



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES**

## **EFFECTO DE LOS ÓXIDOS EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE ACEROS FERRÍTICOS**

**Claudio Luis Ziobrowski**

IT/T-71/01

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
"Prof. Jorge A. Sabato"**

**Efecto de los óxidos en la fragilización por hidrógeno de  
aceros ferríticos (\*)**

**por Ing. Claudio Luis Ziobrowski**

**Director**

**Dr. José Ovejero García  
Dr. Alfredo Hazarabedian**

**(\*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**Republica Argentina**

**2001**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.

*A Marisa, Gonzalo y Natalí*

## ***Agradecimientos***

*El presente trabajo fue realizado en la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes. En general agradezco a quienes de una u otra forma colaboraron en la realización de la misma..*

*En forma especial quiero agradecer a:*

*Hector Raffaeli, espero que le pueda expresar en estas líneas todo mi agradecimiento por la ayuda brindada y en especial por su amistad.*

*A Pablo Bruzzoni, por su ayuda en la realización de las experiencias de permeación.*

*A Ricardo Montero y Ramón Castillo por su colaboración y en especial por su amistad.*

*Por ultimo a mis Directores, el Dr. José Ovejero García y el Dr. Alfredo Hazarabedian, todo mi agradecimiento por todo el interés y el apoyo que me brindaron durante el desarrollo de este trabajo.*

*Agradezco también el apoyo financiero brindado por PICT'97 12-000006-00143 ANPCyT.*

## ***Resumen***

El efecto perjudicial del hidrógeno sobre el acero es un tema de creciente interés tecnológico por cuanto el hidrógeno puede afectar significativamente las propiedades mecánicas de los aceros y por consiguiente la integridad de los elementos contruidos con ellos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre aceros a los cuales se les agregaron óxidos de titanio o de aluminio en forma intencional a fin de determinar la influencia de estos sobre el daño por hidrógeno.

Se realizaron ensayos de ampollado (FIH), permeación y tracción lenta a materiales en estado templado y templado y revenido.

Los resultados para el material templado dan un aumento en la fragilización debido a que compiten por un lado la fragilidad propia de la martensita y por el otro, las partículas actuarían como concentradores de tensiones.

En el material templado y revenido estas partículas tienen un efecto benéfico sobre la fragilización por hidrógeno. La presencia de las mismas produce un aumento de la solubilidad y una disminución del coeficiente aparente de difusión del hidrógeno ambos hechos conducen al aumento de la resistencia del acero a la fragilización por hidrógeno.

## ***Abstract***

The hydrogen effect on the steels is a topic of growing technological concern since the hydrogen can significantly degrade its mechanical properties and consequently the integrity of structures made of steel.

In this work the results obtained on steels to which titanium oxides or alumina particles were added in order to determine their influence on hydrogen embrittlement resistance are presented.

Hydrogen induced cracking (HIC), hydrogen permeation and hydrogen slow strain rate tests were performed to materials in the quenched and quenched and tempered state.

The results for the quenched material give an increase of the hydrogen embrittlement (HE), due to the intrinsic low hydrogen embrittlement resistance of martensite matrix and due to the fact that particles would act as stress concentrators.

In the quenched and tempered state these particles have a beneficial effect on the hydrogen embrittlement. Their presence produces an increment of the hydrogen solubility and a decrease of the apparent hydrogen diffusion coefficient, both facts lead to the increase of the hydrogen embrittlement resistance of the steel.

# Contenido

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1. Introducción</b>                                            | 1  |
| <b>2. Fundamentos del daño por hidrógeno en aceros</b>            | 3  |
| 2.1. fuentes de hidrógeno                                         | 3  |
| 2.2. Transporte de Hidrógeno en los aceros                        | 4  |
| 2.3. Concepto de trampa                                           | 8  |
| 2.3.1. Trampa atractiva                                           | 8  |
| 2.3.2. Trampa física                                              | 9  |
| 2.3.3. Trampa mixta                                               | 9  |
| 2.4. Daño por hidrógeno                                           | 12 |
| 2.4.1. Ampollado                                                  | 12 |
| 2.4.2. Fragilización por hidrógeno                                | 14 |
| 2.4.2.1. Microestructura                                          | 16 |
| 2.4.2.2. Segregación                                              | 17 |
| 2.4.2.3. Tamaño de grano                                          | 17 |
| 2.4.2.4. Inclusiones                                              | 18 |
| 2.4.2.5. Modos de fractura                                        | 18 |
| 2.5. Mecanismos de la fragilización por hidrógeno                 | 19 |
| 2.5.1. Mecanismo de la presión interna                            | 19 |
| 2.5.2. Mecanismo de la descohesión                                | 20 |
| 2.5.3. Interacción del hidrógeno con las dislocaciones            | 21 |
| 2.5.4. Modelo de la deformación localizada inducida por absorción | 22 |
| 2.5.5. Formación de hidruros                                      | 23 |
| <b>3. Desarrollo experimental</b>                                 | 23 |
| 3.1. Fusión de los lingotes                                       | 23 |
| 3.2. Plan de laminación                                           | 26 |
| 3.3. Tratamientos térmicos                                        | 26 |
| 3.4. Estudio microestructural                                     | 28 |

|                                                     |           |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| 3.5 Ensayos de ampollado.....                       | 28        |
| 3.5.1 Realización del ensayo.....                   | 29        |
| 3.5.2 Evaluación del ensayo.....                    | 30        |
| 3.5.2.1 Evaluación metalográfica .....              | 30        |
| 3.5.2.2 Evaluación ultrasónica .....                | 32        |
| 3.6 Ensayos de permeación.....                      | 33        |
| 3.6.1 Descripción del ensayo de permeación .....    | 36        |
| 3.7 Ensayos de tracción lenta .....                 | 39        |
| <b>4. Resultados experimentales.....</b>            | <b>43</b> |
| 4.1. Estudio microestructural .....                 | 43        |
| 4.2. Ensayos de ampollado .....                     | 46        |
| 4.3. Ensayos de tracción lenta.....                 | 47        |
| 4.3.1. Material en estado templado .....            | 47        |
| 4.3.2. Material en estado templado y revenido ..... | 54        |
| 4.4 Ensayos de permeación.....                      | 59        |
| <b>5. Discusión.....</b>                            | <b>63</b> |
| <b>6. Resultados.....</b>                           | <b>66</b> |
| <b>7. Líneas futuras.....</b>                       | <b>67</b> |
| <b>8. Referencias.....</b>                          | <b>68</b> |

## ***1. Introducción***

La interacción entre el hidrógeno y los metales merecen un especial interés desde el punto de vista tecnológico por cuanto el hidrógeno puede afectar, en forma significativa, las propiedades mecánicas de diversos materiales metálicos y por ende la integridad de los componentes contruidos con ellos.

