

MECANISMO DE FALLA POR CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS (SCC) EN ACERO API 5L X52 PARA SERVICIO AMARGO

Ing. A. Blanco Hernández*, Dr. F. Caleyó Cereijo, Dr. J.M. Hallen López, Dr. Tu Le Manh, M. en C. M.R. Madrigal Cano, Ing. L.G. Hernández Maya.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, IPN-ESIQIE, Zacatenco, Ciudad de México, 07738, México.

e-mail: alejandrablancohdz@gmail.com*, fcaleyo@gmail.com,
j_hallen@yahoo.com, letuprofesor@gmail.com, mrmcanom2c@gmail.com,
luisgerardo.hm2016@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo presenta, por primera vez, el estudio del mecanismo de inicio de grietas asociado con el fenómeno de la corrosión bajo esfuerzos (SCC, por sus siglas en inglés, *Stress Corrosion Cracking*). Se realizaron pruebas de tensión uniaxial con cargas estática y pseudo-estática en probetas de acero API 5L X52 para servicio amargo. Las muestras se sumergieron en una solución de carbonatos-bicarbonatos que simuló las condiciones del suelo que propician los mecanismos de SCC externa en ductos enterrados. Se obtuvo la evidencia experimental de la etapa inicial de la formación de micro-grietas en el acero API 5L X52 a 60 días de inmersión y esfuerzos ejercidos de 116% del valor del esfuerzo de cedencia de dicho material. El mismo comportamiento se obtuvo a un tiempo mayor de exposición del acero estudiado al medio corrosivo y mayor esfuerzo ejercido. Estos resultados permitieron proponer que el mecanismo de inicio de grieta resulta de una combinación sinérgica del ataque químico y concentración de esfuerzos en las picaduras, siendo éste último la fuerza motriz de la transición a grieta. Además, se comprobó que existe una fuerte dependencia de la orientación cristalográfica de granos del material de estudio a desarrollar SCC, validado por el análisis de orientaciones individuales obtenido a partir de mediciones de electrones retrodispersados.

Palabras clave: corrosión bajo esfuerzos, mecanismo de grieta, acero API 5L, orientación cristalográfica

1. INTRODUCCIÓN

Durante el transporte de los productos de hidrocarburos tienen lugar diversos mecanismos de degradación estructural que contribuyen a las fallas de los ductos, siendo el fenómeno de corrosión el más común (Chen et al. 2003). Los aceros al carbono como el acero grado tubería y los aceros de baja aleación pueden desarrollar SCC en un rango amplio de ambientes que tienden a formar una capa protectora, generalmente óxidos. Estos ambientes pueden ser soluciones cáusticas, fosfatos, nitratos, carbonatos y agua a alta temperatura (Cheng 2013; Stanbury 2000).

Según Cheng (2013), los ductos enterrados experimentan dos formas de SCC externa, en pH alto y casi neutro. La SCC en pH alto se refiere a una solución corrosiva concentrada de iones bicarbonato/carbonato ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) de valor de pH entre 9 y 11. El mecanismo de propagación de SCC en pH alto se atribuye a la disolución anódica que ocurre selectivamente en el límite de grano y una ruptura repetitiva de la capa protectora formada en la punta de la grieta.

Por otra parte, la SCC en pH casi neutro (pH entre 5.5 a 7.5), reportada en 1985 (Elboujdiani 2012), es un tipo de corrosión que ocurre generalmente bajo el recubrimiento desprendido de los ductos enterrados. El mecanismo general de SCC usualmente se divide en tres etapas: inicio, propagación de la grieta, y finalmente la falla del material. La mayoría de los artículos publicados (Cheng 2016; Zheng 2006; Chen 2011), ha explicado que el mecanismo de agrietamiento está controlado por la combinación de disolución anódica y fragilización por hidrógeno. Sin embargo, aún existe poco conocimiento sobre la etapa inicial de formación de las grietas del fenómeno de SCC en el material.

Se sabe que la textura cristalográfica del material juega un papel importante en diferentes fenómenos como el agrietamiento inducido por hidrógeno (Venegas 2005, 2007), por deformación (Koh 2007) y por fatiga (Taylor 1999). Es importante mencionar que entre los métodos convencionales y accesibles para la medición de textura cristalográfica, se encuentra la técnica de textura global por la difracción de rayos X y la textura local por difracción de electrones retrodispersados o EBSD (por sus siglas en inglés, *Electron Backscatter Diffraction*).

