

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE DAÑO MICROESTRUCTURAL DE
UNIONES SOLDADAS DE DSS 2205 MEDIANTE GTAW EN CONDICIONES DE
SCC”**

POR

MARÍA EUGENIA HERRERA LÓPEZ

TESIS

EN OPCIÓN COMO MAESTRO

EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL

SALTILLO, COAHUILA. DICIEMBRE DE 2017

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE DAÑO MICROESTRUCTURAL DE
UNIONES SOLDADAS DE DSS 2205 MEDIANTE GTAW EN CONDICIONES DE
SCC”**

POR

MARÍA EUGENIA HERRERA LÓPEZ

TESIS

EN OPCIÓN COMO MAESTRO

EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL

SALTILLO, COAHUILA. DICIEMBRE DE 2017

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales
Gerencia de Desarrollo Humano
División de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Tesis “**ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE DAÑO MICROSTRUCTURAL DE UNIONES SOLDADAS DE DSS 2205 MEDIANTE GTAW EN CONDICIONES DE SCC**”, realizada por el alumno (a) **MARÍA EUGENIA HERRERA LÓPEZ**, con número de matrícula **15-MS042** sea aceptada para su defensa como Maestro en Tecnología de la Soldadura Industrial.

El Comité Tutorial

Dr. Eduardo Hurtado Delgado

Tutor Académico

Ing. Juan Antonio Lara Magallanes

Tutor en Planta

**Dra. Gladys Yerania Pérez
Medina**

Asesor

Vo.Bo.

Dr. Pedro Pérez Villanueva

Coordinador de Posgrado

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales
Gerencia de Desarrollo Humano
División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno **MARÍA EUGENIA HERRERA LÓPEZ**, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE DAÑO MICROESTRUCTURAL DE UNIONES SOLDADAS DE DSS 2205 MEDIANTE GTAW EN CONDICIONES DE SCC**, aceptamos que la referida Tesis revisada y corregida, sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Tecnología de la Soldadura Industrial durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los 22 días del mes de diciembre de 2017.

Dr. Víctor Hugo López
Cortez

Presidente

Dra. Argelia Fabiola
Miranda Pérez

Secretario

Dr. Eduardo Hurtado Delgado

Vocal

DEDICATORIA

El logro de todas y cada una de las metas que me he propuesto en la vida han sido posibles gracias a Dios, a mi familia y amigos, es por ello que en este pequeño espacio encuentro la ocasión y el espacio perfecto para dar gracias.

A Dios porque a cada paso que doy me reitera su infinita presencia, compañía y amor.

¡A nuestras hijas quienes son el principio y el fin de todo...las amamos!

A mis Padres, Maria Eugenia y Ricardo quienes han sido siempre una presencia firme en mi vida y a quienes gracias a su ejemplo hoy soy lo que soy.

A mis hermanos Edna Margarita, José Mario, Ricardo, Adrián de Jesús y Sandra por su infinita generosidad y paciencia.

A la gran familia que tengo llena de sobrinos, tíos, tías, primos, cuñados y cuñadas amorosos como no hay otra igual en el mundo entero.

A mis amigos...dicen que los amigos se cuentan con los dedos de la mano, pues entonces creo que tengo cientos de manos y la infinita fortuna de tener muchos,

pero muchos amigos...siempre presentes...cercaños y lejanos, pero siempre presentes.

A quienes me decían que lograr este proyecto sería "...igual que correr detrás del viento, alcanzarlo y contenerlo en un abrazo..."

Y finalmente, pero no menos importante...GRACIAS a mi esposito Manuel, quien ha estado conmigo en todo momento, gracias por apoyarme en todos mis emprendimientos locos o certeros, gracias por demostrarme siempre que no importa lo que suceda siempre eres tú la decisión correcta...Dios los bendiga a todos.

AGRADECIMIENTOS

Sirvan las siguientes líneas para agradecer a todas las instituciones y personas quienes intervinieron directa e indirectamente para la culminación de este proyecto:

A la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales no sólo por los recursos que posibilitaron el inicio y culminación de mi preparación en el Programa de Maestría en Tecnología de la Soldadura Industrial, sino por haber sido mi casa laboral de 2009 a 2016.

Al personal académico y administrativo del Posgrado de COMIMSA, particularmente Maestro Samuel Colunga, al Dr. Pedro Pérez y a la Dra. Argelia Miranda Pérez.

A todos mis maestros, compañeros y amigos estudiantes del Posgrado quienes entregaron generosamente tiempo valioso y esfuerzo para el logro de este proyecto, sin ellos esto jamás hubiera podido ser posible. ¡La sola experiencia de interactuar para el logro de este proyecto con compañeros estudiantes de múltiples formaciones como ingenieros químicos, industriales, civiles, eléctricos, electrónicos, metalúrgicos, mecatrónicos...etc...hizo de este proyecto una experiencia de vida...gracias a todos!

Al Consejo Nacional en Ciencia y Tecnología (CONACyT), por los recursos otorgados para realizar y culminar el programa de Maestría en Tecnología de la Soldadura Industrial y el proyecto de investigación por medio del cual es posible la defensa del grado.

A Lear Corporation y a sus directivos quienes desde el primer día han facilitado toda clase de apoyos para que este proyecto llegue a su culminación de manera exitosa.

Y finalmente y de manera especial agradezco al Dr. Eduardo Hurtado Delgado por todas sus enseñanzas, ¡por toda su paciencia...fue un privilegio trabajar con usted!

ÍNDICE GENERAL

SÍNTESIS	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo general.....	5
1.2.2 Objetivos específicos.....	5
1.3 Justificación.....	5
1.4 Límites del estudio	5
1.5 Planteamiento del problema.....	6
1.6 Preguntas de investigación	7
1.7 Definición de la hipótesis.....	7
1.8 Aportación científica, tecnológica e industrial.....	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	9

2.1 Aceros inoxidables.....	9
2.1.1 Clasificación de los aceros inoxidables	12
2.1.2 Aceros inoxidables dúplex (Dúplex Stainless Steels, DSS)	13
2.1.3 Clasificación de los DSS	14
2.1.4 Composición química	15
2.1.5 Propiedades físicas y mecánicas	17
2.1.6 Principales aplicaciones industriales	19
2.1.7 Principales retos en la manufactura de componentes de DSS mediante procesos de soldadura	21
2.2 Soldadura de Arco Metálico Protegido y Electrodo de Tungsteno (GTAW, Gas Tungsten Arc Welding)	22
2.2.1 Procesos de soldadura aplicados en aceros inoxidables dúplex	22
2.2.2 Consideraciones generales para la soldadura de aceros inoxidables dúplex.....	22
2.2.3 Procesos de soldadura por arco en aceros inoxidables dúplex	24
2.2.3.1 Soldadura de Arco Metálico con Protección de Gas y Electrodo de Tungsteno (GTAW, Gas Tungsten Arc Welding)	26
2.3 Corrosión	27
2.3.1 Corrosión Bajo Esfuerzos (SCC).....	28
2.3.2 Tipos de corrosión bajo esfuerzos.....	28
2.3.3 La corrosión bajo esfuerzos en soldaduras.....	31

2.3.3.1 Factores que influyen en la corrosión de soldaduras	33
2.3.4 Pruebas.....	35
2.3.5 Pruebas aceleradas de SCC.....	38
2.3.6 Picaduras	39
2.3.7 Morfología de grieta	40
2.4 Daño microestructural en aceros por SCC	40
2.5 La modelación como herramienta para el estudio de la evolución del agrietamiento en aceros en medios corrosivos.....	50
2.5.1 La Función de Daño	51
2.5.2 Modelos empíricos vs determinísticos.....	52
2.5.3 Picadura vs grieta.....	54
2.6 Elementos estructurales sujetos a flexión.....	58
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	60
3.1 Recepción material	61
3.2 Caracterización del metal base (MB).....	61
3.3. Elaboración del procedimiento para el registro calificado de soldadura (PQR), y la especificación del proceso de soldadura (WPS)	62
3.4 Soldadura de cupones.....	63
3.4.1 Ensayo de tensión.....	65
3.4.2 Prueba de dureza.....	65
3.5 Caracterización microestructural de la soldadura (MO, MEB, MFA).....	67

3.6 Planeación del diseño de experimentos	68
3.7 Análisis de esfuerzo de elementos sujetos a flexión.....	69
3.7.1 Preparación de probetas al 80 y 120 % de su límite elástico	70
3.8 Prueba de corrosión bajo esfuerzos (SCC) en H ₂ S	71
3.8.1 Reactor de corrosión	72
3.9 Parámetros de la prueba	76
3.10 Análisis microestructural posterior al ensayo de corrosión	76
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	78
4.1 Corrosion bajo esfuerzos (SCC)	78
4.1.1 Probetas sometidas a flexión (80% y 120% límite de cedencia)	78
4.2 Probetas	81
4.3 Solución de ensayo	81
4.4 Reacciones para la producción de sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	81
4.5 Evaluación superficial	81
4.6 Caracterización de daño microestructural.....	83
Probetas expuestas a 500 hrs: Probeta Testigo, a 80% de límite elástico y a 120% de límite elástico	85
Probetas expuestas a 610 hrs: Probeta Testigo, a 80% de límite elástico y a 120% de límite elástico	88
Probetas expuestas a 720 hrs: Probeta Testigo, a 80% de límite elástico y a 120% de límite elástico	90

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	93
CONCLUSIONES.....	95
ÍNDICE DE FIGURAS	98
ÍNDICE DE TABLAS	103
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	105
ANEXOS	106
BIBLIOGRAFÍA	107
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	114

SÍNTESIS

El presente trabajo surge de la necesidad de ampliar la comprensión del comportamiento de las soldaduras de aceros inoxidables Dúplex en condiciones de Corrosión Bajo Esfuerzos (Stress Corrosion Cracking) en condiciones de temperatura.

La industria de exploración de hidrocarburos y petroquímica alrededor del mundo demandan una mayor y mejor comprensión de los fenómenos metalúrgicos que tienen lugar las soldaduras en materiales como los aceros inoxidables Dúplex (Duplex Stainless Steel-DSS).

Es por ello que en el presente trabajo se recrearon las condiciones de operación mediante una prueba acelerada en un reactor de corrosión en el que fue posible mantener a tiempos de 500,610 y 720 hrs de exposición a temperatura de $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, material soldado de DSS, mediante proceso de soldadura Arco Eléctrico y Electrodo de Tungsteno.

El experimento constó de 9 probetas a tres diferentes condiciones de esfuerzo: Probetas sin flexión, probetas al 80% y a 120% de su límite elástico.

Los resultados mostraron que, no obstante que el DSS se caracteriza por tener una resistencia a la corrosión por encima de sus similares austeníticos, bajo estas condiciones experimentales, fue posible identificar daño microestructural a 500 hrs de exposición y en probetas sin esfuerzo de flexión.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes

La industria del petróleo ha tenido que lidiar con ambientes cada vez más hostiles en su búsqueda por encontrar nuevos yacimientos, y cuando éste es finalmente encontrado a menudo contiene compuestos perjudiciales.

El resultado de ello es una creciente demanda de aceros con mayor resistencia mecánica y mayor resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables martensíticos y dúplex presentan un sobresaliente desempeño en estos campos y son capaces de enfrentar entornos con altos niveles de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, cloruros y de manera general ambientes clasificados como ácidos (1) (2).

Los aceros inoxidables dúplex (DSS, por sus siglas en inglés) han sido introducidos en la industria del petróleo desde el siglo pasado a fines de la década de los setentas, cuando fue elegido para tuberías de gas natural. En su momento, esta elección constituyó un gran avance comercial para la introducción del dúplex 2205 (UNS S32305/S31803). Este hecho facilitó la difusión y aceptación de los aceros dúplex no sólo en la industria del gas sino también en la del petróleo, así como en otras muy variadas y diversas industrias. Hoy en día los inoxidables dúplex, los Lean dúplex, Superdúplex e Hiperdúplex desempeñan funciones importantes en las industrias del gas y petróleo (2).

Desde entonces la presencia de los aceros inoxidable se ha ido incrementado, ello debido a su gran versatilidad, propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. En la Tabla 1. 1 se muestran cifras que muestran la penetración e incremento que los aceros inoxidable han tenido industrialmente a escala mundial.

Tabla 1. 1 Evolución de mercado de los aceros inoxidable, cifras en KT (3)

Aplicación	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Tanques químicos Terminales	20	15	10	7	10	10	15	8	10
Aplicaciones costa fuera: Tubos, tuberías, cubiertas, recubrimientos	5	5	5	6	6	7	10	12	13
Nuevas aplicaciones: Hidrometalúrgicas, agua, estructuras, otras	0	0	0.5	1	1.5	2	2.5	5	9
Desalinización	0	0	0.5	0.5	1.5	8	15	18	21
Industria de pulpa de papel	7	7	7	8	8	9	10	10	10
Industria química, petroquímica y fertilizantes	5	6	6	7	7	7	7	12	14
Control de la contaminación	0	0.5	0.5	1	3	7	8	10	7
Distribución	5	5	5	7	9	10	12	15	16
Total (KT)	42	39	35	38	46	63	80	90	100
Total SS producción	660	700	720	680	760	800	850	900	950
% Dúplex	6%	6%	5%	5.5%	6%	8%	9%	10%	15%

La industria petroquímica tiene un interés creciente en este tipo de materiales ya que les brindan beneficios y ahorros, no solo en un mejor desempeño de los múltiples componentes sino en los gastos ocultos que se derivan de paros por mantenimiento, incrementando así la eficiencia industrial.

Uno de los retos importantes que enfrenta la industria en general del gas y del petróleo son los ambientes corrosivos y de altas temperaturas y presiones a los que deben someterse sus dispositivos industriales para la extracción de sus productos.

Los ambientes a los que suelen operar estos componentes industriales pueden llegar a comprometer su desempeño seguro, aún con sus altas propiedades

mecánicas y anticorrosivas características. Los aceros inoxidable dúplex no son resistentes a la presencia de iones Cl, de igual manera pueden bajo ciertas condiciones de temperatura y concentración de S, disminuir su respuesta anticorrosiva e iniciar un proceso sin retorno a la falla mecánica.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Estudiar las condiciones que promueven la aparición de daño microestructural en ambiente de Corrosión Bajo Esfuerzos (SCC, por sus siglas en inglés) en soldaduras de aceros inoxidable dúplex.

1.2.2 Objetivos específicos

- Explicar la evolución del daño microestructural por corrosión bajo esfuerzos en uniones soldadas de DSS.
- Caracterizar las condiciones químicas y microestructurales que son promotoras del SCC en soldaduras de acero inoxidable dúplex.

1.3 Justificación

La realización de este trabajo de investigación es importante, ya que permitirá comprender las condiciones de iniciación temprana del daño en aceros inoxidable dúplex que han sido soldados mediante procesos de soldadura por arco eléctrico y que se encuentran sometidos a la aplicación de esfuerzos en ambientes amargos (presencia de H₂S). Dichas condiciones suelen ser las típicas de operación de componentes en sistemas de trabajo en las industrias de gas y petróleo, condiciones que no han sido suficientemente estudiadas. Lo anterior permitirá comprender la evolución del daño del material en estos entornos y contribuir a su comprensión y eventual control a nivel industrial.

1.4 Límites del estudio

Este trabajo se limita al comportamiento de soldaduras producidas mediante procesos de soldadura por arco eléctrico y electrodo de tungsteno (GTAW por sus

siglas en inglés) de aceros inoxidable dúplex 2205, en condiciones de corrosión bajo esfuerzos en ambientes amargos (H_2S).

1.5 Planteamiento del problema

Los aceros inoxidable dúplex son materiales con capacidades mecánicas y de resistencia a la corrosión superiores a los aceros inoxidable austeníticos; tradicionalmente empleados en la construcción de componentes o dispositivos en la industria de petróleo y gas. Sin embargo, el proceso de manufactura empleado, normalmente procesos de soldadura por arco eléctrico, debe ser escrupulosamente cuidadoso ya que el descuido en el calor de entrada, y la variación en los ciclos térmicos produce la disminución o pérdida de estas importantes cualidades.

Las investigaciones relacionadas con estos materiales que han tenido lugar a lo largo de más de 40 años, han producido un cuerpo teórico importante relacionado con la aparición de precipitados a altas y bajas temperaturas, a tiempos largos y cortos de enfriamiento y la consecuente pérdida en resistencia mecánica y resistencia a la corrosión en metal base. Por lo que respecta al comportamiento de estos materiales habiendo superado las grandes restricciones que les impone su manufactura por procesos convencionales de soldadura, las investigaciones realizadas han abordado su desempeño en medios corrosivos principalmente en medios cáusticos ($NaOH$) y en menor medida en medios amargos (H_2S) y de manera más limitada en condiciones en los que existen estos medios corrosivos y con la aplicación de esfuerzos en el material.

Es por ello que se hace necesario incidir en el tema para identificar cómo es que se inicia y evoluciona el daño microestructural de componentes soldados de DSS, en entornos amargos y bajo aplicación de esfuerzos, es decir en soldaduras de dúplex en SCC.

Lo anterior eventualmente contribuirá a la comprensión y adecuado control de este tipo de componentes en estas exigentes condiciones de operación.

1.6 Preguntas de investigación

Las condiciones generales experimentales en las que se llevará a cabo este trabajo son: de manera constante, en presencia de un ambiente amargo H_2S , a $70^\circ C$, con presencia de $NaCl_2$ y ácido acético, y de manera variable a 2 niveles de esfuerzo máximo, a 80% y 120% el límite de cedencia y una probeta testigo sin aplicación de esfuerzos y a tres tiempos de exposición (500, 610 y 720 hrs). Definidos los aspectos que en él intervienen es posible plantearse las siguientes preguntas de investigación:

¿Cómo se correlaciona el daño microestructural con los esfuerzos y tiempos aplicados?

¿Cuál es la combinación de factores (esfuerzo y tiempo) mínima para la iniciación del daño microestructural en DSS?

¿Existirán indicios de corrosión por picaduras a tiempos 500 hrs y sin aplicación de esfuerzos?

1.7 Definición de la hipótesis

Dadas las condiciones experimentales es posible suponer que ***los esfuerzos aplicados en los tiempos propuestos producirán daño microestructural observable y será posible correlacionar este daño con el esfuerzo y el tiempo de exposición.***

Las condiciones mínimas de iniciación del daño microestructural en DSS en ambientes amargos en presencia de agua de mar sintética y a $70^\circ C$ tendrán lugar a partir de 500 hrs de prueba y en los puntos de menor esfuerzo presente en la probeta.

1.8 Aportación científica, tecnológica e industrial

La aportación del presente estudio consiste en la documentación de la relación existente entre las condiciones de activación y evolución del daño microestructural en soldaduras de aceros inoxidable dúplex sometidos a SCC.

Como aportación tecnológica, se considera la construcción y validación de un reactor químico que permita profundizar en la comprensión de los fenómenos corrosión en ambientes amargos con y sin la aplicación de temperaturas, bajo condiciones seguras de operación.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son un importante grupo de materiales que han sido empleados en aplicaciones ingenieriles en una amplia gama de industrias y ambientes.

La soldadura es una importante técnica de fabricación que ha sido empleada para la unión de aceros inoxidables, y numerosos manuales, artículos y normas se han publicado en los últimos 75 años, proveyendo información en cuanto a las técnicas de unión y las precauciones que deben tenerse al soldar exitosamente este tipo de materiales (3).

Los aceros inoxidables están constituidos por un grupo de aceros de alta aleación basados en sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni. Para ser considerados como inoxidables, deben tener un contenido mínimo 10.5% de Cr (4).

Este contenido de Cr, permite la formación de una superficie o capa pasiva de óxido que previene la oxidación y la corrosión de la capa subyacente (3).

Los aceros inoxidables son un amplio grupo de aleaciones especiales desarrolladas primordialmente para resistir a la corrosión. Otras características relevantes de

estos materiales pueden incluir la excelente formabilidad, su resistencia a altas temperaturas y a temperaturas criogénicas y no se descascaran fácilmente, resistencia a la oxidación y agrietamiento a altas temperaturas. El cromo es un elemento de aleación que le confiere la capacidad de ser “inoxidables” a estos materiales, y también existen muchos otros elementos que son empleados para estabilizar otras fases, ofreciendo protección adicional en contra de la corrosión o incrementando las propiedades mecánicas en estos aceros. Los inoxidables austeníticos, ferríticos y dúplex, no se pueden endurecer por medio de tratamientos térmicos, pero si pueden ser aleados o procesados termomecánicamente para minimizar la formación de fases perjudiciales que impactan en la resistencia a la corrosión o en la dureza (5).

Todos los aceros inoxidables contienen grandes cantidades de Cr y la forma de comprender las relaciones existentes entre fases y microestructuras es mediante el diagrama de equilibrio fierro-cromo (Fe-Cr) (5).

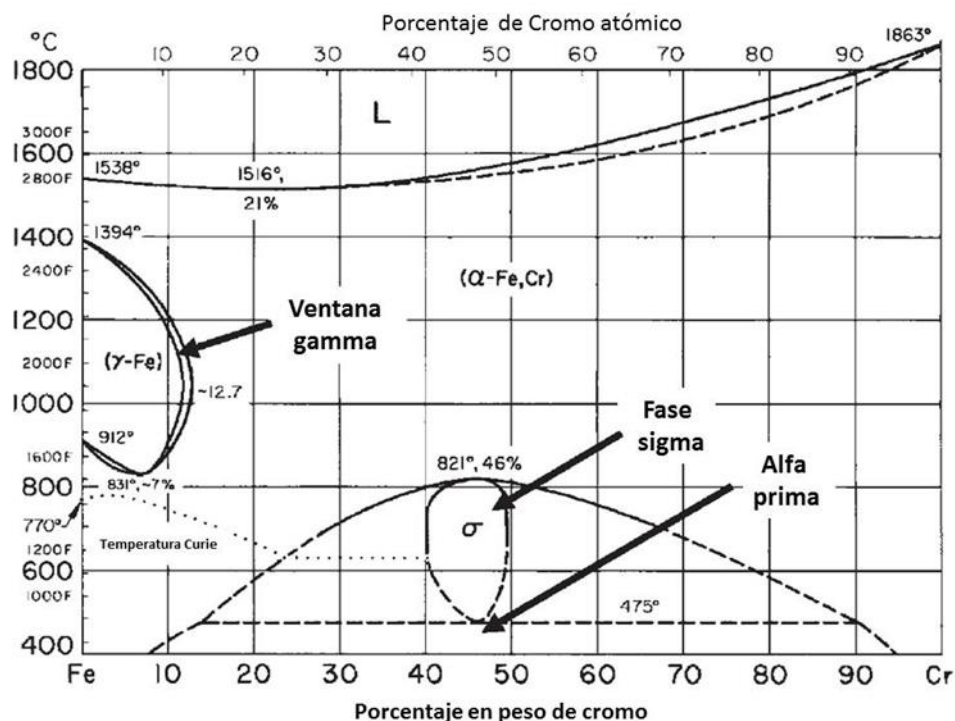


Figura 2. 1 Diagrama de equilibrio fierro-cromo (6)

El diagrama de fases Fe-Cr es el punto partida para la descripción de la estabilidad de fases de los aceros inoxidable, partiendo del Cr como principal elemento de aleación. Debe notarse que la completa solubilidad del Cr en el hierro se da a elevadas temperaturas, y la solidificación de todas las aleaciones Fe-Cr ocurre como ferrita. El rango de solidificación de las aleaciones Fe-Cr es muy estrecho. A bajas concentraciones de Cr, aparece una ventana de austenita en el rango de temperaturas de 912 a 1394°C (1670 a 2540°F). A esta región se le conoce como ventana gamma (gamma loop). Para las aleaciones con mayores contenidos de Cr, del orden del 12.7% e.p. serán ferríticas a altas temperaturas, mientras que aquellas con menores contenidos de Cr formarán algo de austenita a temperaturas comprendidas en el rango de la ventana gamma. En caso de enfriamientos rápidos esta austenita podrá transformarse en martensita.

Existe una fase en equilibrio a bajas temperaturas llamada fase sigma (σ) en el diagrama Fe-Cr: Esta fase tiene una estequiometría (Fe, Cr) y una estructura cristalina tetragonal.

La fase sigma se forma más rápidamente en aleaciones que exceden el 20% e.p. de Cr. Dado que la fase sigma se forma a bajas temperaturas, la cinética de su formación es un tanto lenta y su precipitación requiere largos períodos de tiempo en temperaturas que se ubican en los rangos de 600 a los 800°C (1110 a 1470°F). Dado que se trata de una fase dura y frágil su presencia en los aceros inoxidable es frecuentemente indeseable.

El diagrama también contiene una línea horizontal punteada dentro del campo de las fases $\sigma + \alpha$ a 475°C (885°F). Un fenómeno conocido como fragilización a 475°C resulta de la formación de precipitados coherentes ricos en Cr al interior de la matriz α . Estos precipitados son denominados alfa prima (α'), se forman en los rangos de temperatura de los 400°C a 540°C (750 a 1000°F) y han mostrado tener un severo efecto en la fragilización en aleaciones con contenidos mayores de 14% e.p. de Cr. La formación de α' es también lenta en las aleaciones Fe-Cr, pero su velocidad de formación se acelera con la adición de aleantes (3).

La adición de carbono al sistema Fe-Cr altera y complica significativamente el equilibrio de fases. Dado que el carbono es un elemento promotor de la austenita, expande la ventana gamma, logrando que la austenita se establezca a elevadas temperaturas y a mayores contenidos de Cr. El efecto del carbono en la expansión del campo de la austenita se muestra en la. se hace notar que incluso pequeñas cantidades de carbono resultan en una dramática expansión de la ventana gamma. Esto es de suma importancia en el desarrollo de los aceros inoxidable martensíticos, ya que la martensita se forma durante los enfriamientos, estos aceros deben ser austeníticos a elevadas temperaturas. Para los grados ferríticos, el tamaño de la ventana gamma debe controlarse con nada o casi nada de austenita a elevadas temperaturas (3)

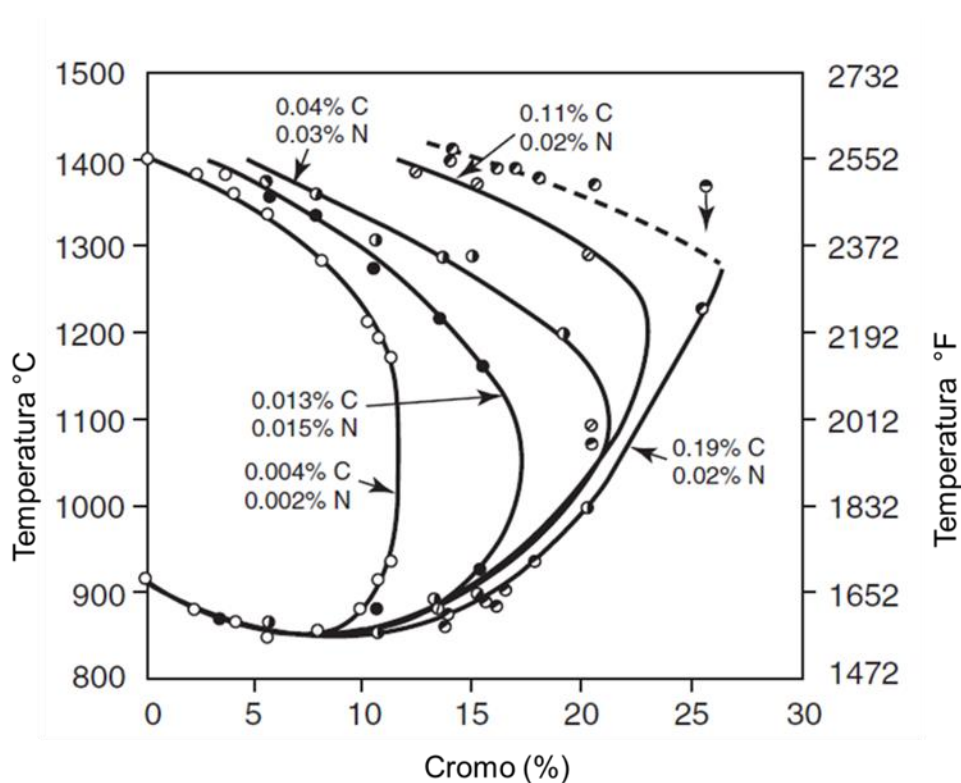


Figura 2. 2 Efecto del carbono en la expansión del campo de la fase austenita (4)

2.1.1 Clasificación de los aceros inoxidable

A diferencia de los sistemas de clasificación de otros materiales, donde la división se realiza en base a la composición química, la empleada en los aceros inoxidable

se categoriza en función de las fases metalúrgicas predominantes. Las tres fases posibles en aceros inoxidable son ferrita, martensita y austenita (3), y se clasifican en 5 grandes grupos (Ver Figura 2. 3).