El daño por hidrógeno es uno de los principales problemas que sufren los aceros empleados en la industria del petróleo.

Entre los casos donde el fenómeno es más frecuente pueden citarse cañerías, recipientes a presión y tanques de almacenamiento en industrias químicas, petroquímicas, petroleras, etc.

En los aceros existen, a la temperatura ambiente, dos tipos importantes de daño por hidrógeno y estos son; la Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH, Ampollado) y la Fragilización por Hidrógeno (FPH)

La fisuración inducida por hidrógeno, también denominado Blistering o ampollado es un fenómeno irreversible y se produce cuando el hidrógeno atómico generado, en la superficie del material, como consecuencia de alguna reacción de corrosión, penetra y precipita en el interior (Interfaz matriz-inclusion, matriz-carburo, zonas segregadas, etc.).

La fragilización por hidrógeno es sin duda el modo de fragilización más peligroso. Este tipo de daño se traduce en una alteración de las propiedades mecánicas principalmente la ductilidad pudiendo, en algunos casos, conducir a roturas catastróficas. Para producirse necesita de la presencia de hidrógeno, tensiones y de un material susceptible.

Este tipo de daño es el que predomina en los tubos utilizados en los pozos de petróleo, debido a que estos están sometidos a la acción conjunta de sollicitaciones mecánicas, como así también a la acción agresiva del medio (presencia de  $H_2S$ ,  $NaCl$ , etc.).

Esto plantea la necesidad de obtener aceros que combinen alta resistencia mecánica y buena resistencia a la FPH, siendo esto, a menudo, poco compatible.

Las inclusiones no metálicas juegan un papel muy importante en el daño que sufren los aceros por efecto del hidrógeno. Estos contienen por lo general; distintos tipos de inclusiones (sulfuros, óxidos, silicatos, etc.) de distinto tamaño y morfología. El rol de los sulfuros en este fenómeno ha sido claramente establecido en estudios anteriores, no así el de los otros tipos de inclusiones.

Dentro de este contexto, el objetivo de este trabajo es determinar el rol de los óxidos (tipo, tamaño, morfología) sobre el daño por hidrógeno de aceros ferríticos.

## ***2. Fundamentos del ataque por hidrógeno en aceros***

En la práctica existen numerosas situaciones que posibilitan la entrada de hidrógeno en el metal.

- 1) Sistemas en los que el hidrógeno se encuentra circulando en recipientes metálicos a altas presiones y/o temperaturas, como en la industria petroquímica.
- 2) Sistemas en los que el hidrógeno aparece como producto de una reacción de corrosión. Este caso se da en cañerías que transportan crudos o gases ácidos de petróleo, que contienen cantidades apreciables de sulfuro de hidrógeno. El  $\text{SH}_2$  actúa produciendo dos efectos; colabora en la generación de hidrógeno y promueve su ingreso, envenenando la recombinación del hidrógeno adsorbido en hidrógeno molecular.
- 3) Sistemas en los que el hidrógeno aparece como producto de algún proceso electroquímico, como ser procesos de galvanoplastia.

### **2.1. Fuentes de hidrógeno**

Muchos de los productos utilizados en la industria del gas y del petróleo son fabricados con aceros de bajo carbono y de baja aleación

La forma más común de hidrógeno disponible en recipientes a presión y tuberías de acero es aquella generada por la disociación del sulfuro de hidrógeno en presencia de un medio acuoso. Las reacciones que se producen son las siguientes.

Ánodo.



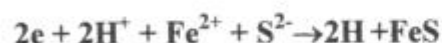
Disociación del  $\text{H}_2\text{S}$



Donde



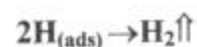
Cátodo



En presencia de  $\text{H}_2\text{O}$



El hidrógeno adsorbido por el acero puede recombinarse para formar hidrógeno molecular



El control del PH y la concentración de  $\text{SH}_2$  son un importante factor a tener en cuenta, ya que de estos depende la cantidad de hidrógeno adsorbido. Esto se debe a que a medida que aumenta la acidez del medio, también aumenta la velocidad de corrosión, impidiendo la formación de la capa pasivante de óxido de hierro que impide la entrada de hidrógeno y además impide la recombinación del hidrógeno en la superficie.

## 2.2. Transporte del Hidrógeno en los Aceros.

El movimiento de hidrógeno en los aceros ocurre por la migración de átomos a través de la red. Las moléculas de hidrógeno son relativamente grandes y solamente la forma

atómica puede difundir efectivamente a través de la red. El movimiento se realiza a través de los espacios tetraédricos u octaédricos.

Este hidrógeno atómico al ser un elemento intersticial tiene una alta velocidad de difusión.

La fuerza impulsora para la difusión es el gradiente de potencial químico que resulta de un gradiente en la concentración de hidrógeno en la red o de un gradiente en la componente hidrostática de un campo de tensión elástico. El hidrógeno difunde de una zona de alto potencial químico hacia una zona de bajo potencial, de manera de poder equilibrar el mismo.

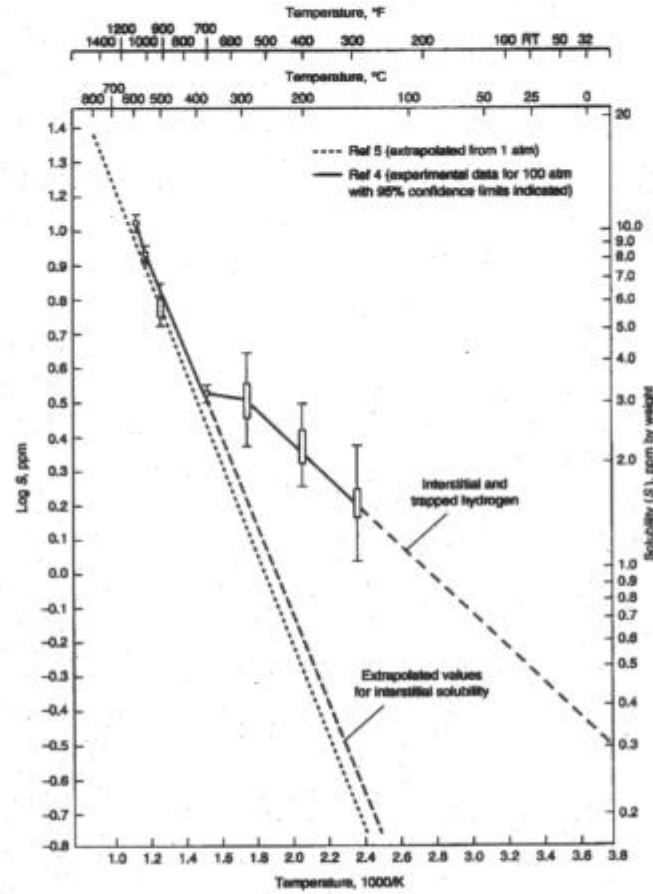
La difusión del hidrógeno también podría ser motivada por un gradiente de tensiones, por un gradiente eléctrico o por un gradiente de temperatura.