EBSD es una técnica muy versátil para estudiar la influencia de varios parámetros microestructurales en las propiedades del material como la morfología, la microestructura, la frontera de grano, las orientaciones individuales de los granos, la desorientación de granos a granos, la relación entre la microestructura y la información de la textura cristalográfica, entre otros. A pesar de su importancia, existe muy poco estudio relacionado con la aplicación de esta técnica en el fenómeno de SCC. Arafin (2009) encontró mediante EBSD una estrecha relación de las componentes de la textura con la propagación de grietas intergranulares en acero de ductos. No obstante, la influencia del parámetro de la textura en el inicio del fenómeno de SCC en acero grado tubería no se ha estudiado.

Este trabajo se enfoca en la etapa inicial del mecanismo de formación de grietas por SCC en el acero API 5L. Además, se explica la influencia de parámetros de textura y microestructura en los sitios de formación de grietas mediante el uso de la técnica de EBSD; así como se proporciona información cualitativa de la distribución de esfuerzos en el material de ensayo.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para esta investigación se utilizó el acero API 5L X52 para servicio amargo (SS, por sus siglas en inglés, *Sour Service*). Este acero es nombrado como “X52SS”, cuya composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero API 5L X52SS, la especificación API también se muestra.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	V	Ti	Nb	Cu	Mo	Al
A	0.05	0.63	0.22	0.008	0.001	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.21	0.01	-
B	0.10	1.45	0.45	0.02	0.002	-	-	0.05	0.04	0.06	-	-	-

A) Acero API 5L X52 SS, tomado de un ducto retirado de servicio.

B) Porcentajes establecidos en “API: Specification for Line Pipe, Annex H”^[API 5L, 2013].

Las muestras fueron extraídas de un ducto retirado de servicio de acero X52SS y fueron preparadas en el plano de laminado. Las muestras utilizadas para las pruebas de corrosión bajo esfuerzos (SCC) fueron maquinadas en forma de probetas planas de longitud de 2.54 cm, ancho de 0.64 cm y espesor de 0.16 cm de área reducida.

Las muestras para estudio metalográfico se prepararon mecánicamente utilizando el papel abrasivo de carburo de silicio grado P400 a P4000, pulido con spray de diamante hasta 0.25 μm , posteriormente se realizó un ataque químico con Nital 2% para revelar su microestructura. Las micrografías se tomaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB), SEM JEOL 6300. La microestructura de las muestras del acero estudiado se muestra en la Figura 1. Se puede observar que el material está compuesto principalmente por fases constituyentes de ferrita y perlita con una distribución relativamente homogénea de granos equiaxiales.

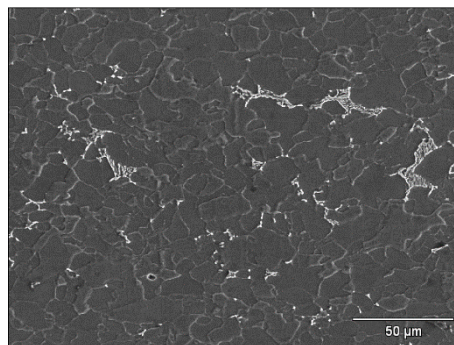


Figura 1. Microestructura del acero X52SS obtenida por el MEB en el plano de laminado DT-DL. DT se refiere a la dirección transversal y DL a la dirección de laminado.

2.2. Medio corrosivo

La solución de prueba utilizada fue la NS4; la composición química de dicha solución se muestra en la Tabla 2. El uso de esta solución como medio corrosivo se reporta ampliamente en la literatura (Zheng et al. 2006; Wang et al. 2011; Javidi, Bahalaou 2014) .Con la finalidad de reproducir condiciones de pH cercano al neutral para SCC externa, la solución se burbujeó con CO₂ y N₂ durante 12 horas previas al inicio de prueba y se mantuvo durante todo el tiempo del experimento. La solución se preparó con reactivos químicos grado analítico y con agua destilada.

Tabla 2. Composición química de la solución NS4.