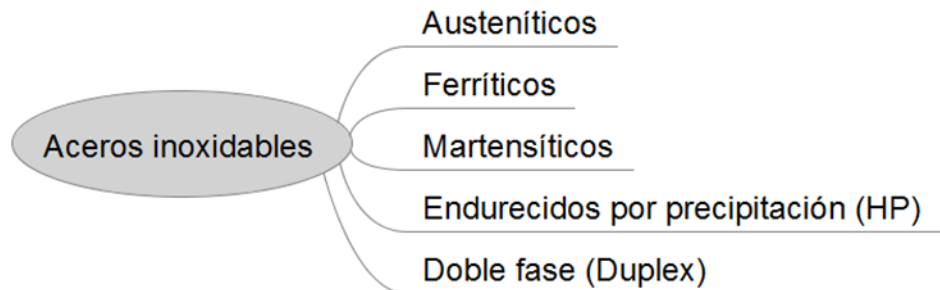


Figura 2. 3 Clasificación de los aceros inoxidables (3)

En el caso, por ejemplo, los aceros inoxidables dúplex contienen una proporción aproximadamente un 50% de austenita y un 50% de ferrita, teniendo como ventaja algunas propiedades deseables de la presencia de cada una de estas fases.

Los aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH, por sus siglas en inglés), denominados así, debido a que su resistencia es producida por precipitación y su dureza mediante un tratamiento térmico de envejecimiento.

2.1.2 Aceros inoxidables dúplex (Dúplex Stainless Steels, DSS)

Los inoxidables dúplex son aceros de aleación Fe-Cr-Ni y contienen de un 23 – 30 % e.p. de Cr y de 2 – 7 % e.p. de Ni, más otros elementos. Estos son llamados dúplex debido a la presencia de las fases (a temperatura ambiente) ferrita y austenita (Figura 2. 4) (4) (5). Debido a lo anterior pueden estar en posición de reemplazar a aleaciones como la 316L y a 317L en el futuro (1).

La serie de los DSS 312, 315, 318, 325 y 329, son aleaciones base hierro con Cr y Mo, con suficiente cantidad de estabilizadores de la austenita, Ni y N para lograr el

balance entre ferrita y austenita. El resultado es una adecuada combinación de estas dos fases (3).

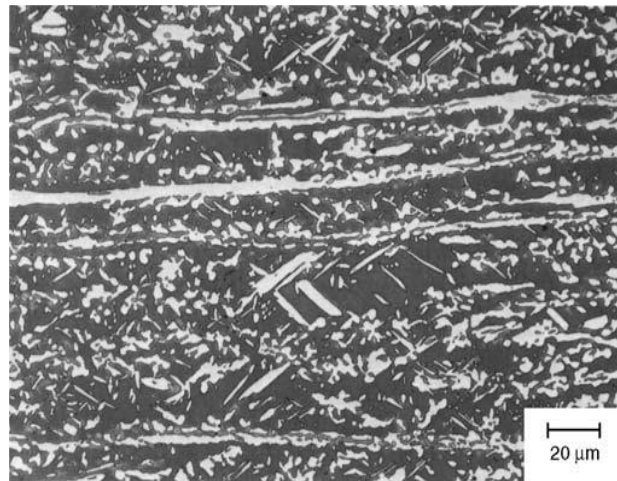


Figura 2. 4 Microestructura de un acero inoxidable dúplex 7Mo-Plus (UNS532950). La fase en gris es la ferrita y la blanca es la austenita. Atacado electroquímicamente en 20% NaOH (Microscopio de luz polarizada) (5)

Los aceros inoxidables dúplex son la más reciente familia de los aceros inoxidables, su mezcla estructural de ferrita y austenita le proporciona una mayor resistencia que cada fase por separado. La aleación dúplex tiene al menos un 20% de Cr, por ello son consideradas aleaciones con alta resistencia a la corrosión, pero no a altas temperaturas debido a la presencia de fases frágiles.

El bajo contenido de Ni los hace un poco más económicos que las aleaciones austeníticas con el mismo nivel de resistencia a la corrosión, esto se vuelve muy atractivo cuando se habla de que su mayor resistencia, en ocasiones se traduce en la facilidad de requerir menores cantidades de material (3).

2.1.3 Clasificación de los DSS

Los aceros inoxidables dúplex a su vez se dividen en cuatro grandes subtipos, tal y como lo ilustra la Figura 2. 5.

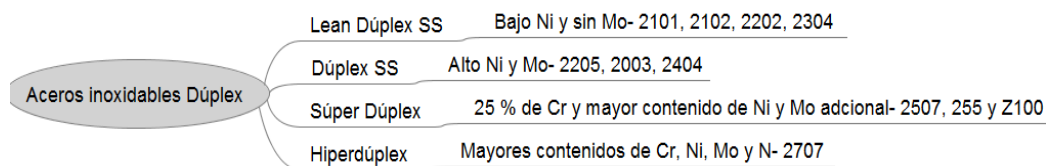


Figura 2. 5 Clasificación de los DSS (6)

Cada uno de los tipos de inoxidable dúplex cumple con una función industrial específica y esta es debida fundamentalmente a su composición química, la cual puede no solo promover su característica resistencia a los diferentes tipos de corrosión sino sus destacadas propiedades física y mecánicas.

2.1.4 Composición química

La presencia de los elementos de aleación son los responsables en gran medida de las propiedades físicas y mecánicas logradas en los aceros aleados, y los inoxidables dúplex no son la excepción, a continuación, se presenta las concentraciones de los diferentes elementos que le confieren principalmente su gran capacidad para resistir la corrosión (Ver Tabla 2. 1).

Tabla 2. 1 Composición química de DSS en % e.p (3)

UNS	Nombre	C	N	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	W	P	S
S32900	329	0.08	...	23.0-28.0	2.5-5.0	1.0-2.0	1.0	0.75	0.040	0.030
S31200	44LN	0.03	0.14-0.20	24.0-26.0	5.5-6.0	1.2-2.0	2.0	1.0	0.040	0.030
S31260	DP3	0.03	0.10-0.30	24.0-26.0	5.5-7.5	2.5-3.5	1.0	0.75	0.2-0.8	0.1-0.5	0.030	0.030
S31500	3RE60	0.30	0.05-0.10	18.0-19.0	4.25-5.25	2.5-3.0	1.2-2.0	1.4-2.0	0.030	0.030
S31830	2205(old)	0.03	0.08-0.20	21.0-23.0	2.5-3.5	2.5-3.5	2.0	1.0	0.030	0.020
S32001	19 D	0.03	0.05-0.17	19.5-21.5	1.0-3.0		4.0-6.0	1.0	0.040	0.030
S32003	2003	0.03	0.14-0.20	19.5-21.0	3.0-4.0	1.5-2.0	2.0	1.0	0.040	0.030
S32101	2101	0.04	0.20-0.25	21.0-22.0	1.35-1.70	0.1-0.8	4.0-6.0	1.0	0.1-0.8	...	0.040	0.030
S32205	2205	0.03	0.14-0.20	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	1.0	2.0	0.030	0.020
S32304	2304	0.03	0.05-0.20	21.5-23.5	3.0-5.0	3.0-5.0	2.5	1.0	0.05-0.6	...	0.040	0.040
S32520	Uranus 52 N+	0.03	0.20-0.35	24.0-26.0	5.5-8.0		1.5	0.8	0.5-3.0	...	0.035	0.020
S32550	255	0.04	0.10-0.25	24.0-27.0	6.0-8.0	2.9-3.9	1.5	1.0	1.5-3.0	...	0.040	0.030
S32750	2507	0.03	0.20-0.30	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	1.2	0.8	0.5	...	0.035	0.020
S32760	Zeron 100	0.03	0.20-0.30	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	1.0	1.0	0.5-1.0	0.5-1.0	0.030	0.010
S32906	2906	0.03	0.30-0.40	28.0-30.0	5.8-7.5	1.5-2.6	0.8-1.5	0.5	0.8	...	0.030	0.030
S32950	7-Mo Plus	0.03	0.15-0.35	26.0-29.0	3.5-5.2	1.0-2.5	2.0	0.6	0.035	0.010
S39274	DP3W	0.03	0.24-0.32	24.0-26.0	6.0-8.0	2.5-3.5	1.0	0.8	0.2-0.8	1.5-2.5	0.030	0.020
S39277	AF 918	0.025	0.23-0.33	24.0-26.0	6.5-8.0	3.0-4.0	0.8	0.8	1.2-2.0	0.8-1.2	0.030	0.020

En esta sección se detalla la composición química de cada tipo de acero inoxidable dúplex, lo anterior con la finalidad de ofrecer mayor detalle para la comprensión de las propiedades físicas y anticorrosivas que estos materiales tienen.

La composición química de los aceros inoxidable Lean dúplex SS, se puede resumir como un sistema de aleación con alto contenido de Cr, bajo Ni y virtualmente con muy bajos contenidos de Mo (Ver Tabla 2. 2) (6).

Tabla 2. 2 Composición química de Lean Duplex SS en % e.p (6)

Nombre	UNS	C %	Cr %	Ni %	Mo %	N %	Otros %
2101	S32101	0.04	21	1.5	0.5	0.22	Mn=5
2102	S82011	0.03	21.5	1.5	0.5	0.21	Mn=2.5
2202	S32202	0.03	22	2	0.5	0.22	
2304	S32304	0.03	23	4	0.5	0.12	

Por su parte los aceros inoxidable dúplex SS con considerados aceros de alto contenido de Cr, y con moderado contenido de Ni y Mo y con porcentajes de N en el orden del 0.16%.(Ver Tabla 2. 3) (6)

Tabla 2. 3 Composición química de aceros inoxidable dúplex % e.p (6)

Nombre	UNS	C %	Cr %	Ni %	Mo %	N %	Otros %
2003	S32003	0.03	20	3.5	1.7	0.16	
2404	S82441	0.03	24	3.5	1.5	0.22	Cu
2205	S31803	0.03	21.8	5	2.8	0.12	
2205	S32205	0.03	22.5	5	3.2	0.16	

Por lo que respecta a los aceros inoxidable Súper Dúplex e Hiperdúplex (2707), poseen mayores contenidos de Cr que los casos previos, así como mayores contenidos de Ni, Mo y otros elementos importantes de aleación como lo son el Cu y W (Ver Tabla 2. 4) (6).

Tabla 2. 4 Composición química de aceros inoxidable Súper Dúplex e Hiperdúplex % e.p (6)

Nombre	UNS	C %	Cr %	Ni %	Mo %	N %	Otros %
2507	S32750	0.03	25	7	4	0.28	Cu=0.5
255	S32550	0.03	25.5	5.5	3.4	0.2	Cu=2.0
Z100	S32760	0.03	25	7	3.5	0.25	Cu=0-75 W=0.75
2707	S32707	0.03	27	6.5	4.8	0.4	

2.1.5 Propiedades físicas y mecánicas

Como se mencionó anteriormente, en muchos sentidos, las aleaciones inoxidables dúplex representan una combinación de lo mejor de los dos mundos, tratándose de una aleación austenítica y ferrítica.

Ofrecen alta resistencia como recocido, con una muy buena dureza y ductilidad (1).

Algunas propiedades de estos aceros son (4):

- 1) Parcialmente magnéticos
- 2) Buena resistencia a la corrosión general
- 3) Tienen menor tendencia que los austeníticos al SCC, pero no son inmunes.

Los aceros inoxidables Dúplex son aleaciones base hierro con Cr y Mo, con suficiente cantidad de estabilizadores de la austenita, Ni y N para lograr el balance entre la ferrita y la austenita. El resultado es una adecuada combinación de estas dos fases, la austenita confiere ductilidad y la ferrita resistencia a la corrosión específicamente al agrietamiento por corrosión asistido por esfuerzos (SCC por sus siglas en inglés). El Mo hace más resistente a la capa pasivante y mejora la resistencia a la corrosión por picaduras.

Los carburos de cromo tienden a precipitar en la interfase ferrita-austenita, pero obteniendo el Cr de la ferrita en donde la difusión es más rápida y la homogenización del Cr en la misma es mayor que si fuese austenita y por lo tanto la disminución de la concentración de Cr en el límite de grano no es tan pronunciada impidiendo la corrosión intergranular.

Consecuentemente los aceros dúplex son usados en las más severas condiciones de temperatura y contenido de cloruros, donde los inoxidables austeníticos sufren corrosión asistida por esfuerzos, picaduras y corrosión en esquicios o hendiduras.

Los inoxidables dúplex son aceros con una resistencia a la SCC intermedia ubicada justamente entre la resistencia que ofrecen los austeníticos y los ferríticos por separado, la que disminuye con el trabajo en frío. Estos aceros tienen más

tenacidad que los ferríticos, debido a ello se les consigue en forma de chapa que se suelen usar para fabricar placa-tubo de los intercambiadores de calor (3).

Por lo que respecta a sus propiedades físicas en la Tabla 2. 5 se pueden apreciar los valores típicos de estos materiales a 20, 100,200 y 300 ° C (7).

Tabla 2. 5 Valores típicos en propiedades físicas de los aceros inoxidables dúplex a 20°C, 100°C, 200°C y a 300 °C (7).

Valores típicos		20°C	100°C	200°C	300°C
Densidad	g/cm ³	7.8			
Módulo elástico	GPa	200	194	186	180
Módulo de Poisson		0.3			
Expansión lineal a (Ta a T) °C	x10-6/°C	//	13.0	13.5	14.0
Conductividad térmica	W/m°C	15	16	17	18
Capacidad térmica	J/kg°C	500	530	560	590
Resistividad eléctrica	μΩm	0.80	0.85	0.90	1.00

Ta= temperatura ambiente

A continuación, se presentan en la Tabla 2. 6, la capacidad mecánica que alcanzan estos materiales en cuanto a resistencia a la tensión, esfuerzo a la cedencia y la elongación (3).

Tabla 2. 6 Propiedades mecánicas de los DSS: Resistencia a la tensión, esfuerzo a la cedencia y % de elongación (3)

Tipo	UNS No. ^a	Resistencia a la tensión ^b		Esfuerzo a la cedencia ^b (límite elástico)		Elongación %
		MPa	ksi	MPa	ksi	
-	S32201	620	90	450	65	25
2304	S32304	600	87	400	58	25
2205 ^c	S31803	620	90	450	65	25
2205 ^c	S32205	620	90	450	65	25
329	S32900	620	90	485	70	15
-	S32950	690	100	485	70	15
-	S31260	690	100	485	70	20
-	S32520	770	112	550	80	25
CD4MCu	-	690	100	485	70	16
CD4MCuN	-	690	100	485	70	16
255	S32550	760	110	550	80	15
2507	S32750	795	116	550	80	15
-	S32760	750	108	550	80	25
CD3M-WCuN	-	690	100	450	65	25

^a Las composiciones están agrupadas de acuerdo a sus similitudes en cuanto a Cr, después en N y finalmente en Mo.

^b Un único valor es un mínimo

^c Originalmente el tipo 2205 era comúnmente asociado en el rango del S31803. Sin embargo cuando fue bien conocido que bajos contenidos de N producen un desfavorable balance de fases en la ZAC, por ello el tipo 2205 fue definido dentro del rango de composición del UNS S32205 en ASTM A240/A240M-99a en el Volumen 1.03 de la edición 2000 de los estándares de la ASTM.

2.1.6 Principales aplicaciones industriales

Cada vez más la industria petroquímica enfrenta el importante reto de operar en ambientes con características crecientes de corrosividad, y ambientes adversos en general. El caso particular de las plataformas de petróleo las cuales presentan un caso especial, dado que los costos de mantenimiento son en sí altos, los ambientes corrosivos son severos y las multas por exceso de peso también son altas. Un ahorro por tonelada de peso en la plataforma, puede impactar en un ahorro de \$100,000 dólares en acero en los componentes de la parte submarina. Esto puede ser enfrentado con estrategias que permiten un rápido retorno de la inversión con el uso de materiales con resistencia a la corrosión.

Los aceros inoxidable son buenos candidatos para este tipo de servicios, y ello depende de la disponibilidad y de los precios de mercado que se tengan en este tipo de materiales para su eventual selección.

Se puede decir que casi cualquier tipo de acero inoxidable puede ser empleado para la plataforma en la parte exterior, en componentes como tuberías, bombas, bridas, guarniciones, etc.

Generalmente los componentes en contacto directo con el agua de mar son de 22Cr dúplex con protección catódica o bien 25 Cr sin protección catódica (1).

Otro reto importante enfrentado con aceros inoxidable en la industria petroquímica es en el equipamiento de las refinerías. El crudo en sí mismo resulta ser un fluido muy corrosivo, y al momento de ser refinado tanto los químicos empleados y las temperaturas utilizadas agravan esa corrosividad. Los agresivos agentes químicos a los que debe resistir el material de la refinería incluyen sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, ácido nafténico, ácidos politiónicos, cloruros, ácido sulfúrico, así como alcalinos de oxidación simple.

Algunas veces, las temperaturas de uso de estos equipos son en las que tienen lugar la transformación de fases frágiles o de sensibilización. La Tabla 2. 7 muestra los más importantes procesos de una refinería y los materiales empleados para cada uno de ellos.

Tabla 2. 7 Aceros inoxidables empleados en diferentes aplicaciones en la industria petroquímica (1)

Proceso	Agentes corrosivos	Aplicaciones	Aleaciones	Observaciones
Destilación de crudo	Ácidos con contenido de sulfuros (ACS)	Pre calentadores, torres de destilación	405, 409, 410	...
Fracción al vacío	ACS, cloruros	Torres	405, 410, 316	Depende de la corrosividad del crudo
Coquizadora	ACS, H ₂ S	Condensadores Tambores de coque	S44753, 2205 409	Depende del nivel de cloruros Depede de la corrosividad del crudo
Planta de gas	H ₂ S, agua, Cl- amonía	Compresor de enfriadores, tubería de recalentamiento Bandejas	Al-6XN, 2205, 2507 410S, 316L
Planta de aminas	Amonía, MEA, DEA	Recalentadores, bandejas, filtros Tubería de condensación	304L, 316L	...
Alquilación de ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico	Contactor; mezcaldoras Tubería de efluencia	20Cb3 316L	Bajo pH, posible excreción ...
Hidrotratamiento	H ₂ S, amonio, APT (a)	Secciones calientes	321, 347	Exposición prolongada a altas temperaturas
Reformación catalítica	Se requiere resistencia a altas temperaturas	General Interiores del reactor	410S, 304 304	... Regeneración catalítica de HCl
Fraccionamiento catalítico de fluidos	HCl residual, alta temperatura	Intercambiadores de calor Bandejas Ciclones, líneas de vapor	2205 410 304	... Condensadores con requerimientos de 6Mo ...
Planta de hidrógeno Hidrocracking	Sulfuros, cloruros	Tubería intercambiadores de calor	304 409, 321, 347, 2205, 6Mo	... Depende de las temperaturas, riesgo de cloruros
Despojo de aguas ácidas	Ácido sulfúrico, bisulfuro de amonio, cloruros	Stripper	304, 20Cb3, 2205	La severidad dependiente de la presencia de ácido sulfúrico

(a)APT, ácido politiónico

2.1.7 Principales retos en la manufactura de componentes de DSS mediante procesos de soldadura

Es bien conocido que prácticas deficientes al momento de soldar aceros inoxidables traen como consecuencia una gran reducción de la resistencia a la corrosión, particularmente hablando de la resistencia al SCC. Aun y cuando los DSS son conocidos por ser muy resistentes a la sensibilización clásica debido a la precipitación de carburos de cromo, actualmente el fenómeno de sensibilización es empleado para referirse a la precipitación de intermetálicos como lo son la fase σ (sigma) o ξ (chi) y otras partículas o fases como los Cr₂N (nitruros de cromo) o α' (alfa prima). De todas ellas, la formación de σ , es por mucho el factor de mayor impacto en la reducción de la resistencia al SCC en este tipo de materiales (8).

La manufactura por soldadura en DSS, puede reducir la resistencia al SCC, cuando el contenido de ferrita en la unión es muy alto, sin embargo, muchos autores coinciden en el hecho de que, si la soldadura es efectuada correctamente, los efectos de la presencia de esta fase pueden ser mínimos (8).

2.2 Soldadura de Arco Metálico Protegido y Electrodo de Tungsteno (GTAW, Gas Tungsten Arc Welding)

2.2.1 Procesos de soldadura aplicados en aceros inoxidable dúplex

Todos los tipos de aceros inoxidable pueden ser soldados virtualmente por todos los procesos de soldadura. En gran medida, la selección del proceso está en función de la disponibilidad del equipo. Sin embargo, el más simple y universalmente aplicado es el proceso manual de soldadura por arco con electrodo metálico revestido (SMAW por sus siglas en inglés). Este proceso se ha aplicado a materiales desde 1.2 mm (0.05 pulgadas) de espesor, no existiendo límite superior en cuanto al grosor se refiere (9).

De manera particular los procesos de soldadura aplicados en aceros inoxidable dúplex deben desarrollarse con la finalidad de lograr una resistencia aceptable a la corrosión, así como elevadas propiedades mecánicas y resistencia en la soldadura. Se debe tener en cuenta que soldar aceros inoxidable dúplex no es difícil es solo diferente (6).

2.2.2 Consideraciones generales para la soldadura de aceros inoxidable dúplex

Tratándose del tratamiento térmico antes de la soldadura, la preparación y proceso de la soldadura en sí, ya sea aceros forjados o vaciados, los aceros inoxidable deben soldarse después de haber recibido un tratamiento de solubilización a temperaturas efectivas en rangos de entre los 1040-1150°C, en donde el tipo de tratamiento estará condicionado tanto por la composición como por el tamaño de la sección del acero a tratar. Los enfriamientos rápidos después del tratamiento de solubilidad se realizan con la intención de mantener en niveles óptimos la relación de las fases ferrita/austenita lo anterior con la finalidad de evitar tanto como sea posible la precipitación de segundas fases como sigma, carburos, carbonitruros y α' y con ello restringir cualquier endurecimiento potencial. Estos materiales suelen ser adquiridos con este tratamiento de solubilización (10).

Los aceros inoxidable dúplex difieren de los aceros inoxidable austeníticos en su respuesta metalúrgica ante los procesos de soldadura, debido principalmente a que son aproximadamente 50% ferrita y 50% austenita y ello impacta en una mayor conductividad térmica a bajas temperaturas y a que la ferrita posee mayor capacidad de difusión. Esta aleación solidifica completamente en modo ferrítico y dado que la ferrita rechaza un poco de azufre la fragilización en caliente no es un problema. Así que comparado con los aceros inoxidable austeníticos los dúplex tienen los siguientes factores distintivos (1):

1. El modo de solidificación que los inoxidable dúplex poseen permite una buena resistencia al agrietamiento en caliente. Los enfriamientos rápidos de las soldaduras producen uniones y zonas afectadas por el calor (ZAC) con más ferrita que el material original debido al enfriamiento a alta temperatura de la ferrita.
2. Las aleaciones dúplex son más sensibles a problemas en la ZAC debido generalmente a su alto contenido de Cr y Mo adicional en la fracción ferrítica que deriva en la formación de precipitados fragilizadores intermetálicos de manera más rápida que en los austeníticos, minimizando la exposición total a altas temperaturas y ello se traduce en una preocupación primordial al trabajar en este tipo de materiales.
3. La sensibilización por la precipitación de carburos no es un problema con las aleaciones dúplex, no obstante, la formación de fases intermetálicas pueden sin duda derivar en disminución o pérdida de la resistencia a la corrosión característica de estos materiales.
4. Los dúplex, al igual que todos los aceros inoxidable, deben ser protegidos de la oxidación durante la soldadura con gases de protección y dado que el N es un elemento crucial en los dúplex, éste debe ser parte de la mezcla del gas de protección al momento de soldar estos materiales.
5. La limpieza antes y después de la soldadura es de igual importancia que en los aceros austeníticos.

Las modernas aleaciones dúplex tienen la tendencia de formar ferrita en exceso cuando son soldados y con ello la formación de fases intermetálicas fragilizadoras rápidamente. La adición de importantes cantidades de N, estabilizan la austenita a altas temperaturas, de tal manera que durante la soldadura no exista una formación adicional de ferrita (1).

El N también disminuye la velocidad en la que las fases intermetálicas se forman, alargando el tiempo de soldadura sin precipitación. Así la promoción de mayor formación de austenita a altas temperaturas, la adición de altas cantidades de N, en niveles mayores 0.12%, se reduce la tendencia de la precipitación del nitruro de cromo.

La clave para soldar aceros inoxidable dúplex radica en prevenir la formación de fases fragilizadoras, mientras que se mantenga la relación 50% austenita y 50% ferrita en la estructura tanto como sea posible. El objetivo es minimizar el tiempo de exposición a temperaturas entre los 500 y los 900°C (930 a 1650°F) y al mismo tiempo permanecer lo suficiente por encima de los 1000°C (1830°F), para promover la formación de suficiente austenita.

Si la soldadura no puede ser recocida, entonces incrementar los niveles de Ni en el metal de aporte (por ejemplo 2209 con metal base 2205) (1).

2.2.3 Procesos de soldadura por arco en aceros inoxidable dúplex

Estas aleaciones cuando han sido trabajadas en frío usualmente no son soldadas, debido a la disminución de la resistencia mecánica que la soldadura adquiere en comparación al metal base. Las aleaciones con tratamiento térmico de recocido se consideran fácilmente soldables. Por lo que respecta al metal de aporte se selecciona en función de la producción de los volúmenes de ferrita y austenita. En el caso de que en el proceso de fabricación se requiera emplear soldadura autógena, los resultados serán uniones con propiedades mecánicas pobres y con menor resistencia a la corrosión. Los procesos de soldadura son esencialmente desarrollados para tener un adecuado control de ferrita/austenita,

lo anterior con la finalidad de prevenir la formación de fases perjudiciales o compuestos intermetálicos.

Los aceros inoxidable dúplex son comúnmente unidos por procesos de soldadura como SMAW, SAW, GTAW y GMAW, entre otros. Dónde la soldadura debe ser tratada térmicamente antes de dar por terminada la unión, es común emplear metal de aporte con afinidad en composición química con el metal base.

En la práctica es frecuente utilizar metales de aporte sobrealeados con contenidos adicionales de 2% a 2.5% de Ni, lo anterior promueve el balance entre las fases ferrita/austenita en proporciones de 50/50, si la soldadura es enfriada rápidamente.

La soldadura autógena no es recomendada para láminas por encima de los 2 mm de espesor, para los aceros inoxidable dúplex.

Normalmente el gas argón es utilizado tanto para funciones de protección del arco y gases de respaldo (backing gases), y la soldadura no inicia sino hasta que el nivel de oxígeno cae por debajo del 0.1%.

El diseño de una buena unión, un buen control de temperaturas en interpases y un mantenimiento bajo de las entradas de calor son variables esenciales para una buena soldadura.

El máximo calor de entrada permisible y temperatura de interpases se incrementa en la medida en la que el espesor también aumenta. Los valores de estos parámetros generalmente disminuyen con el aumento de los elementos de aleación. Si las entradas de calor o las temperaturas de interpases son muy elevadas, existe el riesgo de precipitación de la fase sigma (σ) o Chi (χ_i) en la zona afectada por el calor (ZAC) o en la soldadura. Las fases intermetálicas, son compuestos ricos en Cr y en Mo, que dejan desprotegida la zona alrededor de ellos, reduciendo con ello la resistencia a la corrosión localizada. Las fases sigma y chi también reducen la propiedad de resistencia al impacto. En muchas aplicaciones, particularmente en la industria del gas y el petróleo, la dureza a

bajas temperaturas se ve comprometida favoreciendo con ello también la resistencia a la corrosión (4).

2.2.3.1 Soldadura de Arco Metálico con Protección de Gas y Electrodo de Tungsteno (GTAW, Gas Tungsten Arc Welding)

La soldadura de arco metálico con protección de gas y electrodo de tungsteno (GTAW), el proceso consistente de un arco eléctrico con gas de protección, el cual emplea la intensidad de calor generada por el arco eléctrico entre un electrodo de tungsteno y el metal base que será soldado. El electrodo de tungsteno no es consumible y en éste proceso a diferencia de otros, el aporte se provee separadamente (Ver Figura 2. 6) (11).