De acuerdo a las leyes de Fick la difusión continuara hasta que el gradiente de potencial químico quede eliminado. Localmente podría ocurrir que a la fuerza impulsora generada por el gradiente de concentración o tensión se oponga una fuerza generada por un gradiente de tensiones. Ambas fuerzas actúan en forma independiente.

La localización del hidrógeno en zonas altamente tensionadas es conocida por ser un factor importante en las características de la falla de un acero conteniendo hidrógeno.

Cuando una tensión es aplicada el potencial químico de hidrógeno puede ser temporariamente mas bajo que el de equilibrio porque, como resultado de esa tensión, la solubilidad aumenta, ya que el hidrógeno difunde a esos sitios.

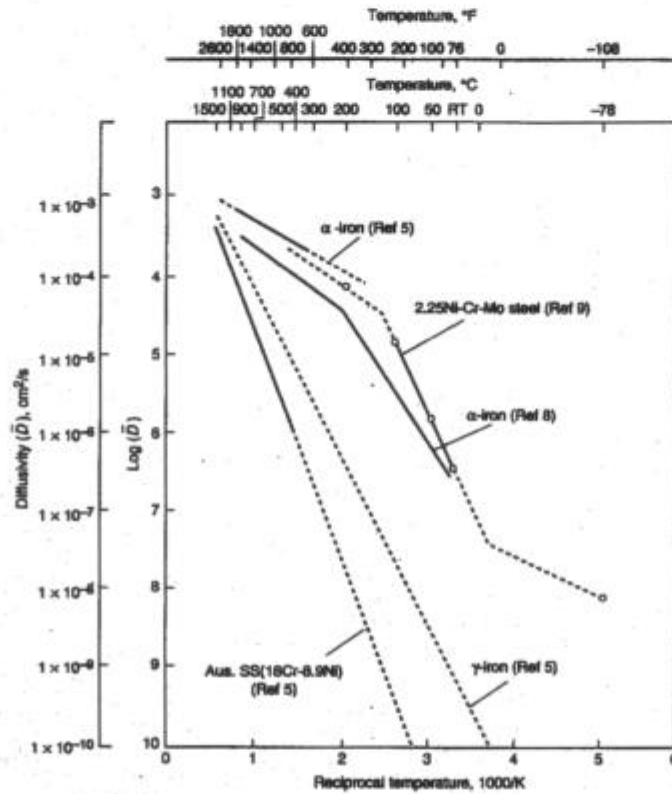
Tanto la solubilidad como el coeficiente de difusión varían con la temperatura. En el caso de la solubilidad esta decrece con la temperatura(Fig.1). A temperaturas por debajo de los 400 C; los valores observados son mucho más altos que aquellos predichos por una extrapolación de los valores medidos a alta Temperatura[5-6].



**Fig.1** solubilidad de hidrógeno en Fe $\alpha$  a 100atm

Para la difusión observamos que por encima de los 400°C los coeficientes de difusión son tres veces mayores que los valores correspondientes a baja temperatura (fig2). Además se observa que a bajas temperaturas los valores son más divergentes.

Este comportamiento tiene su explicación en el hecho que a bajas temperaturas el exceso de hidrógeno que no es soluble intersticialmente es retenido en sitios comúnmente denominados trampas.



**Fig2.** Difusión de hidrógeno en Fe y Acero

Darken y Smith [51] fueron los primeros en suponer la existencia de estos sitios. Las trampas actúan reteniendo los átomos de hidrógeno que se mueven por un mecanismo de saltos entre intersticios y demoran el proceso de difusión.

### 2.3. Concepto de trampa

Se denomina trampa a aquellos sitios preferenciales donde el hidrógeno es localizado, por ejemplo cavidades, interfaces matriz-carburos, interfaces matriz-inclusión, dislocaciones, bordes de grano, etc.

Estas aumentan la solubilidad del hidrógeno, ya que aumentan la cantidad de sitios en donde este puede alojarse. La presencia de trampas es uno de los factores principales que determinan la susceptibilidad al daño por hidrógeno en aceros.

Hay varias clasificaciones, siendo una de la mas conocida la de Pressouyre[7,8]. Este las clasifico en tres categorías.

#### 2.3.1. Trampa atractiva.

Donde la tendencia del hidrógeno a ser atrapado está gobernado por fuerzas de atracción. Estas fuerzas pueden ser debidas a fuerzas de carácter electrónico, fuerzas debidas a un campo de tensiones o a un gradiente de temperaturas.

En el primero de los casos, el hidrógeno disuelto en el hierro, contribuye cediendo su electrón en exceso al gas de electrones del metal y todo defecto que introduzca una vacancia electrónica, atraerá al hidrógeno a fin de alcanzar la neutralidad.

Cuando se produce un campo de tensiones (fig3b), al estar la red distorsionada, se genera un gradiente en el coeficiente de difusión. Se produce una variación en la altura de los saltos y la frecuencia de los mismos se ve afectada.

Las diferencias de temperaturas, como la que se producen en un lingote que esta solidificando generan fuerzas que hacen que el hidrógeno sea atraído hacia las zonas mas calientes. Esto se debe que la solubilidad se ve incrementada con el aumento de temperatura.

### 2.3.2. Trampa física.

La presencia del hidrógeno se ve favorecida energéticamente debido a la existencia de una discontinuidad física (fig3b). Ejemplos típicos de estas trampas son las cavidades, interfaces, bordes de grano, etc.

### 2.3.3. Trampa mixta

Estas son una combinación de las dos anteriores. En general es muy difícil encontrar trampas que sean puramente físicas o atractivas.

Un ejemplo de este tipo de trampas son las dislocaciones de borde en la cual se combina el carácter atractivo del campo de tensiones de tracción y el carácter físico debido a la distorsión de la red.

Otra clasificación muy usada es de acuerdo a su carácter de reversibilidad(Tabla2.1).

Las trampas reversibles son aquellas en las que la probabilidad de que el hidrógeno salga es muy alta. Se produce un intercambio rápido con la red, ya que el hidrógeno puede entrar y salir fácilmente.

