contenidos de austenita retenida medidos en los cupones soldados con alta energía de arco eléctrico.

La **figuras 5 - 1.21** muestra las tendencias obtenidas de la deformación específica y reducción de área para alto y bajo calor aportado en condición como soldado.



**Figura 5 - 1.21.-** Deformación específica para las probetas en condición como soldado

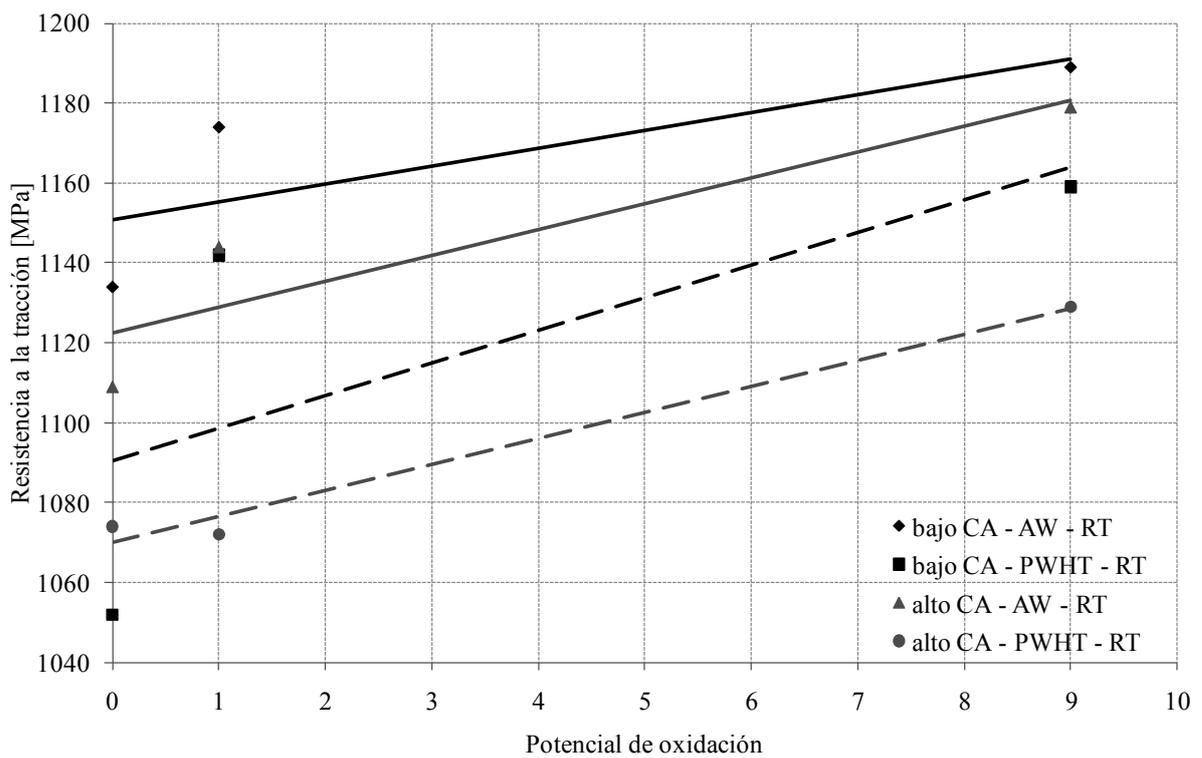
De la figura anterior se puede observar que la deformación específica y la reducción de área a la fractura disminuyeron al aumentar el contenido de  $\text{CO}_2$  en el gas de protección, siendo esta última propiedad la más sensible de ambas. Estas tendencias podrían estar relacionadas con los contenidos de C, O y N, ya que menores valores de estos elementos generan mayores

valores de estas propiedades [30, 48]. En general los valores de deformación específica y reducción de área indican una buena ductilidad de los cupones.

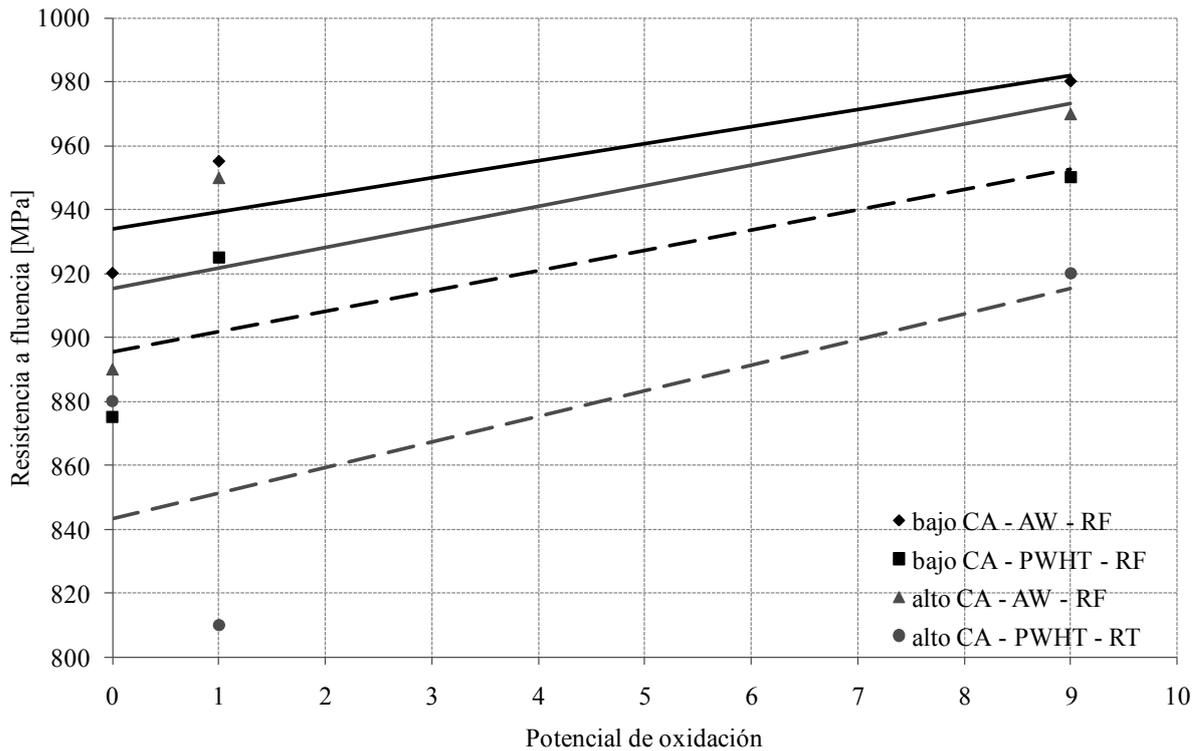
Por lo mencionado anteriormente, se puede decir que el aumento del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección generó un aumento de las resistencias a la tracción y fluencia y una disminución de la elongación y de la reducción de área. Por otro lado, al aumentar el calor aportado disminuyeron levemente los valores de resistencia sin afectar la ductilidad del material.

### 5 - 1.2.7.3.- EFECTO DEL PWHT SOBRE LAS PROPIEDADES EN TRACCIÓN

Las **figuras 5 - 1.22** y **5 - 1.23** muestran los valores obtenidos de resistencias a la tracción y fluencia para los cupones en condición como soldado y con PWHT, respectivamente.



**Figura 5 - 1.22.-** Resistencia a la tracción vs. el potencial de oxidación



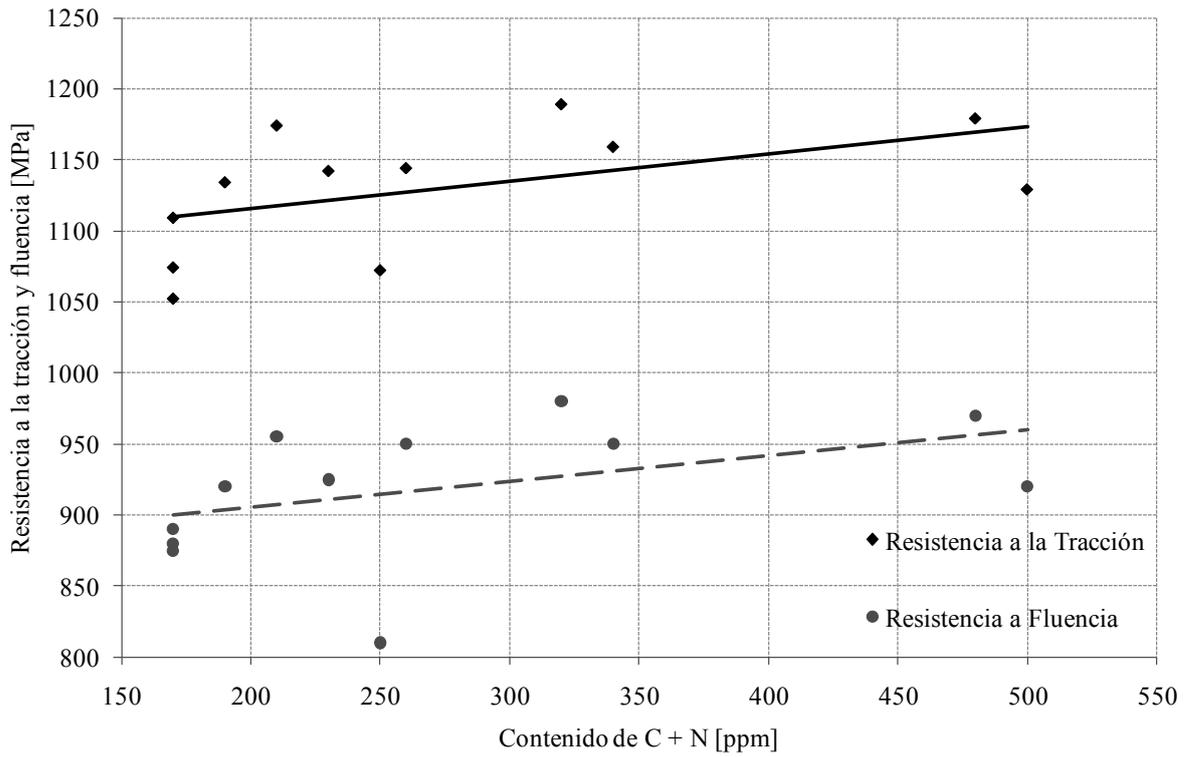
**Figura 5 - 1.23.-** Resistencia a fluencia vs. el potencial de oxidación

De las curvas anteriores podemos extraer la siguiente información:

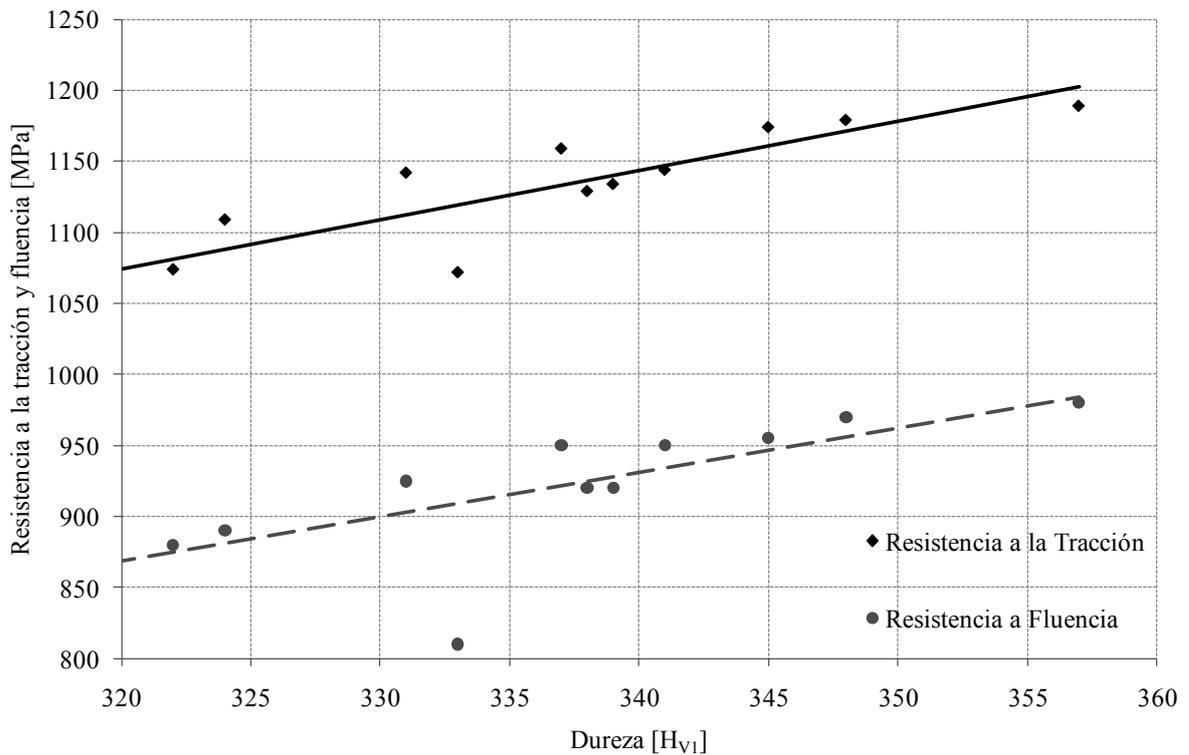
1.- Tanto la resistencia a la tracción como la tensión de fluencia presentaron el mismo comportamiento para alto y bajo calor aportado. La aplicación del tratamiento térmico generó menores resistencias a la tracción y fluencia en todos los casos. Como se mencionó anteriormente, el tratamiento térmico empleado genera el revenido de la martensita y, en algunos casos mayores contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente que generan menores valores de propiedades mecánicas.

2.- El efecto del tratamiento térmico post soldadura fue mayor para los cupones soldados con alto calor aportado. Es decir, las propiedades en tracción se vieron más afectadas en los cupones soldados con una mayor energía de arco. En este caso la austenita bajó para mayores contenidos de  $\text{CO}_2$  en el gas de protección, por lo que no puede darse una explicación desde el punto de vista microestructural.

Las **figuras 5 - 1.24** y **5 - 1.25** muestran las líneas de tendencia de las propiedades en tracción en función a los contenidos de C + N y dureza, respectivamente, de todos los cupones estudiados.



**Figura 5 - 1.24.-** Resistencia a la tracción y fluencia vs. C + N para todas las condiciones



**Figura 5 - 1.25.-** Resistencia a la tracción y fluencia vs. dureza para todas las condiciones

En todos los casos se observó una leve disminución de las propiedades en tracción y un aumento de la ductilidad de los materiales estudiados, producidos por el PWHT.

#### *5 - 1.2.7.4.- EFECTO DEL GP Y EL CA SOBRE LA TENACIDAD AL IMPACTO*

Los valores de tenacidad al impacto alcanzados por este proceso y consumible están en el orden de lo reportado por la literatura [35, 44, 49-50] siendo el mayor de ellos de 41 J a 20 °C para la probeta H3A. La **figura 5 - 1.26** muestra la relación entre los valores de tenacidad al impacto y el potencial de oxidación para las distintas temperaturas de ensayo en condición AW. En esta curva se puede observar el efecto del poder oxidante de la atmósfera gaseosa sobre los valores de tenacidad alcanzados. A medida que aumentó el PO disminuyeron los valores de tenacidad de los cupones soldados. Según la literatura [49], el contenido de O influye fuertemente sobre los valores de tenacidad de los cupones soldados de AISM. De acuerdo con lo visto en la parte **4 - 1.2.4.3** a medida que se incrementó el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección, aumentó la cantidad, la densidad y la fracción en volumen de las inclusiones. La **figura 5 - 1.27** muestra la relación entre la tenacidad a distintas temperaturas y el contenido de O en el metal de aporte puro. En esta figura se observa de manera clara, que a medida que aumentó el contenido de O en el metal de soldadura, disminuyeron los valores de tenacidad para todos los cupones en condición como soldado para todas las temperaturas de ensayo.