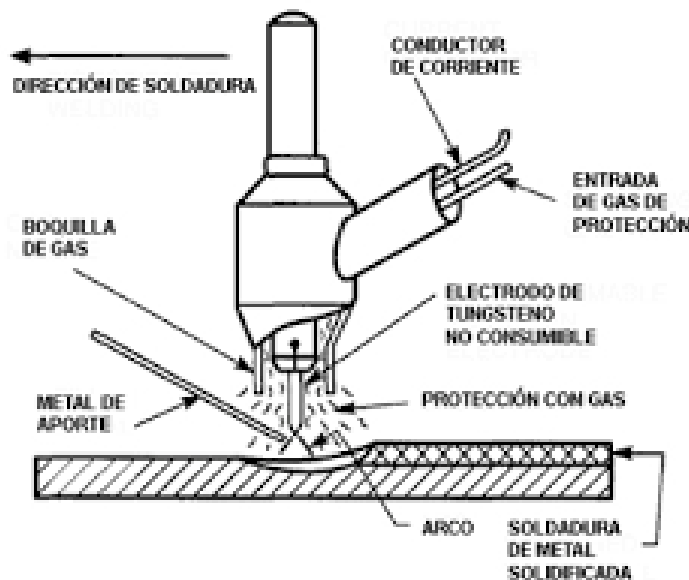


Figura 2. 6 Principio de operación de GTAW (11)

El proceso GTAW se emplea para la producción de soldaduras manuales cortas con o sin metal de aporte. También puede ser un proceso mecanizado o automático y ello depende de la geometría del equipo y de la aplicación. GTAW es un proceso generalmente seleccionado para realizar soldaduras de pase de raíz, debido a su capacidad de obtener soldaduras de alta calidad por encima de

otros procesos. Cuando se utiliza como soldadura autógena, en el caso de los dúplex, la cantidad de austenita en el metal de soldadura y en condiciones de alta temperatura debe estar altamente controlada ya que debe evitarse el deterioro de propiedades en esta región. Después de la realización de soldaduras autógenas, se debe aplicar un tratamiento térmico de recocido con la finalidad de restablecer el balance microestructural, si no se aplica este tratamiento térmico, se considera que este proceso de soldadura no es adecuado para producir soldaduras con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Por lo que respecta al gas de protección puede emplearse Ar o una mezcla de Ar y N (2% a 3% de N₂), esto para ayudar en la retención del N en el charco de soldadura (11), lo anterior debido a que el N es un elemento promotor de la austenita y es una propiedad importante dado el comportamiento de solidificación de los DSS con fases predominantemente ferrítico, ello permite introducir un factor de balanceo entre estas dos fases.

2.3 Corrosión

La corrosión es generalmente definida como el deterioro de un material como resultado de una reacción con su medio ambiente. Usualmente, la palabra corrosión hace referencia a la oxidación del material en una reacción electroquímica. La mayoría de los metales son inestables en presencia de agua y por lo tanto a la oxidación. Las reacciones de corrosión requieren de un ánodo, un cátodo y un diferencial de potencial (12).

De acuerdo a la forma en la que se presenta este fenómeno, la corrosión se clasifica en corrosión generalizada, corrosión galvánica, corrosión en esquicios, corrosión intergranular, corrosión erosión, corrosión selectiva, corrosión erosión, daño causado por hidrógeno, corrosión por esfuerzos y corrosión por picadura o generalizada (13).

2.3.1 Corrosión Bajo Esfuerzos (SCC)

El SCC resulta de la conjunción e interacción de tres importantes elementos: un ambiente corrosivo, un material susceptible y la presencia de esfuerzos aplicados o residuales (14) (15).

El SCC es un modo de fractura frágil a relativamente bajas y constantes cargas de tensión en una aleación expuesta a un ambiente corrosivo, que a menudo conduce a una fractura frágil súbita en un material que suele ser dúctil (16).

El Diccionario Enciclopédico de Integridad Mecánica de Ductos menciona que la corrosión bajo esfuerzos (SCC) es una forma de Agrietamiento Ambientalmente Asistido (Environmentally Assisted Cracking, EAC) y que tiene lugar a esfuerzos por debajo del esfuerzo último a la tensión debido a la acción combinada de un esfuerzo, un medio ambiente corrosivo y un material con propiedades específicas (12).

2.3.2 Tipos de corrosión bajo esfuerzos

En esencia el SCC como un modo de corrosión se puede clasificar en sub modos o categorías, mismas que hacen referencia a condiciones de ocurrencia con determinadas relaciones de dependencia en el interior de un medio ambiente específico. Por ejemplo, algunos submodos tienen lugar de acuerdo al pH existente y éste es conocido como Alto Potencial SCC (HPSCC), Bajo potencial (LPSCC), Alcalino SCC (AkSCC) y Ácido SCC (AcSCC). Otros submodos dependen de ciertas especies iónicas en el medio ambiente en el que se presentan, como lo son los cloruros dando lugar la ClSCC, el cual puede ser considerado por ciertos autores como un tipo de AcSCC y que además tiene lugar a pH bajos. en la Figura 2. 7, se pueden observar las complejas dependencias entre factores durante un proceso corrosivo.

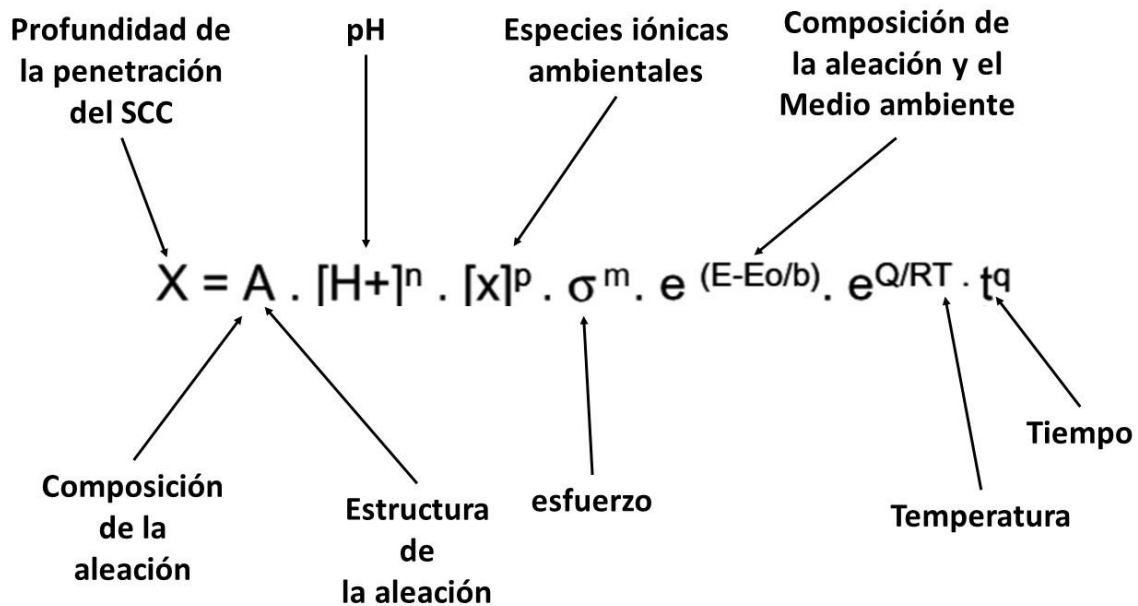


Figura 2. 7 Ecuación y relaciones generales para el cálculo de la penetración del SCC (17)

Como sucede en la mayoría de los temas con multivariantes, existe un nutrido cuerpo teórico en el que existen diversas formas de organizar la información y los temas relativos a la corrosión no son la excepción, a continuación, se presentan otros tipos de clasificación de los tipos de SCC de acuerdo a las condiciones de ocurrencia.

Tabla 2. 8 Condiciones clave/ factores de ocurrencia del SCC (12)

Factor	Descripción
Esfuerzos	Los esfuerzos pueden ser aplicados o residuales. Los esfuerzos son constantes o con variaciones pequeñas (puede tomar varias horas o años en producir una falla).
Ambiente corrosivo	Ambiente levemente corrosivo, excepto para las aleaciones resistentes a la corrosión.
Susceptibilidad del material	La susceptibilidad del material depende de su composición química, procesamiento, historia termomecánica y microestructura.

Clasificación de SCC de acuerdo a la categoría:

Tabla 2. 9 Categorización de SCC (12)

Categoría	Descripción
I	SCC con características de presión de falla $\geq 110\% \times \text{PMO}$ X definido por la compañía con un factor de seguridad (falla por presión equivalente a 110% del límite de cedencia)
II	SCC con características donde $100\% \times \text{PMO} \leq \text{falla} \leq 110\% \times \text{PMO}$ X con factor de seguridad definido por la compañía (fallas a presiones típicas equiparables al 110% del límite de cedencia)
III	SCC con características de $\text{PMO} < \text{falla por presión} < \text{PMO} \times \text{factor de seguridad}$ definido por la compañía
IV	SCC con características donde $\text{POM} < \text{falla por presión} < \text{PMO}$ con factor de seguridad definido por la compañía

2.3.3 La corrosión bajo esfuerzos en soldaduras

Las fallas debido a corrosión en soldaduras pueden ocurrir no obstante se haya realizado una selección adecuada de los materiales base y de aporte, y se hayan seguido los códigos y estándares para la manufactura de un componente determinado, y que se haya realizado una soldadura con penetración completa y una geometría adecuada. No es inusual encontrar que, no obstante, se cuente con un material resistente a la corrosión en un ambiente en particular, las soldaduras aplicadas en él no resulten ser tan resistentes y su comportamiento en este sentido resulte impredecible (18).

Las exigencias mecánicas y de resistencia a la corrosión de los componentes industriales manufacturados de aceros inoxidable dúplex son altas. En la actualidad el clima prevaleciente para la selección de materiales “adecuado para la tarea” (fit-for purpose) y sin sobre diseño ubican a los DSS como una efectiva opción (no solo por sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, sino financieramente) para su uso en los sistemas de producción de petróleo y gas. Para lograr su explotación a un buen nivel es imprescindible comprender los posibles mecanismos de falla a los cuales se puede llegar en diversos ambientes y un perfecto entendimiento de la posible respuesta del material en los diversos escenarios. Lo anterior cobra una gran relevancia ya que las condiciones de operación en la que estos sistemas funcionan tienen tendencia a ser más agresivos tanto por la química del medio circundante como por la altas presiones y temperaturas existentes.

Si bien es cierto que hace más de 45 años los aceros inoxidable dúplex han sido objeto de múltiples estudios, la mayor parte de ellos han contribuido al desarrollo de un cuerpo teórico que está enfocado a explicar el comportamiento de estos materiales sin la presencia de soldaduras, es decir en la mayoría de las ocasiones solamente como metal base. Es importante la consideración de este factor ya que la composición química de esta sección (la unión soldada) puede cambiar la respuesta que el material tiene en cuanto a sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión (19). Sin duda, las aportaciones que se han venido

realizando en este período de tiempo son valiosas ya que permiten establecer las condiciones iniciales en las que tendrían lugar fenómenos como la corrosión bajo esfuerzos en componentes soldados.

Aun ahora, son escasas las investigaciones que se realizan en este tipo de materiales para comprender cómo es que el SCC tiene lugar en componentes soldados por procesos convencionales de soldadura.

Otra área de oportunidad identificada mediante la revisión bibliográfica es la insuficiente investigación que se realiza con estos materiales en ambientes amargos (sulfuro de hidrógeno), la mayoría de los trabajos de investigación realizados se dirigen a explicar el comportamiento de este material en ambientes cáusticos (NaOH), lo anterior muy probablemente a que en la industria del papel, la manufactura de los digestores de celulosa están contruidos de DSS y se trata del ambiente corrosivo predominante estos procesos.

Hornng-Yih y colaboradores en 2002 condujeron un estudio en el que evaluaron la microestructura y la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable dúplex 2205, el trabajo se desarrolló simulando una zona afectada por el calor mediante tratamiento térmico, el medio corrosivo empleado fue CaCl₂. La prueba de SCC fue realizada empleando un dispositivo de doblez en U (U-bend) y el ambiente corrosivo antes mencionado se complementó con una temperatura de 100°C. La respuesta del material estuvo condicionada por la composición química de la aleación a estudiar ya que tenía variaciones en su contenido en cuanto a N, tal y como se puede observar en Tabla 2. 10 (20).

Tabla 2. 10 Composición química de los DSS empelados en el estudio (% e.p) (20)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	Fe
0.013	0.48	0.89	0.020	0.0038	5.60	22.3	3.22	0.096	0.25	Bal.
0.013	0.50	0.90	0.021	0.0042	5.69	22.3	3.21	0.135	0.25	Bal.
0.013	0.48	0.89	0.020	0.0038	5.60	22.3	3.22	0.165	0.25	Bal.

El análisis realizado por los autores se enfocó inicialmente en identificar el efecto del nitrógeno y la razón de enfriamiento del tratamiento térmico empleado para la simulación de la zona afectada por el calor. La adición de N, como elemento

promotor de la austenita, trajo consigo y en conjunto con el ritmo de enfriamiento, la aparición de austenita intergranular (GBA por sus siglas en inglés), austenita Widmanstätten (WA, por sus siglas en inglés) y austenita intergranular (IGA, por sus siglas en inglés). La aparición de esta austenita transformada (con mayores contenidos de nitrógeno y velocidades de enfriamiento bajas) impacta en la zona afectada por el calor simulada disminuyendo su susceptibilidad al SCC ya que actúan como inhibidores en la propagación de grietas. Como se puede observar en la Figura 2. 8 (20)

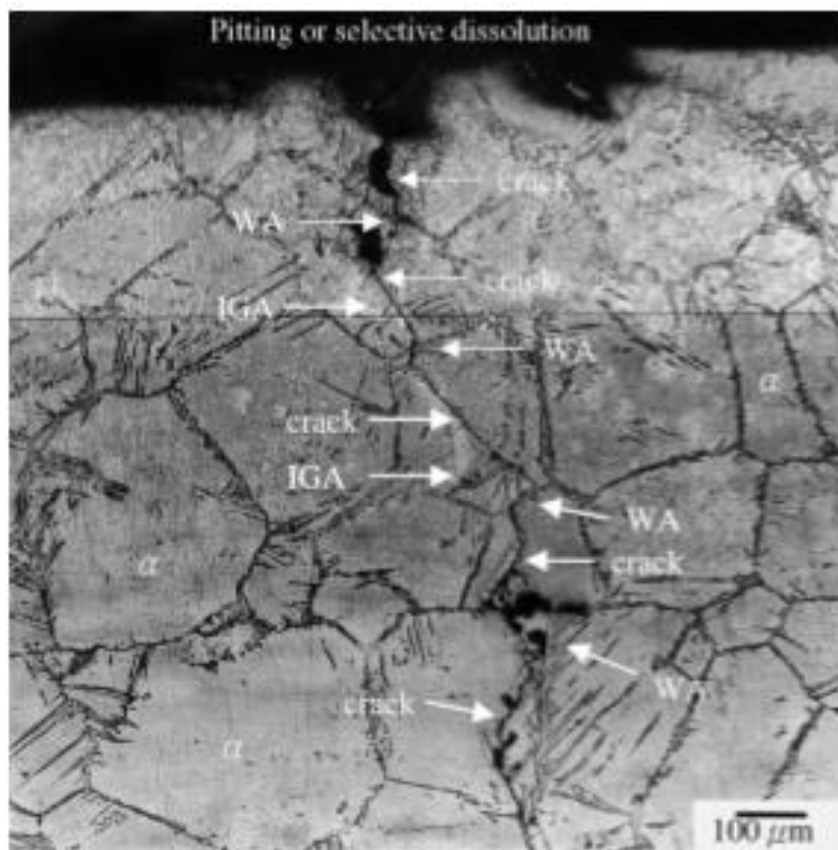


Figura 2. 8 Sección de propagación de grieta en HAZ con 0.165% e.p de N en DSS después de la prueba de SCC en solución de CaCl₂. (20)

2.3.3.1 Factores que influyen en la corrosión de soldaduras

En ocasiones es difícil determinar las causas del por qué las soldaduras se corroen, sin embargo, uno o más de los siguientes factores se encuentran a menudo actuando sobre estos fenómenos favoreciendo su aparición (18):

1. Diseño de la unión
2. Técnica de manufactura
3. Prácticas de soldadura
4. Secuencia de soldadura
5. Contaminación por humedad
6. Presencia de especies orgánicas e inorgánicas
7. Capa o cáscara de óxido
8. Escoria o salpicadura de soldadura
9. Penetración o fusión incompleta de la soldadura
10. Porosidad
11. Grietas
12. Alta concentración de esfuerzos residuales
13. Selección inadecuada del metal de aporte
14. El acabado final de la superficie

También se pueden mencionar, además de los factores relacionados al proceso de soldadura en sí mismo, algunos aspectos de índole metalúrgico, como lo son los ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento que ocurren durante la soldadura, que afectan la microestructura y composición superficial de la unión y sus regiones adyacentes en el metal base por razones como los son (18):

1. La microsegregación
2. La precipitación de fases secundarias
3. La formación de zonas no mezcladas
4. La recristalización y crecimiento de grano en la zona afectada por el calor (ZAC)
5. La volatilización de elementos de aleación del charco de soldadura
6. La contaminación del charco de soldadura en solidificación.

Por otra parte, a menudo el efecto de la temperatura en las investigaciones de SCC es poco clara. En muchas aplicaciones reales, los fenómenos de SCC tienen lugar a elevadas temperaturas, y es frecuente encontrar que se conducen pruebas de laboratorio a temperatura ambiente dadas las dificultades que se tienen para

reproducir con exactitud las condiciones de operación de las plantas industriales. Es por ello que los resultados extrapolados de experimentos conducidos a temperaturas ambiente son claramente cuestionables. De lo anterior es posible plantearse la pregunta ¿Qué proporción de las fallas por SCC ocurren a temperatura ambiente?, y al parecer en el caso del SCC en presencia de iones de Cl, no ocurren a temperaturas por debajo de los 60°C. La respuesta a esto no es del todo clara, las aportaciones de Cragnolino y Mac Donald (17) (21), definen arbitrariamente una frontera entre el concepto de “baja” y “elevada” temperatura a 100°C (17).

Los autores reportan que la Corrosión Bajo Esfuerzos Transgranular (TGSCC, por sus siglas en inglés) predomina en ambientes acidificados por cloro a temperatura ambiente cuando el esfuerzo aumenta lentamente, mientras que a velocidades de aplicación de esfuerzo mayores el resultado del agrietamiento se torna intergranular. Existen estudios que reportan que en aceros inoxidable austeníticos pueden presentar signos de SCC en soluciones con ácido clorhídrico a temperaturas ambiente. La literatura reporta fallas por SCC en tubería de acero inoxidable, conteniendo solo agua moderadamente presurizada a temperaturas que rara vez exceden los 50°C (22). El agrietamiento ocurre desde la pared exterior, de forma transgranular, y atribuida a la aplicación de adhesivos con contenidos de Cl. Este ejemplo en sí mismo justifica el uso de experimentos en temperaturas por debajo de los 100°C en ambientes con presencia de Cl (17) .

2.3.4 Pruebas

La resistencia a la corrosión de uniones soldadas puede diferir sustancialmente de la resistencia que tienen por separado el o los materiales base, lo anterior es debido a que la soldadura llega a presentar variaciones no solo en la composición química sino en su microestructura y en la concentración de esfuerzos residuales. Estas diferencias son ciertamente causadas por el proceso de soldadura en sí mismo. Afortunadamente el proceso de soldadura puede ser controlado con una adecuada selección de metal de aporte, con la finalidad de conservar o mejorar la resistencia a la corrosión de la soldadura en comparación del metal base de la unión (23).

Diversos factores tienen influencia en la resistencia a la corrosión de las uniones soldadas. Estos factores deben incluirse en las pruebas que se realicen, así como en el registro de resultados y estos son (23):

1. Composición química y microestructura tanto del metal base como de la soldadura.
2. Proceso de soldadura, particularmente información relacionada con los gases de protección empleados.
3. Dimensiones de los cupones de prueba, así como de las probetas extraídas
4. Composición, fase y temperatura del medio corrosivo empleado en los ensayos.
5. Detalles de cualquier sistema de corriente anódica, catódica o galvánica empleada en la prueba.

El método más común para evaluar la resistencia a la corrosión es por medio de la medición de pérdida de peso, mismo que tiene lugar durante la exposición al ambiente corrosivo. Se prepara una muestra y se pesa antes y después del ensayo con instrumentos calibrados y de precisión.

Sin embargo, esta prueba que bien puede ser muy útil cuando se trata de corrosión generalizada, deja de serlo cuando se trata de otros tipos de corrosión como lo es el ataque preferencial, corrosión intergranular o corrosión bajo esfuerzos (23).

En los casos en los que la pérdida de material puede llegar a ser tan pequeña comparada con la muestra de análisis se procede al empleo de instrumentos (perfilómetro - profilometer- o microscopio de fuerza atómica) que permiten palpar el perfil expuesto a los medios corrosivos e identificar los cambios en la rugosidad y a su vez cuantificarlos (23).

Para la conducción apropiada de la prueba es necesario que los especímenes sean representativos del ensamble específico, así como su espesor y en general las condiciones de operación real del componente. Para simular los esfuerzos residuales formados en las uniones, las placas de prueba deben tener al menos 18" (450 mm) de longitud y 12" de ancho (300 mm) (23) (24).

La preparación superficial de los especímenes de prueba debe adecuarse al propósito de ésta y a la técnica de evaluación del daño por corrosión. Debe considerarse un método efectivo de desengrasado ya que la grasa superficial puede constituirse como una efectiva barrera ante los corrosivos acuosos (23).

Una vez que se inicien los ensayos de corrosión, es importante considerar los siguientes aspectos (23):

1. La probeta debe ser ensayada en condición directa de soldadura (as-welded conditions), evitando remover metal o escamas de soldadura. Esto se recomienda cuando la soldadura será usada en servicio con estas características.
2. A menos que se sospeche de corrosión galvánica, la cantidad expuesta de material base sin afectar debe mantenerse al mínimo.
3. Todas las superficies deben ser maquinadas al ras de la probeta (exceptuando en el caso 1 de arriba), evitando las imperfecciones y el sobrecalentamiento empleando lijas de grano 120.
4. Debe tenerse cuidado con la remoción de grandes cantidades de material especialmente cuando se trata de soldaduras multipasos ya que ello puede afectar las tasas de corrosión.

De manera complementaria a lo anteriormente mencionado, es importante insistir en que una soldadura se constituye como una heterogeneidad mayor en el material base, con diferente estructura, composición, esfuerzos residuales, y distribución de defectos con respecto al material base; habiendo señalado lo anterior, si una soldadura se emplea para construir un componente metálico, es un error mayor pretender que la soldadura mostrará la misma resistencia a la corrosión que metal base y para ello existen pruebas específicas para probetas que contienen soldaduras (14).

Para ello existen tres tipos de pruebas e implican lo siguiente (14):

- 1) Probetas en las cuales los esfuerzos introducidos son únicamente debidos a la soldadura.
- 2) Probetas en las cuales los esfuerzos introducidos se deben tanto a los obtenidos por soldadura como por los aplicados por una carga externa.
- 3) Probetas en las cuales los esfuerzos debidos a soldadura son removidos mediante tratamientos térmicos y solamente se evalúan los esfuerzos aplicados externamente.

Por otra parte, existen diversas configuraciones para la aplicación de los esfuerzos externos en las probetas de soldadura, la más aplicada es la probeta de tensión cargada uniaxialmente, las probetas de flexión (bent-beam), las probetas de doblez en U (U-bend specimens), las probetas de aro en C (C-ring), probetas con muesca en cantiléver (14).

2.3.5 Pruebas aceleradas de SCC

Las pruebas de SCC tiene definido un número y tipo de parámetros de gran importancia para recrear las condiciones de operación de un elemento industrial determinado. Ello permite la obtención de datos confiables sobre el comportamiento de una estructura bajo ciertas condiciones de carga y ambiente. Toda prueba de SCC debe considerar el tipo de material y estructuras usadas en condiciones de servicio, el medio ambiente, e información los más realista posible de las condiciones presentes e históricas de carga de los componentes objeto de las pruebas (25).

El mecanismo de SCC, suele tener lugar en períodos extensos de tiempo, las pruebas de laboratorio a menudo requieren ser aceleradas, o en su caso las pruebas deben ser concluidas después de un determinado tiempo, llegando a ser parciales o de corto tiempo considerando la vida de servicio de los componentes.

La aceleración de las pruebas puede llegar a implicar la aplicación de esfuerzos más severos, medios ambientes corrosivos más agresivos, más elevadas temperaturas e inclusive la aplicación de polarización anódica o catódica,

condiciones más rigurosas que aquellas encontrados en condiciones reales de operación (25) (26).

2.3.6 Picaduras

La picadura es una forma sumamente localizada de corrosión que resulta en hoyos en el metal base. Estos hoyos pueden ser pequeños o de gran diámetro y en la mayoría de los casos resultan ser relativamente pequeños. La picadura puede en ocasiones presentarse de manera aislada o bien presentarse tan densamente que la superficie afectada tenga una generalizada apariencia rugosa. Generalmente una picadura puede definirse como una cavidad u hoyo con una relación de diámetro superficial igual o menor a su profundidad. La picadura puede considerarse como una de las formas más destructivas de la corrosión. Es la responsable de fallas en equipos debido a la perforación con una mínima pérdida de material en su estructura.

Se trata de una forma corrosión difícil de identificar debido a su tamaño y debido a que comúnmente se encuentran cubiertos por productos propios de la corrosión. Adicionalmente es difícil de medir cuantitativamente y comparar la extensión del daño por picadura debido a la variación existente en número y dimensiones de las picaduras aun en condiciones ambientales idénticas.

Adicionalmente el daño por picadura es difícil de predecir en condiciones de laboratorio, algunas ocasiones el daño por picadura requiere un periodo importante de tiempo (varios meses o incluso años) (27).

2.3.6.1 Geometría de la picadura y crecimiento

Las picaduras usualmente crecen en dirección de la gravedad. La mayoría de las picaduras crecen debajo de las superficies. En menor frecuencia pueden iniciar en superficies verticales.

El daño por picadura usualmente requiere un periodo de tiempo amplio antes de que pueda observarse un daño visible. Este periodo de tiempo que va de meses a años depende tanto del metal y del corroyente y una vez que inicia en el interior del

metal éstas aumentarán a una tasa permanentemente ascendente sin mencionar que a medida que la picadura crece socava el metal en el que se encuentra (27).

2.3.7 Morfología de grieta

En procesos corrosivos como el SCC, las grietas tienen la apariencia de aquellas que se producen con una fractura mecánica frágil, cuando en realidad son el resultado de un proceso local de corrosión.

En materiales que experimentan el fenómeno de SCC, es posible observar tanto grietas intergranulares como grietas transgranulares; las primeras se presentan a todo lo largo de los límites de grano, mientras que las segundas avanzan sin aparente preferencia por estas regiones (límites de grano) (27).

Las grietas generalmente presentarse en dirección perpendicular al sentido del esfuerzo, y pueden parecer aleatoriamente orientadas, también pueden variar en cuanto a la cantidad de ramificaciones, en algunos casos las grietas se presentan virtualmente sin ramificaciones mientras en otros casos pueden exhibir patrones con múltiples ramificaciones como si fuera la ramificación del delta de un río, todo esto depende de la estructura y composición del metal en cuestión y de las condiciones ambientales a las cuales se encuentre sometido, la morfología de las grietas puede variar de una grieta simple a una extremadamente ramificada (27).

2.4 Daño microestructural en aceros por SCC

Se han conducido diversos estudios relacionados con las condiciones que propician el SCC en materiales que pueden estar sometidos a ambientes amargos, es el caso de los aceros inoxidable dúplex, que como se ha venido mencionando fueron concebidos para tener un desempeño sobresaliente incluso por encima de los austeníticos en cuanto a resistencia a la corrosión y una mayor resistencia al impacto.

De la revisión bibliográfica realizada, fue posible identificar el trabajo de L.M Smith y C.M Fowler, quienes en 1997 realizaron una compilación de los trabajos más destacados sobre el desempeño de los aceros inoxidable dúplex en condiciones

de SCC en ambientes amargos sobre material base y en menor medida los estudios realizados en material conteniendo soldaduras (19).

Esta revisión bibliográfica muestra los resultados presentados en la primera conferencia de Dúplex realizada en San Luis, Missouri en 1982 este evento concentró la mayor cantidad de trabajos de investigación de DSS en pozos de gas en ambientes amargos. En ellos se hacía énfasis en el desempeño de estas aleaciones, particularmente aquellas trabajadas en frío y en ausencia de soldaduras.

En las investigaciones expuestas, muchos resultados fueron presentados ofreciendo información valiosa, pero al mismo tiempo abriendo más cuestionamientos que los que respondían. Al momento en el que tuvo lugar este evento, fue posible definir de manera inicial algunas de las características de los ensayos por ejemplo en tiempos de exposición de material a pruebas de no menos de 500 horas y de hasta 900 hrs e introduciendo grandes esfuerzos al material del orden del 80 al 120% de su límite de cedencia (28) (29) (30) (31) (32).

En esa época se introdujeron múltiples diseños para la aplicación de esfuerzos en las probetas, algunas de ellas fueron las de doblez en U, de flexión en 4 puntos, de doblez en C y por supuesto las probetas de tensión. De las conclusiones obtenidas en este sentido fueron que había que tener cuidado con el diseño y elección del dispositivo para la introducción esfuerzos ya que de no tener los cuidados correspondientes es posible sacar conclusiones imprecisas por ser menos representativos del fenómeno de estudio (19) (30) (33) (34).