Reactivo	Concentración (g/L)
NaHCO ₃	0.483
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.181
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.131
KCl	0.122

2.3. Pruebas SCC con carga estática

Se probaron distintas condiciones de trabajo en la realización de pruebas SCC con carga estática utilizando el anillo de prueba Cortest 3005. Se variaron las condiciones de trabajo utilizando la relación de esfuerzo ejercido (σ_{aplicado}), el esfuerzo de cedencia ($\sigma_{0.2}$), $\sigma_{\text{aplicado}}/\sigma_{0.2}$, y tiempo de inmersión. La carga total aplicada se mantuvo estática durante todo el tiempo de duración de los experimentos.

2.4. Pruebas SCC con carga pseudo-estática

En base a los parámetros que se modificaron a lo largo del presente trabajo se fijaron dos condiciones para acelerar el inicio de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (SCC). La primera fue el pre-picado de las probetas (antes de iniciar las pruebas SCC), el cual consistió en inmersión de la probeta de ensayo durante tres

días en una solución ácida con iones SO_4^{2-} , y Cl^- , 0.18 y 8.1 mM, respectivamente. La segunda condición fue aplicar carga pseudo-estática a la probeta durante la prueba SCC, es decir, cada día (del tiempo total de inmersión de las pruebas SCC) se aplicó una carga total a la probeta, inmediatamente se redujo a un 50% de esa carga total aplicada para posteriormente aplicar de nuevo la carga total, dejándola estática durante 24 horas hasta la próxima reducción de carga.

Al término de cada prueba los especímenes se limpiaron con una solución de 0.5% en masa de EDTA en agua destilada, durante 15 minutos (en tres intervalos de 5 minutos cada uno) para remover los productos de corrosión de la superficie de las probetas de ensayo. Se examinó la superficie limpia en el MEB, JEOL JSM-6701F, de alta resolución.

La propagación de grieta fue investigada por el análisis de imágenes orientacionales (OIM) a partir de mediciones de EBSD, utilizando un sistema Oxford Instruments HKL con un software Channel 5 acoplado al MEB. Para las mediciones de EBSD, la preparación de la muestra se realizó con papel de carburo de silicio del grado P400 a P4000, posteriormente la superficie se pulió con spray de diamante hasta $0.25 \mu\text{m}$ y finalmente se utilizó silica coloidal de 20 nm obteniendo un acabado libre de deformaciones de bajo de la superficie.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Pruebas SCC con carga estática

Se probaron distintas condiciones de trabajo para provocar micro-grietas en el material por SCC, de las cuales se muestran los resultados generales en la Tabla 3.

La Figura 2 presenta la comparación de diferentes condiciones de prueba en muestras de acero X52SS. Se observó la formación de picaduras de boca redonda en el acero X52SS para todas las probetas de ensayo de pruebas SCC (Tabla 3). Es importante mencionar que no se observó la formación de micro-grietas en el material a 30 días de inmersión y esfuerzos aplicados del 100% $\sigma_{0.2}$, o menores,

respectivamente. También se observó la formación de vértices en las bocas de las picaduras formadas lejanas al centro de la probeta de ensayo, es decir en las zonas con mayor concentración de esfuerzos.

Tabla 3. Resumen de resultados generales de pruebas de SCC con carga estática. La letra P indica la presencia de corrosión por picadura.

No. de prueba	1	2	3	4	5
pH	7.03	6.86	6.38	6.37	6.71
Solución	NS4	NS4	NS4	NS4	NS4
Duración (días)	28	30	30	60	60
$\sigma_{\text{aplicado}}/\sigma_{0.2}$ (%)	69.85	90.49	100.65	116.15	116.15
Corrosión en la superficie	P	P	P	P	P
Agrietamiento	No	No	No	Si	Si

Al incrementar el tiempo de inmersión a 60 días y el esfuerzo aplicado (>100% $\sigma_{0.2}$), entendiéndose éste último como carga estática una vez alcanzado el valor de carga total aplicada, se observó el inicio de vértices con punta roma y micro-grietas en la boca de las picaduras formadas en el material en solución NS4 con burbujeo constante de CO₂ y N₂, como se muestra en la Figura 2. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Zheng et al. (2006), donde se observó que la mayoría de las grietas por SCC en acero X80 se formaron a partir de 54 días de prueba en solución NS4 con burbujeo constante del 5% CO₂ balance con N₂.