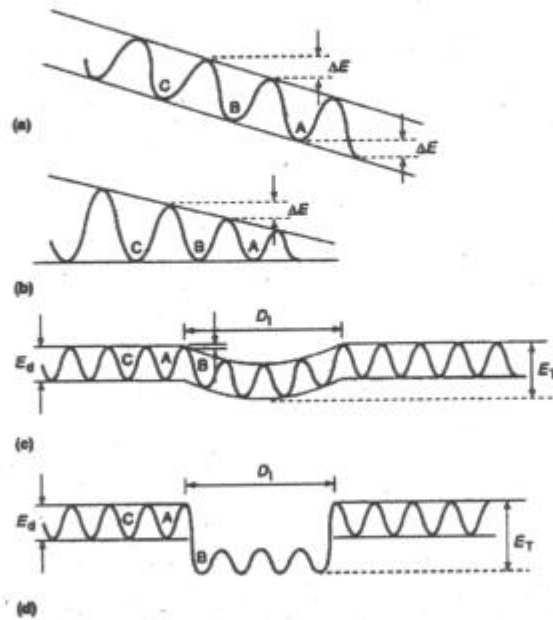
En cambio en una trampa irreversible la probabilidad de que el hidrógeno salga es muy baja, siendo el tiempo de permanencia mas elevado.

Las diferencias entre trampas reversibles e irreversibles son fundamentalmente para una mejor comprensión de los mecanismos de fragilización por hidrógeno. Por un lado hay Trampas que en ciertas condiciones son irreversibles y guardan su hidrógeno y otras que no lo hacen y actúan como reversibles.

| Tipo de trampa                   | Ejemplo                                                  | Energía de interacción<br>(KJ/mol) | Carácter de la<br>trampa             |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Sitio intersticial de la<br>red. | -                                                        | 7,7                                | Por definición la<br>mas reversible. |
| Trampas atómicas                 | Ti                                                       | 26                                 | Reversible                           |
| Trampas<br>unidimensionales      | Dislocaciones                                            | 24-30                              | Reversible                           |
|                                  | Punto triple                                             | >77                                | Probablemente<br>irreversible        |
| Trampas<br>bidimensionales       | Interfaces<br>partícula-red<br>TiC-Fe <sub>3</sub> C-MnS | 78-95                              | irreversible                         |
|                                  | Bordes de grano                                          | 29-58                              | mixta                                |
|                                  | Superficies<br>internas                                  | 68-96                              | Mixta                                |
| Trampas<br>tridimensionales      | Cavidad                                                  | >29                                | Mixta                                |
|                                  | Partículas                                               | -                                  | Mixta                                |

**Tabla 2.1** Clasificación de las trampas en aceros ferríticos a 298°K

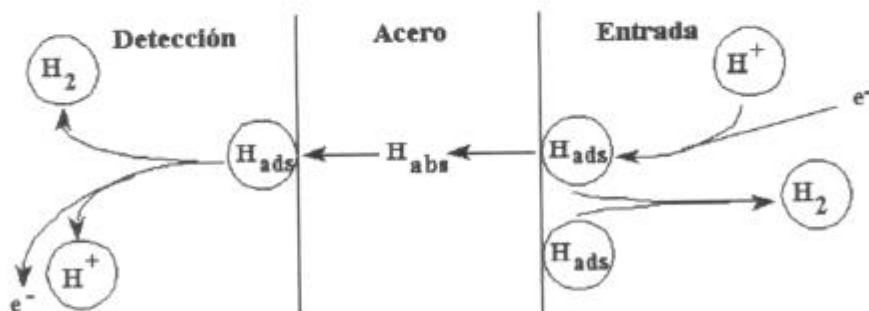
En la Fig.3 se observa que para una misma ET (Energía de la Trampa), es más fácil para el hidrógeno dejar la trampa atractiva que la física. Necesita de pequeños saltos para salir de ella, mientras que para la física necesita de mayor Energía. En conclusión las trampas atractivas son más reversibles que las físicas.



**Fig. 3** Esquema de los mecanismos para la difusión de átomos de hidrógeno a través de la red. a) Acción de la fuerza de empuje sobre el átomo. b) Gradiente del coeficiente de difusión c) Trampa atractiva. d) trampa física.

Con el objetivo de analizar el efecto del atrapamiento de hidrógeno sobre el coeficiente de difusión se utiliza el ensayo de permeación.

Este ensayo consiste en hacer atravesar el hidrógeno generado en una de las caras de una probeta de acero (en forma gaseosa o electroquímica) y medir al cabo de un cierto tiempo el flujo de hidrógeno saliente (Fig.4).



**Fig.4** evolución del hidrógeno

Mediante esta técnica se obtiene el coeficiente de difusión aparente ( $D_{ap}$ ). Los valores del coeficiente de difusión son calculados en base al tiempo de retardo ( $T_{lag}$ ), donde se verifica :

$$D_{ap} = \frac{e^2}{6t_{lag}}$$

$D_{ap}$ : coeficiente de difusión aparente ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).

$T_{lag}$ : tiempo de retardo o tiempo correspondiente a un 63% del valor del flujo estacionario.

$e$ : espesor de la probeta

## 2.4. Daño por hidrógeno

Hay una gran variedad de situaciones donde se observa este tipo de degradación de las propiedades. Este fenómeno es sumamente complejo y si bien existen numerosas teorías que explican su comportamiento, también hay marcadas discrepancias entre los mecanismos propuestos.

Este trabajo esta referido a dos tipos de daño que se producen a temperatura ambiente y que son; la fisuración por Hidrógeno (Ampollado, FIH) y la fragilización por Hidrógeno.

### 2.4.1. Ampollado(FIH).

Este tipo de degradación se manifiesta por la aparición de ampollas sobre la superficie o la presencia de fisuras a través del espesor de la chapa (Fig.5). Estas fisuras internas suelen presentar dos aspectos:

a) Fisuras rectas, en sentido paralelo a la dirección de laminación[12].

b) Fisuras escalonadas, formadas por tramos rectos propagados en forma escalonada a través del espesor de la chapa[13].

El ampollado se produce cuando parte del hidrógeno atómico generado en la superficie del material, como consecuencia de una reacción de corrosión, penetra y precipita en el interior, principalmente en interfaces entre matriz e inclusiones, matriz-carburos, generando la iniciación de una fisura que se propaga a través del material[5,10,16].

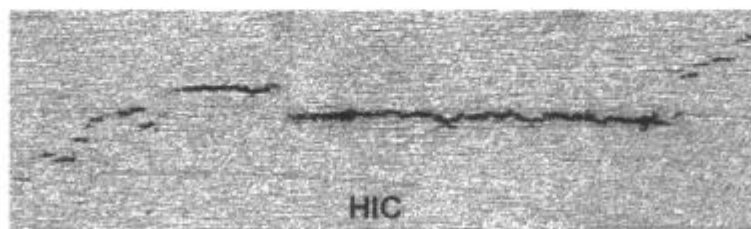
También se ha observado que las fisuras encuentran un camino de propagación más fácil en bandas con microdureza superior a 300 HV[9-11], asociadas a la segregación de elementos tales como fósforo, manganeso y silicio en aceros con %C entre 0.05 y 0.15.