Parte de los hallazgos encontrados durante la década de los ochentas en este sentido fue que no obstante, se estaban abriendo espacios para el estudio de estos materiales, en condiciones de laboratorio era difícil recrear el ambiente para la producción de grietas, mientras en campo se documentaban casos de falla de elementos fabricados de DSS por SCC. (19)

Onoyama y colaboradores, en 1983 llevaron a cabo ensayos de SSCC en dúplex de diversas composiciones con pruebas de resistencia al 5% de su límite elástico en el rango de 568 -915 MPa con solución NACE a 80°C, es importante señalar que el propósito de este trabajo fue la identificación de parámetros óptimos de prueba para diversas aleaciones y por ello se condujeron ensayos en periodos razonables de tiempo (alrededor de 100 horas de prueba). El trabajo ilustra cómo una composición química óptima se deriva de los efectos benéficos del N, Mo y del Ni y de la poderosa influencia del Si y de los grandes contenidos del Sn y del Sb (28).

Este trabajo de investigación se enfocó en una composición optimizada de DSS (25 Cr - 7Ni -3 Mo – 0.5 Si – 0.5 Mn – 0.15 N – 0.05 Sn) utilizando probetas de tensión con resorte cargadas (de diámetro de 3mm) y probetas de tensión lenta (SSR, por sus siglas en inglés) ensayadas a 3×10^{-6} /s. Las probetas tensionadas se probaron a 120% YS y no fracturaron después de 500 horas en solución NACE a 35°C, no así en el caso de las probetas de tensión con resorte cargadas en solución NACE a 80°C en donde sí se presentó agrietamiento.

La disolución de la austenita detonó la aparición de corrosión por picadura acompañada del posterior agrietamiento a través de granos de ferrita (Ver Figura 2. 9). Los resultados indicaron que a muy bajas concentraciones de NaCl el material puede tolerar altos niveles de H₂S (a 0.5 g/l NaCl, 0.5% de ácido acético, 80°C y 1 bar de H₂S (19) (28).

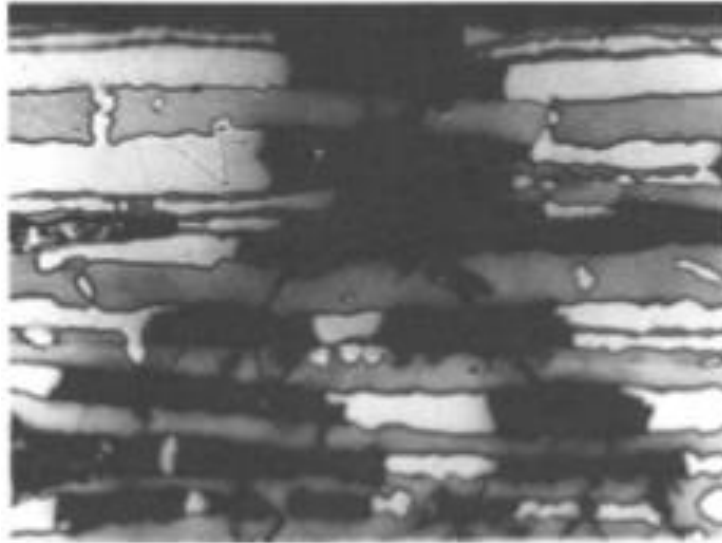


Figura 2. 9 Micrografía de sección transversal de DSS en probeta de tensión con resorte (SL) en solución NACE a 80°C (176°F) (28)

Posteriormente el Laboratorio Nacional de Física (NPL, por sus siglas en inglés) llevó a cabo múltiples trabajos en relación al fenómeno de difusión del H en los DSS. Los resultados indicaron que la tasa de difusión es muy lenta, tanto que puede llegar a tomar más de 70 días en alcanzar un 65% de concentración estable de H a profundidades de 500 μ m en dúplex (22% Cr) a 80°C. Este dato tiene varias implicaciones en el contexto de la duración de las pruebas de corrosión. En el caso de SCC en DSS, las grietas se generan desde la superficie y por lo tanto la acumulación en el contenido de H es menos crítico que en los mecanismos de corrosión donde las grietas son generadas de manera subsuperficial. La propagación de grietas superficiales en ambientes corrosivos genera H en la ruptura de la capa superficial. Es por ello que el H está presente siempre en la punta de la grieta en la zona crítica de deformación plástica.

Un año después, en 1983 se condujeron los primeros estudios considerando soldaduras en las probetas de ensayo y expuestas a altas presiones (300 bar), investigando la resistencia al agrietamiento de un dúplex (22%Cr). El diseño del ensayo para soldaduras fue un dispositivo de flexión de 4 puntos y en este caso las probetas fueron cargadas de un 72% a un 0.2% de prueba de resistencia (proof strength). El medio empleado para el ensayo fue 24bar CO₂, 0.05bar H₂S y un pH

de 3.2 (estimado) y 63.5 g/l de iones Cl. Después de una exposición de 720 horas a 90°C todas las probetas analizadas estuvieron libres de grietas (19).

Hornng-Yih Liou y colaboradores en 2002 realizaron un trabajo de investigación en el que estudiaron la microestructura y el SCC en una zona afectada por el calor simulada de un DSS en ambiente con CaCl_2 a 100°C, el trabajo estuvo enfocado en los efectos que tiene el N y la tasa de enfriamiento en la reformación de austenita en una zona afectada por el calor simulada (lograda en placa a través de tratamiento térmico). El trabajo se concentró en la identificación de austenita transformada, que como se ha mencionado en la sección 2.2.3 tienen un efecto benéfico en la disminución de la propagación del agrietamiento (20).

En 2013, Yurtisik y colaboradores estudiaron la soldabilidad de un dúplex 22Cr-5Ni empleando un proceso no convencional de soldadura; el híbrido entre el proceso Arco Plasma (PAW, por sus siglas en inglés) y el de Arco Metálico con Protección de Gas (GMAW, por sus siglas en inglés), denominado Híbrido MIG-Plasma (HPAW, por sus siglas en inglés).

Este proceso híbrido tiene como principio general de operación, el empleo de GMAW y PAW de manera simultánea en la misma antorcha, y el interés de los investigadores se centró en realizar un estudio comparativo por proceso híbrido versus los convencionales antes mencionados.

Los resultados obtenidos en cuanto al GMAW convencional, señalan los bien conocidos resultados de este proceso como viable para la puesta en servicio de componentes manufacturados por este método, siempre que se tenga un estricto cuidado en el calor de entrada y temperaturas de precalentamiento. Por lo que respecta a las soldaduras producidas mediante PAW, tiene como resultado la aparición de una densidad de ferrita por encima del límite permitido ($\approx 50\%$), mismo que sólo puede ser reestablecido a sus niveles apropiados mediante tratamiento térmico de solubilidad completa inmediatamente después de la soldadura (35).

Existen estudios recientes que buscan medir el desempeño de los DSS en condiciones corrosivas como los realizados por los equipos de investigación de Bhattacharaya en 2007 y de Shaoning Geng en 2015, sin embargo el primero de ellos está enfocado al sector industrial del procesamiento de la pulpa del papel, condiciones muy distintas a las presentes en la industria petroquímica, y en el segundo caso, hablando de un fenómeno de corrosión electroquímica por lo que no es posible establecer comparaciones de los resultados de estos trabajos con el que ocupa al presente estudio (36) (37).

Como resultado de la revisión del estado del arte, se ha podido advertir que el estudio del fenómeno del SCC en los DSS es multifactorial, y ha probado ser sumamente sensible a las variaciones de temperatura, a los esfuerzos a los que se someten las probetas en los ensayos, al pH, a la duración de la prueba, a la presencia de cloruros, al diseño del dispositivo para la introducción de esfuerzos y a la composición química específica de la aleación dúplex de que se trate (19) (38) (39) (40).

Debido a lo anterior, Ranke Liu y colaboradores en 2015 se concentraron en estudio del efecto del pH y la concentración de H_2S en el SSCC en un acero inoxidable dúplex (API2205), en el que estudiaron el papel que tiene el valor del pH y la concentración de H_2S y encontraron que los DSS tienen una alta susceptibilidad al SSCC, en la medida de que el pH disminuye y la concentración de H_2S aumenta. Cuando el pH alcanza valores de 2.8, la susceptibilidad a este fenómeno se establece en 500 ppm de H_2S , asimismo identificaron una concentración crítica de H_2S entre las 500 ppm y las 1000 ppm, rango en cual la susceptibilidad se incrementa rápidamente. El SSCC es el resultado del agrietamiento inducido por H, mostrando en este caso las características de la fragilización por H. Los límites de grano de las fases austenita y ferrita en estas condiciones son promotoras del SCC, mientras que la fase austenita inhibe su propagación (41).

Un caso real de análisis de falla de un componente industrial construido de DSS en condiciones ambientales severas de operación es el publicado en 2004 por V.M Linton y colaboradores (8), en que abordan los fenómenos de corrosión en esquicios

(crevice corrosion) y SCC en un recipiente para el procesamiento del monómero de cloruro de vinilo. El recipiente fue manufacturado de UNS S32750 superdúplex empelando soldaduras con metales de aporte afines al material. Aunque se esperaba una corrosión generalizada, la aparición de SCC fue completamente inconsistente con la mayoría de la literatura reportada en esta materia, particularmente por la baja temperatura nominal de operación, misma que no favorece el SCC inducido por cloruros. Sin embargo, la mayor parte del daño encontrado se ubicó en las soldaduras circunferenciales y longitudinales. El resultado del trabajo de análisis de falla concluyó que el comportamiento del componente en estas condiciones se debió a prácticas deficientes en el proceso de unión por soldadura (8).

De acuerdo con lo que se ha venido reportando en la literatura consultada las micrografías mostradas coinciden con la aparición de picaduras en etapas tempranas del SCC (Figura 2. 10 y Figura 2. 11)

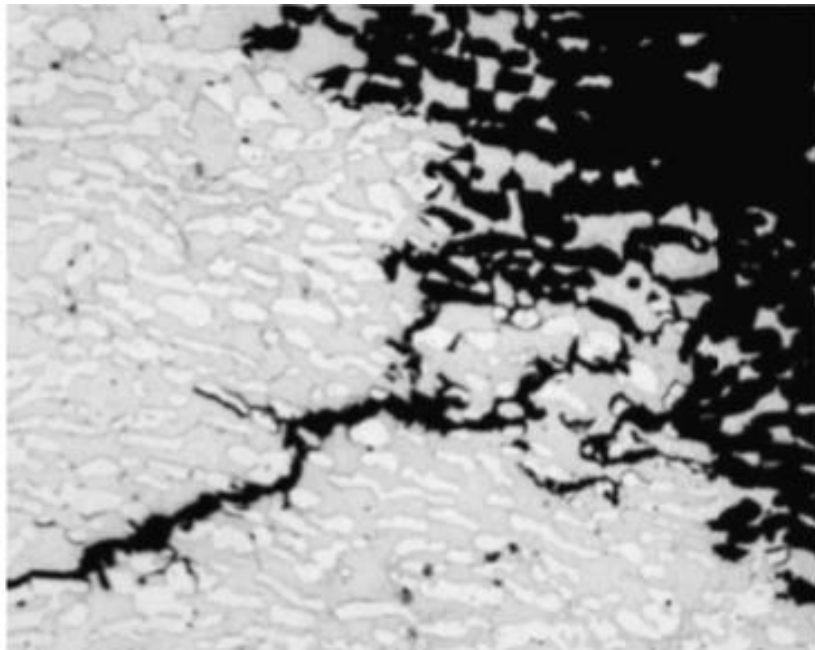


Figura 2. 10 Corrosión preferencial adyacente a la picadura en el inicio de la soldadura circunferencial 3, X200 (8)

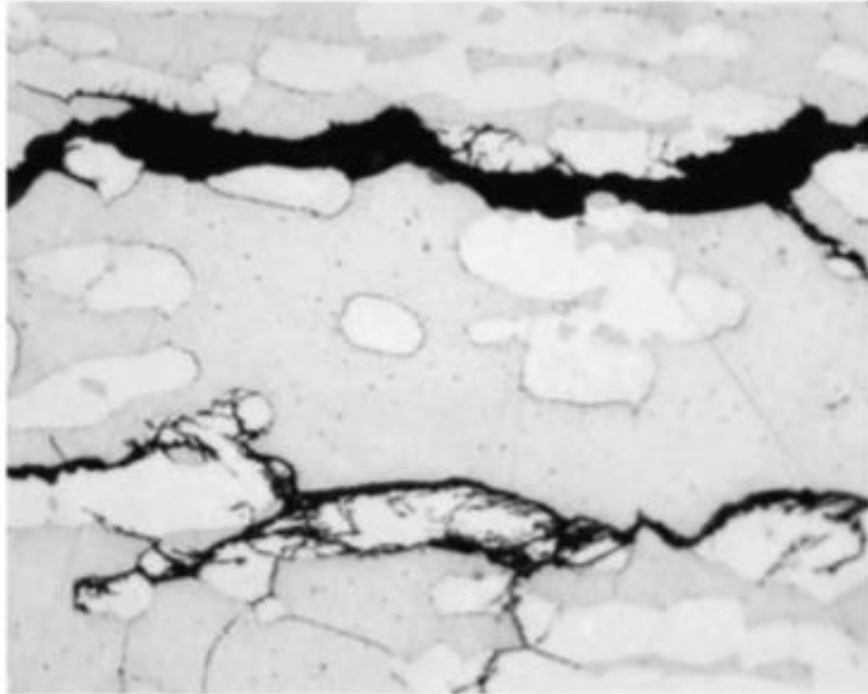


Figura 2. 11 Recorrido de la grieta desde la picadura hasta el inicio de la soldadura circunferencial soldadura 3, X500 (8).

Dentro de la revisión bibliográfica realizada destaca el trabajo realizado por Muthupandi y colaboradores en 2003, en donde se estudió el comportamiento de un DSS 22%Cr en ambientes corrosivos, el primero de ellos en ácido sulfúrico con cloruro de sodio con pH neutral y el segundo en solución salina de cloruro de sodio con un pH ácido equivalente a 1 y aplicando pruebas de corrosión electrolítica. Llama la atención el trabajo, ya que documenta con detalle la iniciación y desarrollo de picaduras de corrosión y su medición (42).

Al momento de realizar las soldaduras de DSS se empleó el proceso GTAW, y aunque para estos materiales no es recomendada la soldadura autógena, cuando se consideran las adiciones de N en el gas de protección es posible controlar la tendencia que tiene el material para solidificar preponderantemente ferrítico. Por tal motivo los autores propusieron la adición de tres mezclas de gas de protección:

- W sin adición de N
- W3 con 2.5% de N

- W5 con 5% de N
- W8 con 7.5% de N

La respuesta microestructural del material se puede apreciar en la Figura 2. 12, donde el crecimiento de la fase austenita es evidente en la medida en la que el contenido de N aumenta (42).

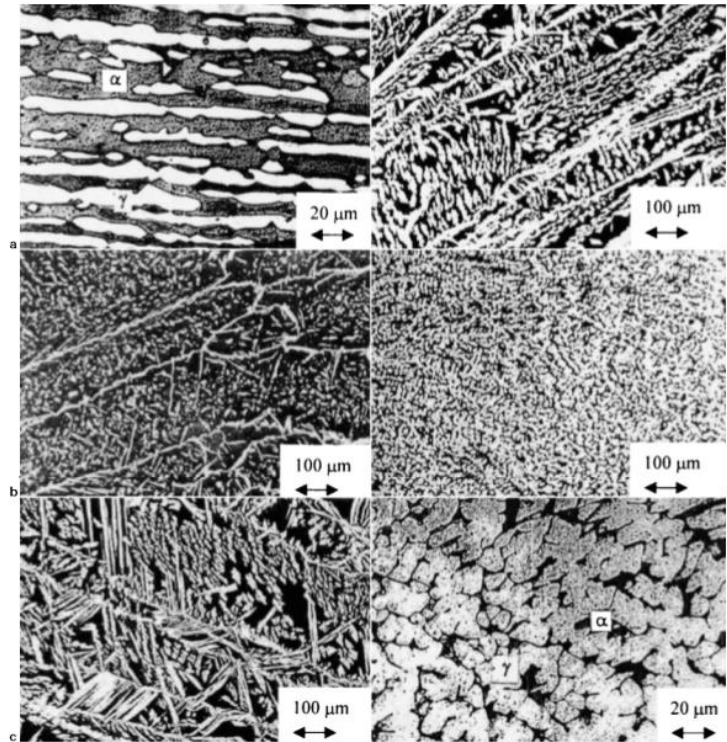


Figura 2. 12 Micrografías (MO) a) MB, b) Soldadura (W), c) Soldadura (W3), d) Soldadura (W5), e) Soldadura (W8), f) Soldadura (W8) (42)

Una vez que se caracterizó la soldadura con las respectivas variaciones de N en gas de protección se procedió a realizar la prueba de corrosión a partir de la cuál fue posible identificar la presencia de picaduras en las tres regiones, metal base, soldadura y zona afectada por el calor, tal y como puede verse en la Figura 2. 13 (42).

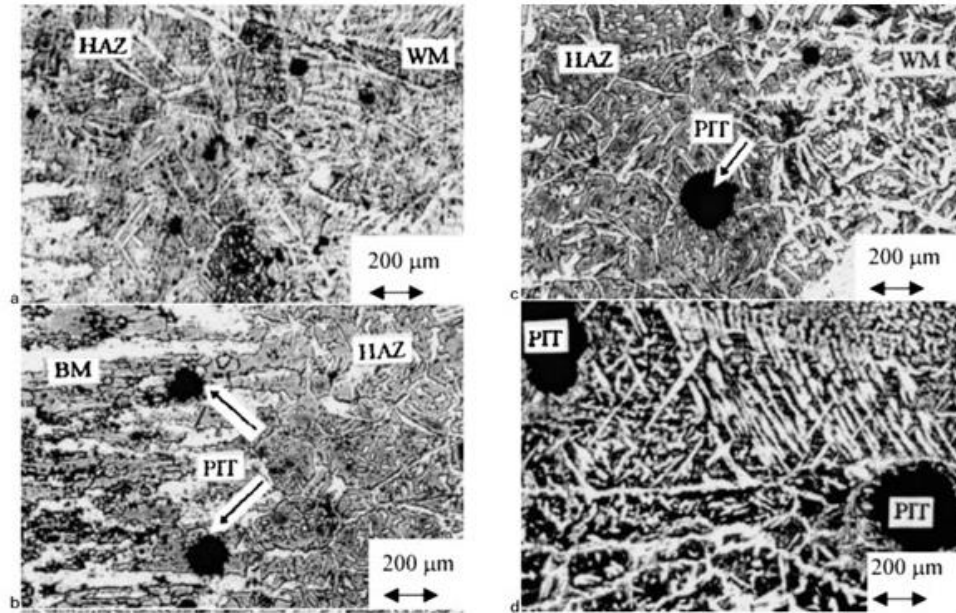


Figura 2. 13 Micrografías (MO) mostrando la iniciación de la corrosión por picadura en el metal base, soldadura y ZAC a diferentes distancias de exposición a la solución de cloruro férrico a 70°C a) ZAC y soldadura, b) MB y ZAC, c) ZAC y d) Soldadura (42)

Y de manera puntual ilustra cómo la picadura se da al interior del grano ferrítico y muestra el trabajo de confinamiento y restricción que hace la austenita alrededor de la picadura tal como puede observarse en la Figura 2. 14 (42).

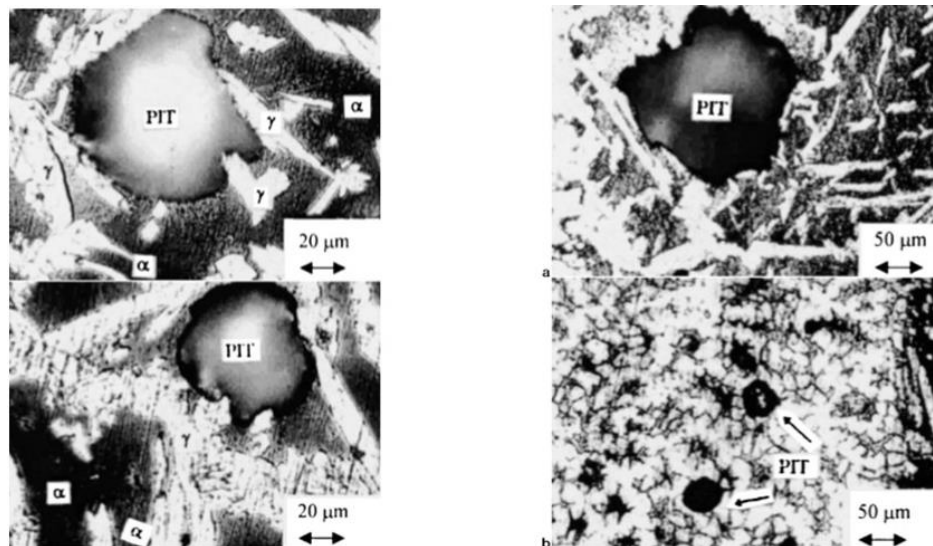


Figura 2. 14 Micrografías (MO, mostrando la picadura la interior del grano ferrítico y el papel de confinamiento que hace la austenita alrededor de él. (42)

Otra de las condiciones que es importante considerar dentro de las prevalecientes durante un proceso de SCC en materiales como el DSS 2205, es el modo de deformación en la susceptibilidad que tienen estos aceros de acuerdo al modo de deformación al que están sujetos. C. Örnek y Endelberg en 2016 publicaron los resultados de trabajar con DSS sometidos a diversos modos de esfuerzo, como el doblado, el rolado y deformación en esfuerzos de tensión, encontrando que la microestructura con mayor propensión al SCC es la austenita en tanto que la ferrita muestra una tendencia más hacia la disolución selectiva (43).

2.5 La modelación como herramienta para el estudio de la evolución del agrietamiento en aceros en medios corrosivos

El uso de modelos empíricos y determinísticos han sido empleados tanto por la ciencia como por la ingeniería con la finalidad de obtener una aproximación objetiva a los fenómenos de corrosión, buscando atender las metas y objetivos específicos que ambos campos persiguen alrededor de este tema.

De manera general se puede decir que los modelos empíricos son sumamente exitosos para lograr una gran precisión debido a las funciones de distribución empleadas, despliegan una gran flexibilidad matemática. Sin embargo, requieren de la acumulación significativa de datos para lograr la confiabilidad esperada. Por otra parte, los modelos Determinísticos pueden considerarse más poderosos y eficientes debido al resultado que ofrece producto de las funciones analíticas de distribución y las relaciones que establece entre los parámetros del modelo y el sistema de variables. Debido a lo anterior éstas requieren una menor cantidad de datos de calibración y aun así ofrecer la confiabilidad en la validez del modelo.

Entre las metas principales de la ciencia y la ingeniería de la corrosión es el desarrollo de técnicas confiables para la predicción de la vida de servicio de estructuras, con la finalidad de programar planes de mantenimiento en complejos sistemas industriales y para la adecuada incorporación de las tolerancias de corrosión en el diseño de las estructuras.

Cada una de estas metas son relevantes por cuestiones de seguridad, económicas y de desempeño y a su vez proveen de información a los ingenieros de una determinada predicción de falla, para un calculado y aceptable nivel de riesgo (44).

2.5.1 La Función de Daño

La función de daño (Damage Function), $DF(t_{obs})$, es una descripción matemática del daño acumulado en una estructura en un tiempo de observación, t_{obs} . Su definición requiere de un adecuado entendimiento del significado de “daño” y de la apropiada aplicación que el análisis de la función de daño demanda en la apreciación del impacto del daño en las propiedades y el desempeño de una estructura (44).

En su forma más básica la función de daño en corrosión, describe la frecuencia de ataque respecto la variable de “daño”. Para corrosión localizada, la cual es de valor primordial en este trabajo de tesis, se considera como la frecuencia de ataque, es decir un evento que mide densidad, por ejemplo, número de picaduras por unidad de área, mientras que la variable de daño es la profundidad de las picaduras. Esta información $DF(t_{obs})$ se presenta en histogramas debido a que la densidad de picaduras por corrosión está normalmente determinada por incrementos finitos en profundidad (δh). Sin embargo, como $\delta h \rightarrow 0$, y la población de eventos es suficientemente grande, la función de daño se torna continua como dN vs la profundidad de la picadura (depth h). Por ello los autores expresan matemáticamente la probabilidad de falla (POF, por sus siglas en inglés) de la siguiente manera:

$$POF(t_{obs}) = \int_{h_{crit}}^{\infty} DF(h, t_{obs}) dh / \int_0^{\infty} DF(h, t_{obs}) dh$$

Ecuación 2. 1 Ecuación de probabilidad de falla (44)

Lo anterior corresponde a la fracción de área comprendida por la función de daño que se encuentra entre $h > h_{crit}$ (44).

2.5.2 Modelos empíricos vs determinísticos

Como se ha venido apuntando, hay un gran interés en el conocimiento y apropiada comprensión de los mecanismos de falla en elementos industriales que aun y cuando ha habido un gran avance en el desarrollo de materiales resistentes a la corrosión en muchas de sus modalidades y estos han ido ganado terreno, las consecuencias de una falla debido a estos fenómenos son tan severas que sigue siendo de alta prioridad para la industria petroquímica y de generación de energía el desarrollo de métodos de predicción fallo de largo plazo, basados en métodos de predicción de fallo de corto plazo (17).

Muchos esfuerzos han sido concentrados en el desarrollo de modelos determinísticos como aquellos que permiten la medición de la predicción de la vida remanente de componentes industriales basados únicamente en ecuaciones básicas y variables con valores precisos. Estos modelos ofrecen las respuestas de salida a los cuestionamientos de entrada, existen por otra parte la alternativa de los modelos estadísticos en los que una salida del modelo está fundamentada en consideraciones probabilísticas (17).

Existe un amplio cuerpo teórico que documenta el uso de los modelos probabilísticos para la evaluación del riesgo de falla en sistemas industriales. Uno de los elementos esenciales para introducirse en el tema es definiendo el concepto de transferencia, H_D , mismo que se expresa matemáticamente como (44):

$$\widetilde{DF}(t_{obs}) = H_D * \widetilde{IF}(t_0)$$

Ecuación 2. 2 Ecuación de función de daño (44)

Donde $\widetilde{IF}(t_0)$ es una función de entrada en el sistema de parámetros a un tiempo especificado, t_0 , y $\widetilde{DF}(t_{obs})$ es el vector de salida, representando la función de daño en un tiempo futuro de observación, t_{obs} . La función de entrada consiste en un conjunto de parámetros que describen (al tiempo t_0) las condiciones en las que evolucionan en el t_{obs} , así como valores para parámetros específicos del modelo.

Así la función de transferencia de daño, H_D , en $\widetilde{IF}(t_0)$ produce $\widetilde{DF}(t_{obs})$, el cual es un vector $\{N_{\delta h}, N_{2\delta h}, N_{3\delta h}, \dots, N_{i\delta h}, N_{i\delta h+\delta h}, \dots\}$ que describe la extensión del daño existente a un t_{obs} , donde δh es el incremento en la profundidad de la picadura, y $N_{i\delta h}$ es el número de eventos con dimensión dentro del rango $[h, h+h\delta]$.

En este sentido y por mucho, la mayoría de los que son experimentados en ciencia y tecnología son los modelos empíricos. Frecuentemente, estos modelos no están basados en alguna ley física existente, en cambio están basados en una expresión empírica la cual refleja, tanto como sea posible, el comportamiento conocido del sistema. Un ejemplo típico es el encontrado en la correlación entre el ritmo de crecimiento de grieta y la función de intensidad de esfuerzo (44),

$$\frac{da}{dt} = \alpha K_I^n$$

Ecuación 2. 3 Ecuación de ritmo de crecimiento de grieta y la intensidad de esfuerzo obtenido a partir de pruebas de mecánica de fractura (44)

Donde K_I es la intensidad del esfuerzo para un modo I de carga, a es la longitud de la grieta, y a y n son constantes empíricas cuyos valores han sido determinados experimentalmente. Los modelos de este tipo son muy frecuentes tanto en ingeniería como en la ciencia de la corrosión, y han sido empleados para correlacionar el lento crecimiento de grieta en numerosos metales y aleaciones bajo una gran variedad de cargas y condiciones ambientales. Estos modelos son empíricos, porque no existe una teoría fundamental que dicte la forma de la ecuación o que provea información sobre los valores de a o n . Sin embargo, con la apropiada calibración, estos modelos proveen un poderoso medio para predecir el crecimiento de grieta bajo estrictas condiciones; esto es, bajo condiciones que no son muy diferentes a aquellas de aquellas usadas para la medición de a, n y K . (44).

Los modelos estocásticos o determinísticos son un tipo especial de modelos empíricos. En estos casos la variable dependiente (por ejemplo, longitud de grieta) está relacionada a una variable independiente a través de una función de distribución la cual, a su vez, es seleccionada debido a que es capaz de representar

el fenómeno. Los modelos probabilísticos requieren de una gran cantidad de datos, mismos que permitan calcular medias y desviaciones, éstas permiten escoger la función de distribución a emplear para los propósitos perseguidos incluyendo entre ellas funciones de distribución típicas como las de Poisson y Weibull, ambas ampliamente empleadas tanto en ciencia como en la ingeniería de la corrosión (44).