Se sabe que las picaduras se generan primeramente por disolución anódica localizada, y posteriormente con el tiempo éstas crecen en dirección de la superficie y hacia el fondo. Este hecho incrementa la concentración de esfuerzos en la picadura; así mismo el mecanismo de inicio de grieta por SCC requiere un largo tiempo para observar la formación de micro-grietas bien definidas (Chen et al. 2011). Estos resultados sugieren que el inicio de micro-grieta en el acero

X52SS, a carga estática de 116% $\sigma_{0.2}$, requiere un tiempo mínimo de inmersión de 60 días.

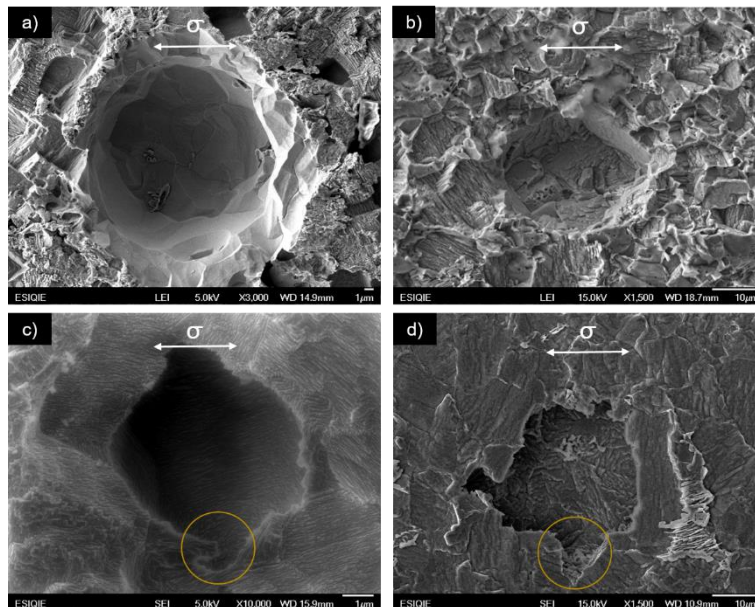


Figura 2. Comparación de pruebas de corrosión bajo esfuerzos con carga estática a) 30 días de inmersión a 90.4% $\sigma_{0.2}$, b) 30 días de inmersión a 100.6% $\sigma_{0.2}$, c) y d) 60 días de inmersión a 116.15% $\sigma_{0.2}$.

Por otra parte, el inicio de micro-grietas a 60 días de inmersión y carga estática de 116% $\sigma_{0.2}$ en el acero de estudio comenzó en picaduras formadas lejanas al centro de la probeta, mientras que las picaduras que se formaron en la zona central de la probeta no mostraron el inicio de agrietamiento o vértices. Este hecho se asocia con menor concentración de esfuerzos en dicha zona, es decir, al concentrarse mayor esfuerzo lejos del centro de la probeta existe mayor deformación plástica local. Se sabe que la corrosión selectiva puede ocurrir en algunos sitios anódicos, es decir, en ciertas bandas de deslizamiento generadas por dicha deformación (Chen et al. 2003), y a su vez incrementa la susceptibilidad del material a SCC; por lo que se puede atrapar más cantidad de hidrógeno en las zonas plásticas (Elboujdiani et al. 2012).

3.2. Pruebas SCC con carga pseudo-estática

La Figura 3a muestra la evidencia de la grieta en la zona cercana a la línea de fractura de la muestra del acero X52SS bajo condiciones de carga pseudo-estática

en solución NS4 con burbujeo constante de CO₂ y N₂. La información del mapa de desorientación de Kernel (Figura 3c) en conjunto con el mapa de orientaciones, de la zona cercana a la línea de fractura de la probeta, mostrado en la Figura 3b nos permite observar cualitativamente la distribución de esfuerzos en cada grano. La gama de colores en el mapa de desorientación de Kernel proporciona información cualitativa de la distribución de esfuerzos en el área analizada, siendo el color azul la no deformación del material y el rojo un concentrador de esfuerzos. Se puede notar que las orientaciones cercanas a la familia de planos {111} no son sitios probables de inicio de micro-grieta debido a que no muestran una deformación significativa en el grano. Este resultado concuerda con lo reportado en acero API X65 por Arafín, Szpunar (2009), los cuales confirmaron que los límites de grano de la familia de planos {110}//DT-DL {111}// DT-DL asociados con ejes de rotación <110> y <111> son de alta resistencia a SCC intergranular.