Este tipo de falla también conocido como fisuración inducida por hidrógeno(FIH), se presenta en aceros de baja resistencia mecánica ( $< 550\text{MPa}$ ). En particular en aquellos utilizados para oleoductos y gasoductos.

Para que este tipo de falla aparezca es necesario que exista un medio severo que promueva la entrada energética de hidrógeno en el material.

Otras características importantes es que se produce en ausencia de tensiones externas y se encuentra generalmente asociado con la presencia de inclusiones no metálicas, tales como sulfuros de Mn o cadenas de óxidos. Siendo importante el tipo de inclusión, la forma, tamaño y naturaleza de la interfaz generada.

El ampollado se caracteriza por ser un fenómeno irreversible, es decir una vez producido no desaparece por eliminación del hidrógeno. No presenta problemas de roturas catastróficas, siendo detectable por observación visual o ultrasonido.



**Fig.5 fisuras producidas por ampollado**

### 2.4.2. Fragilización por hidrógeno

Este fenómeno es sin duda el modo de fragilización mas peligroso que podemos encontrar en los aceros de alta resistencia y se traduce en un empobrecimiento de las propiedades mecánicas. La ductilidad se ve reducida marcadamente[34] y el modo de fractura cambia de dúctil a frágil por clivaje o intergranular[14,17].

La fractura es típicamente intergranular en aceros de alta resistencia (700MPa) o áreas de alta dureza y transgranular en algunos aceros de baja resistencia (550-700MPa)

El modo de fractura puede variar dependiendo de las condiciones del ensayo. Así un material con una cierta cantidad de hidrógeno, ensayado a alta velocidad de deformación a baja Temperatura presenta fractura dúctil, en cambio imponiéndole una velocidades de deformación baja, este romperá en forma frágil.

Entre los factores condicionantes podemos mencionar los siguientes:

- Características metalúrgicas del material.
- Nivel de tensiones actuantes.
- Concentración de hidrógeno.
- Temperatura en servicio o del ensayo.

Esta generalmente aceptado que la fragilización por hidrógeno se produce como resultado del transporte y acumulación de hidrógeno en sitios tales como inclusiones, interfaces, bordes de grano, etc. Es evidente que no existe un único modo de fractura y la falla puede ocurrir por mas de un mecanismo. El mecanismo que predomine dependerá de la composición, microestructura, densidad de las trampas y condiciones del ensayo.

Todas las teorías tienen un punto en común y es la que para que ocurra fragilización es necesario que la concentración de hidrógeno en una región del material ( $C_H$ ) sea

superior a una concentración crítica ( $C_K$ ), de esta manera se producirá la iniciación y propagación de una fisura.

Resumiendo el criterio de fragilización puede resumirse en el siguiente cuadro.

Si  $C_H \ll C_K$  entonces  $\sigma_T^H \ll \sigma_C^H$ . No hay iniciación de fisura

$C_H = C_K$  entonces  $\sigma_T^H = \sigma_C^H$ . Iniciación de fisura

$C_H \gg C_K$  entonces  $\sigma_T^H \gg \sigma_C^H$ . Iniciación y propagación.

En la figura.6(a) se observa un material sin hidrógeno en el cual se producirán fisuras cuando  $\sigma_T^H \geq \sigma_C^H$  (figura. 6b).

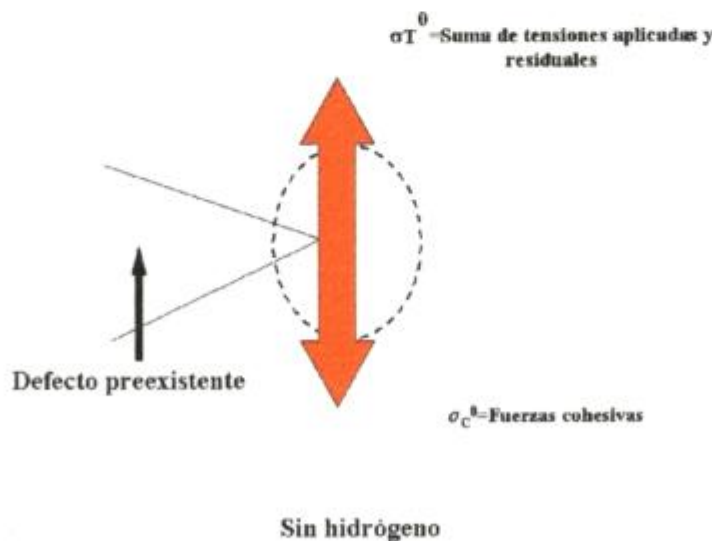
Siendo:

$\sigma_T^H$ : tensiones residuales + tensiones aplicadas + tensiones inducidas por hidrógeno.

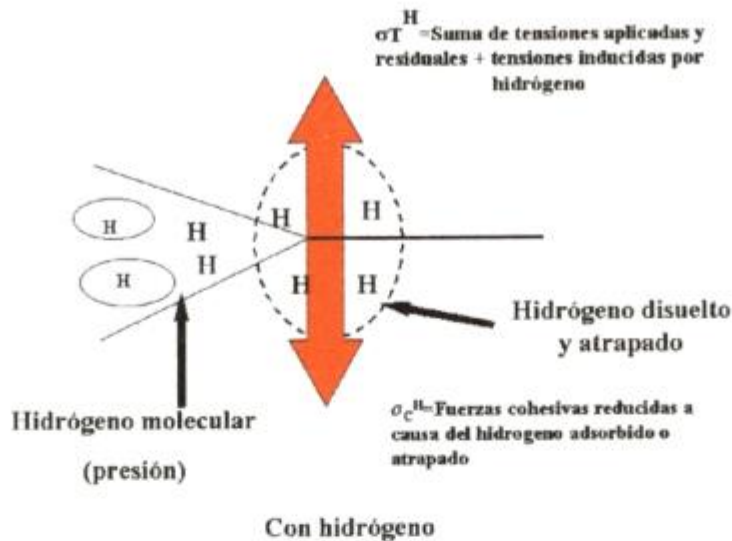
$\sigma_C^H$ : fuerzas cohesivas reducidas en presencia de hidrógeno.

La concentración crítica ( $C_K$ ) es función de parámetros tales como la microestructura, propiedades mecánicas y de los defectos presentes en el material.

La concentración real ( $C_H$ ) depende de las variables que afectan a ( $C_K$ ) y de otras tales como la temperatura, características del medio y de la tensión aplicada.



**Fig. 6(a)** Material sin hidrógeno.



**Fig. 6** Efectos del Hidrógeno

Entre los parámetros que actúan sobre la concentración crítica ( $C_k$ ) tenemos tres grupos, a saber: defectos presentes en el material, la microestructura y las propiedades mecánicas.