2.5.3 Picadura vs grieta

Por lo que respecta a la predicción a largo plazo del daño en componentes estructurales de acero, se ha podido lograr a nivel general, (minimizando la complejidad del SCC), una base firme, aun y cuando persisten ciertas dudas en cuanto a los detalles precisos. Los laboratorios que abordan esta problemática han tenido grandes retos que sobrellevar al momento de conducir experimentos realistas que relacionen las fallas en sistemas operando por largos periodos de tiempo a elevadas temperaturas. La necesidad de resultados en los cortos tiempos del trabajo de investigación experimental hace necesaria la aplicación de las pruebas aceleradas en el diseño de los experimentos mismas que introducen mayores imprecisiones, en particular, la clara competencia que existe entre la picadura y el agrietamiento (17).

El SCC puede iniciar en picaduras, deslizamientos, límites de grano, daño mecánico localizado y en defectos preexistentes. Muchas picaduras se forman como inclusiones, desde luego no todas, y no todas las picaduras se transforman en grietas. Por ejemplo, en metales que tienen resistencia a la corrosión debido a la pasivación, cuando ésta delgada película o cubierta pasiva protectora se rompe y produce una condición anódica-catódica que propicia la disolución local y ayuda a la formación de picaduras. Si la disolución continua en las paredes continuas a un mismo ritmo que la base de la picadura, la picadura continuará creciendo conservando una geometría hemisférica. La concentración de esfuerzos en la base de la picadura es más severa con la forma de ésta que con su profundidad, de manera tal que si ésta forma permanece, el esfuerzo concentrado en la picadura no aumentará significativamente si aumenta la profundidad (17).

Como nunca antes, las consideraciones sobre la geometría de la picadura aparecen de manera consistente en las descripciones del mecanismo del SCC, de acuerdo a Turnbull y colaboradores (45), las etapas en todo proceso de desarrollo de grieta incluyen:

- Iniciación de picadura
- Crecimiento de picadura
- Transformación de picadura en grieta
- Crecimiento de grieta corta
- Crecimiento de grieta larga

Se debe subrayar que la etapa clave de las arriba enlistadas es la de transformación de picadura en grieta, debe entonces tenerse en cuenta que las condiciones para que se dé la picadura son completamente diferentes de las de la grieta.

En el modelo propuesto por Wei y colaboradores (1991), se asume que las picaduras mantienen su geometría hemisférica y crece a ritmos volumétricos de acuerdo con la Ley de Faraday. Por otra parte, los trabajo de Turnbull (1994) consideran a la distribución de picaduras y grietas sobre las características específicas de una superficie y los requerimientos de desarrollo de las grietas sobre las características de las picaduras. En su trabajo se describe cómo el agrietamiento por SCC en discos de turbinas de acero inoxidable (3NiCrMoV) inicia de una corrosión localizada por picadura, que a su vez inicia en etapas tempranas debido a inclusiones de MnS. En el modelo propuesto por Turnbull (1994), se plantea la crucial transformación de la picadura en grieta, cuando la profundidad de la picadura excede los valores críticos de fuerza motriz mecánica (critical mechanical driving force), dando como resultado que la tasa de crecimiento de la grieta exceda la tasa de crecimiento de la picadura como se muestra en la Figura 2. 15 (45).

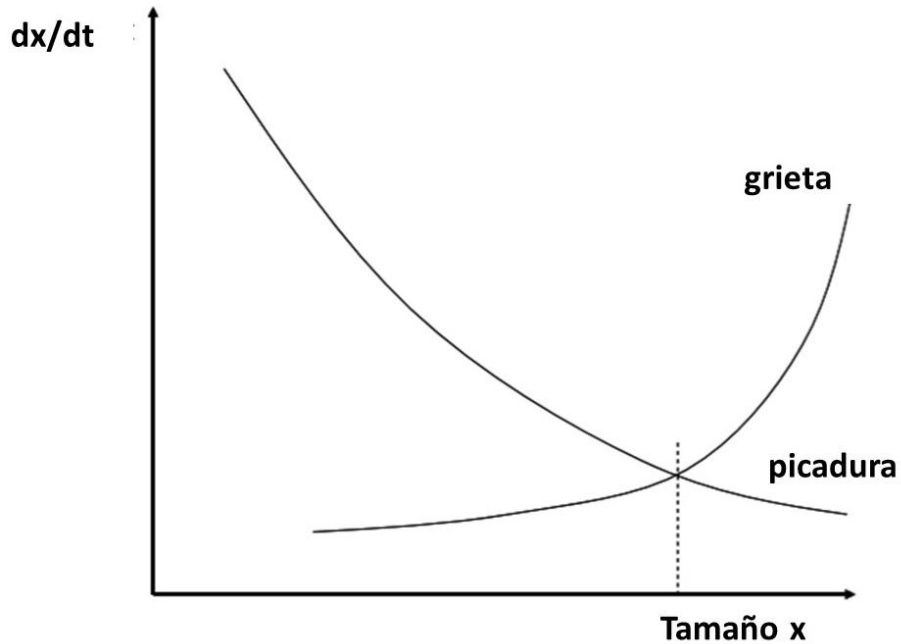


Figura 2. 15 Tasas de crecimiento competitivo entre grietas y picaduras (45)

En este trabajo de investigación Turnbull expuso una muestra a polarización de 0.2 V en SSC, en la cual se observó una extensa área de corrosión por picadura y a pesar de que las grietas eran visibles en la base de las picaduras, el resultado derivó en una gran pérdida de material en los alrededores de la picadura, aumentando de tamaño por encima del crecimiento de la longitud de grieta, por lo que se observaron eventualmente solo pequeñas grietas intergranulares (40).

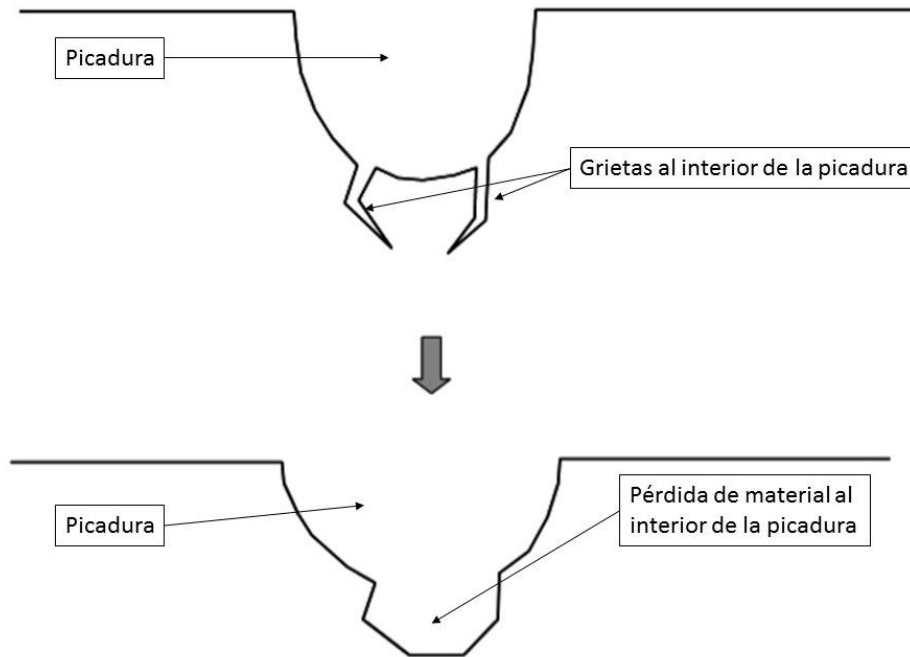


Figura 2. 16 El crecimiento de grietas al interior de una picadura pueden eventualmente permitir el crecimiento de la picadura en lugar del crecimiento de la grieta por pérdida de material (17) (45)

Para el cálculo de la tasa de crecimiento de grieta Turnbull aplicó la Ecuación 2. 4 (17) (45):

$$\frac{dx}{dt} = C\rho^p x^q$$

Ecuación 2. 4 Ecuación para cálculo de Tasa de Crecimiento de Grieta (17) (45)

Donde C es un valor seleccionado al azar de una distribución normal.

La validación del modelo de Turnbull se da en las siguientes condiciones:

- Agua pura deaerada (removiendo parcial o totalmente el aire disuelto).
- Agua pura aerada
- Agua aerada con contenidos de 1.5 ppm Cl^- a 90°C
- Esfuerzos >90% del límite de fluencia
- Tiempos de prueba por encima de los 22 meses

2.6 Elementos estructurales sujetos a flexión

La flexión es el tipo de deformación que presenta un elemento estructural alargado en una dirección perpendicular a su eje longitudinal. El término “alargado” se aplica cuando una dimensión es dominante frente a las otras (12).

Para comprender cómo actúa un dispositivo de flexión de tres puntos sobre una viga con apoyos simples y una carga central es necesario plantearse los siguientes supuestos (46):

- El material de la viga es homogéneo (el material es el mismo en todos sus puntos)
- Es isotrópico (propiedades iguales en todas direcciones)
- Es continuo (no considera poros ni espacios vacíos)
- Las secciones de la viga permanecen planas después de la flexión.
- Se comporta linealmente y cumple la Ley de Hooke: ($\sigma = E\varepsilon$)

Los esfuerzos normales σ en las vigas son producidos por momentos flectores, por lo que para realizar cálculos se debe considerar una viga en voladizo únicamente en momento flector (flexión pura), para ello se separa como cuerpo libre una sección de viga de longitud dz (46):

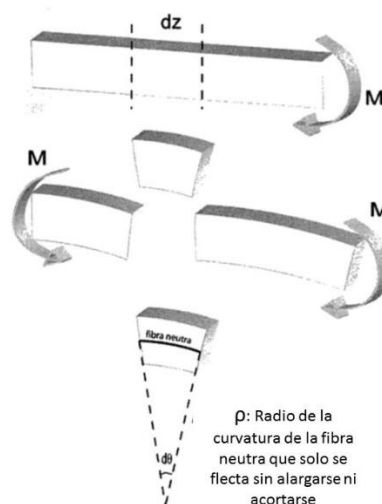


Figura 2. 17 Tipos de fibras en elementos de flexión (47)

Al analizar el tramo de la viga, es posible identificar en su perfil tres tipos de fibras. Aquellas que se encuentran sometidas a esfuerzos de tensión, ubicadas en la parte superficial del elemento flexionado y aquellas que se encuentran en la parte profunda del perfil de la viga y que se encuentran a esfuerzos de compresión. De manera intermedia se encuentra ubicada en el punto de transición entre los dos estados de esfuerzos se conoce a la fibra intermedia, es decir ni se alarga ni se acorta (46).

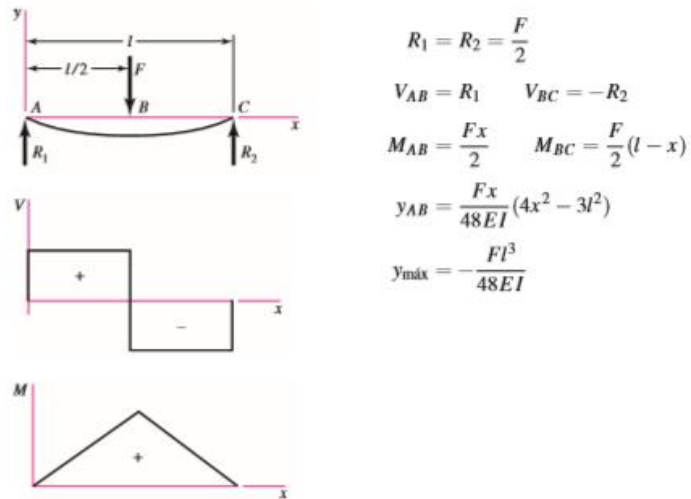


Figura 2. 18 Cortante, momento y deflexión de vigas (47)

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

La metodología propuesta para el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo y para el cumplimiento de los objetivos definidos en él, consta de un proceso de 11 etapas mismas que se describen en la Figura 3. 1 Metodología definida para el desarrollo experimental :

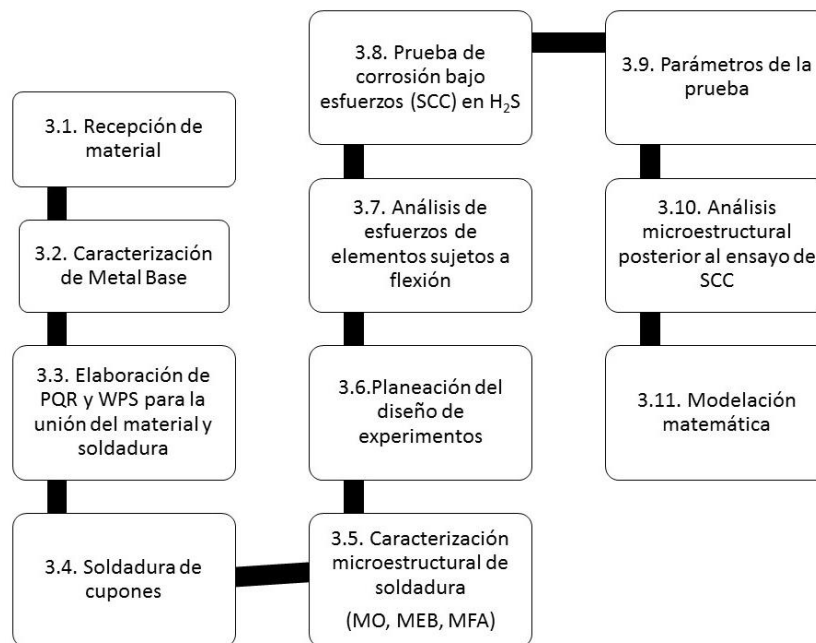


Figura 3. 1 Metodología definida para el desarrollo experimental

3.1 Recepción material

Dada la aplicación industrial específica en la cual se desarrolla el estudio, el material seleccionado es un acero inoxidable dúplex 2205 mismo que se recibió con certificado de fabricación (ver Anexo 1).

Tabla 3. 1 Composición química del acero inoxidable dúplex 2205 empleado en el caso de estudio en % e.p

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Co	N
% e.p	0.016	0.47	1.42	0.026	0.001	22.41	5.73	3.13	0.007	0.28	0.16	0.179

Las láminas de 10 mm de espesor de DSS 2205 empleadas en este trabajo como metal base (MB), durante su proceso de manufactura fueron roladas en caliente, seguidas de un tratamiento térmico de recocido (solution annealed) a 110°C y enfriados con aire forzado más agua (Ver Anexo 1).

3.2 Caracterización del metal base (MB)

De manera adicional al análisis químico que se llevó a cabo, se condujo la caracterización microestructural mediante microscopía óptica y la cuantificación de fases, de acuerdo al método estándar ASTM E 1382-97 (48), para verificar la existencia de la microestructura característica de este material en proporciones muy cercanas al 50% ferrítica y 50% austenítica.

Los resultados de microscopía óptica y de cuantificación de fases mediante IMAGE PRO® indicaron contenidos porcentuales de 51.2 y 48.8 de ferrita y austenita respectivamente (ver Figura 3. 2).

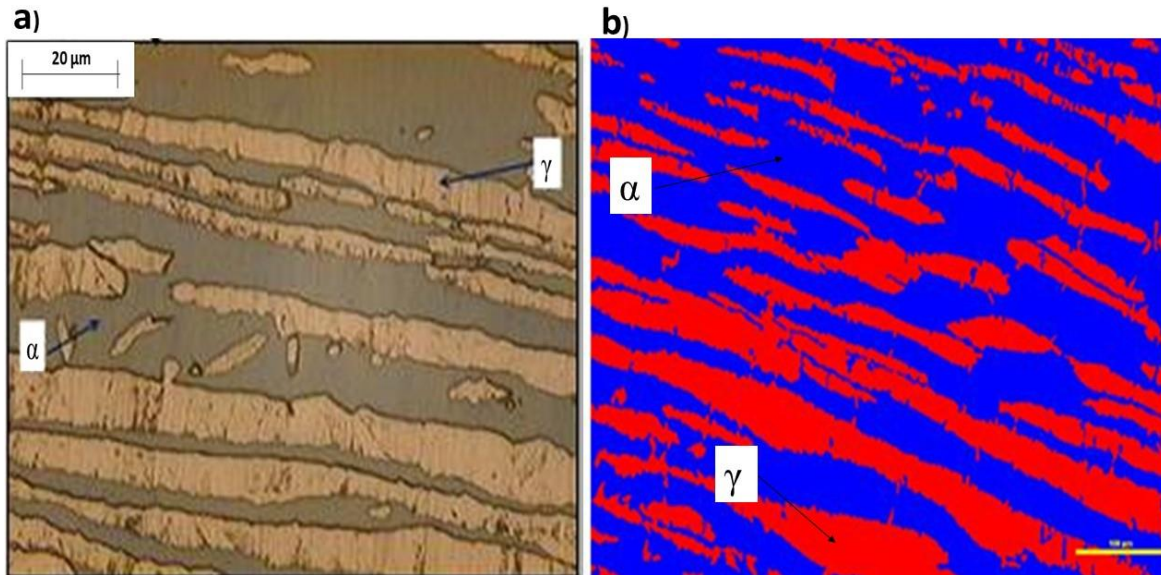


Figura 3. 2 Caracterización microestructural de metal base a) microscopia óptica, b) cuantificación de fases mediante IMAGE PRO® (48)

3.3. Elaboración del procedimiento para el registro calificado de soldadura (PQR), y la especificación del proceso de soldadura (WPS)

El proceso de soldadura empleado para unir las láminas de DSS 2205 fue el proceso Arco Metálico con Gas y Electrodo de Tungsteno (GTAW, por sus siglas en inglés), las láminas de acero de 10 mm de espesor fueron preparadas para ser soldadas en una junta de ranura en V sencilla, de acuerdo al detalle señalado en la Figura 3. 3.

DETALLE

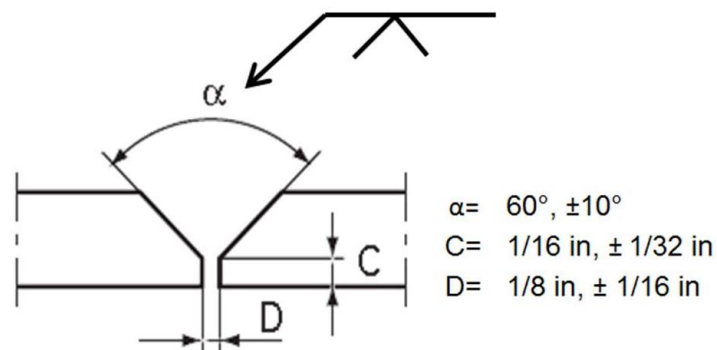


Figura 3. 3 Preparación de la junta para las placas de acero inoxidable dúplex 2205

Los parámetros de soldadura definidos para la unión se indican en la Tabla 3. 2

Tabla 3. 2 Parámetros de soldadura definidos en el WPS y registrados en el PQR para el estudio

No. Pase	Proceso	Metal de aporte		Corriente y tipo de polaridad	Amperaje	Voltaje	Velocidad de avance
		Clasificación	Diámetro				
1	GTAW	ER2209	3/32 pulg	CDEN	165	17	3 pulg/min
			2.4 mm				76.2 mm/min
2	GTAW	ER2210	3/32 pulg	CDEN	165	17	3 pulg/min
			2.4 mm				76.2 mm/min
3-n	GTAW	ER2211	1/8 pulg	CDEN	190	18	3 pulg/min
			3.2 mm				76.2 mm/min

En cuanto al metal de aporte se empleó un A5.9 (Especificación SFA) y ER 2209 (No. AWS) en calibres de 2.4 mm (3/32 de pulgada) y 3.2 mm (1/8 de pulgada). La composición química se detalla en la Tabla 3. 3.

Tabla 3. 3 Composición química del metal de aporte 2209 en % e.p

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu
% e.p	0.03	0.9	2.00	0.03	0.02	21.5	9.5	3.5	-	0.5

3.4 Soldadura de cupones

La preparación de los cupones de soldadura se realizó maquinando una ranura de bisel doble en la misma dirección del rolado del material, tal y como se puede observar en la Figura 3. 4.

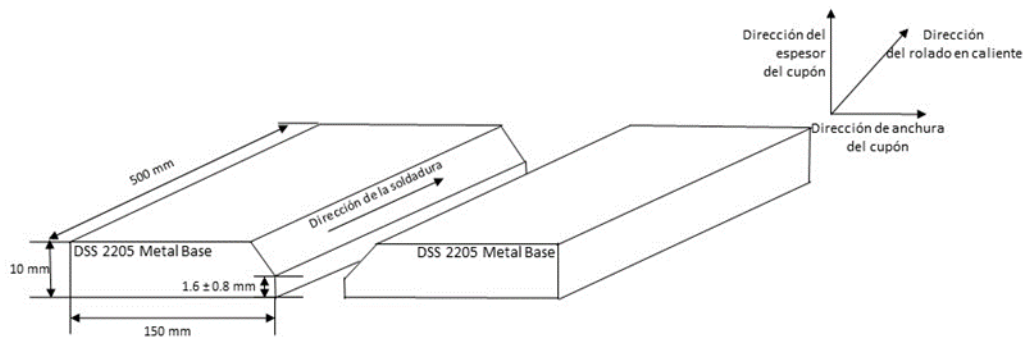


Figura 3. 4 Cupón de soldadura

Se inició el proceso con la colocación de la soldadura de raíz con una varilla de metal de aporte de 2.4 mm diámetro (3/32 pulgada) y el resto de los cordones aplicados se realizaron con un aporte de 3.2 mm de diámetro (1/8 de pulgada), efectuando soldadura multipasos (con un total de 12 cordones aplicados) como se ilustra en la Figura 3.5. Para facilitar la aplicación del pase de raíz se empleó un respaldo de cobre.

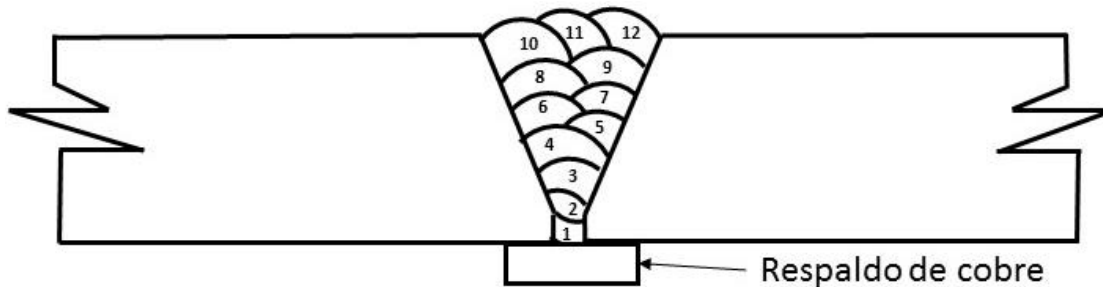


Figura 3.5 Esquema de la soldadura multipasos en cupón

Una vez construido el cupón de soldadura, se procedió a obtener las probetas para pruebas mecánicas de acuerdo a ASME Sección IX Calificación Estándar para Procesos de Soldadura y Brazing, Soldadores, Brazers y Operadores de Soldadura y Brazing (49).

Desechar		esta pieza
Espécimen de tensión		de sección reducida
Espécimen de doblez		de raíz
Espécimen de doblez		de cara
Espécimen de doblez		de raíz
Espécimen de doblez		de cara
Espécimen de tensión		de sección reducida
Desechar		esta pieza

Figura 3.6 Probetas para pruebas mecánicas de acuerdo a ASME Sección IX, para placas menores de 3/4 de pulgada (19 mm). Procedimiento para calificación por espesor (49)

3.4.1 Ensayo de tensión

Se practicó una prueba de tensión (método estándar ASTM E 8/E8M-2013a) para tener información del comportamiento de la soldadura respecto del metal base en cuanto a esta propiedad mecánica. Los resultados del ensayo se detallan en la Tabla 3. 4.

Tabla 3. 4 Ensayo de tensión en soldadura. Acero inoxidable dúplex 2205

Probeta	Espesor (mm)	Ancho (mm)	Carga máxima kgf	Esfuerzo máximo Mpa (psi)	Zona de ruptura
1	10,04	19,09	14 200	727 (105 376)	Metal base

Figura 3. 7 Gráfica del ensayo de tensión en la soldadura de la probeta de dúplex 2205 de 10 mm de espesor

Los resultados obtenidos mediante esta prueba, mostraron fractura de la probeta en el metal base (Ver Figura 3. 7 y Figura 3. 8), lo cual se traduce en que la resistencia mecánica de la soldadura es superior a los 727 MPa (105 376 psi), alcanzados en el ensayo de tensión.



Figura 3. 8 Probeta de tensión de DSS 2205 unida mediante GTAW con ruptura en MB.

3.4.2 Prueba de dureza

Se practicó la prueba de microdureza a las láminas unidas de DSS 2205 a tres profundidades de la soldadura, lo anterior permite identificar indirectamente a través de los valores obtenidos en las distintas regiones, el tipo de microestructuras

presentes. La carga a la que fue llevada a cabo la prueba fue a 0.5 Kgf. Los resultados se concentran en la Tabla 3. 5.

Tabla 3. 5 Resultados de la prueba de dureza en las tres regiones de la soldadura

MAPEO DE SOLDADURA								
O			W			G		
ZONA	HV	CONVERSIÓN	ZONA	HV	CONVERSIÓN	ZONA	HV	CONVERSIÓN
M.B	240	20 HRC	M.B	234	99 HRB	M.B	239	20 HRC
ZAC	232	99 HRB	ZAC	231	99 HRB	ZAC	236	100 HRB
ZAC	218	96 HRB	ZAC	236	100 HRB	ZAC	235	100 HRB
SOLDADURA	262	24 HRC	SOLDADURA	242	21 HRC	SOLDADURA	273	26 HRC
SOLDADURA	253	23 HRC	SOLDADURA	252	23 HRC	SOLDADURA	268	25 HRC
SOLDADURA	255	23 HRC	SOLDADURA	243	21 HRC	SOLDADURA	259	24 HRC
ZAC	209	95 HRB	ZAC	224	97 HRB	ZAC	239	20 HRC
ZAC	200	93 HRB	ZAC	249	22 HRC	ZAC	240	20 HRC
MB	194	92 HRB	MB	216	96 HRB	MB	214	96 HRB

De manera ilustrativa en la Figura 3. 9 presenta ejemplos de las indentaciones realizadas en cada región (MB, ZAC y soldadura), lo anterior permite tener referencia del tamaño de la indentación en relación con el tamaño de los granos presentes en las diferentes regiones de la probeta ensayada.

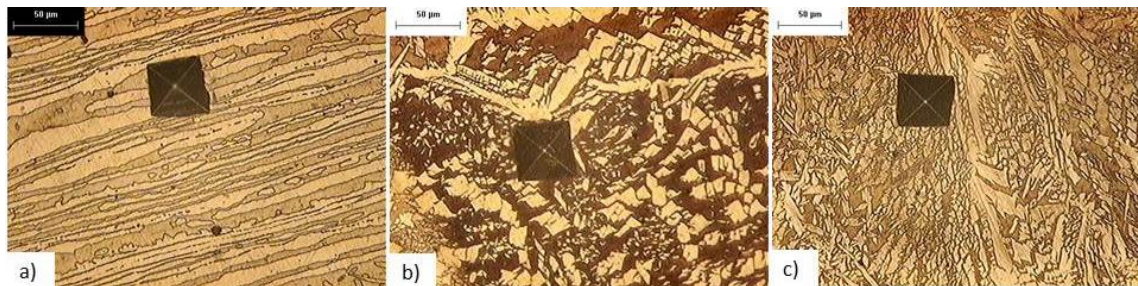


Figura 3. 9 Huella de indentación en contraste con la microestructura de soldaduras de DSS 2205. Atacadas con Solución Beraha, a 200X. a) MB, b) ZAC y c) Soldadura

Relacionando los valores de dureza obtenidos a 3 diferentes profundidades del perfil de soldadura, (aproximadamente a separaciones de 2 mm de distancia una de la otra) se procedió a medir esta propiedad mecánica en el MB, en la ZAC y en la soldadura. Los resultados obtenidos se pueden observar de manera concentrada en la Figura 3. 10. Los promedios de los valores de dureza medidos en cada región se presentan en la Tabla 3. 6.