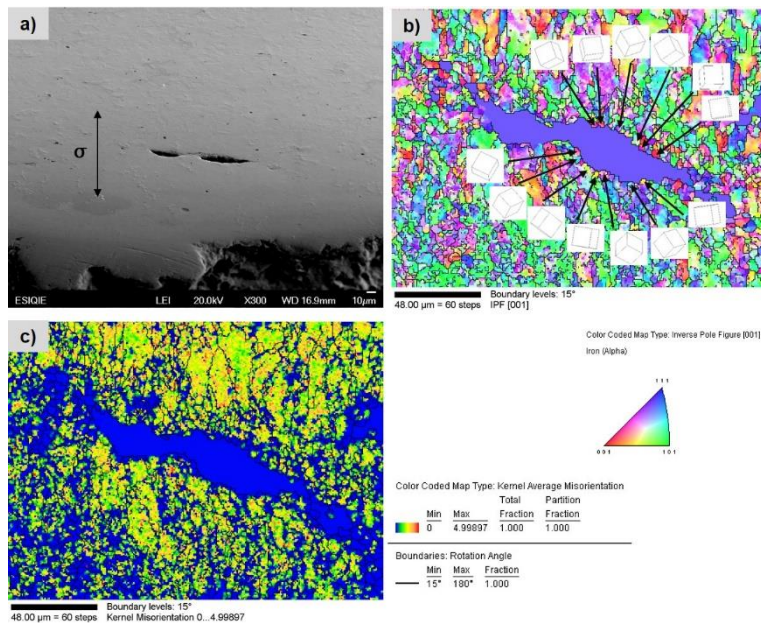


Figura 3. Grieta secundaria formada cercana a la línea de fractura en acero X52SS después de estar sumergido 26 días en solución NS4 con burbujeo constante de N₂ y CO₂ bajo carga pseudo-estática, a) Micrografía MEB de la zona analizada en EBSD, b) Mapa de orientaciones y c) Mapa de desorientación de Kernel.

De acuerdo a lo que se observa en el mapa de orientaciones de la Figura 3b, la grieta formada en el acero X52SS es transgranular, esto coincide con lo reportado

para SCC en pH cercano al neutral (Chen et al. 2011; Zheng et al. 2006); así mismo, los granos alrededor de la grieta están orientados cercanos a las familias de planos $\{001\}$, es decir, se sugiere que a estas familias de planos se asocia el camino de propagación de grieta, este hecho facilita el camino de propagación en el material. Sin embargo, visualmente los granos aledaños a la grieta están asociados con las orientaciones del tipo $\{110\}$ //ND mostrando menor deformación como se observa cualitativamente la distribución de esfuerzos en dichos planos en el mapa de desorientación de Kernel. Esto sugiere que dichos planos presentan mayor resistencia al fenómeno de SCC. Por otra parte, en el mapa de Kernel existen puntos rojos (concentradores de esfuerzo) cercano a las componentes de textura $\{001\}$ //ND. Estos resultados permiten proponer que el mecanismo inicio grietas por SCC depende fuertemente de las orientaciones cristalográficas de los granos del material. Primeramente, se forma una picadura, la cual es un concentrador de esfuerzos por naturaleza, sin embargo, (pese a que existe una carga externa aplicada) si el plano es resistente, dicha picadura no será un sitio probable para que ocurra la transición a grieta.

4. CONCLUSIONES

El mecanismo de inicio de grieta es una combinación sinérgica del ataque químico y la concentración de esfuerzos en las zonas cercanas a los cuellos, siendo éste último la fuerza motriz de transición a grieta, además de que existe una dependencia de la orientación cristalográfica del material, mostrando mayor susceptibilidad a SCC la familia de planos $\{001\}$ //ND. Se observó que a un tiempo mayor de exposición del acero API 5L X52 al medio corrosivo y mayor esfuerzo ejercido, la morfología de las grietas cambia, siendo más lisa la pared en la boca de la picadura a tiempos menores de 60 días. La etapa inicial de micro-grietas en el acero API 5L X52 a tiempos de inmersión de 60 días en solución NS4 y esfuerzos ejercidos de $116\% \sigma_{0.2}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al CIDIM-IPN por el apoyo otorgado en la realización de esta investigación derivado del proyecto No. 425103804.