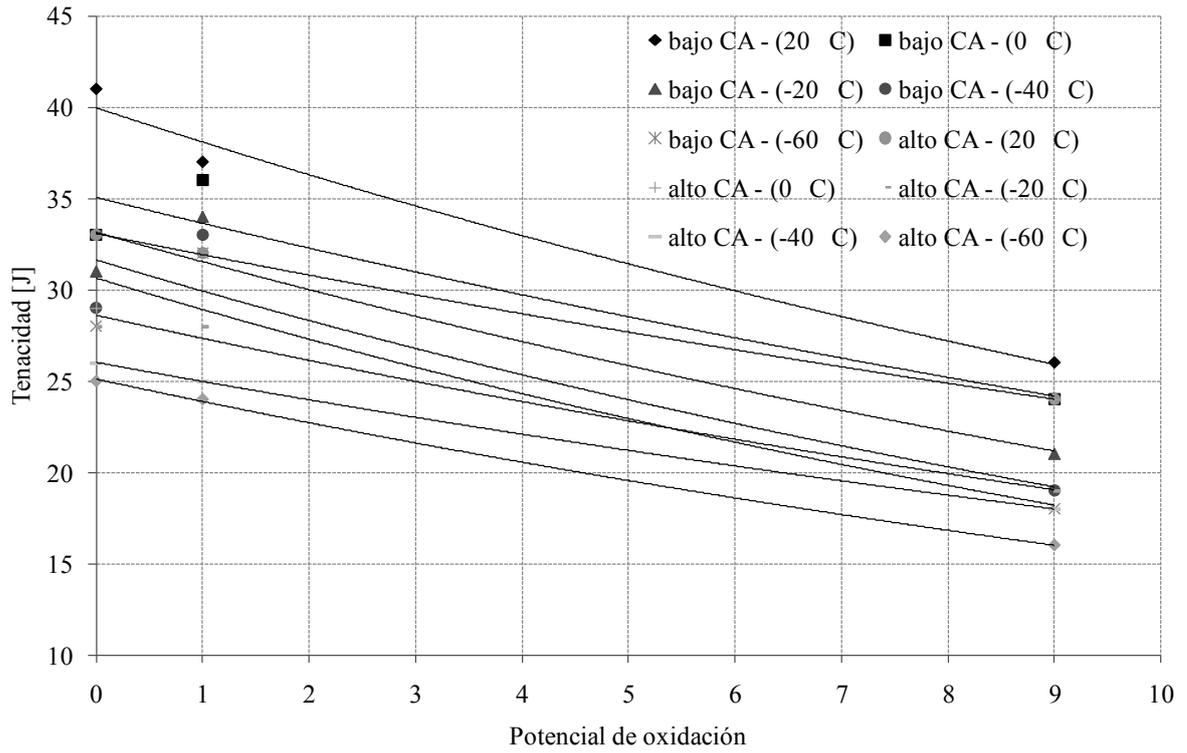


Figura 5 - 1.26.- Energía absorbida en función al PO de los cupones AW

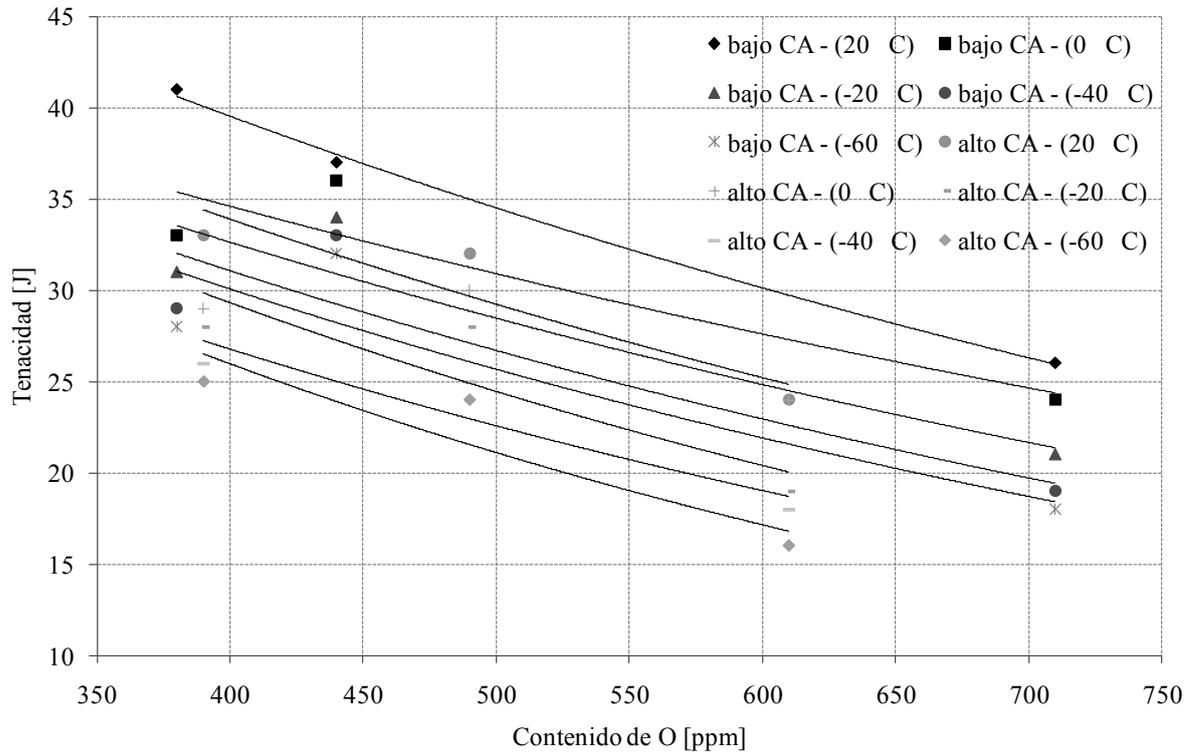
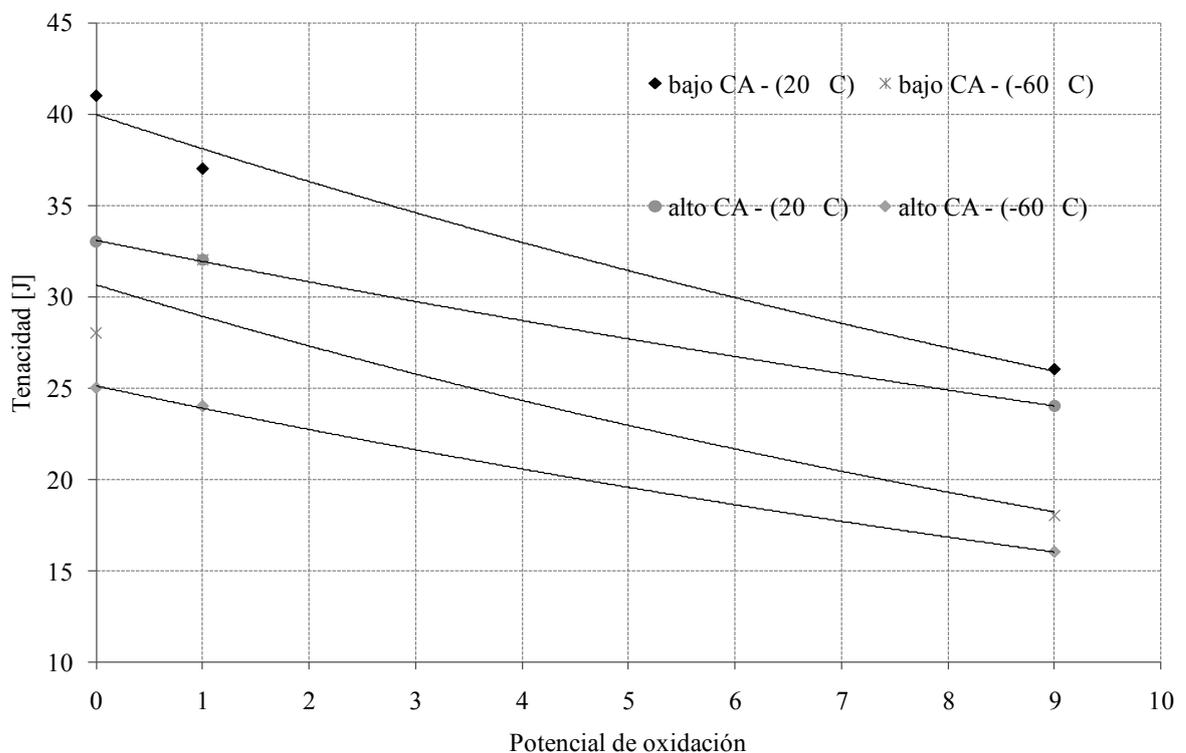
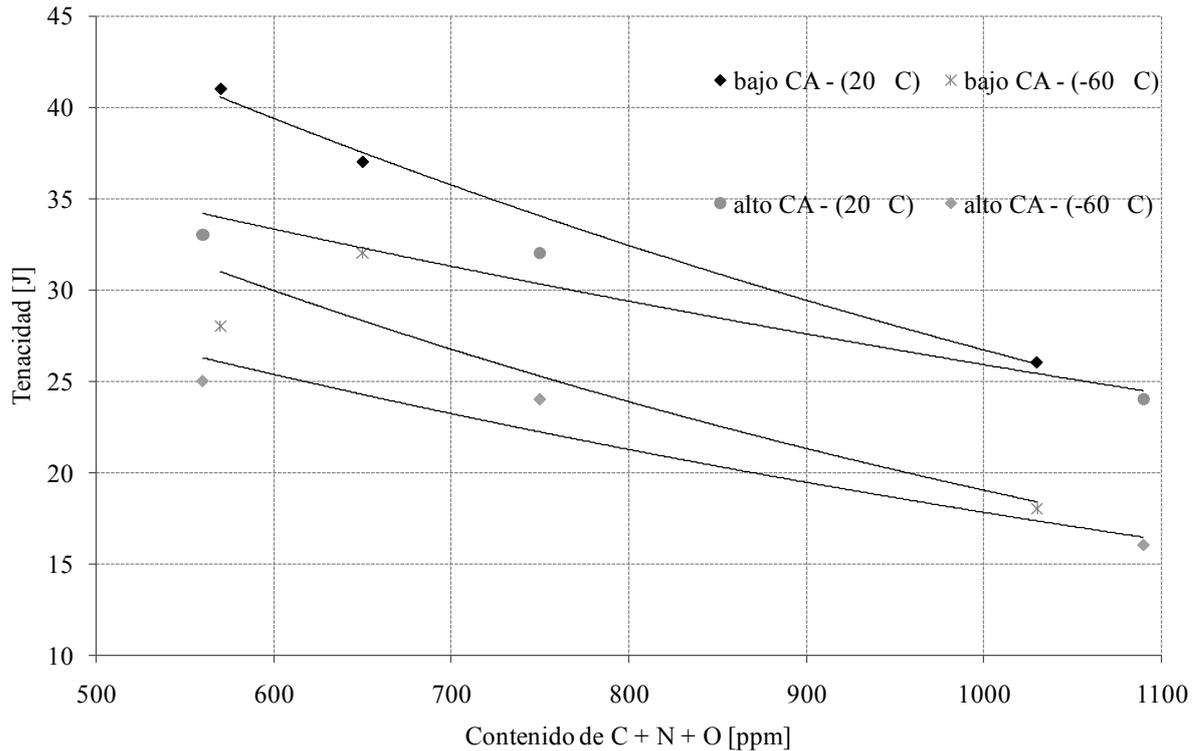


Figura 5 - 1.27.- Tenacidad en función al contenido de O de los cupones AW

Una forma de evidenciar el efecto del calor aportado sobre la tenacidad de los depósitos es graficando solamente los valores obtenidos de los ensayos de Charpy – V a 20 y -60 °C en función al potencial de oxidación para alto y bajo calores aportados. La **figura 5 - 1.28** muestra la gráfica anteriormente mencionada. En esta figura podemos observar que tanto para 20 como para -60 °C los valores de energía absorbida fueron mayores para los cupones soldados con bajo calor aportado y esto fue así, para todo el rango de temperaturas de ensayo utilizadas. Esto es un dato interesante, ya que muestra que no solamente cuestiones microestructurales afectan la tenacidad de los cupones soldados, como ser el nivel de austenita retenida, sino que existen otras variables. Es decir, los cupones soldados con alto potencial de oxidación en el gas de protección arrojaron menores valores de tenacidad cuando se comparan con los cupones soldados con bajo calor aportado, independientemente de poseer estos cupones mayores contenidos de austenita retenida. A la hora de tratar de dar una explicación a este fenómeno se debe recurrir a la **gráfica 5 - 1.29** donde se presentan los resultados los resultados de tenacidad en función a los contenidos de C + N + O para los ensayos a 20 y -60 °C.



**Figura 5 - 1.28.-** Tenacidad a 20 y -60 °C para alto y bajo CA en condición como soldado



**Figura 5 - 1.29.-** Tenacidad vs el contenido de C + N + O para alto y bajo CA en condición AW

En la figura anterior se puede observar que las probetas soldadas con una alta energía de arco presentaron mayores contenidos de C + N + O lo que podría explicar la menor tenacidad, respecto de los cupones soldados con bajo calor aportado, a pesar de poseer mayores contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente.

De acuerdo con lo establecido hasta aquí, es posible decir que al incrementarse el poder oxidante en la atmósfera gaseosa disminuyeron los valores de tenacidad. Además, al incrementar la energía de arco disminuyeron los valores de energía de impacto.

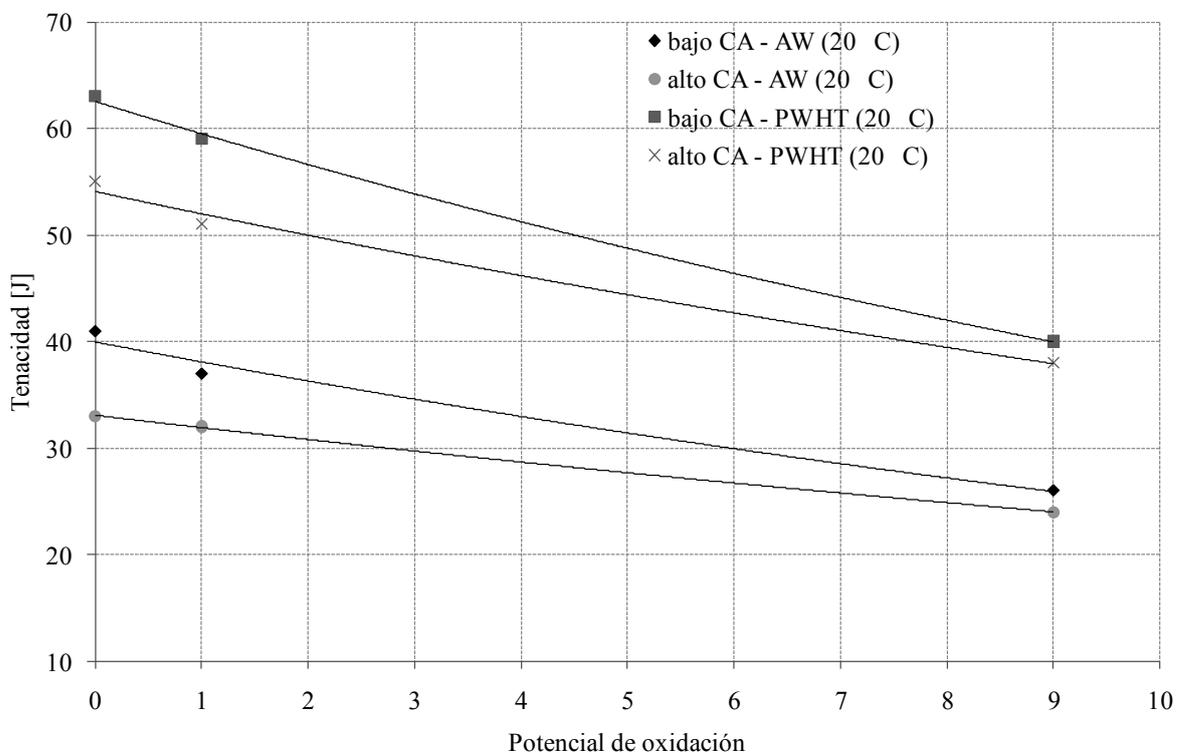
#### 5 - 1.2.7.5.- EFECTO DEL PWHT SOBRE LA TENACIDAD AL IMPACTO

Los valores de tenacidad alcanzados con PWHT (650 °C - 15 minutos), en todos los casos, se vieron mejorados para todas las temperaturas. Los PWHT aplicados, como se vio anteriormente, generan revenido de la martensita y en función a la ubicación de esta temperatura respecto de  $A_{C1}$  (subcrítica, intercrítica, etc.) pueden generar mayores o menores contenidos de austenita en la microestructura [51], respecto de la microestructura en condición como soldado. Ahora bien, una vez empleado este tratamiento, la microestructura consta de martensita revenida, ferrita delta y fracciones variables de austenita retenida. Se

sabe [51] que a mayores contenidos de austenita retenida estable a temperatura ambiente mayor es la energía de impacto adquirida por los depósitos de soldadura. La **figura 5 - 1.30** muestra los valores de tenacidad al impacto a 20 °C para los cupones soldados con alto y bajo calor aportado, con y sin tratamiento térmico en función al potencial de oxidación. En esta imagen se puede observar, por un lado, que al aplicar el tratamiento térmico aumentaron los valores de energía absorbida, para los cupones soldados con alto y bajo calor aportado, y por otro lado, que el comportamiento de ambos juegos de cupones fue similar. Es decir, las probetas soldadas con menor CA presentaron mayor tenacidad en condición como soldado y con tratamiento térmico posterior.

La **figura 5 - 1.31** muestra la relación entre la dureza medida y la energía de impacto Charpy-V a 20 °C para alto y bajo calor aportado, con y sin tratamiento térmico. En ella se puede ver que a menor dureza mayor tenacidad resultante. Las líneas de ajuste se desplazaron hacia menores energías, conforme decreció la temperatura de ensayo, como en las curvas anteriores.

Por lo dicho anteriormente se puede decir que el PWHT aplicado generó una mayor tenacidad en los cupones.