Tabla 3. 6 Valores promedio de dureza HV en las tres regiones de la soldadura

Zona	Dureza HV
MB	222
ZAC	230
Soldadura	256

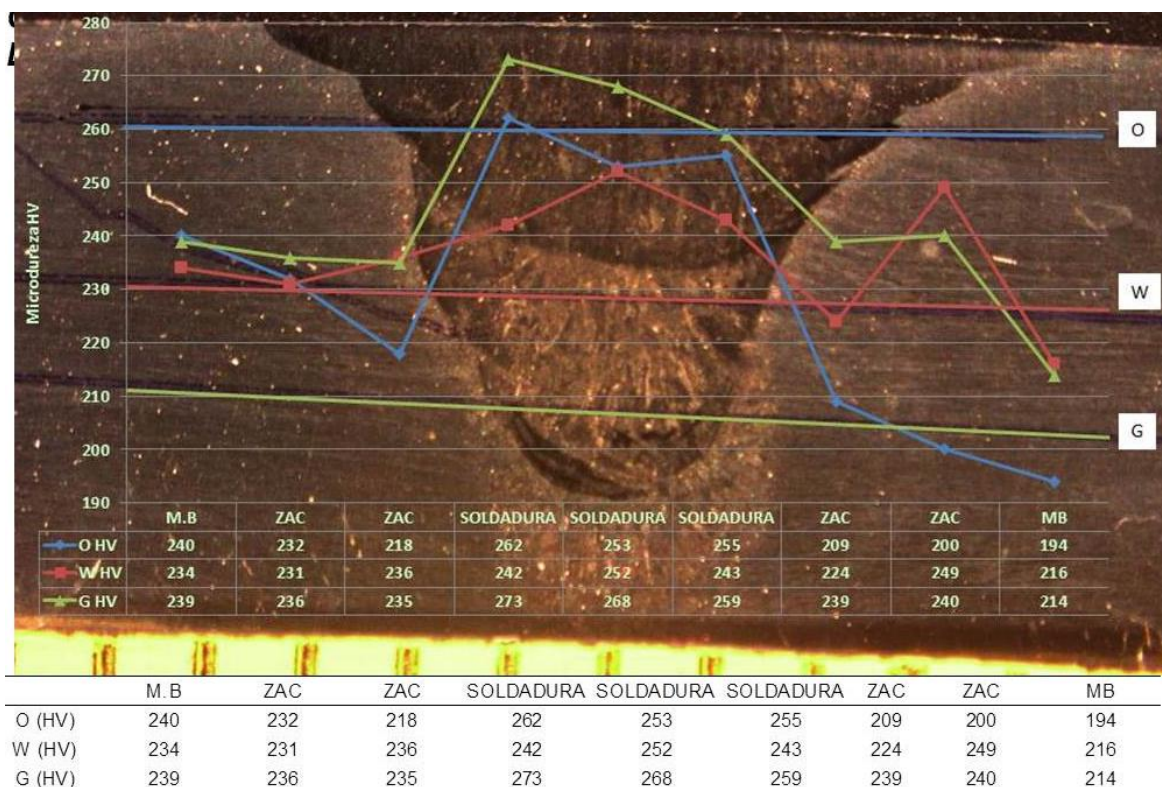


Figura 3. 10 Perfil de dureza practicado a la unión soldada de DSS 2205 mediante GTAW

3.5 Caracterización microestructural de la soldadura (MO, MEB, MFA)

En cuanto a las técnicas de caracterización, el espécimen de acero inoxidable dúplex fue desbastado, pulido y atacado con reactivo Beraha (50), lo anterior con la finalidad de permitir el revelado de las microestructuras presentes, así como el aspecto físico del material después de haber sido soldado mediante el proceso GTAW y después del ensayo de tensión. La primera técnica de caracterización se llevó a cabo con la ayuda de un microscopio óptico marca OLYMPUS, modelo PMG-3. Se analizaron las muestras a diversas magnificaciones (50X, 200X y 500X). La segunda técnica de caracterización fue la microscopía electrónica de barrido (MEB)

JEOL JSM-6490L Scanning Electron Microscope con un analizador INCA X-SIGHT OXFORD INSTRUMENTS modelo 7573, microscopia de fuerza atómica con un equipo HybriD™ y posteriormente se procedió a hacer las medidas de nanoindentación, así como las respectivas imágenes de topografía con un equipo TI 950 Triboindenter – Hysitron. Se emplearon analizadores de imágenes como el Gwyddion y el WSXM 5.0 (51).

3.6 Planeación del diseño de experimentos

Como resultado de la revisión del estado del arte, se seleccionaron las siguientes condiciones para la conducción de las pruebas de SCC.

Como factores constantes se definieron:

1. La temperatura a $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
2. Ambiente corrosivo: H_2S , Agua de mar sintética (NACE)
3. Dispositivo de flexión de 3 puntos

Y como variables:

1. Tiempo de exposición de los especímenes: 500, 610 y 720 hrs.
2. Esfuerzos aplicados a las probetas: 80 y 120% del límite elástico del material

Como se puede observar en la Figura 3. 11 las probetas se sometieron a las condiciones de SCC un total de 6 probetas y 3 testigos a periodos de tiempo de 500, 610 y 720 hrs.

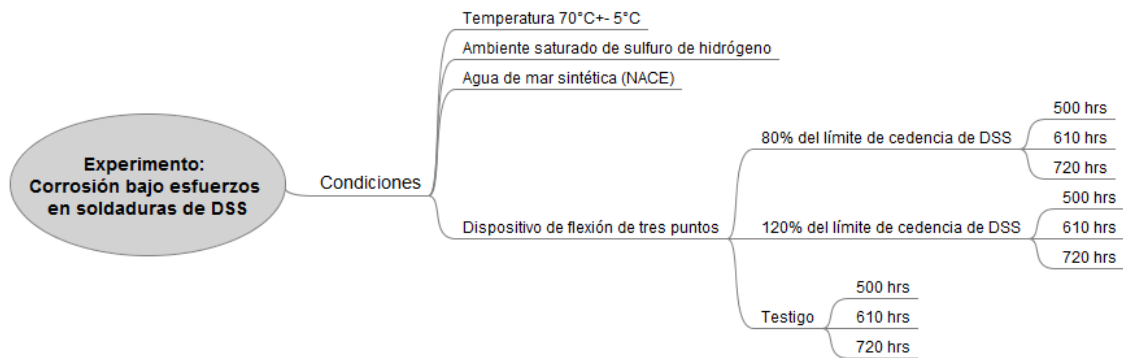


Figura 3. 11 Definición de los ensayos de SCC con variantes en tiempo y esfuerzo aplicado

3.7 Análisis de esfuerzo de elementos sujetos a flexión

De las probetas de doblez extraídas del cupón de soldadura fue posible maquinar 9 muestras de 10 mm x 11 mm x 125 mm con la configuración que muestra en la Figura 3. 12. De las cuales 6 fueron flexionadas con un dispositivo de flexión de tres puntos y 3 restantes se ensayaron sin flexionar a manera de probetas testigo.

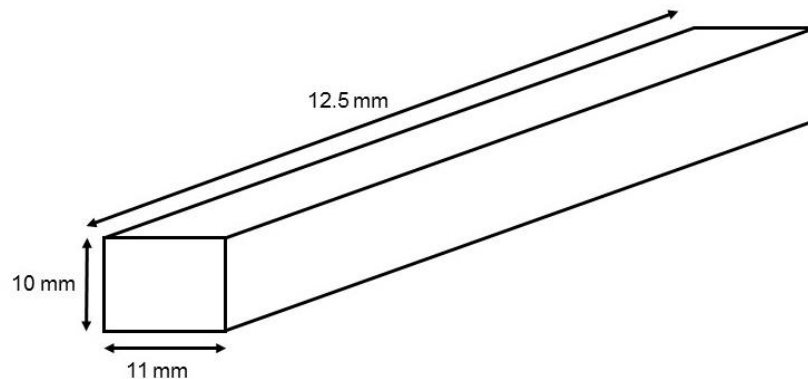


Figura 3. 12 Probeta para dispositivo de flexión de tres puntos

3.7.1 Preparación de probetas al 80 y 120 % de su límite elástico

Para la realización del experimento se contó con 6 probetas, mismas que fueron colocadas en dispositivos de flexión de tres puntos tal y como se muestra en la Figura 3. 13.

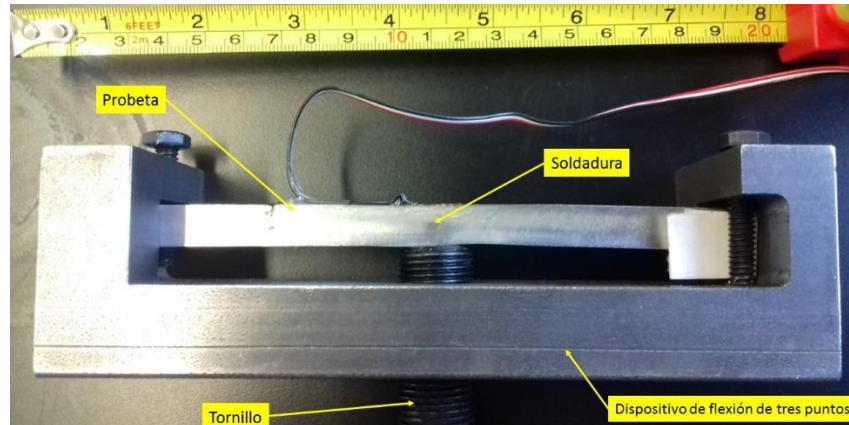


Figura 3. 13 Probeta en dispositivo de flexión de tres puntos

Cada dispositivo de flexión cuenta con un tornillo, el cual al ser ajustado con un torquímetro digital marca Encastre de 1/4" 3-30 Nm Bahco IZO-D-30. Con la ayuda del torquímetro fue posible aplicar el torque necesario para llevar a la probeta al 80% y al 120% de su límite de cedencia (el primer valor dentro de la región elástica y el segundo dentro de la región plástica del material). Si se toma en cuenta que el DSS 2205 es un acero que posee un límite de cedencia de 450 MPa (65 Ksi), es entonces que los rangos de experimentación para el material fueron del orden de los 360 MPa (52.2 Ksi) y de 540 MPa (78.3Ksi) en sus regiones elásticas y plásticas respectivamente, lo anterior se hizo tomando los valores de microdeformación medidos y a partir de ellos se calculó el esfuerzo usando el módulo de Young típico del material resultando que los niveles de ensayo tienen lugar en valores de 170 Nm (80% YS) y 370 Nm (120% YS).

Con la finalidad de medir el desplazamiento del material en el punto de flexión se colocaron a cada probeta galgas extensométricas sobre la cara de la soldadura, lo anterior permitió la obtención de información que relaciona el torque con el

desplazamiento y el torque con la cantidad de microdeformaciones producidas tras el esfuerzo de flexión.

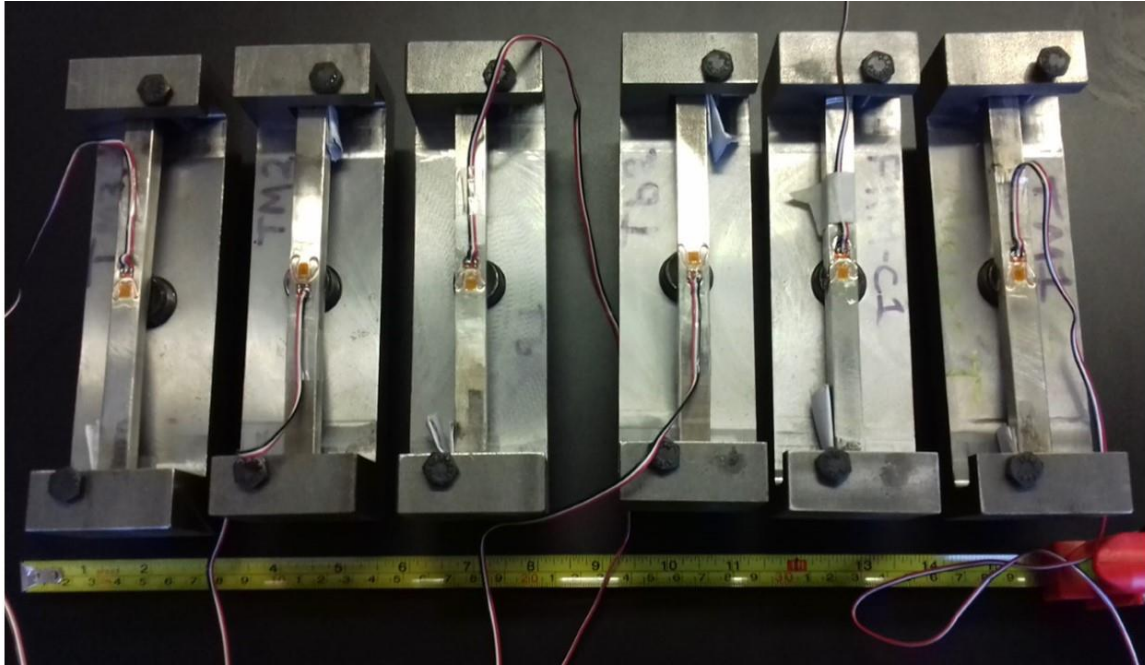


Figura 3. 14 Probetas de DSS 2205 sometidas a flexión con dispositivos de 3 puntos

3.8 Prueba de corrosión bajo esfuerzos (SCC) en H₂S

La prueba de corrosión bajo esfuerzos para soldaduras de dúplex 2205 llevó a cabo con un medio corrosivo amargo a base de H₂S, y en presencia de agua de mar sintética de acuerdo al estándar ASTM 1141 y las probetas ensayadas a una temperatura de 70°C ± 5°C (52) (53).

La duración de la prueba se definió a tiempos de 500, 610 y 720 hrs y los esfuerzos puntuales que se aplicaron a las probetas en dispositivos de flexión de tres puntos a dos niveles de esfuerzo: bajo y alto (80 y 120% del límite elástico del material) más las correspondientes probetas testigo sin flexión.

3.8.1 Reactor de corrosión

El equipo desarrollado para el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo constó de un reactor de corrosión con tres cámaras, capaz de alcanzar temperaturas de operación de hasta $70^{\circ}\pm 5^{\circ}$ centígrados. El diseño del equipo cuenta con tres subsistemas:

- 1) Sistema de reacción
- 2) Sistema de calentamiento
- 3) Sistema de neutralización de reacciones



Figura 3. 15 Reactor de corrosión instalado con todos sus elementos de operación

3.9.1.1 Sistema de reacción

El sistema de reacción consta de tres cámaras, cada una con una doble cubierta, la exterior de acero inoxidable y la interior de politetrafluoroetileno (PTFE) (Ver Figura 3. 16).

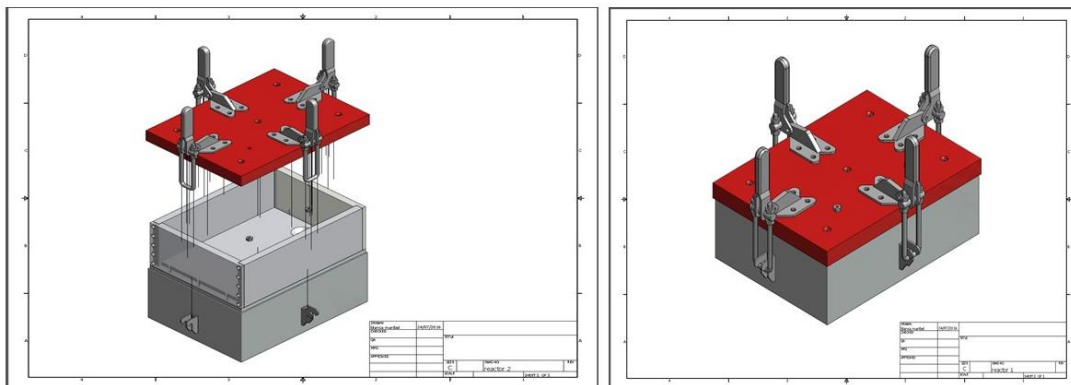
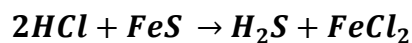


Figura 3. 16 Esquema preliminar del prototipo de cámara del reactor de corrosión

El proceso para llevar a cabo la reacción química principal fue por medio de un aparato de Kipp, y en su interior se depositaron los reactivos que permitieron la producción de sulfuro de hidrógeno a partir de la reacción de ácido clorhídrico (HCl) y sulfuro ferroso (FeS).



Ecuación 3. 1 Reacción química entre el HCl y FeCl₂

Para el control de la atmósfera en el interior de las cámaras de reacción, cada una de ellas contó con un sistema de válvulas de entrada y salida, así como un manómetro para monitorear la presión en su interior. Cada punto de conexión entre tubería, tapas, manómetros y seguros de tapa, fueron reforzados con silicón rojo de alta temperatura (315°C), y con un recubrimiento de resina epóxica entre la caja exterior de inoxidable 304 y la interior de PTFE.



Figura 3. 17 Detalle exterior de la cámara de reacción

3.9.1.2 Sistema de calentamiento

El sistema de calentamiento consta de un Baño María de dimensiones 120 cm x 50cm x 30 cm (ver Figura 3. 18), con un sistema de resistencias eléctricas conectadas en paralelo a un sistema de encendido y apagado por medio de un sensor de temperatura que permite la activación o desactivación de los interruptores de energía eléctrica una vez que se han alcanzado una temperatura al interior de cada cámara de reacción de $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (Ver Figura 3. 18 y Figura 3. 19).



Figura 3. 18 Baño María del Sistema de Calentamiento del Reactor de Corrosión

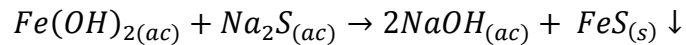
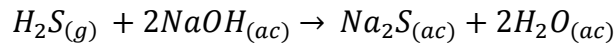


Figura 3. 19 Detalle del interior del Baño María, cámara de reacción y resistencia eléctrica

3.9.1.3 Sistema de neutralización de reacciones

Con la finalidad de hacer un manejo seguro del contenido de las cámaras de reacción una vez que se ha llegado al tiempo límite de cada prueba (a las 500, 610 y 720 hrs de exposición) se procedió a hacer una maniobra de desalojo del contenido de cada cámara, desplazando con agua el volumen ocupado por las fases

gaseosas y líquidas a dos recipientes: el primero de ellos con NaOH (ac) y este a su vez será desplazado a un segundo contenedor de neutralización con Fe(OH)₂, permitiendo la neutralización del contenido ácido de la cámara, formando un precipitado de sulfuro de hierro de acuerdo a las siguientes reacciones:



Ecuación 3. 2 Reacciones para la neutralización del H₂S

3.9 Parámetros de la prueba

La solución de ensayo preparada debe alcanzar un pH igual a 3.0 y conforme la prueba progresa el pH debe incrementarse a 4.0 (Ver Figura 3. 20). La prueba debe realizarse a 500, 610 y 720 hrs de exposición y deberán permanecer sumergidas en la solución de ensayo que se mantuvo a temperatura de 70°C ± 5°C.



Figura 3. 20 Medición del pH al inicio de la prueba

3.10 Análisis microestructural posterior al ensayo de corrosión

Con base en la revisión bibliográfica realizada, se considera como punto de partida para la caracterización de las condiciones que promueven el fenómeno de SCC en DSS a través del tiempo definido para la prueba: Testigo, a 500 hrs, 610 hrs y 720 hrs de exposición

Para lo anterior, las técnicas de caracterización empleadas para la toma de datos son:

1. Estereoscopio
2. Microscopia óptica
3. Evaluación superficial con rugosímetro
4. Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante estas técnicas de caracterización es posible realizar mediciones que ofrecen el detalle de la cantidad de picaduras por unidad de superficie y la profundidad de éstas en un periodo de tiempo de observación predefinido.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Corrosion bajo esfuerzos (SCC)

La metodología de experimentación llevada a se describe a detalle en los apartados que a continuación se presentan.

Cada cámara de reacción cuenta posee un volumen total de 12.54 lts, del cual 7.54 lts, será ocupado por agua de mar sintética de acuerdo a la especificación estándar ASTM D 1141-90 y su preparación se describe en el apartado 4.3 del presente documento. Los 5.016 lts restantes serán ocupados por el resultado de las reacciones descritas en el apartado 4.4 para la producción del H_2S en fase gaseosa y $FeCl_2$ en fase acuosa. La preparación de las probetas de ensayo, el agua de mar sintética y la presencia del H_2S y a una temperatura constante de $70^{\circ} \pm 5^{\circ}C$, son condiciones que recrean la operación en servicio del componente y se describen en secciones posteriores de este capítulo.

4.1.1 Probetas sometidas a flexión (80% y 120% límite de cedencia)

Las probetas de ensayo se colocaron en un dispositivo de flexión de tres puntos, con la ayuda de un torquímetro digital marca Encastre de 1/4" 3-30 Nm Bahco IZO-D-30 y de la colocación de galgas extensiométricas fue posible conocer el

comportamiento del material a 80 % y a 120% de su límite de cedencia, tal y como se puede observar en la Figura 4. 1 y Figura 4. 2.

Se usó un equipo marca Vishay, que convierte directamente las señales de las galgas extensométricas a valores de microdeformación, y gracias a ello fue posible la obtención de información sobre el comportamiento mecánico del DSS 2205, con soldaduras GTAW tal y como a continuación se enlista:

- 1) Grados de giro vs microdeformaciones ($\mu\epsilon$)
- 2) Desplazamiento (mm) vs grados
- 3) Desplazamiento (mm) vs microdeformaciones ($\mu\epsilon$)
- 4) Torque (Nm) vs microdeformaciones ($\mu\epsilon$)

Los resultados del torque aplicado en las probetas muestran un comportamiento previsible, es decir a mayor torque mayor desplazamiento. Sin embargo, en el caso particular de las probetas sometidas a 80% de su límite elástico como se puede observar en la Figura 4.1 d), no hay registro de microdeformaciones contra torque, mientras que en la Figura 4.2 d) ya en la región de deformación plástica del material ya hay registro de microdeformaciones vs torque.

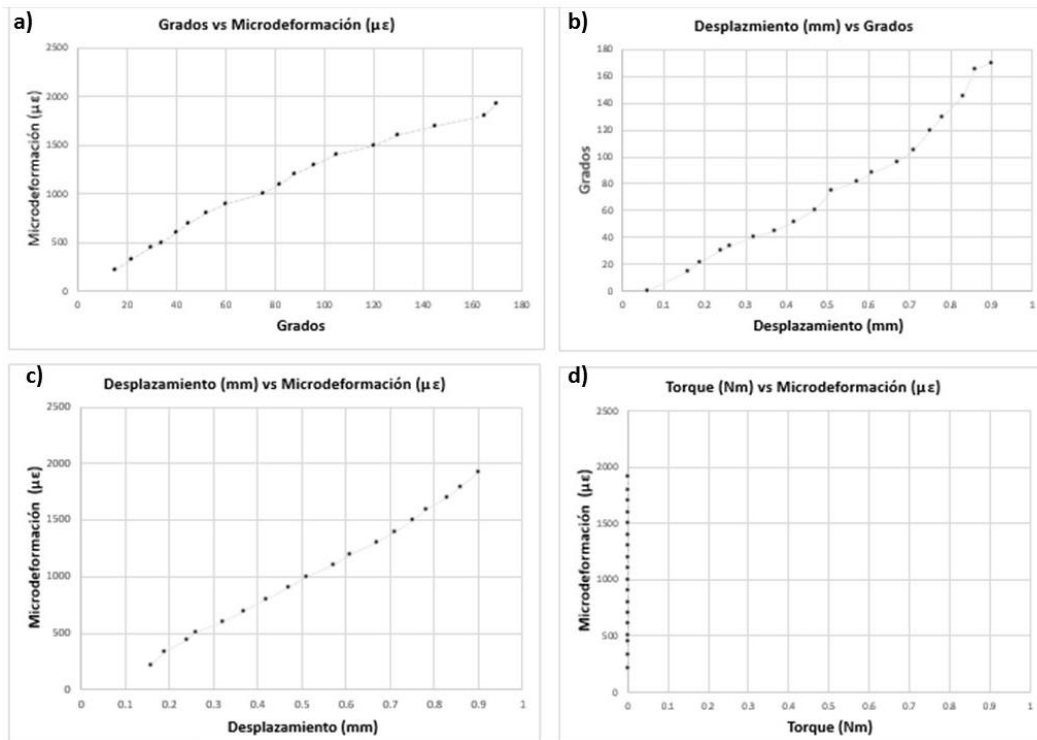


Figura 4. 1 Comportamiento del DSS 2205 sometido a esfuerzos de flexión a 80% del límite de cedencia

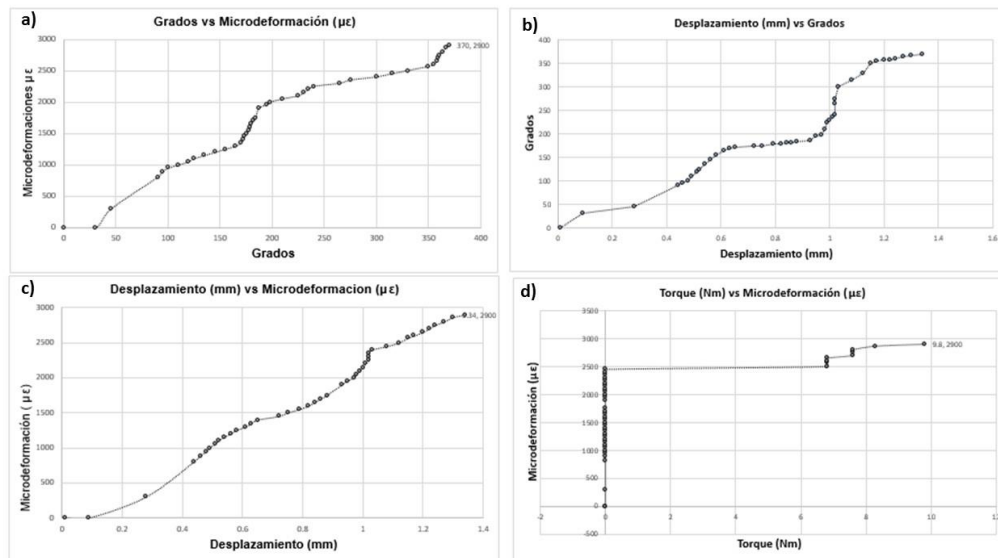


Figura 4. 2 Comportamiento del DSS 2205 sometido a esfuerzos de flexión a 120% del límite de cedencia

4.2 Probetas

El maquinado de las probetas se realizó haciendo coincidir la dirección longitudinal de éstas con la dirección de la laminación. El dispositivo de flexión fue protegido con resina epóxica con la finalidad de proteger el acero A36 del que está fabricado de la corrosión durante la prueba. Su geometría y configuración dimensional se muestran en la Figura 3. 12.

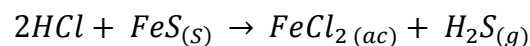
4.3 Solución de ensayo

La solución de ensayo se preparó con 50.0 gr de NaCl + 5 gr de ácido acético glacial en 945 gr de agua destilada (5% en masa de NaCl y 0.5 en peso de ácido acético glacial. Para asegurar el interior de cada cámara de reacción se eliminó el aire disuelto purgando con N₂.

4.4 Reacciones para la producción de sulfuro de hidrógeno (H₂S)

Al interior de cada cámara se lleva a cabo la reacción que permite la generación de una atmosfera saturada de H₂S, misma que entra en solución en el agua de mar sintética y que favorece las condiciones para que el fenómeno de SCC inicie en el DSS 2205.

La reacción para la producción de H₂S tiene lugar al interior de un aparato de Kipp y siguiendo las reacciones que se describen a continuación:



Ecuación 3. 3 Reacción para la producción de H₂S

4.5 Evaluación superficial

Con la finalidad de llevar a cabo una evaluación de las probetas de estudio en cuanto a su condición superficial antes y después de la prueba de corrosión, se

empleó un rugosímetro marca Mitutoyo (Surface Roughness Measuring Tester SJ-210). Los resultados obtenidos se describen a continuación:

Se tomó como referencia inicial una probeta perteneciente al mismo cupón de soldadura, sin haber sido sometida a prueba de corrosión ni a esfuerzos de flexión, mostrando una condición de mayor valor de Rugosidad Media (Ra) en el Metal Base (MB) igual a $2.35 \mu\text{m}$, seguido de la Zona Afectada por el Calor (ZAC) con valores del orden $2.06 \mu\text{m}$ de y finalmente con menor rugosidad en la Zona de Fusión (ZF) con valores de $0.92 \mu\text{m}$.

Para el caso de las probetas testigo y las sometidas a esfuerzos de flexión y corrosión se identificó una gran disminución del valor de rugosidad media Ra en las probetas correspondientes a 500 hrs de exposición en sus tres regiones, mostrando con ello que tuvo lugar durante el proceso, remoción del material superficial disminuyendo las diferencias entre crestas y valles, siendo este fenómeno más pronunciado en la probeta sometida a 80% de su límite elástico.

Un fenómeno similar pudo observarse en los resultados obtenidos para las probetas ensayadas a 610 hrs y 720 hrs y a un esfuerzo de flexión de 120% (en sus tres regiones).

Para los casos de Probeta Testigo a 610 hrs de exposición y Probeta a 720 hrs de exposición con 80% de límite elástico la pérdida de material fue de menor proporción que las explicadas anteriormente.