REFERENCIAS

API Specification for Line Pipe. 2013. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Forty-Fifth Edition. USA.

Arafin, M.A.; Szpunar, J.A. 2009. A new Understanding of Intergranular Stress Corrosion Cracking Resistance of Pipeline Steel through Grain Boundary Character and Crystallographic Texture Studies. *Corrosion Science* 51: 119-128.

Chen, W. et al. 2003. Effect of Precyclic Loading on Stress-Corrosion-Cracking Initiation in an X-65 Pipeline Steel Exposed to Near-Neutral pH Soil Environment. *Metallurgical and Materials Transactions* 34A: 2601-2608.

Chen, W.; Eslami, A.; Fang, B.; Kania, R.; Worthingham, B.; Been, J.; Eadie, R. 2010. Stress Corrosion Initiation under the Disbonded Coating of Pipeline Steel in Near-Neutral pH Environment. *Corrosion Science* 52: 3750-3756.

Chen, W.; Eslami, A.; Kania, R.; Worthingham, B.; Boven, G.V.; Eadie, R. 2011. Effect of CO₂ and R-ratio on Near-Neutral pH Stress Corrosion Cracking Initiation under a Disbonded Coating of Pipeline Steel. *Corrosion Science* 53: 2318-2327.

Cheng, Y.F. 2013. *Stress Corrosion Cracking of Pipelines*. USA. WILEY.

Elboujdiani, M.; Eadie, R.L.; Fang, B. 2012. Blunt Crack Initiation and its Transition to Sharp Cracks in Pipeline Steel in Near-Neutral pH Solution. Proceedings of the 2012 9th International Pipeline Conference, September 24-28, 2012, Calgary, Alberta, Canada, IPC2012-90088.

Javidi, M.; Bahalaou, H. 2014. Investigating the Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Near-Neutral and High pH Environments for API 5L X52 Steel. *Corrosion Science* 80: 213-220.

Kho, H.; Saki, T.; Utsunomiya, H.; Miamiguchi, S. 2007. Deformation and texture evolution during high-speed rolling of AZ 31 Magnesium sheet, *Mater. Trans.* 48: 2023-2027.

Stansbury, E.E., Buchanan, R.A. 2000. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International, pp. 363-372, 381-385.

Taylor, C.J.; Zhai, T.; Wilkinson, A.J.; Martin, J.W. 1999. Influence of grain orientations on the initiation of fatigue damage in Al-Li alloy, *J. Microsc.* 195: 239-247.

Vengas, V.; Caleyó, F.; Gonzalez, J.L.; Baudin, T.; Hallen, J.M.; Penelle, R. 2005: EBSD study of hydrogen-induced cracking in API-5L-X-46 pipeline steel, *Scripta Mater* 52: 147-152.

Vengas, V.; Caleyó, F. ; Baudin, T.; Hallen, J.M.; Penelle, R. 2007. Role of crystallographic texture in hydrogen-induced cracking of low carbon steels for sour service piping, *Metal. Mater. Trans. A* 38: 1022-1031.

Wang, J.Q. et al. 2011. Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Near-Neutral pH Environment under Constant Load Tests with and without Preload. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27 (11), 1039-1049.

Yang, Y.; Cheng, Y. F. 2016. Effect of Stress on Corrosion at Crack Tip on Pipeline Steel in a Near-Neutral pH Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *Journal of Materials Engineering and Performance* 1059-9495.

Zheng, W.; Bibby, D., Bowker, J.T.; Gianetto, J.A.; Revie, R.W.; Williams, G. 2006. Near-Neutral pH SCC of Two Line Pipe Steels Under Quasi-Static Stressing Conditions. *Proceedings of IPC 2006, International Pipeline Conference*, September 25-29, Calgary, Alberta, Canada. IPC2006-10084.