**Figura 5 - 1.30.-** Tenacidad vs. el potencial de oxidación a 20 °C para alto y bajo CA, con y sin PWHT

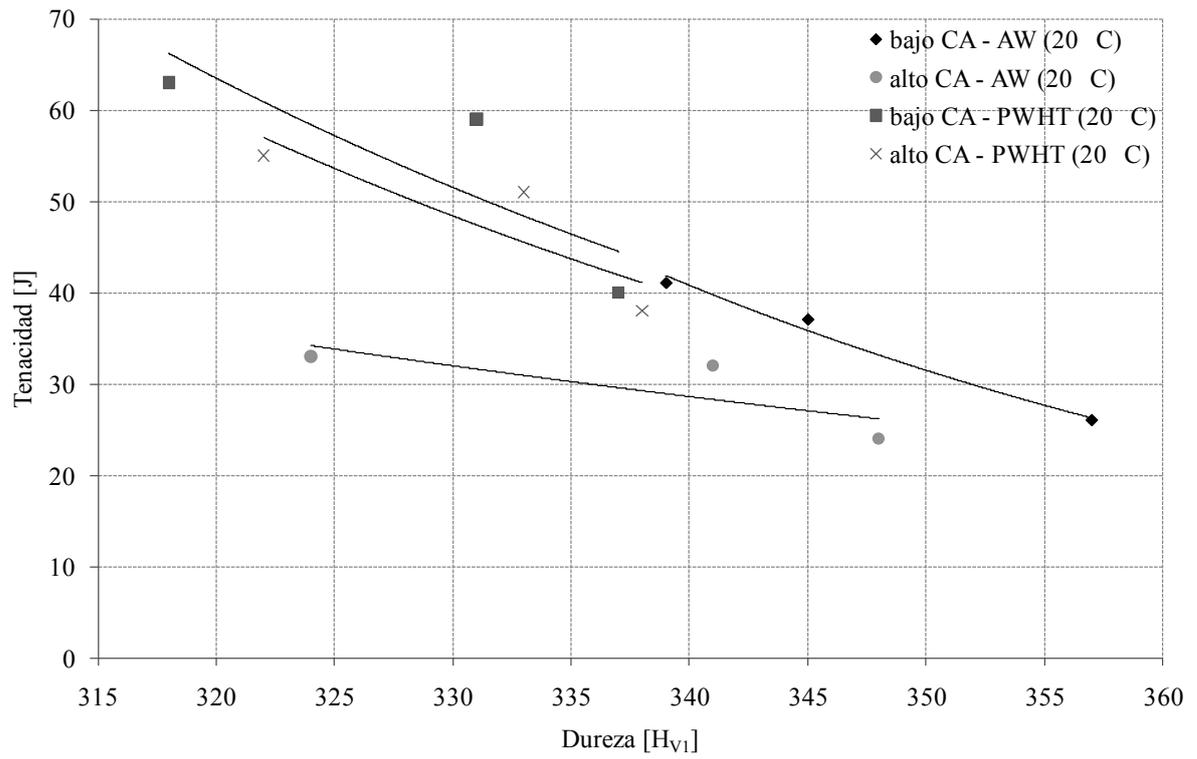


Figura 5 - 1.31.- Tenacidad vs. dureza a 20 °C para alto y bajo CA, con y sin PWHT

**5 - 1.3- REFERENCIAS**

- 1 Palma, J. A. y Timerman, R.; *Ciencia y tecnica de la soldadura - Tomo II*; Conarco; Buenos Aires, Argentina, 1983
- 2 Svoboda, H.; *Microestructura y propiedades mecánicas de depósitos de soldadura con alambres tubulares de alta resistencia*; Tesis de Doctorado; Universidad de Buenos Aires; Facultad de Ingeniería; Buenos Aires; 2004
- 3 Hsieh, K. C., Babu, S. S., Vitek, J. M. y David, S. A.; *Calculation of inclusion formation in low-alloy-steel welds*; Materials Science & Engineering A; Vol 215; 1996
- 4 Grong, O. y Matlock, D. K.; *Microstructural development in mild and low-alloy steel weld metals*; International Metals Reviews; vol 31; 1986
- 5 Palma, J. A. y Timerman, R.; *Ciencia y Técnica de la Soldadura - Tomo I*; Conarco; Buenos Aires, Argentina, 1983
- 6 Lippold, J. C. y Kotecki, D. J.; *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*; John Wiley & Sons, Inc.; 2005
- 7 Castro, R. J. y Cadenet, J. J. D.; *Welding metallurgy of stainless and heat resisting steels*; Cambridge University Press; Cambridge; 1974
- 8 Folkhard, H.; *Welding metallurgy of stainless steels*; Springer-Verlag Wien, New York; 1988
- 9 Enerhaug, J.; *A study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments*; Norwegian University; Science and Technology; Trondheim; 2002
- 10 Cieslak, M. J. y Savage, W. F.; *Weldability and solidification phenomena of cast stainless steel*; Welding Journal; 59 - (5); 1980
- 11 Gooch, T. G., Wolling, P. y Haynes, A. G.; *Welding metallurgy of low carbon 13 % chromium martensitic steels*; Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium; 1999
- 12 Marshall, A. W. y Farrar, J. C. M.; *Welding of ferritic and martensitic 11 - 14 % Cr steels*; Welding in the World; Vol. 45 (5/6); 2001
- 13 Irvine, K. J., Crowe, D. J. y Pickering, F. B.; *The physical metallurgy of 12 % chromium steels*; J. Iron Steel Inst.; Vol. 193; 1960

- 14 Lippold, J. y Alexandrov, B.; *Phase transformation during welding and postweld heat treatment of a 12Cr-6.5Ni-2.5Mo supermartensitic stainless steel*; Stainless Steel World 2004, Houston, USA; 2004
- 15 Gooch, T. G.; *Welding martensitic stainless steels*; Welding Institute Research Bulletin; 18 (12); 1977
- 16 Akselsen, O. M., Rorvik, G., Kvaale, P. E. y Van-Der-Eijk, C.; *Microstructure-property relationships in HAZ of new 13 % Cr martensitic stainless steel*; Welding Journal , Welding Research Supplement; 83(5); 2004
- 17 Balmforth, M. C. y Lippold, J. C.; *A preliminary ferritic - martensitic stainless steel constitution diagram*; Welding Journal; Vol. 77 No 1; 1998
- 18 Kotecki, D. J. y Siewert, T. A.; *WRC-92 constitution diagram for stainless steels weld metals: A modification of the WRC-1988 diagram*; Welding Journal; Vol. 71 No 5; 1992
- 19 Kaltenhauser, R. H.; *Improving the engineering properties of ferritic stainless steels*; Metals Engineering Quarterly; Vol 11 No 2; 1971
- 20 Lippold, J. C.; *A review of the welding metallurgy and ferritic stainless steels*; EWI Research Brief B9101; 1991
- 21 Karlsson, L., Rigdal, S., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Efficient welding of supermartensitic stainless steels with matching composition consumables*; Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands; 1999
- 22 Karlsson, L., Rigdal, S., Dyberg, P., Broek, J. V. D. y Goldschmitz, M.; *Submerged arc welding of supermartensitic stainless steel: Good as welded toughness - realistic or not?*; Supermartensitic 2002, Houston; 2002
- 23 ASTM E562-99; *Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count*; 1999
- 24 Cullity, B. D. y Stock, S. R.; *Elements of X ray diffraction*; Prentice-Hall; 3rd Edition, New Jersey; 2001
- 25 Wu, W., Hwu, L. Y., Lin, D. Y. y Lee, J. L.; *The relationship between alloying elements and retained austenite in martensitic stainless steel welds*; Scripta Materiala; 42; 2000
- 26 Marshall, A. W. y Farrar, J. C. M.; *Welding of ferritic and martensitic 13%Cr steels. Preliminary report (draft 2)*; IIW Doc IX-H-422-98; 1998

- 27 Farrar, J. C. y Marshall, A. W.; *Supermartensitic stainless steel - overview and weldability*; IIW Doc N° IX-H 423-98; 1998
- 28 Bilmes, P. D., Llorente, C., Huamán, L. S., Gassa, L. M. y Gervasi, C. A.; *Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals*; Corrosion Science; 48; 2006
- 29 Karlsson, L., Rigdal, S., Broek, J. V. D., Goldschmitz, M. y Pedersen, R.; *Welding of supermartensitic stainless steels. Recent developments and application experience*; Svetsaren; No 2; 2002
- 30 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Solari, M.; *Effect of post weld heat treatment on the microstructure and mechanical behaviour of 13Cr-4NiMoL and 13Cr-6NiMoL weld metals*; The 18th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition, Chicago, USA; 1998
- 31 Arwidson, S., Baggastrom, G. y Hellner, L.; *New steels for the power industry*; Proc. Conf. stainless Steels, Birmingham; 1968
- 32 Karlsson, L., Rigdal, S., Sweden, G., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Svetsaren; No 3; 1999
- 33 Karlsson, L., Rigdal, S., Dhooge, A., Deleu, E., Goldschmitz, M. y Broek, J. V. D.; *Mechanical properties and ageing response of supermartensitic weld metals*; Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands; 2001
- 34 Ramirez, J. E.; *Weldability evaluation of supermartensitic stainless steels*; Welding Journal, Welding Research Supplement; 86(5); 2007
- 35 Perteneder, E. y Tosch, J.; *Important metallurgical aspects in the manual welding of soft martensitic 13% chrome steels*; Brussels - Belgium, 1999
- 36 Deleu, E., Dhooge, A. y Dufrane, J. J.; *Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing*; Supermartensitic Stainless Steels '99, Brussels - Belgium; 1999
- 37 Bilmes, P. D., Solari, M. y Llorente, C. L.; *Characteristics and effect of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals*; Materials Characterization; 46; 2001
- 38 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Solari, M.; *Role of the retained austenite on the mechanical properties of 13Cr-4NiMo weld metals*; The 20th ASM Heat Treating Society, America's Center St. Louis, Missouri, USA; 2000

- 39 Verhoeven, J. D.; *Fundamentos de la metalurgia física*; Editorial Limusa; 1era edición Mexico, traducido al español, 1987
- 40 Kocar, M., Segar, R., Riekehr, S., Ventzke, V., Santos, J. D., Heather, J., Schaefer, W., Jochum, C. y Heuser, H.; *Fracture behaviour evaluation of 13%Cr stainless steels welded with SAW process using CTOD and wide plate tests*; Supermartensitic, Conference, Houston; 2002
- 41 Gilles, R. y Shuji, H.; *Characterisation of GMA welding of supermartensitic pipe using matching consumable*; Stainless Steel World, Conference, Maastricht, The Netherlands; 2003
- 42 Walz, C., Seefeld, T. y Sepold, G.; *Hibrid welding of supermartensitic stainless steel*; Stainless Steel World, Conference, The Hague, the Netherlands; 2001
- 43 Amaya, H., Arai, Y. y Ogawa, K.; *Welded joints properties of super 13Cr martensitic stainless steel considering applicability to field fabrication*; Corrosion; Paper No. 02043; 2002
- 44 Heuser, H., Jochum, C., Perteneder, E. y Tosch, J.; *GMAW and SAW matching filler metals for supermartensitic stainless steels*; Supermartensitic Stainless Steel 99, Brussels, Belgium; 1999
- 45 Ogawa, K., Hirata, H., Kondo, K., Amaya, H., Ueda, M., Takabe, H., Miyazaki, Y. y Komizo, Y.; *Weldability of super 13Cr martensitic stainless steel - Development of super 13Cr martensitic stainless steel for linepipe (2)*; Supermartensitic Stainless Steels '99, Brussels - Belgium; 1999
- 46 Bilmes, P. D.; *Rol de la austenita en las propiedades mecánicas de metales de soldadura de aceros inoxidable soft martensíticos*; Tesis de Doctor en Ingeniería Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina; 2000
- 47 Schnadt, H. M. y Leinhard, E. W.; *Experimental investigation of the Sharp-Notch Behavior of 60 Steels at Different Temperature and Strain Rates*; IIW-IIS Doc. 196-343-63; 1963
- 48 Bilmes, P. D., Llorente, C., Desimone, J., Mercader, R. y Solari, M.; *Microestructuras y propiedades de metales de soldadura FCAW de aceros inoxidable martensíticos 13%Cr-4%NiMo*; II Encuentro de Ingeniería de Materiales, La Habana, Cuba; 1998

- 49 Karlsson, L., Bruins, W., Gillenius, C., Rigdal, S. y Goldschmitz, M.; *Matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; Supermartensitic Stainless Steels '99, Brussels, Belgium; 1999
- 50 Bonnel, J. M. y Butter, D. J.; *Supermartensitic 13 % Cr stainless steel welding consumables for girth welding linepipe*; Supermartensitic Stainless Steels '99, Brussels - Belgium;
- 51 Zappa, S., Svoboda, H., Rissone, M. R. D., Surian, E. y Vedia, L. D.; *Effect of PWHT on supermartensitic stainless steel all weld metal toughness*; Trends in Welding Research Proceedings of the 8th International Conference, Pine Mountain, Georgia; 2008



# CAPÍTULO 5 - 2

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LAS LÍNEAS COMPLEMENTARIAS

## CONTENIDO

<b>Capítulo 5 - 2</b> .....	<b>341</b>
<b>Análisis y discusión de las líneas complementarias</b> .....	<b>341</b>
<b>5 - 2.1.- Introducción y objetivo</b> .....	<b>344</b>
<b>5 - 2.2.- Líneas complementarias</b> .....	<b>344</b>
<b>5 - 2.2.1.- Estudio de PWHT de corta duración</b> .....	<b>344</b>
<b>5 - 2.2.2.- Maximización de la tenacidad</b> .....	<b>351</b>
<b>5 - 2.2.3.- Estabilidad de la austenita</b> .....	<b>355</b>
<b>5 - 2.2.4.- Corrosión por picado</b> .....	<b>359</b>
5 - 2.2.4.1.- <i>Serie 1</i> .....	359
5 - 2.2.4.2.- <i>Serie 2</i> .....	360
<b>5 - 2.2.5.- Corrosión bajo tensiones</b> .....	<b>362</b>
5 - 2.2.5.1.- <i>Serie 1 (solución 2,7M de NaCl, temperatura ambiente, burbujeo de CO<sub>2</sub>)</i> .....	362
5 - 2.2.5.2.- <i>Parte 2 (solución 2,7M de NaCl, 100 °C, 10 bar de CO<sub>2</sub>)</i> .....	362
<b>5 - 2.2.6.- Daño por hidrógeno</b> .....	<b>363</b>
<b>5 - 2.3- Referencias</b> .....	<b>367</b>

### 5 - 2.1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

El objetivo de este capítulo fue el de analizar y discutir los resultados obtenidos en las líneas complementarias.

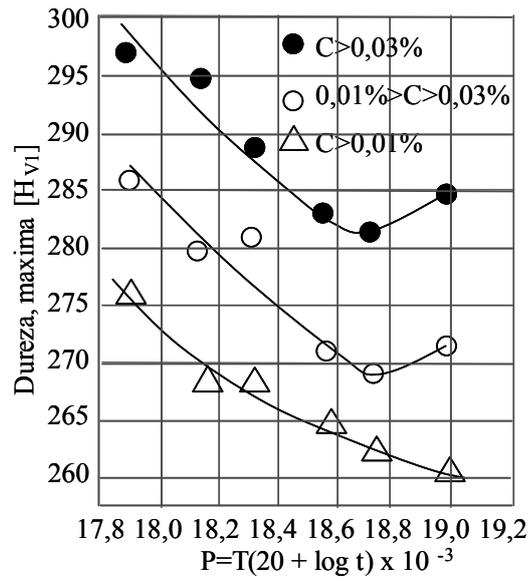
### 5 - 2.2.- LÍNEAS COMPLEMENTARIAS

#### 5 - 2.2.1.- ESTUDIO DE PWHT DE CORTA DURACIÓN

En cuanto a la microestructura obtenida a través de los diferentes PWHT de corta duración empleados, tomando solamente el cupón soldado con bajo CA y bajo Ar+5%He, se observó que estuvo formada por martensita, con pequeñas fracciones de ferrita delta y cantidades variables de austenita retenida. La austenita retenida fue determinada por medio del método comparativo de picos, o comparación directa [1].

Si bien se sabe que cuando se forma austenita durante el PWHT las propiedades del metal de soldadura pueden ser perjudicadas, está reportado en AISM de media y alta aleación que considerable contenido de austenita tiene un fuerte efecto benéfico en la tenacidad del material [2]. El PWHT es usualmente recomendado cuando se efectúan soldaduras de aceros AISM para revenir la martensita y, por lo tanto, mejorar la tenacidad y la ductilidad, con una reducción de la resistencia de entre 10 y 20 %. Como se mencionó anteriormente, el alto contenido de Ni disminuye la temperatura  $A_{C1}$  y por lo tanto limita la temperatura del PWHT. El PWHT de revenido por encima de  $A_{C1}$  provoca la reformación de austenita con la consecuente pérdida en cuanto a las propiedades, dado que esta austenita, se transforma en martensita “fresca” en el posterior enfriamiento [3]. Se sabe que PWHT de 650 °C durante 5 minutos es comúnmente empleado en la fabricación de cañerías de aceros AISM. El efecto de la temperatura y el tiempo del revenido sobre la dureza están mostrados en la **figura 5 - 2.1**. En esta figura se puede observar que para un mismo valor del parámetro H-J, la dureza puede cambiar en función del contenido de C. Para agrupar la combinación de los efectos de la temperatura y tiempo se utiliza el parámetro de Hollomon – Jaffe según la siguiente ecuación:

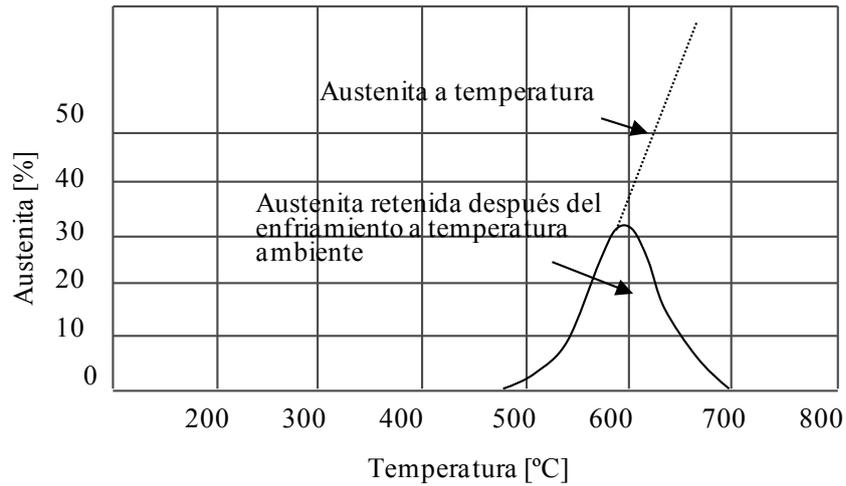
$$H - J = \left[ \left( \text{Temperatura } [^{\circ}\text{C}] + 273 \cdot \left( 20 + \log \left( \frac{\text{tiempo } [\text{min}]}{60} \right) \right) \right) \right] \cdot 0,001$$



**Figura 5 - 2.1.-** Variación de la dureza en función al parámetro temperatura–tiempo, para distintos contenidos de carbono [4]

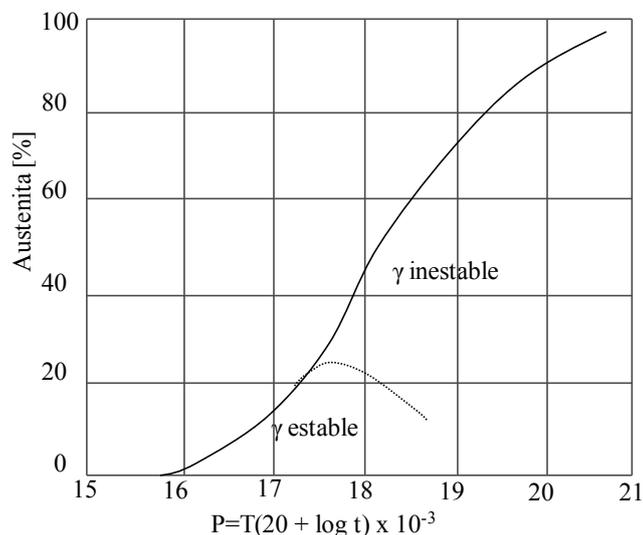
El cupón H3P(650), con 0,014 % de C en peso y un parámetro H-J = 17,9 (650 °C 15 minutos) arrojó un valor de dureza de 318 H<sub>v1</sub>, el cual se encuentra levemente por arriba a lo indicado en esta figura.