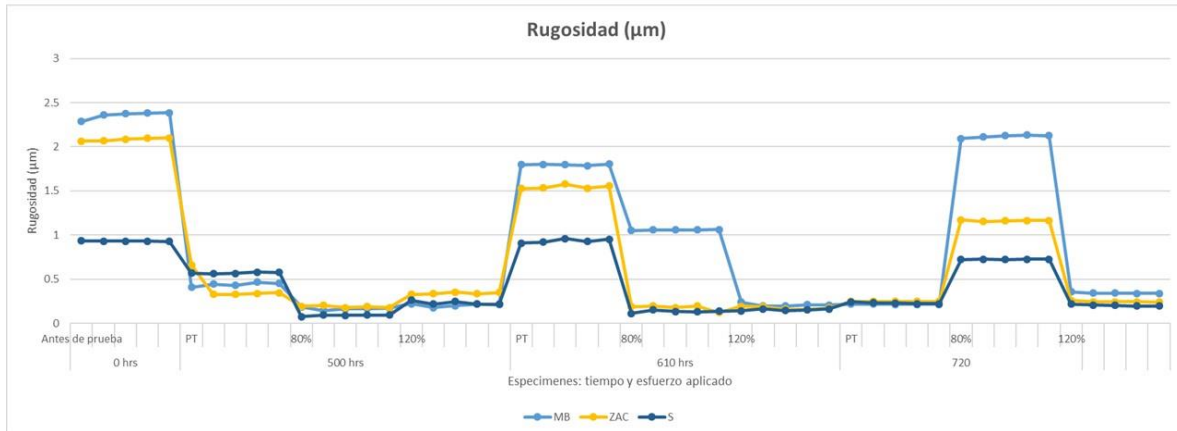


Figura 4. 3 Rugosidad Media (Ra) en μm para las probetas antes y después del ensayo de SCC

4.6 Caracterización de daño microestructural

Las probetas de estudio permanecieron a tres tiempos de exposición 500, 610 y 720 hrs de exposición al interior de las cámaras de reacción en condiciones de corrosión en el equipo construido para el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo, los resultados de las técnicas de caracterización empleados se describen a continuación.

Una vez extraídas las probetas del interior del reactor de corrosión a un ambiente saturado de H_2S , fueron examinadas sin pulir y con una limpieza superficial con la finalidad de evitar remover los productos de corrosión iniciales de cada prueba.

Las probetas fueron flexionadas y expuestas al ambiente corrosivo sin pulidos especiales más que el maquinado requerido para la preparación para probetas de tensión y doblaje de acuerdo al código ASME sección IX. Lo anterior con la finalidad de conocer el comportamiento del material tal y como operaría el componente en campo.

Las probetas fueron observadas con la ayuda de un estereoscopio a aumentos de 0.67X, 1X y 2X, en todas las regiones de interés de este trabajo: Metal Base (MB), Zona Afectada por el Calor (ZAC) y Zona de Fusión (ZF), encontrando en algunos defectos o imperfecciones superficiales puntos preferentes de corrosión como se

puede observar en la Figura 4. 4, mismos que se podrán estudiar a más detalle mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB).

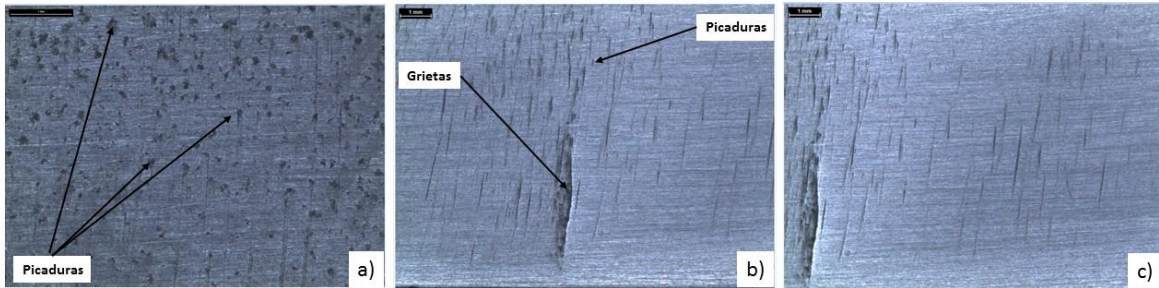


Figura 4. 4 Imágenes de estereoscopio a) MB, b) ZAC y c) ZF

Con la finalidad de observar a mayor detalle el efecto producido por el ambiente corrosivo y los esfuerzos de flexión en el acero inoxidable Dúplex 2205, se procedió a hacer una caracterización de microestructuras y de daño, de acuerdo al tiempo de exposición a un ambiente saturado de H_2S , a esfuerzos de flexión y a una temperatura de $70^{\circ} C \pm 5^{\circ}$.

Dentro de la caracterización realizada a las muestras objeto de este trabajo, fue la cuantificación de indicaciones por cada $0.01mm^2$ (es decir por campos de estudio de $100\mu m \times 100\mu m$).

Para ellos dividió en cuadrantes las micrografías correspondientes a 200X en campos de $.01 mm^2$ y los resultados fueron los mostrados en la Figura 4. 5 y se irán relacionando más adelante conforme se detalla cada prueba.

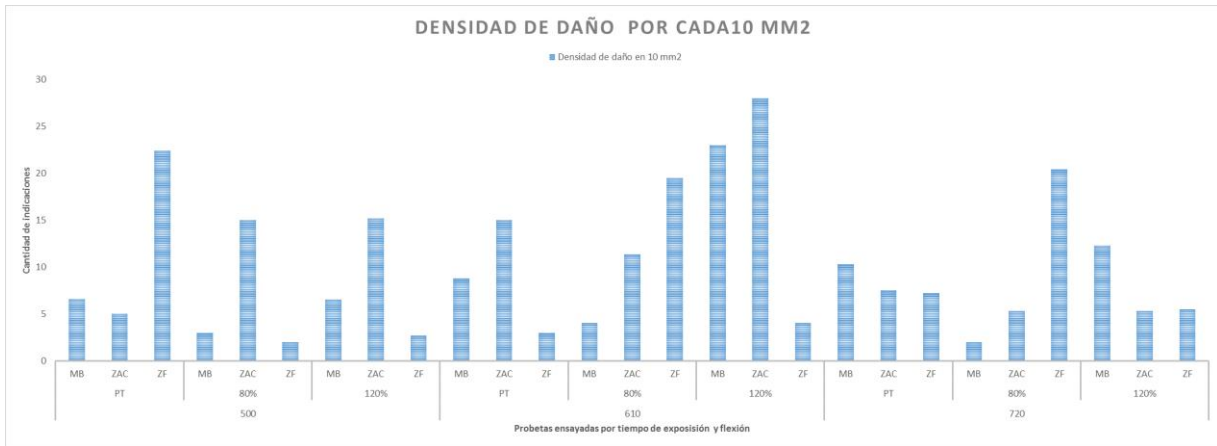


Figura 4. 5 Densidad de Daño microestructural por cada 0.010 mm²

Probetas expuestas a 500 hrs: Probeta Testigo, a 80% de límite elástico y a 120% de límite elástico

A continuación, se muestran los rasgos más relevantes de las probetas ensayadas a 500 hrs de exposición a ambiente corrosivo.

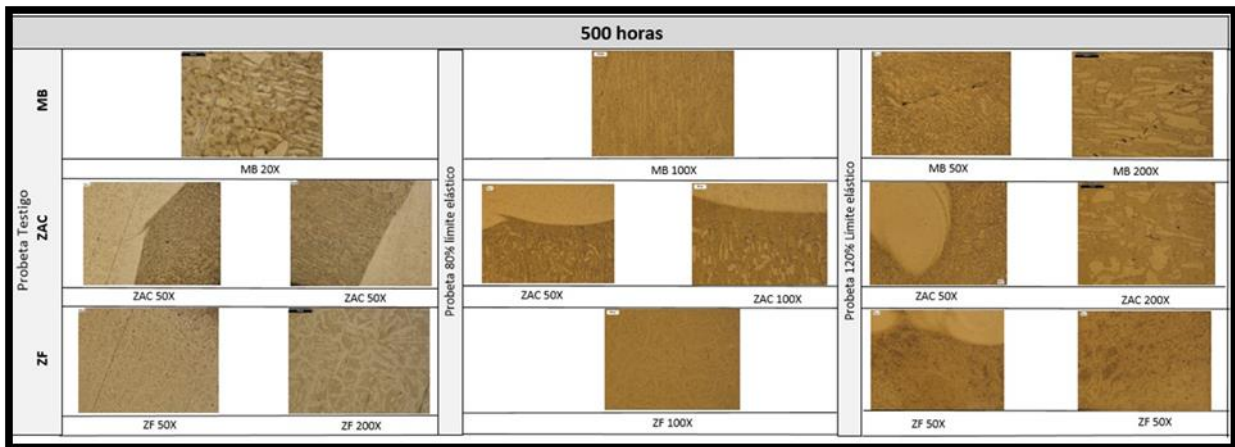


Figura 4. 6 Microscopia óptica para probetas sometidas a 500 hrs en ambiente corrosivo a 20X, 50X y 100X

Encontrando que ya a 500 hrs y en la probeta testigo es posible identificar evidencia de daño microestructural, con picaduras, la presencia de productos de corrosión (Figura 4. 7) y acumulación de Si en MB tal y como se puede observar en la Figura 4. 8.

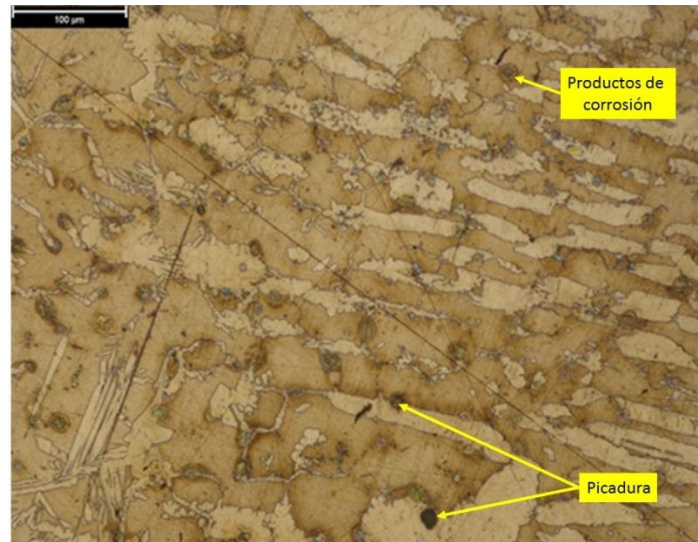


Figura 4. 7 Probeta Testigo a 500 hrs, evidencia de picadura y productos de corrosión

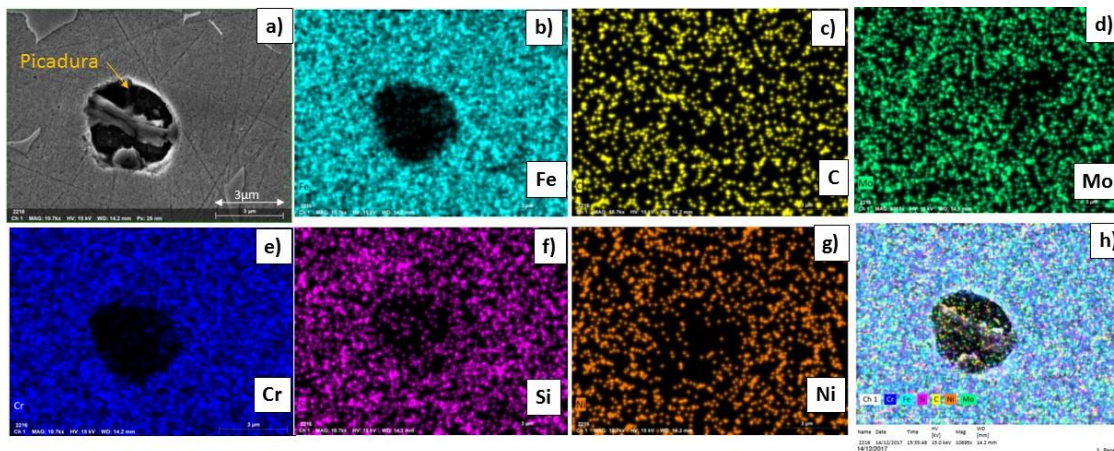


Figura 4. 8 Mapeo mediante MEB a picadura en MB a 500 hrs de ensayo

Fue también posible la identificación de una probable precipitación de segundas fases a esfuerzos de flexión de 120% del límite elástico del material (Ver Figura 4. 9) .



Figura 4. 9 Precipitación de segundas fases en Probeta a 500 hrs y a 120% límite elástico del material

Mediante una comparativa de la morfología microestructural, podría tratarse de nitruros de cromo, debido al evidente desbalance microestructural (dominantemente ferrítico) y al empobrecimiento de Cr mostrado en el mapeo realizado en MEB (Figura 4. 10).

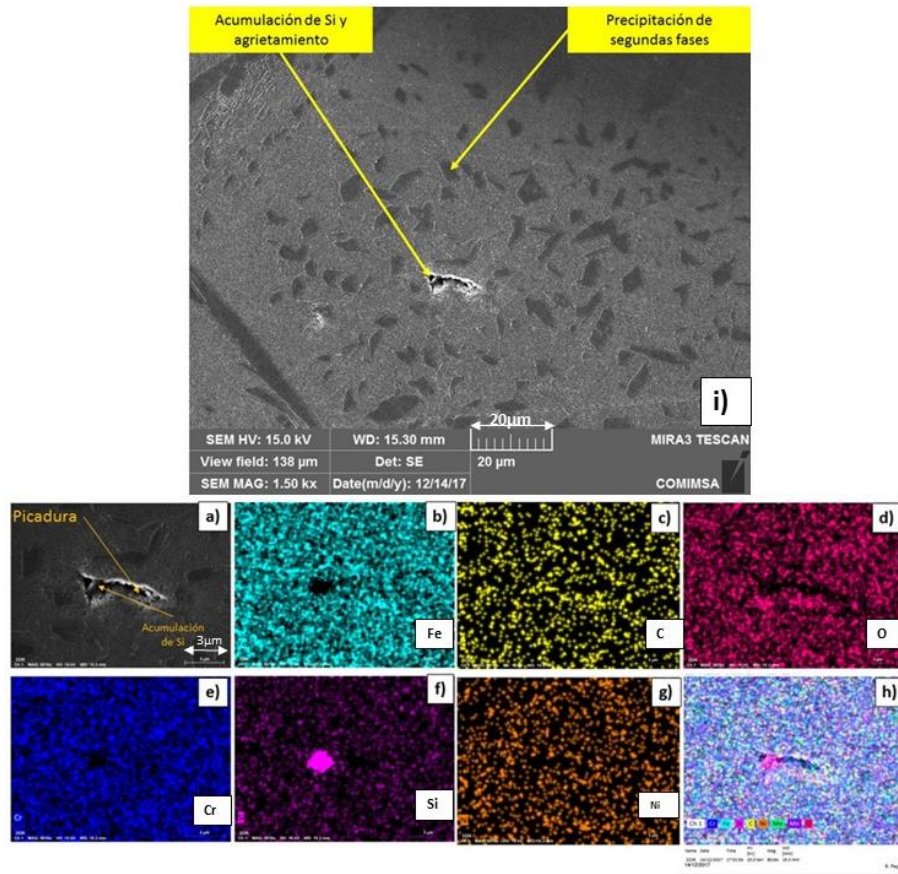


Figura 4. 10 Mapeo mediante MEB, precipitados y grieta con acumulación de silicio

En cuanto a la densidad de indicaciones cuantificadas para este primer grupo de ensayo se encontraron en promedio hasta 8.71 por cada 0.01 mm² de superficie estudiada. Es importante poner en referencia el tamaño de las indicaciones por zona en el caso de las indicaciones encontradas entre las probetas de este primer grupo (520 hrs de exposición a ambiente corrosivo) es de 4 μm a 10 μm de longitud, tal y como se puede observar en la Figura 4. 8 y Figura 4. 10.

Probetas expuestas a 610 hrs: Probeta Testigo, a 80% de límite elástico y a 120% de límite elástico

En la Figura 4. 11 se expone un panorama general de la condición microestructural de las probetas expuestas a 610 hrs de ambiente saturado de H₂S.

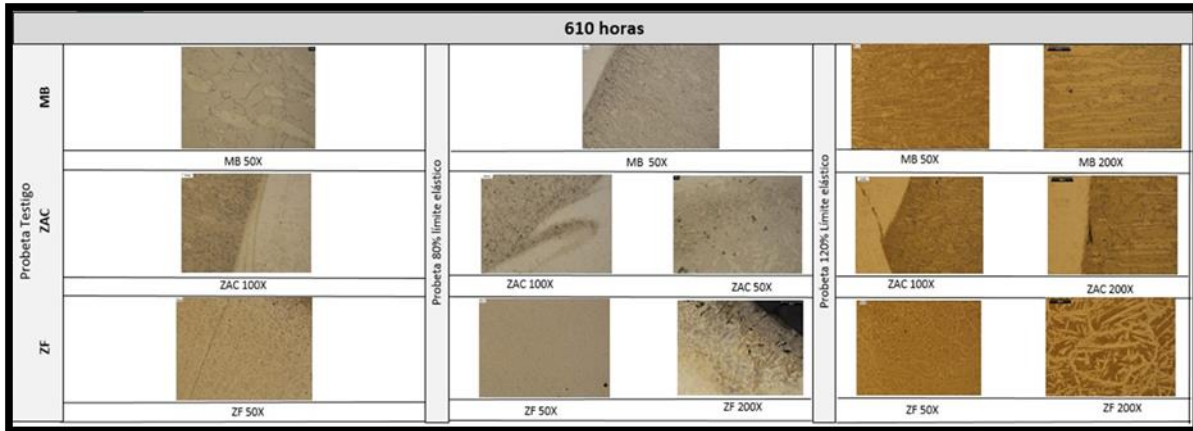


Figura 4. 11 Microscopia óptica para probetas sometidas a 610 hrs en ambiente corrosivo

En estas pruebas ensayadas fue posible la identificación de grietas intergranulares en el MB en las probetas testigo, como se puede observar en la Figura 4. 12.

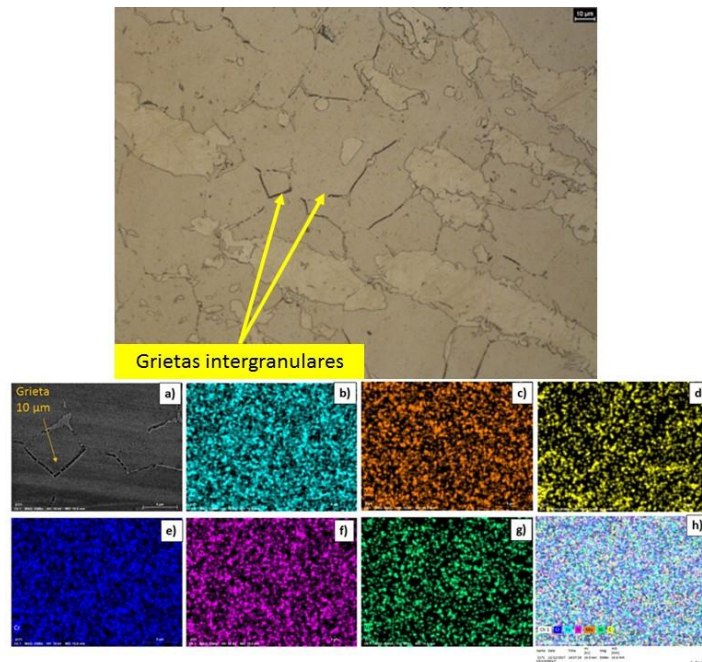


Figura 4. 12 Grietas intergranulares en MB a 610 hrs. Probeta Testigo.

Otra característica relevante en los especímenes expuestos a 610 hrs de ambiente corrosivo y diversas condiciones de esfuerzo, fue el incremento en tamaño y cantidad de picaduras pasando de 8.71 indicaciones por cada 0.010 mm² de superficie analizada a 12.95 indicaciones

En el grupo de las probetas expuestas a 600 hrs de exposición a ambiente corrosivo destaca las expuestas a 80% en esfuerzo de flexión en la zona de fusión, ya que se identificó un crecimiento de grano dendrítico columnar, rodeado de un importante daño por picadura como se puede observar en la Figura 4. 13.



Figura 4. 13 Microestructuras en Probetas a 80% límite elástico a 610 hrs de exposición a SCC

Probetas expuestas a 720 hrs: Probeta Testigo, a 80% de límite elástico y a 120% de límite elástico

Finalmente, en la Figura 4. 14 se presentan las características más relevantes en lo que respecta a las muestras expuestas a 720 hrs de exposición a ambiente corrosivo saturado de H₂S.

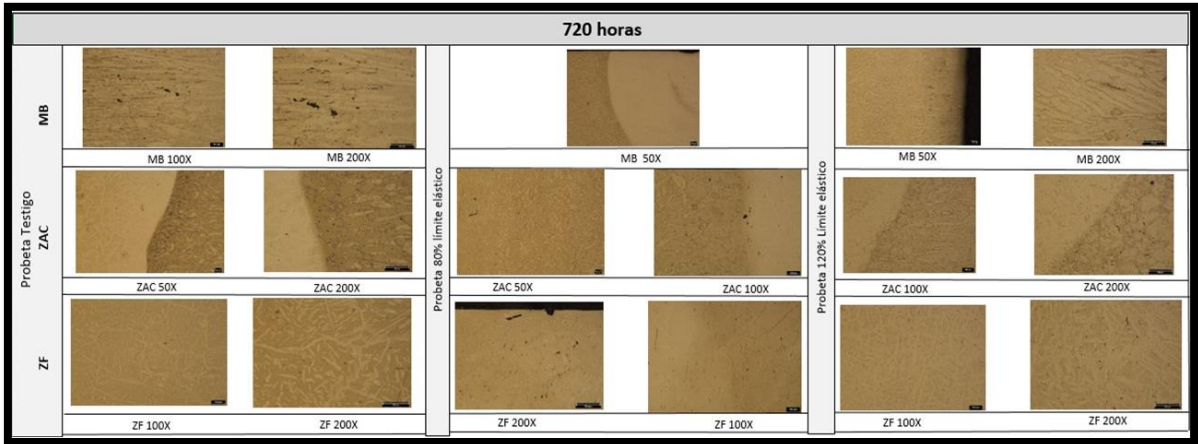


Figura 4. 14 Microscopia óptica para probetas sometidas a 720 hrs en ambiente corrosivo

En lo que se refiere a daño microestructural, éstas experimentaron una disminución en la densidad de indicaciones por unidad de superficie, disminuyendo a 8.4 por cada 0.010 mm^2 , y esto tiene lugar debido a que las pequeñas indicaciones que se estuvieron presentando a tiempos menores de exposición empiezan a crecer y a conectarse entre ellas provocando que de 3 ó 4 picaduras contiguas aumenten de tamaño y empiecen a conectarse produciendo una grieta de mayor tamaño (Ver Figura 4. 15).

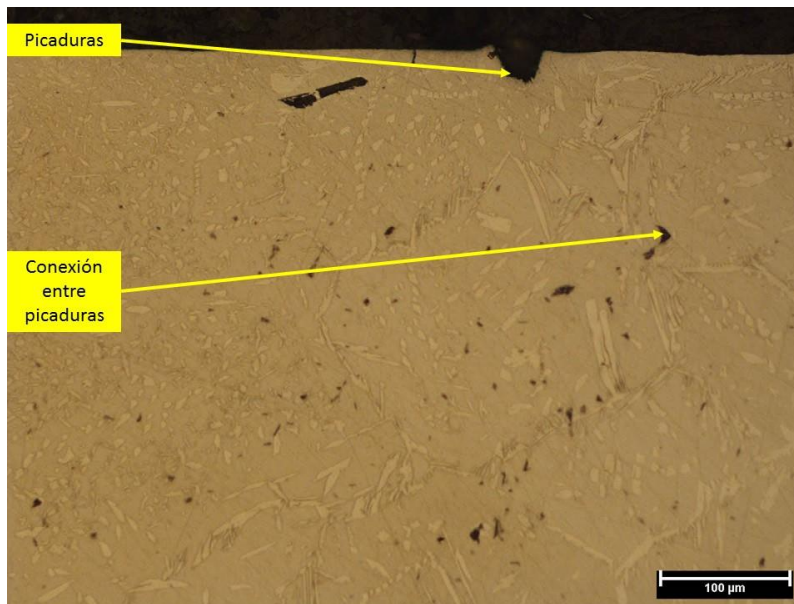


Figura 4. 15 Aumento en tamaño de indicaciones a 720 hrs de exposición (ZF)

Otro aspecto relevante identificado, es la acumulación de Si, pareciera ser que esta condición es el punto que eventualmente detona la aparición de grieta (Ver Figura 4. 16).

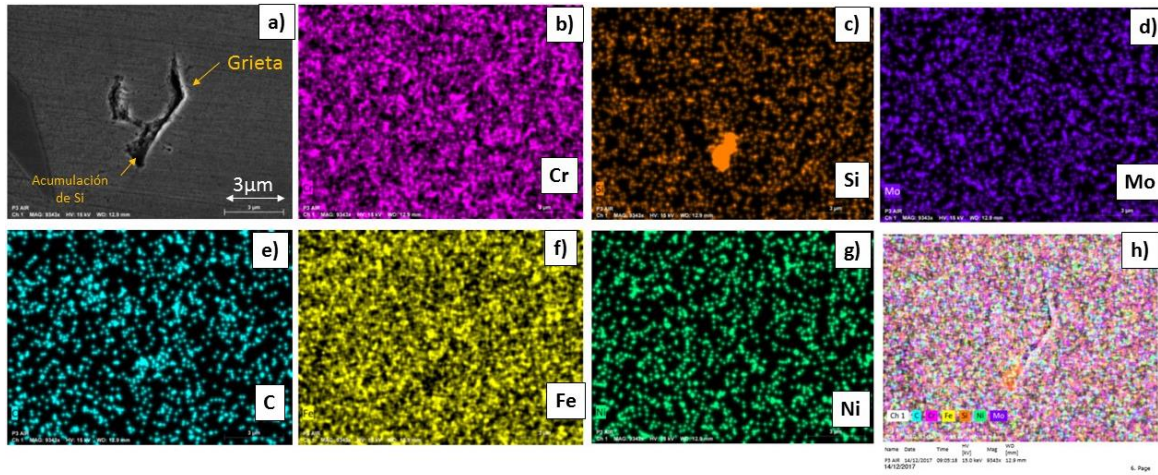


Figura 4. 16 Mapeo de grieta mediante MEB Probeta a 720 hrs a 80% en ZAC

En la imagen c) de la Figura 4. 16, muestra una importante acumulación de silicio en el extremo señalado en la imagen a) de la misma Figura, ello es evidencia de lo que posteriormente se puede apreciar en la figura h), al seguir la falta de elementos en el resto de la indicación, produciendo presión hacia la punta de la grieta naciente.

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Todas las probetas ensayadas muestran algún indicio de corrosión ya sean picaduras, grietas o acumulaciones de Si, inclusive transformaciones microestructurales como precipitados de segundas fases.

Desde las 500 hrs en las probetas testigo como en la flexionada a 120% de su límite elástico se identifican evidencia del efecto de la corrosión en ellas, sin embargo, no pasa lo mismo en probeta flexionada al 80%, es posible que el acomodo que ésta tuvo al interior del reactor no la haya dejado lo suficientemente expuesta al ambiente corrosivo. Lo anterior pudo derivar en el escaso daño microestructural que tuvo.

En el caso de las probetas ensayadas a 610 hrs de exposición a ambiente corrosivo, son las que presentan mayor evidencia de corrosión en cuanto a densidad de indicaciones, y al mismo tiempo son las que presentan una rugosidad media.

Por otra parte, todas las probetas flexionadas a 120% de su límite elástico son las que poseen la rugosidad media (Ra) más baja.

La identificación de acumulaciones de Si en la base de picaduras que posteriormente evolucionan en grietas en el material es una constante en la

evaluación mediante MEB. Es importante conocer la o las formas químicas en las que se presentan estas acumulaciones de Si, con la finalidad de comprender su procedencia y establecer los medios de control.

Finalmente, en las probetas ensayadas a 720 hrs de exposición, se identificó una disminución en la densidad de indicaciones, sin embargo, éstas son el resultado de la conexión de diversas picaduras de menor tamaño produciendo una grieta producto de la unión de varias picaduras cercanas individuales.

CONCLUSIONES

Respondiendo las interrogantes planteadas en el presente trabajo de investigación, se puede concluir que:

- Es posible producir daño microestructural en aceros inoxidable dúplex 2205 y que el daño esta correlacionado con el tiempo de exposición y con los esfuerzos aplicados. El daño aumenta directamente proporcional en las probetas testigo hacia las flexionadas al 80% de su límite elástico.
- Se identificaron indicios en el caso de las probetas con esfuerzos de flexión al 120% de su límite elástico el reacomodo de la red cristalina disminuya el factor de rugosidad y con ello los sitios preferenciales para la corrosión.
- La combinación de esfuerzo y tiempo mínimo para la iniciación de daño microestructural es, en el contexto del presente trabajo, a 500 hrs y sin la aplicación de esfuerzos.
- A partir de los resultados del presente trabajo se detectó daño microestructural en condiciones prematuras, bajo condiciones en las que la literatura reporta escasa probabilidad de aparición.