Estos grupos están relacionados entre sí y a su vez dependen de la composición química y de los tratamientos termomecánicos.

Para una dada estructura y un dado tipo de defecto uno puede considerar que hay una concentración crítica de hidrógeno y un nivel de tensión para que ocurra fisuración.

A su vez la concentración real de hidrógeno ( $C_H$ ) se ve afectada por las mismas variables que afectan a la ( $C_k$ ) y de otras tales como, la temperatura, las características del medio y el nivel de tensiones actuantes.

#### 2.4.2.1. Microestructura.

En los aceros la fragilización por hidrógeno está fuertemente vinculada a su microestructura[1,15]. Dentro de las más susceptibles encontramos las estructuras de

temple, luego las estructuras ferríticas medianamente sensibles y las estructuras austeníticas poco sensibles.

Las estructuras laminares son más sensibles que las globulares.

Para los aceros ferríticos el ordenamiento en orden decreciente sería el siguiente:

| Martensita  | Bainita     | Aceros       | Aceros                      | Aceros                                           |
|-------------|-------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|
| sin revenir | sin revenir | Normalizados | Normalizados y<br>revenidos | Templados y revenidos o<br>aceros esferoidizados |

Disminución de la susceptibilidad.⇒

Esta tendencia puede explicarse en base al efecto beneficioso de:

- a) Distribución de carburos finos y redondeados respecto a carburos laminares.
- b) Tamaño de grano fino, con fina subestructura de dislocaciones.

### 2.4.2.2. Segregación.

Por segregación nos referimos a todas aquellas impurezas que se acumulan en forma preferencial en bordes de grano y disminuyen la cohesión de los mismos. Estas disminuciones podrían resultar en una disminución de ( $C_k$ ).

Entre los elementos más perjudiciales encontramos el fósforo y el manganeso, los cuales se segregan fuertemente y promueven la formación de bandas duras de bainita y martensita. Estas serán sitios preferenciales para la propagación de fisuras[18,19,33].

### 2.4.2.3. Tamaño de grano

La disminución del tamaño de grano aumenta la resistencia en medios hidrogenados. Esto se explica, porque hay una mejor distribución del hidrógeno al aumentar la densidad de las trampas en bordes de grano[20].

### 2.4.2.4. Inclusiones

Las inclusiones afectan en forma muy notable la susceptibilidad de los aceros frente al daño por hidrógeno. Las mas perjudiciales son los sulfuros de manganeso, los cuales se tornan alargados durante los procesos de conformado.

También las inclusiones de alúmina están consideradas como promotoras de fisuración, ya que éstas frecuentemente se unen en grupos denominados “aglomerados”[21]. La formación de éstos se debe a fuerzas interfaciales que tratan de disminuir la superficie de la interfaz acero-inclusión mediante la unión de partículas de alúmina separadas. En mayor o menor grado su efecto podrá ser reducido haciendo un control de su tamaño, forma , distribución y densidad.

Con respecto a la forma de las inclusiones se prefieren las de formas redondeadas. Las alargadas (SMn) son muy perjudiciales ya que sus extremos pueden actuar como concentradores de tensión y promover la propagación de una fisura.

Su tamaño debe ser el menor posible y deben estar homogéneamente distribuidas, con lo cual se obtiene una distribución uniforme de hidrógeno.

La influencia de la densidad esta relacionada con la característica y el tipo de inclusión. Se debe disminuir al mínimo la densidad de aquellas que tiendan a ser iniciadoras de fisuras. Por el contrario se buscaría aumentar la densidad de aquellas que por sus características ( tamaño y coherencia) sean capaces de retener hidrógeno y evitar que este difunda a lugares peligrosos y tienda a iniciar fisuras.

### 2.4.2.5. Modos de fractura

Los siguientes modos de fractura fueron observados en materiales frágilizados por hidrógeno : clivaje, cuasi-clivaje (acompañada por una gran deformación plástica) y coalescencia de microcavidades[17].

El modo de fractura operativo dependerá entre otras variables de la temperatura del ensayo y de la concentración de hidrógeno.

En general cuando la concentración de hidrógeno aumenta, el modo de fractura cambia de coalescencia de microcavidades a clivaje o cuasiclivaje en las regiones de máxima fragilización.

La temperatura afecta en forma notable el modo de falla. En general a alta temperatura la falla ocurre por coalescencia de microcavidades.

### **2.5. Mecanismos de fragilización por hidrógeno**

La gran variedad de comportamientos observados en los sistemas metal-hidrógeno es tan amplia, que se ha hecho imposible la total comprensión de los mecanismos actuantes en los distintos casos[14,22].

Actualmente, se ha difundido la idea que ninguno de los mecanismos propuestos es lo suficientemente general para explicar todos los casos observados, siendo factible que varios de los mismos puedan actuar simultáneamente, según las condiciones del ensayo.

Los mecanismos propuestos pueden agruparse como sigue:

#### **2.5.1. Mecanismo de la presión interna**

Este mecanismo fue desarrollado por Zapffe y Sims[23], Kazinczy[24], Tetelman y Robertson[25]. Según esta teoría el hidrógeno disuelto en el metal, se recombina formando  $H_2$  al encontrar cavidades internas o grietas. En estos sitios se alcanzan presiones elevadas, lo que provoca la propagación de las fisuras, que se expanden por deformación plástica o clivaje.

Esta teoría no responde en forma adecuada por ejemplo, porque el tipo de fractura pasa de dúctil a frágil.

Este modelo tampoco puede explicar como se produce fragilización en aceros de alta resistencia mecánica expuestos a débiles presiones de hidrógeno ( $<1$  atm).

Tampoco se explica la ausencia de fragilización en presencia de argón o helio, ya que si solo fuera el rol del hidrógeno el de llenar las cavidades y establecer una presión, la fragilización no sería específica de un gas.

Este modelo sí explica el fenómeno de ampollado correctamente.

### **2.5.2. Mecanismo de la descohesión**

Esta teoría sostiene que la fractura frágil ocurre cuando la tensión local supera la fuerza de unión atómica. De esta forma es posible la nucleación de microfisuras cuando se alcanza esta tensión local, que es menor en presencia de hidrógeno. Este mecanismo fue sugerido por Troiano[26] y luego extendido por Oriani[27].

Los lugares donde ocurre la descohesión pueden ser indistintamente la red o coincidir con defectos tales como bordes de grano o interfaces.

El mecanismo de descohesión, puede ser importante para la fractura intergranular en algunos sistemas, pero no parece tener importancia fuera del equilibrio, en fracturas rápidas e intermitentes.