La **figura 5 - 2.2** muestra el efecto de la temperatura de revenido sobre la formación de austenita estable a temperatura ambiente. En esta última figura se puede apreciar que para unos 600 °C de PWHT se obtiene el mayor contenido de austenita retenida a temperatura ambiente, aproximadamente un 30 % en volumen [3-5] en la microestructura de un acero 13Cr/6Ni.



**Figura 5 - 2.2.-** Contenido de austenita a elevada temperatura y austenita retenida a temperatura ambiente para diferentes temperaturas de PWHT [3-5]

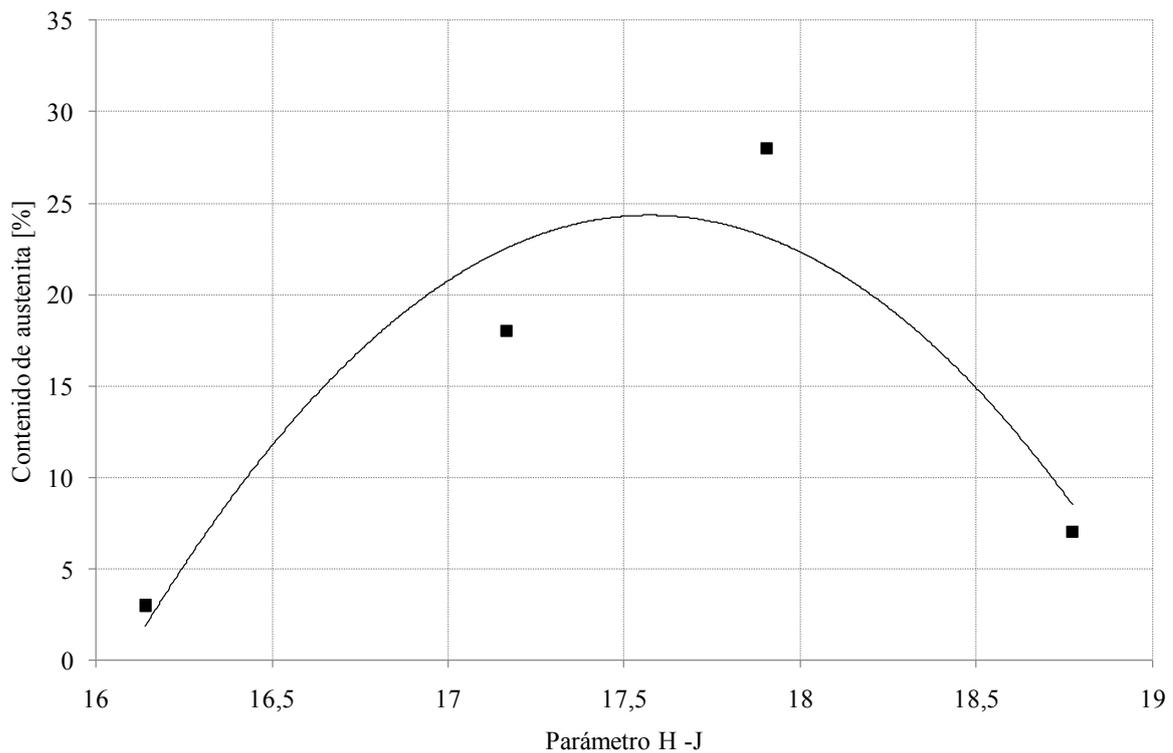
Estos PWHT generan varios grados de ablandamiento, como se requiere en estos aceros, pero se ha puesto atención en el tema de la reaustenización. En la **figura 5 - 2.3** [4] se observan resultados previos que permiten estimar en forma semicuantitativa el contenido de austenita retenida a temperatura ambiente, luego de realizar un PWHT, bajo diferentes condiciones (parámetro H-J).



**Figura 5 - 2.3.-** Efecto de las condiciones de PWHT sobre la reformación de austenita en un acero inoxidable martensítico 13/4 [4]

En la figura anterior se puede observar que la austenita se mantiene estable a temperatura ambiente para parámetros P de 16 a 19 generando un máximo de austenita para un parámetro de 17,5, aproximadamente.

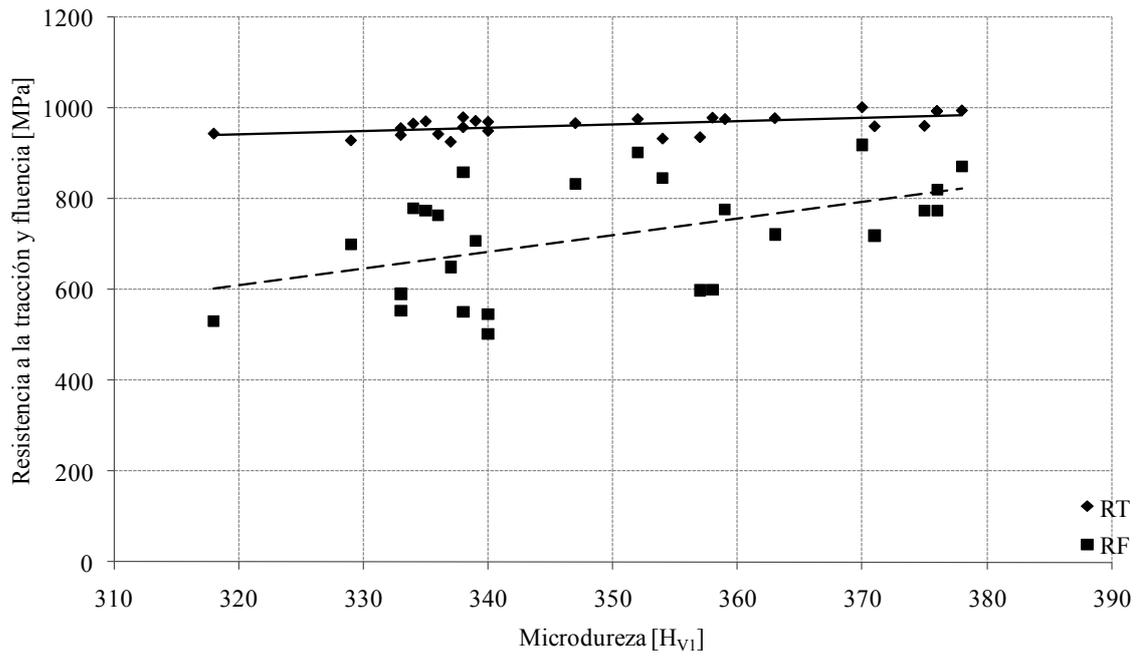
La **figura 5 - 2.4** muestra el contenido de austenita medido en función al parámetro H-J empleado en el PWHT. En esta gráfica se puede apreciar que el contenido de austenita aumentó desde un valor de parámetro de 16, pasando por un máximo para 17,5 y luego disminuyó. Algo muy similar a lo mostrado en la **figura 5 - 2.3**.



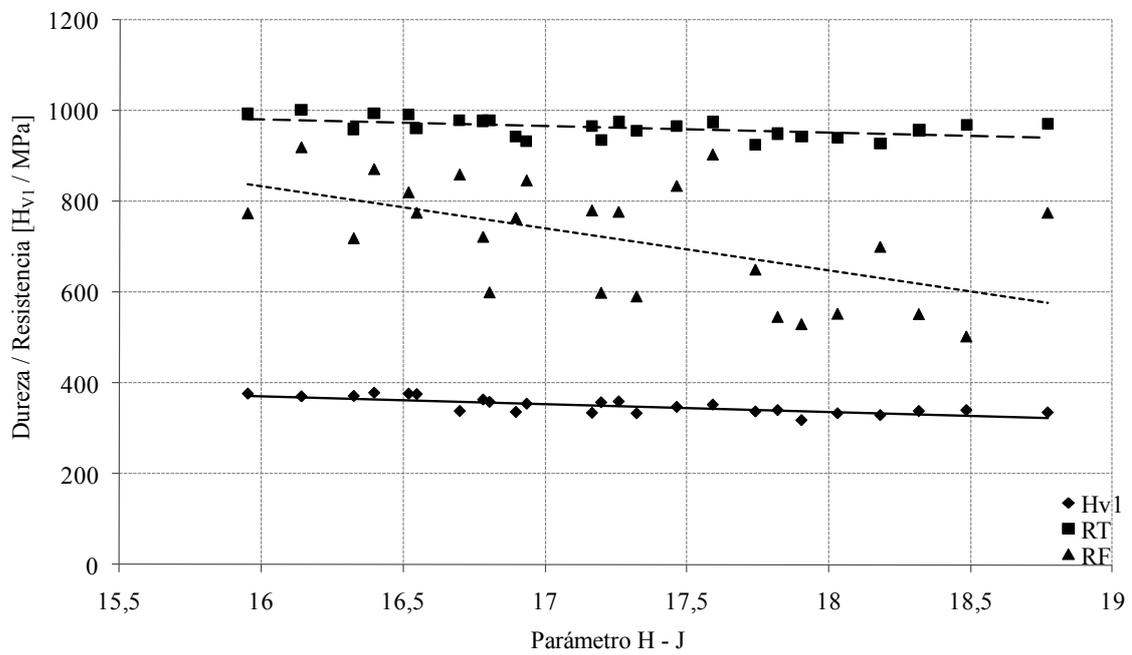
**Figura 5 - 2.4.-** Contenido de austenita en función al parámetro H-J

Estos resultados muestran la eficacia del parámetro H-J para estimar la fracción de austenita retenida luego del PWHT, para estas aleaciones.

En cuanto a las propiedades mecánicas obtenidas para las diferentes condiciones de PWHT, la **figura 5 - 2.5** presenta la correlación entre los valores de dureza y los de RT y RF. La RT varió muy poco con la dureza, mientras que el límite 0,2 % tendió a aumentar con este parámetro. La **figura 5 - 2.6** muestra la correlación entre las distintas propiedades ( $H_{V1}$ , RT y RF) y el parámetro H-J, anteriormente mencionado [4, 6]. En esta gráfica, se observa que la dureza y la RT presentaron una razonable correlación con el parámetro H-J, observándose una mayor dispersión para el límite 0,2 %.



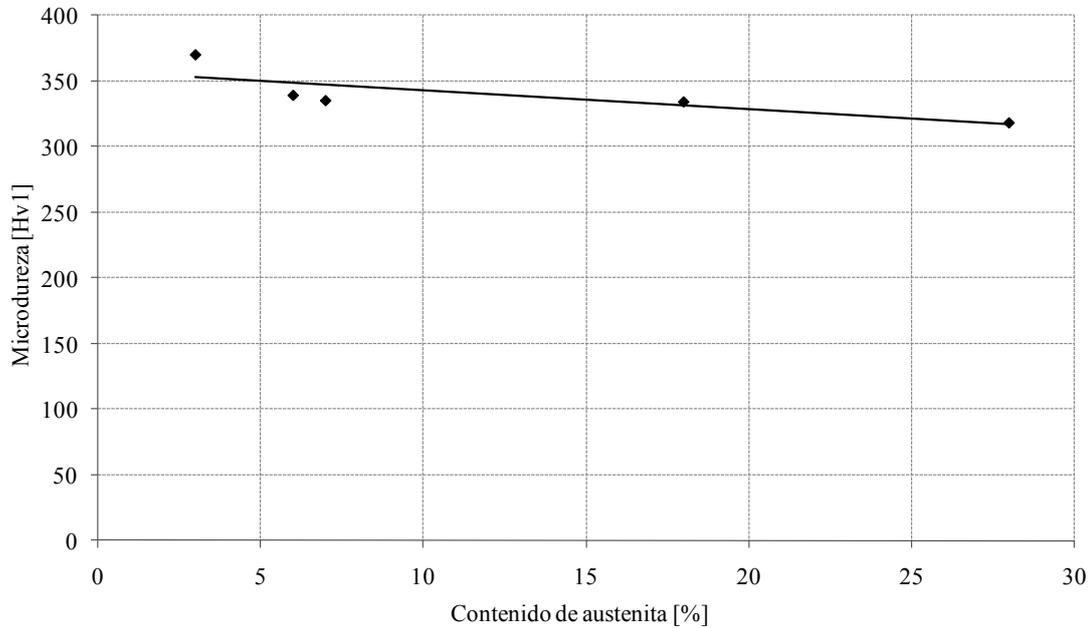
**Figura 5 - 2.5.-** Relación entre la RT y la RF con la dureza para las distintas condiciones de PWHT



**Figura 5 - 2.6.-** Dureza, RT y RF vs el parámetro H-J

La **figura 5 - 2.7** muestra la relación entre el contenido de austenita y la dureza para algunas condiciones de PWHT (AW 580-5, 620-10, 650-15, 680-30). En esta gráfica se observa que

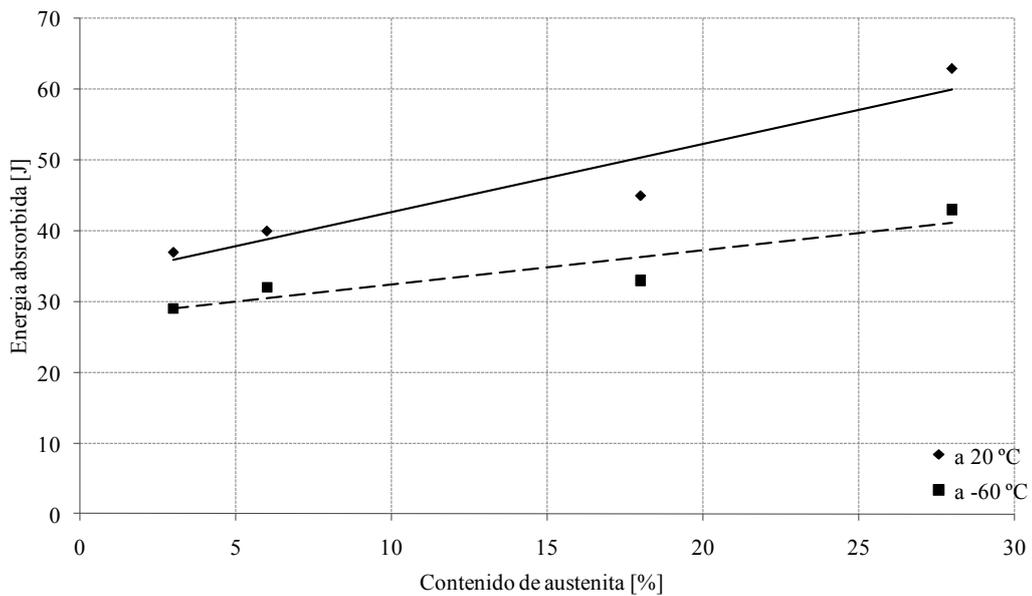
a medida que aumentó el contenido de austenita retenida en la microestructura disminuyó la dureza ya que la austenita es una fase blanda y mayor contenido de austenita genera una menor dureza.