- A partir de este trabajo se ha identificado a la segregación de Si como el principal agente de nucleación de grietas por corrosión bajo esfuerzo, mientras que las picaduras tienen otras fuentes de nucleación.

Es posible confirmar la hipótesis inicialmente planteada en el presente trabajo de investigación:

Dadas las condiciones experimentales es posible suponer que ***los esfuerzos aplicados en los tiempos propuestos producirán daño microestructural observable y será posible correlacionar este daño con el esfuerzo y el tiempo de exposición.***

En el modelo de daño microestructural es posible introducir como variables de entrada la densidad de picaduras y su tamaño promedio, para explicar su evolución en el tiempo, sin embargo, pero para este trabajo la cantidad de experimentos realizados es insuficiente para detectar tendencias claras.

Las condiciones mínimas de iniciación del daño microestructural en DSS en ambientes amargos en presencia de agua de mar sintética y a 70°C tendrán lugar a partir de 500 hrs de prueba y en los puntos de menor esfuerzo presente en la probeta.

Sin embargo, para aplicar y validar un modelo de predicción de la evolución del daño microestructural se requiere mayor información, con mayor número de experimentos y tener más cuidado en la condición superficial inicial de las probetas bajo estudio. No obstante, de acuerdo con los resultados obtenidos, la metodología aplicada apunta en la dirección correcta para realizar estudios sistemáticos más detallados.

Como trabajo futuro se recomienda repetir la prueba con mayor cantidad de especímenes de ensayo, con condiciones de agitación al interior del reactor de corrosión, y realizar el levantamiento de datos que permitan aplicar los modelos matemáticos existentes en la literatura para calcular la Probabilidad de Falla.

Fortalecer la metodología para la identificación de precipitados con la finalidad de comprender cómo influyen las diferentes especies químicas en la solución sólida del sistema de aleación Cr-Ni-Mo.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 Diagrama de equilibrio fierro-cromo (6).....	10
Figura 2. 2 Efecto del carbono en la expansión del campo de la fase austenita (4)	12
Figura 2. 3 Clasificación de los aceros inoxidables (3).....	13
Figura 2. 4 Microestructura de un acero inoxidable dúplex 7Mo-Plus (UNS532950). La fase en gris es la ferrita y la blanca es la austenita. Atacado electrolíticamente en 20% NaOH (Microscopio de luz polarizada) (5)	14
Figura 2. 5 Clasificación de los DSS (6).....	15
Figura 2. 6 Principio de operación de GTAW (11).....	26
Figura 2. 7 Ecuación y relaciones generales para el cálculo de la penetración del SCC (17)	29
Figura 2. 8 Sección de propagación de grieta en HAZ con 0.165% e.p de N en DSS después de la prueba de SCC en solución de CaCl ₂ . (20)	33

Figura 2. 9 Micrografía de sección transversal de DSS en probeta de tensión con resorte (SL) en solución NACE a 80°C (176°F) (28)	43
Figura 2. 10 Corrosión preferencial adyacente a la picadura en el inicio de la soldadura circunferencial 3, X200 (8).....	46
Figura 2. 11 Recorrido de la grieta desde la picadura hasta el inicio de la soldadura circunferencial soldadura 3, X500 (8).....	47
Figura 2. 12 Micrografías (MO) a) MB, b) Soldadura (W), c) Soldadura (W3), d) Soldadura (W5), e) Soldadura (W8), f) Soldadura (W8) (42)	48
Figura 2. 13 Micrografías (MO) mostrando la iniciación de la corrosión por picadura en el metal base, soldadura y ZAC a diferentes distancias de exposición a la solución de cloruro férrico a 70°C a) ZAC y soldadura, b) MB y ZAC, c) ZAC y d) Soldadura (42).....	49
Figura 2. 14 Micrografías (MO, mostrando la picadura la interior del grano ferrítico y el papel de confinamiento que hace la austenita alrededor de él. (42)	49
Figura 2. 15 Tasas de crecimiento competitivo entre grietas y picaduras (45).....	56
Figura 2. 16 El crecimiento de grietas al interior de una picadura pueden eventualmente permitir el crecimiento de la picadura en lugar del crecimiento de la grieta por pérdida de material (17) (45).....	57
Figura 2. 17 Tipos de fibras en elementos de flexión (47).....	58
Figura 2. 18 Cortante, momento y deflexión de vigas (47).....	59
Figura 3. 1 Metodología definida para el desarrollo experimental.....	60
Figura 3. 2 Caracterización microestructural de metal base a) microscopia óptica, b) cuantificación de fases mediante IMAGE PRO® (48).....	62

Figura 3. 3 Preparación de la junta para las placas de acero inoxidable dúplex 2205	62
Figura 3. 4 Cupón de soldadura	63
Figura 3. 5 Esquema de la soldadura multipasos en cupón.....	64
Figura 3. 6 Probetas para pruebas mecánicas de acuerdo a ASME Sección IX, para placas menores de $\frac{3}{4}$ de pulgada (19 mm). Procedimiento para calificación por espesor (49)	64
Figura 3. 7 Gráfica del ensayo de tensión en la soldadura de la probeta de dúplex 2205 de 10 mm de espesor.....	65
Figura 3. 8 Probeta de tensión de DSS 2205 unida mediante GTAW con ruptura en MB.....	65
Figura 3. 9 Huella de indentación en contraste con la microestructura de soldaduras de DSS 2205. Atacadas con Solución Beraha, a 200X. a) MB, b) ZAC y c) Soldadura	66
Figura 3. 10 Perfil de dureza practicado a la unión soldada de DSS 2205 mediante GTAW	67
Figura 3. 11 Definición de los ensayos de SCC con variantes en tiempo y esfuerzo aplicado.....	69
Figura 3. 12 Probeta para dispositivo de flexión de tres puntos	69
Figura 3. 13 Probeta en dispositivo de flexión de tres puntos	70
Figura 3. 14 Probetas de DSS 2205 sometidas a flexión con dispositivos de 3 puntos	71
Figura 3. 15 Reactor de corrosión instalado con todos sus elementos de operación	72

Figura 3. 16 Esquema preliminar del prototipo de cámara del reactor de corrosión	73
Figura 3. 17 Detalle exterior de la cámara de reacción	74
Figura 3. 18 Baño María del Sistema de Calentamiento del Reactor de Corrosión	75
Figura 3. 19 Detalle del interior del Baño María, cámara de reacción y resistencia eléctrica	75
Figura 3. 20 Medición del pH al inicio de la prueba	76
Figura 4. 1 Comportamiento del DSS 2205 sometido a esfuerzos de flexión a 80% del límite de cedencia.....	80
Figura 4. 2 Comportamiento del DSS 2205 sometido a esfuerzos de flexión a 120% del límite de cedencia.....	80
Figura 4. 3 Rugosidad Media (Ra) en μm para las probetas antes y después del ensayo de SCC	83
Figura 4. 4 Imágenes de estereoscopio a) MB, b) ZAC y c) ZF	84
Figura 4. 5 Densidad de Daño microestructural por cada 0.010 mm^2	85
Figura 4. 6 Microscopia óptica para probetas sometidas a 500 hrs en ambiente corrosivo a 20X, 50X y 100X.....	85
Figura 4. 7 Probeta Testigo a 500 hrs, evidencia de picadura y productos de corrosión.....	86
Figura 4. 8 Mapeo mediante MEB a picadura en MB a 500 hrs de ensayo	86

Figura 4. 9 Precipitación de segundas fases en Probeta a 500 hrs y a 120% límite elástico del material.....	87
Figura 4. 10 Mapeo mediante MEB, precipitados y grieta con acumulación de silicio	88
Figura 4. 11 Microscopia óptica para probetas sometidas a 610 hrs en ambiente corrosivo.....	89
Figura 4. 12 Grietas intergranulares en MB a 610 hrs. Probeta Testigo.	89
Figura 4. 13 Microestructuras en Probetas a 80% límite elástico a 610 hrs de exposición a SCC.....	90
Figura 4. 14 Microscopia óptica para probetas sometidas a 720 hrs en ambiente corrosivo.....	91
Figura 4. 15 Aumento en tamaño de indicaciones a 720 hrs de exposición (ZF) ..	91
Figura 4. 16 Mapeo de grieta mediante MEB Probeta a 720 hrs a 80% en ZAC ..	92

ÍNDICE DE TABLAS




Tabla 1. 1 Evolución de mercado de los aceros inoxidables, cifras en KT (3)	4
Tabla 2. 1 Composición química de DSS en % e.p (3)	15
Tabla 2. 2 Composición química de Lean Duplex SS en % e.p (6)	16
Tabla 2. 3 Composición química de aceros inoxidables dúplex % e.p (6).....	16
Tabla 2. 4 Composición química de aceros inoxidables Súper Dúplex e Hiperdúplex % e.p (6).....	16
Tabla 2. 5 Valores típicos en propiedades físicas de los aceros inoxidables dúplex a 20°C, 100°C, 200°C y a 300 °C (7).	18
Tabla 2. 6 Propiedades mecánicas de los DSS: Resistencia a la tensión, esfuerzo a la cedencia y % de elongación (3).....	19
Tabla 2. 7 Aceros inoxidables empleados en diferentes aplicaciones en la industria petroquímica (1)	21
Tabla 2. 8 Condiciones clave/ factores de ocurrencia del SCC (12)	30
Tabla 2. 9 Categorización de SCC (12).....	30
Tabla 2. 10 Composición química de los DSS empelados en el estudio (% e.p) (20)	32


Tabla 3. 1 Composición química del acero inoxidable dúplex 2205 empleado en el caso de estudio en % e.p	61
Tabla 3. 2 Parámetros de soldadura definidos en el WPS y registrados en el PQR para el estudio.....	63
Tabla 3. 3 Composición química del metal de aporte 2209 en % e.p.....	63
Tabla 3. 4 Ensayo de tensión en soldadura. Acero inoxidable dúplex 2205	65
Tabla 3. 5 Resultados de la prueba de dureza en las tres regiones de la soldadura	66
Tabla 3. 6 Valores promedio de dureza HV en las tres regiones de la soldadura .	67

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2. 1 Ecuación de probabilidad de falla (44).....	51
Ecuación 2. 2 Ecuación de función de daño (44)	52
Ecuación 2. 3 Ecuación de ritmo de crecimiento de grieta y la intensidad de esfuerzo obtenido a partir de pruebas de mecánica de fractura (44)	53
Ecuación 2. 4 Ecuación para cálculo de Tasa de Crecimiento de Grieta (17) (45)	57

ANEXOS



CERTIFICATE - ZIUGNIS - CERTIFICAT
EN 10204-3.1
2185165-EN

Business Unit / OCIM
Avesta Works / Johan Nordström

Your ref. / Ihre Ref. / Viena ref.
75000003

Buyer, Besteller, Acheteur

Consignes, Empfänger, Lieu de livraison

Mark of manufacturer
outokumpu

Process
E+AOD

Inspector's stamp
AIA

Site of Workshop, Usine
Oulokumpu 2205
UR S S32205
1.462

Product No.
Stichtings No.
N° du certificat
66101352673

Page
Seite
Page
1/1

Lot / Lading, Charge No.
MD / MX32-0001

Administrative ID, Identification, Commande ID
6610320722

Not in excess, Anforderungen, Exigences

At: TM A 240-11a
At: ME SEC II PART A SA-240SA-240M 2011a
Et: 10089-2-2005
Et: 10028-7-2007
Et: ISO 9444-2 / ASTM A480M

26 Mar 2

Product, Erzeugnis, Produit
Stainless Steel Hot Rolled, Coil-Plate
finish 1D, out edge

Line Reihe Ligne	Item Position Poste	Material No. Schmelz-Loz.Nr. Cottain n° - Lot No.	Size Abmessungen Dimensions	Flange Stückzahl Niveau	Quantity / Unit Menge / Einheit Quantité / Unité
1	15	430571-001	6,00 X 2000 X 3850 mm	1	364 KG

Chemical composition - Chemische Zusammensetzung - Composition chimique

Heat	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Co	N
	.016	.47	1.42	.026	.001	22.41	5.73	3.13	.007	.28	.160	.179


Radioactive contamination check acc. IAEA recommendations: Satisfactory

Test results - Prüfergebnisse - Résultats desessais (Höhen* = 1 MPa) F = Force - Anken - Debur B = Back - Ende - Fin T = Transverse - Quer - Travers

Test Ref	Temp	RP	0.2 RP	1.0 RM	A5	2*	HB	PEH
	+C	N/MPa	N/MPa	N/MPa	4	4	HB	4
Min	+20	480		700	25	25		
Max				950			293	
F T	+20	628	713	843	33	33	257	47.0
B T		615	695	822	32	32	257	

Microstructure acc to ASTM A 923-A: Satisfactory
PRE: Cr + 3,3Mo + 16N = 35.6
Corrosion acc. EN ISO 3651-2C: Satisfactory
Heat treatment / Solution annealed: Material temperature 1101°C / Quenched (forced air + water)
Steel grade verification (PMI-spectroscopic): OK
Marking, visual insp. and gauge measurement: Satisfactory
Certified acc. Pressure Equipment Directive (PED/CEC) by TÜV CERT-Certification body for pressure equipment of the TÜV NORD Systems; notified b-xy, reg-no. 0045.

Print marking: 26
-2205 430571-001 6.00 AIA AVESTA
SWEDEN SA 240/A 240-S32205/S 32205
320722-17 3493602




This material meets requirements of specifications SA-240-2205 of ASME code Sect II Part A Edition / ADD 1/2010 A/D/2010
Date: 07/06/13

Outokumpu Stainless AB Telephone: +46 (0)20 814 77
Business Unit General Cost Fax: +46 (0)20 813 36
Box 74, S-774 82 AVESTA V.A.T. no. SE50901874801
SWEDEN
Registrier: Stockholm SWEDEN, Reg.no: 506001-6748

This material is used in comply with order requirements

Mats Hjelm
Mats Hjelm



Anexo 1. Certificado de fabricante de dúplex 2205

BIBLIOGRAFÍA

1. **McGuire, Michel F.** *STAINLESS STEELS FOR DESIGN ENGINEERS*. s.l. : ASM, 2008.
2. **Chater, James.** *THE LAST FRONTIER: THE HUNT FOR DEEP SEA OIL AND GAS*. s.l. : Stainless Steel World, 2008.
3. **John C. Lippold, Damian J. Kotecki.** *WELDING METALLURGY AND WELDABILITY OF STAINLLESS STEELS*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2005. 0-471-47379-0.
4. **Campbell, Richard D.** *PROFESIONAL'S ADVISOR ON WELDING OF STAINLESS STEEL*. s.l. : Amercian Welding Society, 1999.
5. **Krauss, G.** *STEELS. PROCESSING, STRUCTURE AND PERFORMANCE*. s.l. : ASM International, 2005.
6. **Gorki, J.** *A PRIME FOR DUPLEX STAINLESS STEEL*. s.l. : Arcelor Mittal, 2012.
7. **Outokumpu: Stainless Steel & High Perfomance Alloys.** *DUPLEX STAINLESS STEELS*. s.l. : Outokumpu.
8. **V.M. Linton, N.J. Laycock, S.J. Thomsen, A. Klumpers.** *FAILURE OF A SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL REACTION VESSEL*. Adelde : Elsevier, 2004. 1350-6307.

9. *HANDBOOK, VOLUME 6: WELDING BRAZING AND SOLDERING*. **Kotecki, D. J.** s.l. : ASM, 1993, Vol. 6.
10. *WELDING STATUS OF DUPLEX STAINLESS STEELS FOR OFFSHORE APPLICATIONS*. **Stephenson, N.** Reino Unido : Nickel Development Institute, 1987.
11. *AWS WELDING HANDBOOK 9.4*. **American Welding Society**. Estados Unidos : AWS, 2011.
12. **Guy Desjardins, Reena Sahney**. *ENCYCLOPEDIA OF PIPELINE INTEGRITY*. Houston, Texas : Clarion Technical Publisher, 2012. 0-9717945-6-1.
13. *MODELACIÓN DETERMINISTA Y ESTOCÁSTICA DE LA CORROSIÓN POR PICADURAS EN DUCTOS ENTERRADOS*. **Velazquez A, J. C.**, Distrito Federal : Instituto Politécnico Nacional, 2010.
14. **Sedriks, A.J.** *STRESS CORROSION CRACKING. TEST METHODS*. Arlington : Office of Naval Research: National Association of Corrosion Engineers, 1990. pág. 86. Vol. 1. 0-915567-40-7.
15. **Chasse, Kevin Robert**. *A STUDY ON THE MECHANISM OF STRESS CORROSION CRACKING OF DUPLEX STAINLESS STEELS IN HOT ALKALINE-SULFIDE SOLUTION*. Georgia : Georgia Institute of Technology, 2011.
16. **Yang, Di**. *CYCLIC STRESS EFFECT ON STRESS CORROSION CRACKING OF DUPLEX STAINLESS STEEL IN CHLORIDE AND CAUSTIC SOLUTIONS*. Georgia : Georgia Institute of Technology, 2011.
17. *SOME OBSERVATIONS ON THE CURRENT STATUS IN THE UNDERSTANDING OF STRESS-CORROSION CRACKING OF STAINLESS STEELS*. **Trethewey, Kenneth R.** Reino Unido : Elsevier, 2007, Vol. Materials and Design 29. 0261-3069.

18. **American Society of Materials.** *CORROSION OF WELDMENTS.* s.l. : ASM International, 2006.
19. **L.M. Smith, C.M. Fowler.** *PERFORMANCE OF DUPLEX STAINLESS STEELS IN HYDROGEN SULPHIDE-CONTAINING ENVIRONMENTS.* Maastricht : s.n., 1997.
20. **Hong-Yih Liou, Rong-luan Hsieh, Wen-Ta Tsai.** *MICROSTRUCTURE AND STRESS CORROSION CRACKING IN SIMULATED HEAT-AFFECTED ZONE OF DÚPLEX STAINLESS STEELS.* Taiwan : Elsevier Science, 2002.
21. *INTERGRANULAR STRESS CORROSION CRACKING OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS AT TEMPERATURES BELLOW 100°C.* **G.Gragolino, D. D MacDonald.** 38, 1982, Vol. 8, págs. 406-424.
22. *STRESS CORROSION CRACKING OF STAINLESS STEELS.* **Congleton, J.** [ed.] Burstein GT. s.l. : Butterworth-Heinemann, 1994, Corrosion, págs. 8-70.
23. **Welding Handbook Committee.** *WELDING HANDBOOK: WELDING SCIENCE AND TECHNOLOGY.* Miami : AWS, 2001. pág. 894. Vol. 1.
24. **D. E Williams, D. M Beneteau, J. A Clark, B. H Lyons, E. R Sampson, R. E Waite.** TEST METHODS FOR EVALUATING WELDED JOINTS. [aut. libro] D. W Dickinson. *Welding Handbook Vol 1.* s.l. : American Welding Society, 2001.
25. **V. S. Raja, Tetsuo Shoji.** *STRESS CORROSION CRACKING: THEORY AND PRACTICE.* s.l. : Woodhead Publishing, 2011. pág. 816. 978-1-84569-673-3.
26. *ACCELERATED TEST FOR EVALUATION OF INTERGRANULAR STRESS CORROSION CRACKING INITIATION CHARACTERISTICS OF NON-SENSITIZED 216 AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN SIMULATED PRESSURE WATER REACTOR ENVIRONMENT.* **Xiangyu Zhong, Shirish Chandrakant Bali, Tetsuo ShojiACC.** Tohoku : Corrosion Science, 25 de Noviembre de 2016, Vol. 115, págs. 106-117.

27. **Fontana, Mars Guy.** *CORROSION ENGINEERING*. Singapore : McGraw-Hill, 1986. 0-07-021463-8.
28. **M. Onoyama, N. Hayashi, K. Shitani, T. Suheiro.** *EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF A DUPLEX STAINLESS STEEL IN H₂S-CO₂-CHLORIDE ENVIRONMENTS*. San Louis, Missouri : American Society for Metals, 1983.
29. **N.G. Galindez Ruiz, B.D Craig.** *EFFECT OF CRUDE OIL ON CORROSION OF ALLOYS IN SEVERE SOUR ENVIRONMENTS*. s.l. : Materials Performance, 1995.
30. **J.Kolts.** *PROPERTIES OF FERRALIUM ALLOY 225 DUPLEXAUSTENÍTIC-FERRITIC STAINLESS STEEL FOR SOUR GAS WELL APPLICATIONS*. St. Louis : ASM, 1982.
31. **Kopliku, A.** *CORROSION RESISTANCE EVALUATION OF 22Cr DUPLEX STAINLESS STEEL WELDMENTS*. Florence : OMAE, 1996.
32. **Rhodes, P.R.** *STRESS CORROSION CRACKING SUSCEPTIBILITY OF DUPLEX STAINLESS STEELS IN SOUR GAS ENVIRONMENTS*. St Louis : s.n., 1982.
33. **Sakai, J.** *EFFECTS OF METALLURGICAL FACTORS ON SERVICE PERFORMANCE OF DUPLEX STAINLESS STEEL FOR DEEP SOUR GAS WELL*. St. Louis : s.n., 1982.
34. **Bernhardsdon, S.** *THE STRESS CORROSION CRAKING RESISTENCE OF DUPLEX IN CHLORIDE ENVIRONMENTS*. St. Louis : ASM, 1982.
35. *CHARACTERIZATION OF DUPLEX STAINLESS STEEL WELD METALS OBTAINED BY HYBRID PLASMA-GMAW*. **Koray Yurtisik, Suha Tirkes, Igor Dykhno, C. Hakan Gur, Riza Gurbuz.** 03, São Paulo : Soldagem & Inspeção, Julio de 2013, Soldagem & Inspeção, Vol. 18, págs. 207-216.

36. **Ananya Bhattacharya, Preet M. Singh.** *STRESS CORROSION CRACKING OF WELDED 2205 DUPLEXSTAINLESS STEEL IN SULFIDE-CONTAINING CAUSTIC SOLUTION.* Atlanta : ASM International, 2007.
37. **Shaoning Geng, Junsheng Sun, Lingyu Guo, Hongquan Wang.** *EVOLUTION MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR IN DUPLEX STAINLESS STEEL GTAW-WELDING JOINT.* Jinan : Elsevier, 2015.
38. **Francis, R.** *THE ROLE OF ENVIRONMENTAL AND METALLURGICAL VARIABLES ON THE RESISTENCE OF DUPLEX STAINLESS STEELS TO SULPHIDE SCC.* s.l. : NACE, 1997.
39. **R.Francis.** *ENVIRONMENTAL CRAKING AND EMBRITTLEMENT OF DUPLEX STAINLESS STEEL.* Glasgow : TWI, 1994.
40. **Turnbull, A.** *HYDROGEN TRANSPORT IN DUPLEX STAINLESS STEELS.* Glasgow : TWI, 1994.
41. **Ranke Liu, Jiankuan Li, Zhyong Liu, Cuiwei Du.** *EFFECT OF pH AND H₂S CONCENTRATION ON SULFIDE STRESS CORROSIN CRACKING (SSCC) OF API 2205 DUPLEX STAINLESS STEELS.* Beijing : International Journal of Materials Research, 2015. págs. 608-613. Vols. 106, No 6.
42. **V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, S.K. Seshadri y S. Sundaresan.** *CORROSION BEHAVIOUR OF DUPLEX STAINLESS STEEL WELD METALS WITH NITROGEN ADDITIONS.* Chennai : Corrosion Engineering, Science and Technology, 2003. Vol. 38.
43. *TOWARDS UNDERSTANDING THE EFECT OF DEFORMATION MODE ON STRESS CORROSION CRACKING SUSCEPTIBILITY OF GRADE 2205 DUPLEX STAINLESS STEEL.* **C. Örnek, D. I Engelberg.** 666, Reino Unido : Elsevier, 2016, Vol. Materials Sciecnce and Enginereeing, págs. 269-279.

44. *CORROSION DAMAGE FUNCTION-INTERFACE BETWEEN CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING*. **D.D Macdonald, M. Urquidi-Macdonald**. 4, Pennsylvania : NACE, Abril de 1992, Corrosion, Vol. 48.

45. *A MODEL TO PREDICT THE EVOLUTION PITTING CORROSION AND PIT-TO-CRACK TRANSFORMATION INCORPORATING STATISTICALLY DISTRIBUTED INPUT PARAMETERS*. **A. Turnbull, L.N Mc Cartney, S. Zhou**. 8, s.l. : Corrosion Science, 2006, Vol. 48. 2084-105.

46. **Trujillo, Jorge Eduardo Salazar**. *RESISTENCIA DE MATERIALES BASICA PARA ESTUDIANTES DE INGENIERIA*. Manizales : Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2007. 978-958-8280-08-0.

47. **Richard G. Budynas, J. Keith Nisbett**. *DISEÑO EN INGENIERÍA MECÁNICA DE SHIGLEY*. México D.F : McGraw-Hill Interamericana, 2008. 970-10-6404-6.

48. *ASTM E1382-97: STANDARD TEST METHODS FOR DETERMINING AVERAGE GRAIN SIZE USING SEMIAUTOMATIC AND AUTOMATIC IMAGE ANALYSIS*. **American Standard for Testing Materials**. West Conshohoken : ASTM, 2004.

49. *IX QUALIFICATION STANDARD FOR ING AND BRAZING PROCEDURES, WELDERS, BRAZERS, AND WELDING AND BRAZERS OPERATORS*. **American Society of Mechanical Engineers**. Nueva York : ASME, 2010.

50. *METALLOGRAPHER'S GUIDE*. **Bruce L. Bramfitt, Arlan O. Benschoter**. EUA : ASM International, 2002. 0-87170-748-9.

51. *WSXM: A SOFTWARE FOR SCANNING PROBE MICROSCOPY AND TOOL FOR NANOTECHNOLOGY*. **I. Horcas, R. Fernández, M.Gómez_Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez_Herrero, A. M Baro**. Madrid : AIP: Review of Scientific Instruments, 2007, Vol. 78.

52. *STANDARD PRACTICE FOR PREPARATION OF SUBSTITUTE OCEAN WATER*. **American Standard for Testing Materials**. D1141, Conshohocken, PA : ASTM International, 2003.
53. *STANDAR TEST METHOD: EVALUATION OF PIPELINE AND PRESSURE VESSEL STEEL FOR RESISTANCE TO HYDROGEN-INDUCED CRACKING*. **NACE International**. 21215, Houston, Tx : American National Standard, 2011, Vols. TM=284-2011. 1-5790-163-3.
54. **J.Schofield, M.** *ELECTRO-CHEMICAL TESTING OF DUPLEX STAINLESS STEELS H₂S/CO₂/CHLORIDE SYSTEMS*. Glasgow : TWI, 1994.
55. **Perez, Argelia Miranda, y otros.** *DISEÑO DE UN REACTOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO SULFÚDRICO*. Saltillo, Coahuila : COMIMSA, 2016.
56. **Walpole, Ronald E.** *PROBABILIDAD Y ESTADÍSTICA PARA INGENIEROS*. Sexta. México : Prentice Hall Hispanoamericana, SA de CV, 1999. pág. 752. 970-17-0264-6.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

María Eugenia Herrera López nació en la ciudad de Saltillo Coahuila, el 21 de julio de 1970.

Sus estudios de licenciatura los realizó en la Universidad Autónoma Agraria “Antonio Narro”, de donde egreso en 1991 con el título de Ingeniero Agrónomo con Especialidad en Horticultura.

También es egresada de la Universidad Autónoma de Coahuila de la Facultad de Ciencia, Educación y Humanidades; institución de la que obtuvo el grado de Maestra en Ciencias de la Educación.

Durante su experiencia profesional ha colaborado en el campo de la docencia y administración educativa, impartiendo clases de física y matemáticas o bien formando parte de los cuerpos administrativos de diversas instituciones de la localidad en todos los niveles de educación, desde preescolar hasta posgrado.

De 2009 a 2016 colaboró en la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, en el área de Egreso y Titulación de la Gerencia de Desarrollo Humano y Coordinación de Posgrado, participando en el seguimiento de proyectos de investigación en materia de Soldadura e Ingeniería Industrial.

En 2014 obtuvo el grado de Especialista en Tecnología de la Soldadura Industrial y de enero de 2015 a diciembre de 2016 completa el programa académico correspondiente a la Maestría en Tecnología de la Soldadura Industrial, buscando la obtención del grado en diciembre de 2017.

De agosto de 2016 a agosto de 2017 colaboró en la empresa Lear Corporation como Ingeniero en Soldadura de la Planta Monclova, y actualmente se encuentra adscrita a las oficinas Corporativas en la Gerencia de Ingeniería y Manufactura Avanzada de Lear Corporation como Ingeniero en Soldadura, radicada en la Planta Arteaga.