Las mediciones directas del efecto del hidrógeno sobre la energía de separación sugieren que, a las concentraciones de hidrógeno que causan fragilización los cambios relacionados al hidrógeno son pequeños. Si bien hay un cambio en la energía durante la segregación de hidrógeno en las interfases, sugieren un decrecimiento de la energía por el hidrógeno segregado, la magnitud de tal efecto puede ser demasiado pequeña para causar fractura por descohesión antes de la intervención de la fractura causado por un mecanismo de fragilización alternativo.

### 2.5.3. Interacción del hidrógeno con las dislocaciones

Este mecanismo fue propuesto por Bastien y Azou[28], a partir de muestras de acero de bajo carbono. Estos propusieron que el hidrógeno es transportado por las dislocaciones, que se ponen en movimiento durante la deformación plástica.

Este hidrógeno se recombina en microfisuras , generándose una presión importante que conduce el material a la fragilización .

Este proceso es función de la difusión y por esta razón se suprime a baja temperatura y también a altas velocidades de deformación , pues no hay tiempo para que se complete el proceso.

Hay varias teorías sobre la interacción hidrógeno dislocaciones. Otra explicación es la debida a Vaughan y Morton[52], entre otros y ellos suponen que el hidrógeno impide el libre movimiento de las dislocaciones, reduciendo el material su capacidad de relevar tensiones.

### 2.5.4. Modelo de la deformación localizada inducida por absorción

Beachen [29], sugirió sobre la base de estudios de fractografía que la fragilización por hidrógeno de los aceros esta asociado a un incremento localizado de deformación plástica en la punta de la fisura.

Este punto de vista no obtuvo muchos adeptos hasta que Lynch [30]y Birnbaum[31] lo volvieron a considerar .Este mecanismo esta basado en experiencias en tracción de laminas delgadas en cámaras ambientales en microscopios de transmisión (MET) en presencia de hidrógeno u otros gases.

En un rango de temperaturas y velocidades la presencia del hidrógeno disminuye las barreras al movimiento de las dislocaciones ,con lo que aumentaba la cantidad de deformación en una región localizada adyacente a la superficie de fractura.

Observaron que dislocaciones que se encontraban estáticas al vacío o con un gas inerte, comenzaban a moverse si se introducía hidrógeno. Una vez removido el gas la actividad cesaba.

### **2.5.5. Formación de hidruros**

Este modelo fue propuesto por Westlake [32] y está relacionado con la formación de una fase frágil rica en hidrógeno, la cual difiere en sus propiedades mecánicas del resto de la matriz.

El típico sistema que exhibe fallas por este mecanismo es aquel asociado a la formación de Hidruros estables, tal es el caso de sistemas tales como Nb, V, Ta, Ti, Zr y sus aleaciones.

Este mecanismo considera la presencia de tensiones de tracción como la fuerza impulsora para la difusión de H. En este caso la tensión favorece la formación del precipitado, pues permitiría la reducción de la energía libre de formación del mismo al compensar el cambio de volumen experimentado. Una vez formado, el precipitado frágil se rompe por clivaje y la fisura se propaga hasta la interfase hidruro-matriz. La deformación plástica de la matriz más dúctil producirá un redondeo de la punta de la fisura; esta actuará como un nuevo concentrador de tensiones, produciéndose la propagación frágil de la fisura.

### 3.Desarrollo experimental

El material empleado fue un acero API 5L grado 70, comúnmente utilizado en la construcción de oleoductos y gasoductos , el cual tiene la siguiente composición química (tabla3.1).

| C    | Mn   | P     | S     | Al    | Cr   | Ni   | V    | Mo    | Cu   | Nb    | Ti    |
|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 0.06 | 1.46 | 0.014 | 0.001 | 0.035 | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.005 | 0.02 | 0.043 | 0.026 |

**Tabla 3.1.** Composición Acero API 5L (%Peso)

#### 3.1 Fusión de los lingotes.

Este material fue refundido en un horno a inducción bajo vacío (DEGUSSA) y se prepararon tres lingotes de 2kg,a saber:

- 1) acero refundido.
- 2) acero con 0,3 % de Alúmina ( $0.05\mu$ ).
- 3) acero con 0,3 % de óxido de titanio (tamaño variable de 1-5 $\mu$ ).

Para la refusión, se agregaron calmantes (Si-Mn) para desoxidar. Las partículas en todos los casos, fueron agregadas antes de efectuar la colada tratando de evitar la coalescencia y su posterior flotación.

El agregado de partículas, fue realizado por diversos métodos a fin de lograr la mejor dispersión de éstas. Existen una gran variedad de técnicas destinadas a lograr una dispersión homogénea de partículas, pero en general la mayor parte de estos trabajos están referidos al aluminio y sus aleaciones[41,48,49].

Las más comúnmente usadas son las siguientes.

- inyección de polvos mediante un gas inerte por medio de una pistola de plasma[58].
- Adición de partículas al metal fundido antes del llenado del molde.
- Mediante la acción simultanea de agitación mecánica, la cual crea un vortice en el metal y el agregado de partículas.
- Formando aglomerados o pequeñas briquetas por prensado de una mezcla compuesta con polvo de la aleación base y las partículas a dispersar, y siguiendo con la introducción de los aglomerados en el metal fundido seguido de una agitación mecánica.
- Utilizando centrifugado.
- Mediante agitación ultrasónica.

Los mayores inconvenientes surgieron respecto al mejor método para el agregado de las partículas. En general ninguno resulto totalmente apto para ser usado industrialmente, ya que la dispersión de los óxidos no es totalmente homogénea.

Los mejores resultados se obtuvieron con el siguiente método:

Se prepararon tres muestras de 200gr. a saber (Acero de referencia, Acero con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Acero con  $\text{TiO}_2$ ). Para el agregado de las partículas se perforo el acero a fundir y se coloco una mezcla formada por el oxido (0.5% y polvo del acero de referencia), tratando de hacer rápida la fusión para evitar la flotación de las mismas.