**Figura 5 - 2.7.-** Microdureza vs el contenido de austenita retenida para algunas condiciones de PWHT

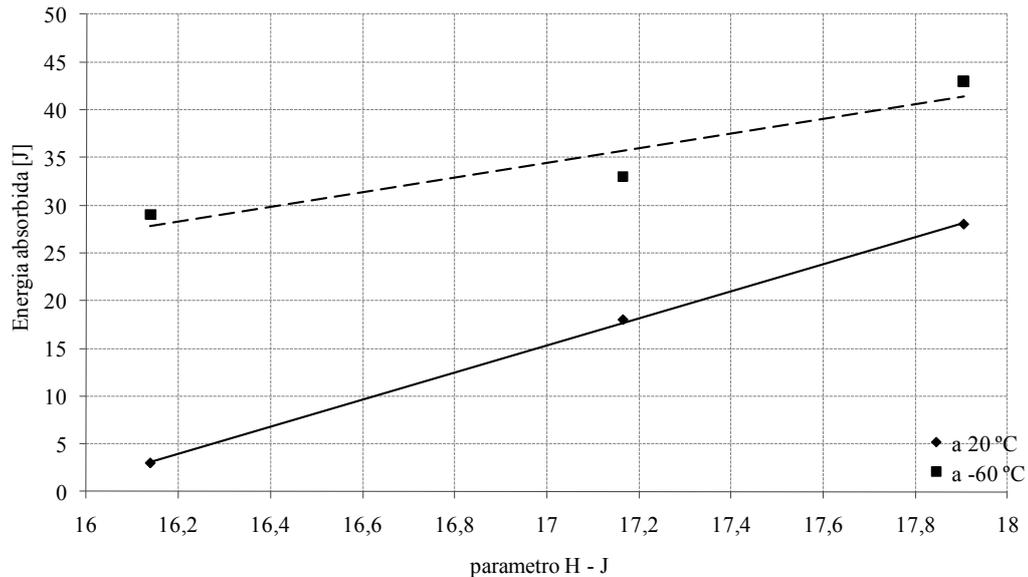
En cuanto a los resultados de energía de impacto, se pudo observar que la condición 650 °C 15 minutos fue la que mayores valores de tenacidad arrojó, incrementándola en un 50 % (40 J en condición AW y 63 J con 650 °C 15 minutos). En los depósitos de AISM la tenacidad al impacto tiene una leve dependencia con la temperatura (no presentan transición dúctil-frágil), independientemente del contenido de aleación y del proceso de soldadura [7]. Para este tipo de materiales, en procesos de soldadura semiautomática y dependiendo del GP empleado, los valores típicos de energía absorbida varían entre 40 y 65 J a -40 °C, en condición AW. El PWHT presenta un mayor efecto en la tenacidad en los grados sin Mo, disminuyendo su eficacia a medida que aumenta el contenido de Mo en el MAP. Esto podría estar asociado con la mayor resistencia al revenido de la martensita que presentan los grados con mayor contenido de Mo [8]. Sin embargo, también se ha reportado que típicamente se tiene un aumento del 20 al 100% en la tenacidad con el PWHT [9]. En este caso el aumento de tenacidad medido para la condición 650-15 se halla en promedio en un 45%, y estaría asociado al aumento de austenita retenida. En este sentido se observó una relación entre el

contenido de austenita retenida y la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy-V, consistentemente con lo reportado por otros autores [8]. Asimismo, para estos materiales, sobre la tenacidad se ha reportado un fuerte efecto de los contenidos de C y O, informándose valores similares a los obtenidos en este trabajo, para contenidos de C+O mayores a 400 ppm [7]. La **figura 5 - 2.8** muestra la relación entre el contenido de austenita retenida en la microestructura y la energía absorbida para algunas condiciones de PWHT a 20 y -60 °C. Se aprecia en esta figura el efecto benéfico de la austenita sobre la tenacidad en estos materiales.



**Figura 5 - 2.8.-** Energía absorbida vs contenido de austenita retenida

La **figura 5 - 2.9** muestra la relación de la energía de impacto Charpy-V en función al parámetro H-J para 20 y -60 °C.



**Figura 5 - 2.9.-** Energía absorbida vs parámetro H-J

En la gráfica anterior puede observarse que independientemente de la temperatura de ensayo, el comportamiento de los materiales fue similar. Al aumentar el parámetro H-J desde 16 hasta 18 aumentaron los valores de energía absorbida del depósito asociado principalmente al revenido de la martensita y a la generación de austenita estable.

Finalmente, para las condiciones seleccionadas se tiene que la muestra 580-5 presentó un fuerte endurecimiento y los mayores valores de resistencia mecánica, con buena ductilidad, manteniendo la energía absorbida en niveles similares a la condición AW. Este endurecimiento estaría asociado al efecto de precipitación coherente de carburos. La condición 620-10 mostró una leve disminución en dureza y resultados similares tanto en resistencia como en tenacidad, con una mayor ductilidad. En este caso, se suma al mencionado fenómeno de precipitación la presencia de austenita retenida. Para la muestra 650-15 se obtuvieron los menores valores de dureza y resistencia junto con la mayor tenacidad. En este caso la presencia de una mayor fracción de austenita retenida y la pérdida de coherencia de los precipitados podrían explicar los resultados obtenidos.

### 5 - 2.2.2- MAXIMIZACIÓN DE LA TENACIDAD

Como se mencionó anteriormente, el contenido de C en el cupón A2A fue de 0,022 % de C. Este elevado contenido de C proveyó a la microestructura mayor dureza y menor tenacidad, cuando se lo compara con el cupón H2A. El cupón A2A, posee, además, los más altos

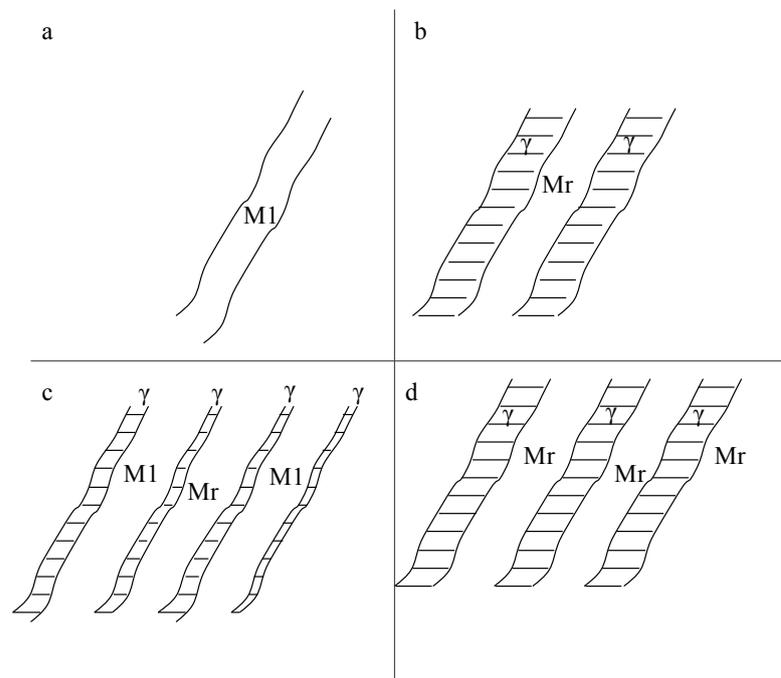
valores de N y O. Ha sido reportado [7, 9] que contenidos de O superiores a las 300 ppm producen una fuerte caída de la tenacidad, como así también alto contenido de N.

La literatura reporta [10] que la ferrita deteriora la tenacidad y que la austenita mejora esta propiedad y que disminuyendo el contenido de C de la martensita, la energía de impacto se ve incrementada. En este sentido, los PWHT involucrados en esta línea auxiliar, se efectuaron con el propósito de eliminar los contenidos de ferrita delta, revenir la martensita y de aumentar los de austenita retenida en la microestructura [8, 10-11].

Los solubilizados efectuados a 1000 °C durante 60 minutos, fueron efectivos en disolver la ferrita delta y la austenita retenida en ambos cupones. Con un simple revenido, después del solubilizado, el contenido de austenita aumentó y con un doble revenido aumentó aun más para ambas condiciones. Finalmente, en esta instancia, la estructura obtenida constó de martensita revenida con un alto contenido de austenita retenida sin ferrita delta. El mecanismo por el cual el contenido de austenita aumentó con el doble revenido, puede ser explicado a través de la inestabilidad térmica de la austenita generada durante el primer revenido [8, 12]. La estabilidad de la fase austenítica a temperatura ambiente está asociada a dos fenómenos: por un lado a un factor químico y por otro a un factor estructural relacionado con una alta densidad de dislocaciones en la sub-estructura. Esto significa que la estabilidad de las partículas de austenita influye no sólo en la segregación de solutos, sino también en la densidad de dislocaciones. Después del solubilizado, con el primer revenido a los 650 °C el contenido de austenita formada durante el calentamiento es incrementado en forma importante, pero no es suficientemente estable desde el punto de vista térmico, es decir, esta austenita transforma parcialmente en martensita con el posterior enfriamiento. A esta temperatura la activación térmica puede ser suficiente como para promover los mecanismos de recuperación que logran el aniquilamiento de dislocaciones y, por ende, disminuyen substancialmente la densidad de las mismas dentro de las partículas de austenita. De esta manera la austenita puede perder estabilidad y entonces transformar en martensita durante el enfriamiento desde los 650 °C. En esta última instancia la microestructura está compuesta por martensita revenida, martensita fresca con la morfología original de la austenita retenida de la cual proviene y austenita retenida. Por lo tanto, este primer revenido resulta en un incremento del área total entre fases dentro de la estructura [13].

Ahora bien, durante el segundo revenido a 600 °C, una nueva austenita nuclea a través de la mayor área interfacial recientemente creada y, por lo tanto, se forma una mayor cantidad de agujas o partículas de austenita. Se asume que esta austenita formada por corte presenta una

alta densidad de dislocaciones, que a esta temperatura no sufren mayores alteraciones. Es decir, se asume que la formación de austenita se produce por un mecanismo de corte (cizallamiento de la red cristalina por un movimiento cooperativo de átomos en cortas distancias) desde regiones de la matriz martensítica segregada en elementos austenizantes. Por otro lado, la martensita fresca descompone a martensita revenida. De esta manera, como resultado del doble revenido se produce un incremento del contenido de austenita y con una más uniforme distribución [13]. La **figura 5 - 2.10** muestra un esquema del mecanismo de la estabilidad de la austenita propuesto por Bilmes [8, 12-13].

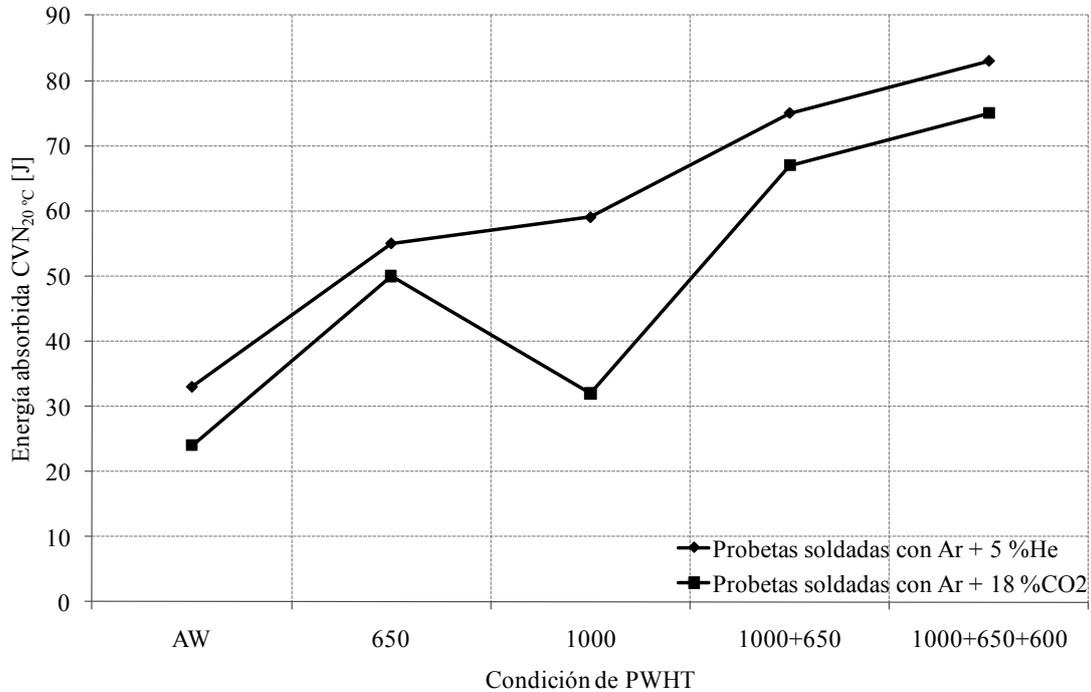


**Figura 5 - 2.10.-** Esquema propuesto por Bilmes para la formación y transformación de austenita durante un doble revenido [8, 13-14]. a) solubilizado, b) solubilizado + un revenido (durante el calentamiento), c) solubilizado + un revenido (después del enfriamiento), d) solubilizado + doble revenido. M1: lath de martensita; Mr: martensita revenida;  $\gamma$ : austenita

Con respecto a las propiedades mecánicas, los valores de dureza y RT fueron consistentes con lo reportado por la literatura [15-16]. Sin embargo, se notó un leve aumento de estas propiedades en las probetas soldadas con CO<sub>2</sub> en el GP. Esto podría estar asociado a los más altos contenidos de C medidos para estas últimas probetas. Además, la DE y la RA a la fractura arrojaron valores más altos para las probetas soldadas con Ar+5 %He. Esto podría estar asociado a los menores contenidos de C, N y O en estas probetas. Por otro lado, los

diferentes PWHT, aumentaron estas propiedades, debido al revenido de la martensita y la generación de austenita retenida en diferentes niveles.

La **figura 5 - 2.11** muestra la evolución de la energía de impacto Charpy-V a 20 °C para todas las condiciones de PWHT empleadas en ambos cupones.



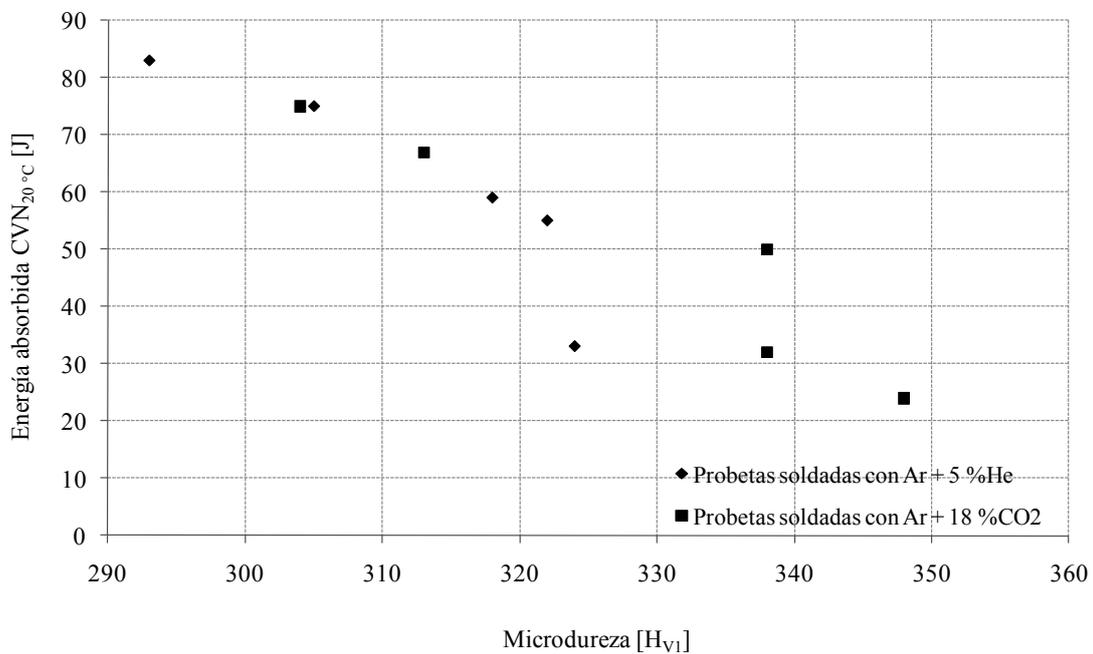
**Figura 5 - 2.11.-** Energía absorbida a 20 °C [J] para los diferentes PWHT y GP

Como puede verse en la figura anterior el GP afectó la tenacidad de los depósitos de AISM. Con Ar+18 %CO<sub>2</sub> se obtuvieron los menores valores de energía absorbida. Esto podría estar asociado con los más altos valores de C, O y N que se obtuvieron en las probetas soldadas con mezcla de CO<sub>2</sub> [17-18].

Todos los PWHT mejoraron la tenacidad en ambos cupones. Simples revenidos y solubilizados duplicaron la tenacidad en ambas probetas soldadas, respecto de las probetas AW. Esto muestra el efecto de la ferrita delta sobre esta propiedad. Este hecho fue más importante sobre las probetas soldadas con Ar+5 %He.

Con un simple o doble revenido después del solubilizado la tenacidad aumentó nuevamente. Esto podría estar asociado al revenido de la martensita, la ausencia de ferrita y las partículas finas y dispersas de austenita formadas durante estos PWHT [14]. Estos finos precipitados de austenita promovieron una fractura dúctil mejorando el trabajo plástico de la fractura [19]. Por otro lado, está reportado que durante la propagación de la fractura en los ensayos CVN

se produce una transformación mecánica de las partículas de austenita por un mecanismo TRIP (*transformation induced plasticity* – transformación inducida por plasticidad) localizado con un consecuente aumento de tenacidad [14]. El PWHT de solubilizado con doble revenido alcanzó altos valores de tenacidad aumentándola en un 250 y 300 % con respecto a las condiciones H2A y A2A, respectivamente. La **figura 5 - 2.12** muestra la relación entre la energía absorbida y la dureza. Existió una buena correlación entre los valores de los ensayos CVN y los de dureza. En este sentido, se obtuvo una expresión empírica para predecir la tenacidad de estos aceros a 20 °C con el valor de dureza. El factor de correlación  $R^2$  fue de 0,84 mostrando un acuerdo relativamente bueno.



**Figura 5 - 2.12.-** Energía absorbida a 20 °C [J] vs. microdureza [H<sub>v1</sub>]

$$CVN_{20\text{ °C}}[J] = -1,079 \cdot (H_{v1}) + 400,9 \quad R^2 = 0,844$$

### 5 - 2.2.3.- ESTABILIDAD DE LA AUSTENITA

La austenita permaneció retenida, aún a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. En la **figura 4 - 2.17** se mostraron los espectros de DRX donde se identificaron los picos correspondientes a esta fase, inclusive a -60 °C. En este punto se discutirán los motivos por

los cuales la austenita quedó retenida a temperatura ambiente, independientemente de la condición de soldadura o de PWHT de la cual proviene.

La literatura reporta [20] a partir de estudios realizados por TEM / EDS, que la austenita contiene una alta densidad de dislocaciones y un enriquecimiento en Ni y C respecto de la matriz [4]. Una de las características principales de esta fase es que puede ser estable a temperatura ambiente y no transformar en martensita con el posterior enfriamiento. Para PWHT de cortos tiempos a temperaturas levemente por encima de  $A_{C1}$ , las partículas de austenita poseen un tamaño menor al  $\mu\text{m}$  y pueden ser térmicamente estables aún enfriándolas a temperaturas sub/cero [9, 21]. La mayor parte de la literatura reporta que las razones son atribuibles a fenómenos de segregación, que determinan una gran baja en la temperatura  $M_s$  [22-23]. No obstante, esta afirmación no está debidamente justificada y aprobada y existen suficientes elementos de juicio como para dar lugar a otros tipos de fenómenos que pueden determinar esta estabilidad. Algunos autores [20] reportan que la estabilidad de la austenita frente a la transformación martensítica podría estar determinada por el pequeño tamaño de las partículas de dicha fase. En la medida en que el tamaño de la austenita fuese mayor, por mayores temperaturas de revenido o por muy prolongados tiempos de permanencia de revenido (en el orden de decenas de horas), la estabilidad térmica desaparecería. Respecto de la inestabilidad mecánica de la austenita, existen algunas experiencias realizadas por medio de laminación en frío de aceros 13Cr4Ni [24] forjados, templados y revenidos, que indican la posible transformación martensítica inducida por plasticidad.

Independientemente de las causas de la estabilidad relativa, tanto térmica como mecánica de la austenita, hay un acuerdo general en la literatura acerca de que la fina dispersión de las mismas es la responsable del notorio incremento en tenacidad al impacto y a la fractura del material.

La morfología acicular de la austenita, formada entre láminas de martensita, sugiere la posibilidad de que dicha fase no se genere por mecanismos controlados por difusión de largo alcance, como podría esperarse. En estos casos se ha sugerido que este tipo de austenita acicular puede desarrollarse por un mecanismo de corte o cizallamiento de la red cristalina [25].

La formación de austenita desde martensita o martensita revenida puede ser extremadamente rápida, en particular en aceros que contienen Ni. Para calentamientos por inducción en aceros al C con 1,5 – 2 % de Ni, se ha demostrado que el tiempo puede ser tan corto como

dos segundos (entre 790 – 870 °C). La martensita que se forma desde esa austenita es considerablemente más dura que la normalmente obtenida a partir de austenita formada por velocidades de calentamiento menores. Según Krauss esto indicaría que en muy rápidos calentamientos, hasta la temperatura de austenización, la formación rápida de austenita puede introducir imperfecciones subestructurales que afectan luego la resistencia y dureza de la martensita [25]. La formación de austenita ocurriría por un mecanismo asociado a corte o cizallamiento, generando defectos en la red cristalina de la austenita. En relación a lo anterior Vodarek [24] ha confirmado que en aceros 13Cr4Ni existe una relación de orientación del tipo Kurdjumov/Sachs, entre las partículas de austenita y la matriz martensítica. Ésta es otra indicación de que las partículas de austenita pueden formarse por un mecanismo de corte o cizallamiento con posterior crecimiento controlado por difusión durante el revenido intercrítico.

Acorde con Kulmburg [23], para los aceros AISM del tipo 13Cr-6Ni-1,5Mo, con 0,039 % C, la austenita estable comienza a formarse en revenido a 570 °C, alcanza un contenido máximo con revenido a 615 °C (30 % en volumen para el caso de los aceros AISM 13-6) y luego, con revenido a temperaturas superiores, el contenido es menor dado que la austenita va perdiendo estabilidad y puede transformarse en martensita denominada *fresh* (fresca). Esto requiere, en la mayoría de los casos, PWHT de doble revenido. Progresivos aumentos de la temperatura de revenido generan austenita cada vez menos estable con temperaturas  $M_s$  cada vez mayores.

Existen tres rangos de temperaturas de revenido para aceros del tipo 13Cr-4Ni-Mo [13]:

- .- Revenidos por debajo de los 600 °C, donde las estructuras no muestran austenita estable ni martensita “fresh”. La consecuencia es el efecto típico de un revenido clásico: ablandamiento y aumento de la tenacidad
- .- Revenidos entre 600 – 625 °C, donde se obtiene precipitación de austenita estable y los mejores valores de tenacidad al impacto, con una ligera disminución de la tensión de fluencia (75 J y 750 MPa)
- .- Revenidos por encima de 625 °C. En estos casos la austenita se torna inestable y parte de ella se transforma a martensita fresca. Por ende, la tenacidad disminuye y aumenta la tensión de fluencia. Normalmente esto requiere la realización de otro revenido (doble revenido)

La precipitación de austenita puede hacerse masiva mediante dobles revenidos [26] y esto influye notoriamente sobre las propiedades mecánicas. Si el primer revenido se realiza a temperatura a la cual la austenita precipitada comienza a inestabilizarse, por ejemplo 625 – 670 °C, durante el enfriamiento del primer revenido transformará parte de ella en martensita fresca. Un revenido secundario realizado a 600 °C provocará, que en virtud de mayores interfaces de nucleación para austenita estable (las nuevas interfaces austenita estable / martensita fresca), los contenidos de esta fase aumenten sin perder sus características morfológicas submicroscópicas y el tipo de dispersión.

La estabilidad térmica y mecánica de la austenita en microestructuras compuestas de martensita revenida / austenita, fue muy estudiada en aceros ferríticos criogénicos, con contenidos de Ni [27]. En estos trabajos se plantea básicamente que la estabilidad de la austenita está condicionada por dos factores. Uno de ellos es del tipo químico debido al enriquecimiento de la austenita en aleantes [4], el otro es del tipo estructural y está asociado al tipo de sub estructura que presentan los precipitados de austenita. A partir de los resultados reportados por la citada literatura, no parece posible justificar enteramente la estabilidad de la austenita a través de un origen composicional. Los estudios realizados con microscopía electrónica de transmisión parecen mostrar que las características subestructurales de los precipitados de austenita, pueden diferir bastante de acuerdo con sus tamaños y el rango de temperaturas en el que se formaron durante el revenido. La correlación de la estabilidad de la austenita con la subestructura se concentra en tres aspectos [13]:

- .- La concentración de C de la austenita
- .- La coherencia de la interfaz austenita / martensita revenida
- .- La densidad de dislocaciones en las partículas de austenita

Los motivos mencionados anteriormente podrían ser las causas de la estabilidad de las partículas de austenita incluso a temperaturas por debajo de la ambiente.

### 5 - 2.2.4.- CORROSIÓN POR PICADO

#### 5 - 2.2.4.1.- SERIE I

La CpP durante el período de servicio puede ser el resultado de la acumulación de depósitos en un oleoducto y/o de la presencia de óxidos en el interior de los tubos soldados [28]. Varios estudios han demostrado que la cinética de disolución y repasivación es controlada por los contenidos de Cr, Ni y Mo en la matriz de metal [28].

El fenómeno de sensitización genera zonas con menores contenidos de Cr producto de la precipitación de carburos/carbonitruros de Cr, particularmente en la zona recristalizada de la ZAC, siendo esta región la más susceptible a la CpP [29]. Por lo tanto, las zonas recalentadas de soldaduras multipasadas son puntos críticos respecto de la resistencia a la CpP. A su vez, los contenidos de Cr, Mo, O y C afectan la susceptibilidad a este tipo de corrosión [30].

Si bien las diferencias observadas, en cuanto al Ep para las distintas condiciones analizadas son pequeñas, se observaron tendencias definidas. Las probetas soldadas con la mezcla de gases Ar+5%He presentaron los mejores resultados para todas las condiciones microestructurales. La composición química de una aleación y su microestructura tienen una fuerte influencia sobre la resistencia a la CpP [30]. La pasividad de la superficie de un acero inoxidable se encuentra asociada a la presencia de la capa de óxido de Cr. El fenómeno de picado se relaciona con la ruptura local de dicha capa pasiva, por lo que una mayor estabilidad de dicha capa tendrá asociado un mayor Ep, el que es fuertemente afectado por el contenido de Cr, mientras que el Mo y el Cu también favorecen la resistencia a esta forma de corrosión. Estos elementos mejoran las propiedades de los cationes de la película pasiva, dificultando la migración de aniones agresivos, como los Cl<sup>-</sup> en la superficie del metal o reduciendo el flujo de cationes vacantes en la película pasiva; aunque el mecanismo no está completamente claro aún [30]. Las probetas soldadas con Ar+18 %CO<sub>2</sub> presentaron menores contenidos de Cr, Mo y Cu lo que explicaría el menor Ep medido, debido a una menor estabilidad relativa de la capa pasiva. La corrosión localizada en metales pasivos casi siempre se inicia en heterogeneidades locales como ser, inclusiones y precipitados o segundas fases, como así también, en los bordes de grano, dislocaciones, fallas o sitios de daños mecánicos. En el caso de superficies de aceros inoxidables, la iniciación del pit ocurre casi exclusivamente en sitios de inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS) [30].

Asimismo, se observó que la condición AW proveyó una microestructura menos susceptible

a este mecanismo de corrosión. Para las condiciones de PWHT, el doble revenido generó una disminución en el Ep respecto de la muestra solubilizada.

Acorde con Kimura [31], no se observa influencia del contenido de austenita retenida sobre el Ep, a pesar de que esta fase promueve la disolución de C y N y de esta manera, evita la precipitación de estos elementos con Cr y Mo, generando una disminución de los sitios disponibles para la nucleación de los pits [29]. Por otro lado, los resultados presentados por Bilmes para aceros soft-martensíticos [28], muestran que el aumento de los contenidos de austenita retenida mejora la resistencia a la CpP. Esto es causado por la menor precipitación de carburos/carbonitruros, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio no mostraron ningún efecto del contenido de austenita, ya que las probetas AW y 1000+650+600 presentaron aproximadamente el mismo contenido de austenita retenida, pero diferentes Ep. Por otro lado, las muestras tratadas térmicamente a 1000 °C (sin austenita ni ferrita) tuvieron un Ep intermedio ente ambas condiciones.

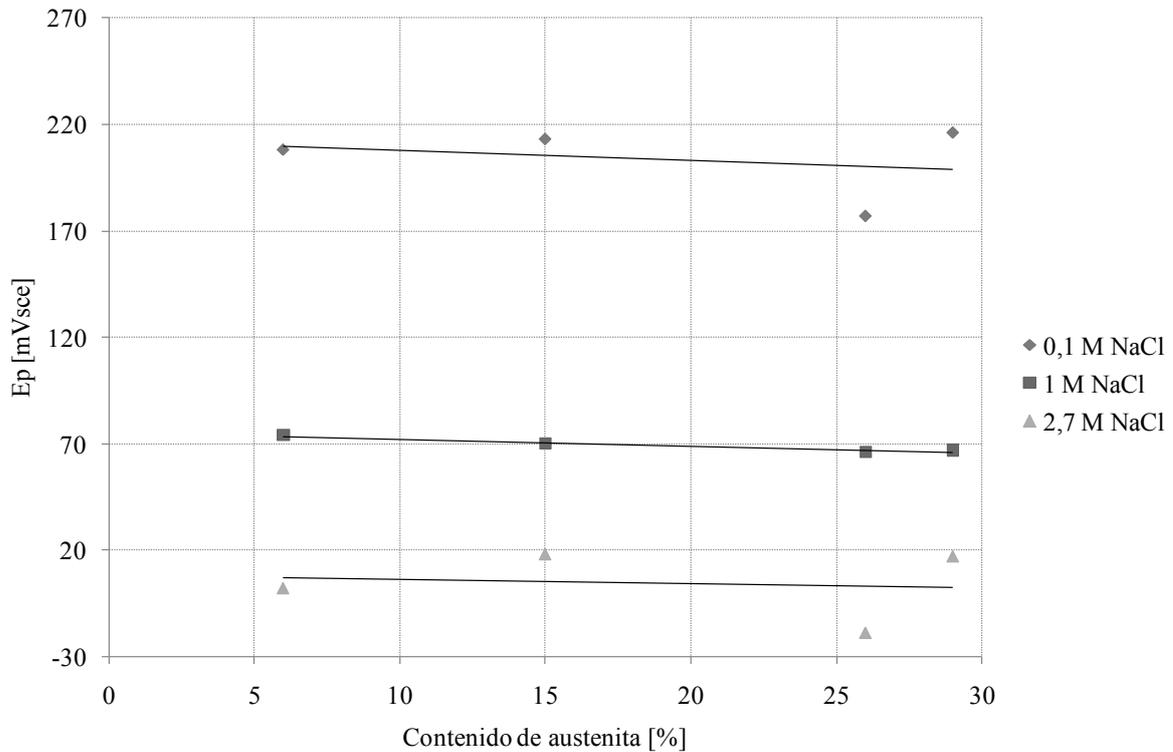
La presencia de ferrita aumenta la susceptibilidad a la CpP dado que promueve la formación de una zona con disminución de Cr por precipitación de carburos [32]. Otros sitios susceptibles que promueven la CpP son el borde de grano austenítico primario o la matriz de la martensita revenida, donde puede ocurrir la precipitación de carburo/carbonitruros [29].

#### 5 - 2.2.4.2.- SERIE 2

La composición química de una aleación y la microestructura tienen una fuerte influencia sobre la resistencia al picado [30]. Se encontró que el Ep aumenta drásticamente cuando el contenido de Cr supera el 20% en peso, mientras que el Mo, es efectivo en una menor concentración (2 al 6 %), pero sólo en presencia de Cr. Varias explicaciones han sido dadas para interpretar la gran influencia del Mo en el comportamiento al picado del acero inoxidable, la cual además, está bien confirmada en la práctica de la ingeniería. Se ha sugerido que el Mo es adsorbido en la superficie como “molibdato” o también que actúa bloqueando los sitios activos de la superficie, inhibiendo la disolución activa del metal y finalmente favoreciendo la repasivación. Otros modelos [30] sugieren que el Mo, así como otros elementos, mejora las propiedades de los cationes de la película pasiva, dificultando la migración de aniones agresivos, como los Cl<sup>-</sup> en la superficie del metal o reduciendo el flujo de cationes vacantes en la película pasiva. El mecanismo no está completamente claro aún,

sin embargo, ciertas investigaciones indican que el Mo retarda principalmente el crecimiento de los pits, más que la iniciación de los mismos [30].

La **figura 5 - 2.13** muestra un gráfico donde se presenta el  $E_p$  en función del contenido de austenita retenida, para los cupones en condición AW y con PWHT.



**Figura 5 - 2.13.-**  $E_p$  en función del contenido de austenita

La corrosión localizada en metales pasivos casi siempre inicia en heterogeneidades locales como inclusiones y precipitados o segundas fases, como así también, en los bordes de grano, dislocaciones, fallas o sitios de daños mecánicos. En el caso de superficies de aceros inoxidable, la iniciación del pit ocurre casi exclusivamente en sitios de inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS) [30]. En este sentido, inclusiones no metálicas pueden actuar como sitios potenciales de nucleación del picado. Adicionalmente los resultados muestran claramente que la disolución de inclusiones ocurre incluso en soluciones sin  $Cl^-$ , pero los  $Cl^-$  se requieren para la disolución metálica y para el proceso de crecimiento estable del picado. El Mo en aceros inoxidable superausteníticos y supermartensíticos tiene un menor efecto en el proceso de iniciación del picado. La resistencia a la corrosión superior de ciertas aleaciones con alto contenido de Mo suele ser atribuida a una mejora considerable del comportamiento a la repasivación.

Los diferentes contenidos de austenita no repercutieron sobre esta propiedad. Para este tipo de aceros, se encontraron resultados similares a los de otros autores [31]. Sin embargo, también se reporta que el contenido de austenita retenida produce cambios importantes en la resistencia al picado en aceros inoxidable soft-martensíticos [28].

Para los aceros inoxidable, la disolución de Cr, es uno de los parámetros que controlan las propiedades de la película pasiva y la resistencia al picado [33]. El Ep disminuye con el aumento de la precipitación de carburos ya que los contenidos de Cr y Mo de la matriz disminuyen [31].

El GP y el PWHT posterior a la soldadura no produjeron variaciones significativas en cuanto al Ep para las diferentes concentraciones de Cl<sup>-</sup>. Es decir, las modificaciones introducidas en la composición química y la microestructura por medio del GP y el PWHT, no afectaron sensiblemente el Ep del AISM ensayado en estas condiciones. Éste es un interesante resultado tecnológico, ya que soldar los cupones con diferentes GP y no realizar PWHT no tiene influencia negativa sobre el Ep.

#### **5 - 2.2.5.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES**

##### *5 - 2.2.5.1.- SERIE 1 (SOLUCIÓN 2,7M DE NaCl, TEMPERATURA AMBIENTE, BURBUJEO DE CO<sub>2</sub>)*

Aunque se ha reportado la falla de estos materiales por CBT [34-35], los cupones soldados en este estudio no fueron susceptibles a CBT en una solución con alto contenido de Cl<sup>-</sup> y saturada en CO<sub>2</sub>, incluso en presencia de altos niveles de tensión (1,2 RF), mostrando buena resistencia a este tipo de corrosión, pero parámetros como la temperatura y la presión de CO<sub>2</sub> juegan un rol importante en cuanto a este fenómeno [34-35]. Son necesarios mayores estudios para analizar la susceptibilidad al CBT de estos materiales bajo diferentes condiciones (alta presión de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S, temperatura, concentración de Cl<sup>-</sup>, pH, etc.).

##### *5 - 2.2.5.2.- PARTE 2 (SOLUCIÓN 2,7M DE NaCl, 100 °C, 10 BAR DE CO<sub>2</sub>)*

Si bien los aceros AISM presentan un buen comportamiento a la corrosión en medios dulces (CO<sub>2</sub>) y ligeramente agrios (bajas concentraciones de H<sub>2</sub>S), se ha reportado [36] en la literatura la ocurrencia de CIGBT en la ZAC de soldaduras de aceros AISM, bajo ciertas

condiciones del medio. La iniciación de este mecanismo de falla se da, generalmente, por la disminución del contenido de Cr en la adyacencia del borde de grano en la ZAC formada por soldadura [34, 36]. El mecanismo de propagación de CIGBT en soldaduras de aceros inoxidables martensíticos, está asociado al fenómeno de sensitización generado por la precipitación de carburos de Cr del tipo  $M_{23}C_6$  en la zona de grano grueso de la ZAC [37]. En este sentido, aspectos relacionados con el procedimiento de soldadura, como el tipo de GP empleado, generan variaciones en la composición química del metal depositado [15], lo que afecta sus propiedades [15] y su resistencia a la corrosión, especialmente en lo relativo a los contenidos de C, Cr o Mo. Asimismo, la distribución de fases en la microestructura (ferrita y austenita) y los fenómenos de precipitación asociados a los PWHT pueden afectar la susceptibilidad del material a la CIGBT y a la CpP [37].

Si bien estos aceros presentan una buena resistencia a la CBT, se ha reportado la susceptibilidad a la corrosión de la ZAC en juntas soldadas en medios dulces bajo condiciones de ensayo similares a la utilizada en este trabajo [38]. Por otro lado, CIGBT (CIGBT) fue observada en pasadas de raíz en condición AW sin maquinarse y nunca en cordones maquinados. Sin embargo, no se ha encontrado información relacionada con el comportamiento del MAP. La generación de CBT, en condición AW, estaría relacionada con los aspectos geométricos del cordón y las características microestructurales de la ZAC, entre otros factores [39].

Por otro lado, la ocurrencia de corrosión intergranular en las muestras con PWHT pone de manifiesto que dicho fenómeno se encuentra asociado al efecto microestructural de los PWHT. Ambas condiciones PWHT presentaron una abundante precipitación de carburos/carbonitruros en bordes de grano, generando sitios empobrecidos en Cr, produciendo así la sensitización y posterior corrosión intergranular.

#### **5 - 2.2.6.- DAÑO POR HIDRÓGENO**

La literatura reporta que el DpH es generalmente más alto en regiones de alta dureza y microestructuras susceptibles [40], con lo cual mayores contenidos de C implicarían una mayor dureza, obteniendo una mayor susceptibilidad al H ya que el C controla la dureza de la martensita. Además, otro punto importante es el contenido de O de los depósitos soldados, ya que se sabe que las inclusiones son puntos de nucleación de la fractura por H [41], por lo que menores contenidos de inclusiones, implicarían una mayor resistencia a este mecanismo

de falla. Los mayores contenidos de C y O correspondientes a la probeta soldada con 18 % de CO<sub>2</sub> deberían influir en la susceptibilidad al DpH.

El objetivo de los diferentes PWHT aplicados a ambos cupones fue el de obtener diferentes condiciones microestructurales para evaluar su susceptibilidad al DpH. Las diferencias en el contenido de austenita retenida en la microestructura, obtenidas por los PWHT, podrían afectar la resistencia al DpH ya que esta fase es una potencial trampa de H [42].

La literatura reporta [42] que la fase austenítica tiende a disminuir el coeficiente de permeación, con lo que mayores contenidos de austenita retenida, afectarían fuertemente el DpH.

Asimismo, se reporta para este tipo de aceros, que la generación de carburos y/o carbonitruros tiene un fuerte efecto sobre la difusión del H. Es decir, al aumentar el contenido de los precipitados (carburos o carbonitruros) disminuye el coeficiente de difusión de H en el acero [42].

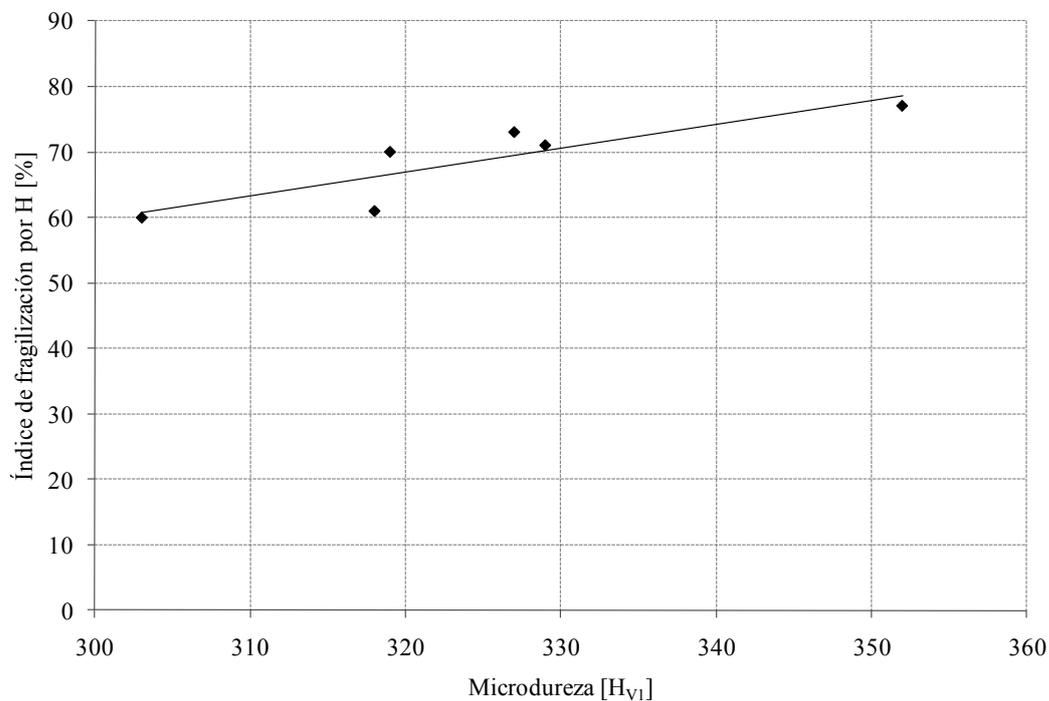
En cuanto a los ensayos de carga catódica, el comportamiento de ambos materiales fue similar, es decir, la RT disminuyó y aumentó la RA con los diferentes PWHT, en todas las condiciones bajo carga de H. Esta última propiedad fue sensiblemente afectada [43] y no se pudieron determinar diferencias en cuanto a la DE por los métodos de medición empleados.

Las probetas con más altos valores de dureza fueron las más susceptibles al daño, consistentemente con lo mencionado anteriormente [40].

Algunos autores reportan [41] que inclusiones o precipitados son sitios de nucleación de las fisuras inducidas por H, con lo cual, mayores contenidos de O (generadores de mayores contenidos de inclusiones) reflejarían la leve mayor susceptibilidad de los cupones soldados con CO<sub>2</sub> en el GP. Además, se observó que la RT disminuyó bajo condiciones de H. Esto muestra el rol que juega el H, no solamente en la ductilidad de los materiales, sino también en la resistencia [43].

Comparando los dos cupones analizados se observó que un pequeño aumento en los contenidos de C, H y O, correspondiente a las soldaduras con CO<sub>2</sub> en el GP, provocó un leve aumento en la susceptibilidad al DpH. Además, el efecto de los PWHT sobre el índice de fragilización estuvo relacionado con condiciones microestructurales. Es decir, después del solubilizado a 1000 °C durante el enfriamiento al aire se obtuvo una estructura completamente martensítica con precipitados de carburos o carbonitruros, producto de la baja velocidad de enfriamiento, con la eliminación de las fases de ferrita y austenita encontradas en condición AW. La eliminación de estas fases repercutió en el índice de

fragilización aumentando la susceptibilidad al DpH. Luego del PWHT de 1000 °C con un doble revenido (650 °C + 600 °C) enfriado al aire se obtuvo una estructura martensítica revenida, con precipitación de carburos o carbonitruros y un alto porcentaje de austenita finamente distribuida en la estructura, aumentando de esta manera la resistencia al DpH. En la **figura 5 - 2.14** se muestra una gráfica del *IFH* vs. dureza. En esta curva se puede observar que la susceptibilidad del material estuvo fuertemente controlada por la dureza de la microestructura [40]. Esta relación, es un interesante dato tecnológico, ya que conociendo la dureza, se puede estimar la pérdida de ductilidad de estos materiales bajo estas condiciones.



**Figura 5 - 2.14.-** Relación entre IFH [%] vs. dureza [HV<sub>1</sub>]

Las probetas ensayadas bajo condiciones de H muestran una superficie de fractura plana [43]. Debido a que el H ingresa al material, su concentración es mayor en la superficie de la probeta. Por ello la fractura siempre comienza sobre la superficie de la probeta. Ésta es una característica de los ensayos de fisuración inducida por el medio [44] y la rotura final en el centro de la probeta es dúctil. La velocidad de ensayo, no da tiempo a que se manifiesten los mecanismos de DpH y por ende, el último sector en romper lo hace en forma dúctil [44]. El inicio de la fisuración fue transgranular y la propagación siguió diferentes mecanismos dependiendo de la condición del material. Con lo cual, en la periferia de la superficie de fractura se evidenciaron las fracturas trans e inter granular [40, 43]. Por otro lado, se

evidenciaron fisuras secundarias en la superficie de las probetas, características para estos materiales bajo estas condiciones [44], con una dirección perpendicular a la tensión aplicada para las diferentes condiciones.

Es necesario realizar mayores estudios en aceros soldados supermartensíticos, para evaluar la susceptibilidad al DpH y su relación con la microestructura, las inclusiones y los precipitados de carburos/carbonitruros.

**5 - 2.3- REFERENCIAS**

- 1 Cullity, B. D. y Stock, S. R.; *Elements of X ray diffraction*; Prentice-Hall; 3rd Edition, New Jersey; 2001
- 2 Marshall, A. W. y Farrar, J. C. M.; *Welding of ferritic and martensitic 11 - 14 % Cr steels*; *Welding in the World*; Vol. 45 (5/6); 2001
- 3 Lippold, J. C. y Kotecki, D. J.; *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*; John Wiley & Sons, Inc.; 2005
- 4 Gooch, T. G., Wolling, P. y Haynes, A. G.; *Welding metallurgy of low carbon 13 % chromium martensitic steels*; *Supermartensitic Stainless Steel*, Brussels, Belgium; 1999
- 5 Arwidson, S., Baggstrom, G. y Hellner, L.; *New steels for the power industry*; Proc. Conf. Stainless Steels, Birmingham; 1968
- 6 Gooch, T. G.; *Heat treatment of welded 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steels for sour service*; *Welding Journal, Welding Research Supplement*; 74(7); 1995
- 7 Karlsson, L., Bruins, W., Gillenius, C., Rigdal, S. y Goldschmitz, M.; *Matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; *Supermartensitic Stainless Steels'99*, Brussels, Belgium; 1999
- 8 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Solari, M.; *Role of the retained austenite on the mechanical properties of 13Cr-4NiMo weld metals*; The 20th ASM Heat Treating Society, America's Center St. Louis, Missouri, USA; 2000
- 9 Karlsson, L., Rigdal, S., Sweden, G., Bruins, W. y Goldschmitz, M.; *Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables*; *Svetsaren*; No 3; 1999
- 10 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Ipiña, J. P.; *Toughness and microstructure of 13Cr4NiMo high strength steel welds*; *Journal of Materials Engineering and Performance*; 2000
- 11 Bilmes, P. D., Llorente, C. L. y Solari, M.; *Effect of post weld heat treatment on the microstructure and mechanical behaviour of 13Cr-4NiMoL and 13Cr-6NiMoL weld metals*; The 18th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition, Chicago, USA; 1998

- 12 Bilmes, P. D., Solari, M. y Llorente, C. L.; *Characteristics and effect of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals*; Materials Characterization; 46; 2001
- 13 Bilmes, P. D.; *Rol de la austenita en las propiedades mecánicas de metales de soldadura de aceros inoxidable soft martensíticos*; Tesis de Doctor en Ingeniería Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina; 2000
- 14 Bilmes, P. D., Llorente, C. y Solari, M.; *Efecto de los tratamientos térmicos post soldadura sobre depósitos FCAW de aceros 13%Cr4NiMo*; X Congreso Argentino de Soldadura - VI Congreso Iberoamericano de Soldadura, Buenos Aires, Argentina; 1999
- 15 Zappa, S., Svoboda, H. G., Rissone, M. R. D., Surian, E. S. y Vedia, L. A. D.; *Efecto del tratamiento térmico post-soldadura en las propiedades de un acero inoxidable supermartensítico depositado con un alambre tubular metal-cored*; Soldagem & Inspeção.; Vol. 12, Nro 2; 2007
- 16 Technical Sheet OK Tubrod; 15-55 ESAB; 2004
- 17 Karlsson, L., Rigdal, S., Dhooze, A., Deleu, E., Goldschmitz, M. y Broek, J. V. D.; *Mechanical properties and ageing response of supermartensitic weld metals*; Stainless Steel Word, The Hague, The Netherlands; 2001
- 18 Bonnefois, B., Coudreuse, L., Toussaint, P. y Dufrane, J. J.; *Development in GMAW of new martensitic stainless steels*; Supermartensitic, Houston; 2002
- 19 Bilmes, P. D., Llorente, C., Desimone, J., Mercader, R. y Solari, M.; *Microestructuras y propiedades de metales de soldadura FCAW de aceros inoxidable martensíticos 13%Cr-4%NiMo*; II Encuentro de Ingeniería de Materiales, La Habana, Cuba; 1998
- 20 Svejcar, J.; *Kovove Materialy*; Vol. 21 Nro 4; 1983
- 21 Folkhard, H.; *Welding metallurgy of stainless steels*; Springer-Verlag Wien, New York; 1988
- 22 Niederau, H.; *Present state of the development of stainless soft martensitic chromium - nickel steels with special consideration of steel X5 CrNi 13 4* Stahl U. Eisen; Nro 8 1978
- 23 Kulumburg, A.; *Berg - u huttenm. Mth*; 126; 1981
- 24 Vodarek, V.; *Contribution to structural and phase analysis of 13%Cr4%Ni steels*; *Kovove Materialy*; Vol. 6 Nro 22; 1984

- 25 Krauss, G.; *Heat treatment and processing principles*; American Society of Metals; Metal Park, OH, 1990
- 26 Hubackova, J.; *Two state tempering of steel 13%Cr&%Ni*; Z. Werkstofftech; Vol. 15; 1984
- 27 Fultz, B.; *The stability of precipitated austenite and the toughness of 9Ni steel*; Metall. Trans; vol 16A (12); 1986
- 28 Bilmes, P. D., L.Llorente, C., Huamán, L. S., Gassa, L. M. y Gervasi, C. A.; *Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals*; Corrosion Science; 48; 2006
- 29 Aquino, J. M., Rovere, C. A. D. y Kuri, S. E.; *Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints*; Corrosion; Vol. 64, No. 1; 2007
- 30 Bohni, H.; *Uhlig's corrosion handbook*; Localized corrosion of passive metals; John Wiley & Sons, I.; Zurich, 2000
- 31 Kimura, M., Miyata, Y. y Toyooka, T.; *Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13%Cr steel pipe*; Corrosion 2000, NACE, Houston; Paper No 00137; 2000
- 32 Hara, T. y Asahi, H.; *Effect of delta-ferrite on sulfide stress cracking in a low carbon 13 mass% chromium steel*; ISIJ International; Vol. 40, No 11; 2000
- 33 Baroux, B. y Marcus, P.; *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*; Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels; Dekker, M.; New York, 2002
- 34 Amaya, H., K.Kondo, Taniyama, A., Sagara, M. y Ogawa, K.; *Stress corrosion cracking sensitivity of super martensitic stainless steel in high chloride concentration environment*; Corrosion 2004, NACE, Houston; Paper No 04124; 2004
- 35 Kimura, M., Tamari, T. y Shimamoto, K.; *High Cr stainless steel OCTG with high strength and superior corrosion resistance*; JFE Technical Report; No 7; 2006
- 36 Amaya, H., Taniyama, A. y Ogawa, K.; *Intergranular stress corrosion cracking susceptibility and precipitation behaviour on grain boundary by post weld heat treatment of super martensitic stainless steels*; Corrosion 2008; Houston, Tx; 2008
- 37 Hashizume, S., Nakayama, T., Sakairi, M. y Fushimi, K.; *Electrochemical behavior of low C - 13%Cr weld joints by using solution flow type micro-droplet cell*; Corrosion 2008, NACE, Houston; Paper No. 08102; 2008

- 38 Woolling, P.; *Understanding and avoiding intergranular stress corrosion cracking of welded supermartensitic stainless steel*; Corrosion 2007, NACE, Houston; Paper No. 07094; 2007
- 39 Amaya, H., Taniyama, A. y Ogawa, K.; *Effect of alloy element on intergranular stress corrosion cracking susceptibility of super martensitic stainless steel welded joints in sweet environment*; Corrosion 2007, NACE, Houston; Paper No. 07091; 2007
- 40 Srinivasan, P. B., Sharkawy, S. W. y Dietzel, W.; *Environmental cracking behavior of submerged arc-welded supermartensitic stainless steel weldments*; Journal of Materials Engineering and Performance; 13 (2); 2004
- 41 Beghini, M., Benamati, G., Bertini, L. y Valentini, R.; *Effect of hydrogen on tensile properties of martensitic steel for fusion application*; Journal of Nuclear Materials; 258 - 263; 1998
- 42 Gesnouin, C., Hazarabedian, A., Bruzzoni, P., Ovejero-García, J., Bilmes, P. y Llorente, C.; *Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels* Corrosion Science; 46; 2004
- 43 Srinivasan, P. B., Sharkawy, S. W. y Dietzel, W.; *Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments*; Materials Science & Engineering A 385; 2004
- 44 Hazarabedian, A., Bilmes, P., Llorente, C. y Garcia, J. O.; *Efecto de los tratamientos térmicos de post soldadura sobre la resistencia al daño por hidrógeno de aceros inoxidables "soft martensíticos"*; Jornadas SAM/CONAMET, San Carlos de Bariloche, Argentina; 2003



# CAPÍTULO 6

# CONCLUSIONES

## CONTENIDO

<b>Capítulo 6</b> .....	<b>371</b>
<b>Conclusiones</b> .....	<b>371</b>
<b>6.1.- Introducción</b> .....	<b>374</b>
<b>6.2.- conclusiones de la línea general</b> .....	<b>374</b>
<b>6.2.1.- Operatividad salpicaduras</b> .....	<b>374</b>
<b>6.2.2.- Radiografías</b> .....	<b>374</b>
<b>6.2.3.- Composición química</b> .....	<b>374</b>
<b>6.2.4.- Análisis macroestructural</b> .....	<b>375</b>
6.2.4.1.- <i>Penetración</i> .....	375
6.2.4.2.- <i>Inclusiones</i> .....	375
<b>6.2.5.- Análisis microestructural</b> .....	<b>375</b>
<b>6.2.6.- Dilatometría y puntos críticos</b> .....	<b>376</b>
<b>6.2.7.- Propiedades mecánicas</b> .....	<b>376</b>
6.2.7.1.- <i>Dureza</i> .....	376
6.2.7.2.- <i>Ensayos de tracción</i> .....	377
6.2.7.3.- <i>Superficie de fractura de las probetas de tracción</i> .....	377
6.2.7.4.- <i>Ensayos de impacto Charpy-V</i> .....	377
6.2.7.5.- <i>Superficie de fractura de las probetas de impacto Charpy-V</i>	378
<b>6.3.- Líneas complementarias</b> .....	<b>378</b>
<b>6.3.1.- Estudios de tratamientos térmicos de corta duración</b> .....	<b>378</b>
<b>6.3.2.- Maximización de la tenacidad</b> .....	<b>379</b>
<b>6.3.3.- Estabilidad de la austenita</b> .....	<b>379</b>
<b>6.3.4.- Corrosión por picado</b> .....	<b>379</b>
6.3.4.1.- <i>Serie 1</i> .....	379
6.3.4.2.- <i>Serie 2</i> .....	380
<b>6.3.5.- Corrosión bajo tensiones</b> .....	<b>381</b>
6.3.5.1.- <i>Serie 1</i> .....	381
6.3.5.2.- <i>Serie 2</i> .....	381
<b>6.3.6.- Daño por hidrógeno</b> .....	<b>381</b>

## **6.1.- INTRODUCCIÓN**

En función de los objetivos planteados inicialmente y, a partir de los resultados obtenidos con su posterior discusión y análisis, se concluye con el aporte realizado en este trabajo para generar un mayor conocimiento sobre los temas estudiados.

## **6.2.- CONCLUSIONES DE LA LÍNEA GENERAL**

### ***6.2.1.- OPERATIVIDAD SALPICADURAS***

Al emplear un mayor contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección, se obtuvo un aumento de la cantidad de salpicaduras producidas durante la transferencia metálica, en las probetas soldadas con alto y bajo aportes térmicos.

### ***6.2.2.- RADIOGRAFÍAS***

Los parámetros utilizados en los procedimientos de soldadura fueron adecuados, ya que los cupones soldados fueron aprobados conforme a la norma ANSI B31.3-96, encontrándose niveles admisibles de defectos.

### ***6.2.3.- COMPOSICIÓN QUÍMICA***

En forma general, los contenidos de Cr, Ni, Mo, Si, Cu y Mn disminuyeron levemente a medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de protección y los contenidos de C, O y N aumentaron a medida que se incrementó el PO en el GP. Esto se observó en los cupones soldados con alto y bajo CA.

En cuanto al CA, no se observaron sensibles variaciones en la composición química de los depósitos en ninguno de los cupones soldados. Sin embargo se evidenció un aumento del contenido de O al emplear mayor energía de arco.

### **6.2.4.- ANÁLISIS MACROESTRUCTURAL**

#### **6.2.4.1.- PENETRACIÓN**

A medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en el GP varió la geometría del cordón de soldadura, disminuyendo la relación ancho/penetración. Es decir, incrementando el PO en la atmósfera gaseosa, aumentó la penetración y disminuyó el ancho del cordón soldado. No se encontraron diferencias relacionadas con el CA, en los cupones soldados.

#### **6.2.4.2.- INCLUSIONES**

A medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en el GP, variaron el contenido, la densidad y la fracción en volumen de las inclusiones en todos los cupones. Es decir, se observó una clara tendencia de aumento de la fracción de las inclusiones en volumen, a medida que aumentó el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa: fenómeno relacionado con los mayores niveles de O alcanzados en estos cupones. Las probetas soldadas con mayor calor aportado presentaron mayores cantidad, densidad y fracción en volumen de inclusiones, respecto de los cupones soldados con menor CA.

### **6.2.5.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL**

En todos los casos, la microestructura estuvo constituida por una matriz martensítica con pequeñas fracciones de ferrita delta, de austenita retenida y algunos precipitados para la condición como soldado.

Las muestras tratadas térmicamente mostraron un oscurecimiento de la estructura martensítica, asociado a la precipitación de carburos o carbonitruros después del tratamiento térmico, fundamentalmente en borde de grano, acorde con el revenido de la martensita. Mediante SEM se pudieron observar los precipitados generados mediante el tratamiento térmico asociados a carburos/carbonitruros.

Para los distintos parámetros de soldadura (GP y CA), no se observaron diferencias en los distintos cupones soldados.

Se cuantificaron los tres tipos de ferrita delta, para los seis cupones en condición AW. No se detectaron variaciones significativas en los contenidos de las diferentes ferritas delta identificadas asociadas a los distintos GP ni CA, siendo el contenido total de ferrita delta del orden del 10 %.

Los contenidos de austenita estuvieron comprendidos entre el 7 y el 30 %. Si bien el comportamiento de la austenita no fue del todo claro, se encontró que al aumentar el PO en el GP, aumentó el contenido de austenita retenida en la microestructura en condición AW tanto para alto como bajo CA. Por el contrario al aumentar el PO disminuyeron los contenidos de esta fase para las probetas con PWHT en iguales condiciones.

#### **6.2.6.- DILATOMETRÍA Y PUNTOS CRÍTICOS**

Para las probetas soldadas con Ar+5%He y Ar+18%CO<sub>2</sub>, la temperatura M<sub>s</sub> determinada fue 125 y 115 °C, respectivamente. El cupón soldado con alto contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa presentó, para una misma velocidad de calentamiento (1 °C/min), más altas temperaturas A<sub>C1</sub> y A<sub>C3</sub>. Es decir, las probetas soldadas con Ar+18%CO<sub>2</sub> presentaron una temperatura A<sub>C1</sub> de 660 °C y A<sub>C3</sub> de 710 °C, mientras que para el cupón soldado con Ar+He la temperatura del A<sub>C1</sub> fue de 590 °C y A<sub>C3</sub> de 670 °C. Por otro lado, la velocidad de calentamiento modificó las temperaturas críticas. Es decir, aumentar la velocidad de calentamiento de 1 a 10 °C/min, generó un corrimiento de las temperaturas A<sub>C1</sub> y A<sub>C3</sub> hacia mayores valores. Esto indica la importancia del control de la velocidad de calentamiento en los diferentes PWHT, ya que de ignorar este fenómeno, los tratamientos aplicados pueden resultar inadecuados.

#### **6.2.7.- PROPIEDADES MECÁNICAS**

##### **6.2.7.1.- DUREZA**

En general, para los distintos gases de protección utilizados, las probetas soldadas con bajo CA tuvieron una dureza levemente mayor que las de alto aporte térmico. Por otro lado, se obtuvo un leve incremento en la dureza a medida que se aumentaron los contenidos de CO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa. Y finalmente, el PWHT disminuyó esta propiedad del material para todas las condiciones analizadas.

A medida que aumentó el PO en el GP, aumentaron los valores de dureza, relacionados con los mayores contenidos de C. Por otro lado, el PWHT produjo un mayor efecto de ablandamiento en las muestras con bajo CA, ya que fueron las que menor dureza reportaron comparadas con las de alto CA.

#### *6.2.7.2.- ENSAYOS DE TRACCIÓN*

Los valores obtenidos de propiedades mecánicas de los doce cupones soldados no se vieron fuertemente afectados por el GP, el CA ni el PWHT, arrojando valores relativamente similares. Sin embargo, el GP mostró un leve efecto sobre estas propiedades, aumentando la RT y RF y disminuyendo la DE y la RA a medida que aumentó el PO en la atmósfera gaseosa en condición AW y con PWHT. El CA, también mostró un leve efecto, disminuyendo la RT y la RF y aumentando la ductilidad para una alta energía de arco. Y, finalmente, los PWHT arrojaron una leve disminución de la RT y la RF y un aumento de ductilidad, comparando estas propiedades con las de los cupones en condición AW.

#### *6.2.7.3.- SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS DE TRACCIÓN*

En todos los cupones soldados se apreció un modo de fractura completamente dúctil, característica en estos aceros, donde se observaron los dimples, asociados con este mecanismo de fractura. Además, se pudo observar que dentro de estos dimples se alojaron inclusiones de tamaño del orden del  $\mu\text{m}$ .

#### *6.2.7.4.- ENSAYOS DE IMPACTO CHARPY-V*

La energía al impacto Charpy-V varió de 24 a 63 J a temperatura ambiente, dependiendo de la condición de soldadura y el tratamiento térmico. A  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  la energía absorbida osciló entre 16 y 43 J. De acuerdo con los resultados obtenidos, se vio claramente el efecto del PO sobre la tenacidad de estos materiales, dando una menor energía de impacto, aquéllos cupones soldados con mayores contenidos de  $\text{CO}_2$  en el GP. Esto fue así, tanto en las muestras soldadas en condición AW, como en aquéllas donde se efectuaron PWHT. Es decir, se pudo evidenciar que a medida que se aumentó

el PO, la energía absorbida disminuyó. Las probetas soldadas sin CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa, presentaron los mejores valores de tenacidad, para todo el rango de temperaturas en estudio en condición AW y con PWHT.

Los PWHT, mejoraron la tenacidad de los cupones soldados, alcanzando los mejores valores, las probetas soldadas bajo Ar+He.

#### *6.2.7.5.- SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS DE IMPACTO CHARPY-V*

Todas las superficies de fractura de las probetas ensayadas al impacto fueron completamente dúctiles, para todas las temperaturas de ensayo y para cualquier condición de soldadura. El menor valor se obtuvo con la probeta soldada con alto contenido de CO<sub>2</sub> y a -60 °C dando aun así un modo de fractura dúctil. Este tipo de mecanismo de fractura es característico de este tipo de acero. Dentro de los dimples se encontraron inclusiones del orden del µm.

### **6.3.- LÍNEAS COMPLEMENTARIAS**

#### *6.3.1.- ESTUDIOS DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE CORTA DURACIÓN*

La caracterización microestructural reveló una estructura martensítica, con pequeñas proporciones de ferrita, para la condición como soldado. Para las muestras tratadas térmicamente, se observó un oscurecimiento de la martensita asociado a la precipitación de carburos en borde de grano. A su vez, se detectó la presencia de austenita retenida para ciertas condiciones de tratamiento térmico.

Dependiendo de los parámetros de temperatura y tiempo de los PWHT, se observaron variaciones significativas en la dureza y el límite de fluencia, generando tanto aumento como disminución de las propiedades mencionadas. La resistencia a la tracción no se vio sensiblemente afectada por el PWHT. Las propiedades de ensayo de tracción del MAP, fueron consistentes con lo reportado previamente para estos materiales. Sin embargo, para ciertas condiciones de PWHT se observaron aumentos de dureza, resistencia y tenacidad al impacto.

La condición de PWHT de 650 °C – 15 minutos presentó los menores valores de dureza y límite de fluencia junto con la mayor tenacidad al impacto, propiedades buscadas en

estos materiales, mientras que para la condición de 580 °C – 5 minutos, se midieron los mayores valores para resistencia y dureza, manteniendo el nivel de tenacidad.

Se obtuvieron expresiones que correlacionan la dureza y las propiedades en tracción con los parámetros de PWHT.

### **6.3.2.- MAXIMIZACIÓN DE LA TENACIDAD**

El tratamiento térmico de solubilizado fue efectivo en disolver la ferrita y la austenita. Los PWHT de solubilizado + doble revenido (1000 °C – 60 minutos + 650 °C – 15 minutos + 600 °C – 15 minutos), brindaron los más altos valores de austenita retenida a temperatura ambiente, obteniéndose una estructura martensítica completamente revenida ( $\alpha'$  con precipitados) y altos contenidos de austenita retenida. Estas condiciones microestructurales generaron los más altos valores de la tenacidad al impacto, incrementando un 250 y 310 % de energía, comparándolas con condiciones AW para los cupones soldados con Ar+5% He y Ar+18% CO<sub>2</sub>, respectivamente. El aumento de tenacidad se vio asociado con una disminución de la dureza de los materiales en ambos cupones. Se encontró una buena correlación entre ambas propiedades, obteniéndose una expresión empírica que las relaciona, de gran utilidad tecnológica.

### **6.3.3.- ESTABILIDAD DE LA AUSTENITA**

En este estudio se observó que el contenido de austenita retenida en la estructura disminuyó fuertemente al pasar de temperatura ambiente a 0 °C. Además al seguir disminuyendo la temperatura los contenidos de austenita se mantuvieron estables rondando el 10 %.

### **6.3.4.- CORROSIÓN POR PICADO**

#### **6.3.4.1.- SERIE 1**

Si bien las diferencias observadas para las distintas condiciones analizadas son pequeñas, se observaron tendencias definidas. Las probetas soldadas con la mezcla de

gases de Ar+He presentaron los mejores resultados para todas las condiciones microestructurales en cuanto a la CpP. Asimismo, se observó que la probeta AW proveyó una microestructura menos susceptible a este mecanismo de corrosión, que la probeta con PWHT. En las probetas tratadas térmicamente el doble revenido generó una disminución en el Ep respecto de la muestra solubilizada. Acorde con otros autores, no se observó influencia del contenido de austenita retenida sobre el Ep, a pesar de que esta fase promueve la disolución de C y N, que evita la precipitación de estos elementos con Cr y Mo, y por lo tanto, la disminución de los sitios disponibles para la nucleación de los pits. Los resultados obtenidos en este estudio no mostraron efecto del contenido de austenita, ya que las probetas AW y 1000+650+600 presentaron aproximadamente el mismo contenido de austenita retenida, pero diferentes Ep. Por otro lado, las muestras tratadas térmicamente a 1000°C (sin austenita, ni ferrita) tuvieron un Ep intermedio ente ambas condiciones.

#### 6.3.4.2.- SERIE 2

Se pudo observar el comportamiento de los cupones frente al Ep para distintas concentraciones de Cl<sup>-</sup>. A mayor concentración de iones agresivos, menor fue la resistencia a la CpP de estos materiales presentando una variación logarítmica. Asimismo, se obtuvieron expresiones experimentales que ajustaron el Ep en función de la concentración de Cl<sup>-</sup>, con una buena correlación. La morfología de los pits, para las distintas concentraciones de Cl<sup>-</sup> y cupones estudiados, fue similar, presentando un ataque intergranular de manera selectiva. Una de las zonas más susceptibles a la CpP, fue la zona recristalizada del cupón soldado, debajo de la línea de fusión entre dos pasadas, ya que en ella se encontró una mayor densidad de pits. Es decir, se reveló una morfología de picado de ataque intergranular relacionada con una mayor precipitación en bordes de grano producto de las sucesivas pasadas durante la soldadura.

Las imágenes SEM revelaron que la gran mayoría de los pits, nuclearon en los bordes de la ferrita delta. Esto indica que mayores contenidos de ferrita delta presentes en el metal de soldadura producirían mayores sitios de nucleación de los pits con la subsiguiente disminución de la resistencia al picado del material.

### **6.3.5.- CORROSIÓN BAJO TENSIONES**

#### *6.3.5.1.- SERIE 1*

Los depósitos de soldadura AISM no fueron susceptibles a la CBT, dado que el metal de aporte puro expuesto a una solución con altos contenidos de  $\text{Cl}^-$  y saturada en  $\text{CO}_2$  ( $\text{pH} = 3,7$ ) no fue susceptible a CBT, incluso en presencia de concentradores de tensión y altos niveles de carga.

#### *6.3.5.2.- SERIE 2*

El GP utilizado en los cupones soldados no influyó en la resistencia a la CBT, ya que ambos cupones se comportaron de manera similar. Por otro lado, los tratamientos térmicos post soldadura aplicados en esta etapa, generaron en la microestructura una precipitación de carburos o carbonitruros en ambos cupones. Estos fenómenos de precipitación, asociados a los PWHT, controlarían la resistencia a la corrosión, ya que, se encontró CIGBT y no CBT.

### **6.3.6.- DAÑO POR HIDRÓGENO**

En cuanto a los ensayos de carga catódica, el comportamiento de ambos materiales fue similar, es decir, a medida que disminuyó la dureza aumentó la RA para todas las condiciones bajo carga de hidrógeno. Las probetas con más altos valores de dureza fueron las más susceptibles al daño y la resistencia a la tracción disminuyó bajo condiciones de hidrógeno. Se encontraron varios mecanismos de fractura a través del análisis de la superficie: trans e inter granular en la periferia de las muestras, mientras que en el núcleo de las mismas la fractura fue dúctil. Se evidenciaron fisuras secundarias en la superficie de las probetas, características de estos materiales bajo estas condiciones.