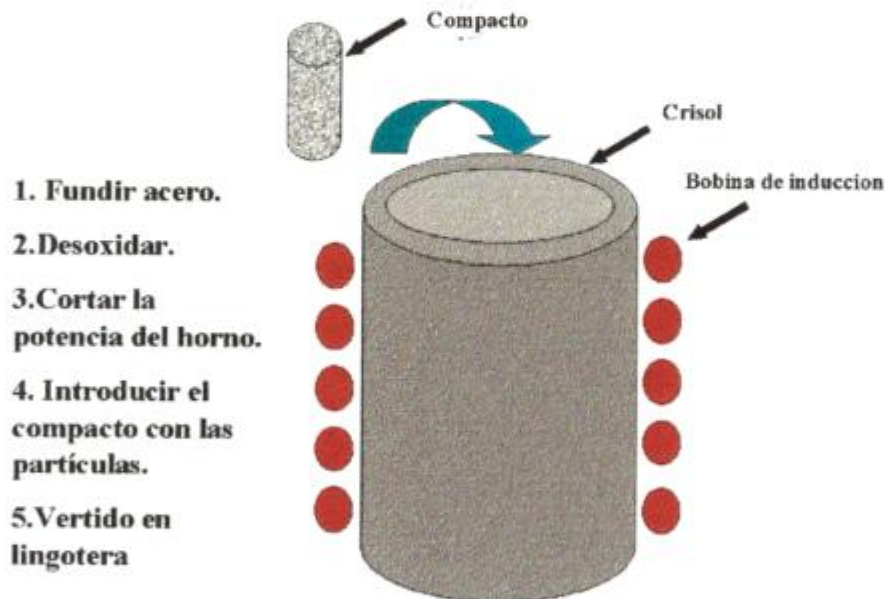
Se realizo análisis químico de las muestras, Este comprendió análisis de Aluminio y titanio, utilizando para ello un reactivo especial para disolver las partículas de óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), luego se compararon con el acero de referencia, observándose en ambos casos un aumento de la concentración de estas especies con respecto al material de referencia.

Estos compactos se utilizaron en la fabricación de los tres aceros y se agregaron en el metal fundido después de desoxidar e inmediatamente antes de colar(Fig.3.1).

En una primera etapa se realizaron Lingotes de prueba y se determino la segregación de Azufre (método de Baumman).

Los lingotes obtenidos tuvieron las siguientes dimensiones 150 x 50 x 30mm.

De acuerdo al objetivo propuesto, con estas dimensiones y el plan de laminación utilizado el material alcanzaba para la confección de probetas de tracción lenta, ampollado (FIH) y permeabilidad.



**Fig. 3.1** Procedimiento de fusión.

### 3.2 Plan de Laminación.

A partir del lingote obtenido por fusión, considerando las dimensiones del producto final y el equipo disponible ( Laminadora dúo “ Krupp”), se adopto el siguiente plan de laminación[50].

| Pasada | Entrada<br>( $h_0$ ) | Reducción<br>( $\Delta h$ ) | % Reducción | Temperatura<br>(°C) |
|--------|----------------------|-----------------------------|-------------|---------------------|
| 1      | 28                   | 6                           | 21.4        | 1080                |
| 2      | 22                   | 4.4                         | 25          | 1080                |
| 3      | 17.6                 | 3.9                         | 28          | 1080                |
| 4      | 13.7                 | 4                           | 41          | 1080                |
| 5      | 9.7                  | 3.1                         | 46.9        | 1080                |

**Tabla 3.2.** plan de laminación

### 3.3 Tratamientos térmicos

Se emplearon distintos tratamientos térmicos Homogeneizado, normalizado, temple y revenido. En el siguiente diagrama ( Fig.3.2)se observan las etapas en que se desarrollaron los mismos.



**Fig. 3.2.** Diagrama de flujo del proceso

Con el fin de disminuir la inhomogeneidad química se realizó un recocido de homogenización. Las muestras fueron calentadas a  $950^{\circ}\text{C}$  durante dos horas en un horno de atmósfera controlada.

Normalizado: se realizó a la placa de acero laminada para homogeneizar el tamaño de grano final, debido a que luego de la laminación la estructura obtenida presentaba un tamaño de grano heterogéneo como consecuencia de haberse producido calentamientos excesivos durante la laminación. El tratamiento fue realizado a  $920^{\circ}\text{C}$  en horno de atmósfera controlada, durante media hora y enfriado al aire.

Temple: las probetas se llevaron a  $970^{\circ}\text{C}$  durante 30' y luego fueron enfriados en Agua con salmuera y hielo.

Revenido: A las probetas destinadas para los ensayos de permeación y a tracción lenta se les realizó un revenido a 500°C durante una hora en un horno de calentamiento bajo vacío.

### **3.4. Estudio microestructural.**

La caracterización microestructural de las muestras fue realizada por microscopía óptica. Para revelar la estructura se utilizó Nital al 4%.

Para la caracterización de las inclusiones se utilizó microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis dispersivo por rayos x (EDAX).

Los equipos utilizados fueron:

- Microscopio Olympus BX60M.
- Microscopio electrónico de barrido Philips PSM500. Fuente de tungsteno con tensión de aceleración de hasta 50 KV. Sistema EDS. Detector de Si(Li) con ventana de berilio que permite la detección de elementos que van desde el sodio al uranio.

### **3.5. Ensayos de Fisuración inducida por hidrógeno (ampollado)**

Este ensayo se utiliza para evaluar la susceptibilidad del acero a la fisuración inducida por hidrógeno en medio sulfhídrico [44].

El ensayo no intenta simular condiciones de servicio. El objeto de la norma es proveer un procedimiento que permita evaluar en un corto plazo la susceptibilidad a la fisuración por hidrógeno en diferentes muestras.

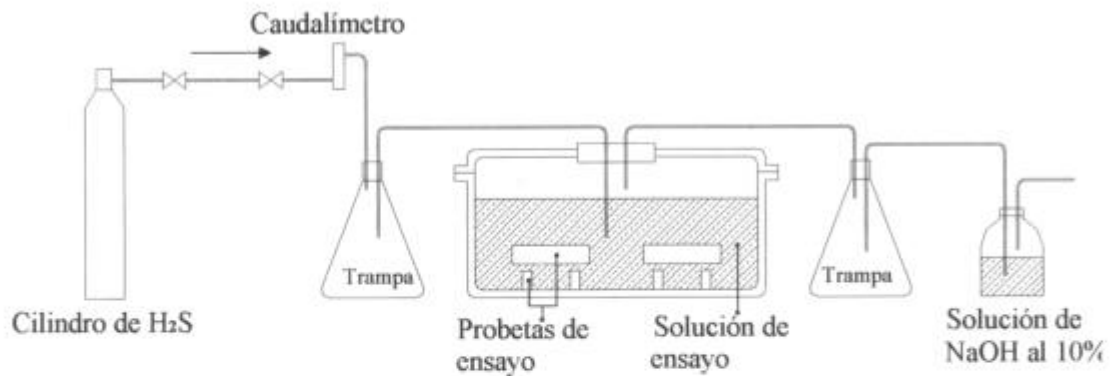
El procedimiento consiste en someter el material a ensayar a la acción de una solución saturada con sulfhídrico durante 96 hs, luego de la cual la probeta es sacada del baño para su evaluación.

Las muestras fueron extraídas en el sentido de laminación y luego mecanizadas a las dimensiones que indica la norma.

Las probetas utilizadas fueron de 100x20x7 mm (pulidas a papel 320). Se ensayaron tres de cada material.

### 3.5.1 Realización del ensayo

Las muestras a ensayar son colocadas en un recipiente (Fig.3.3), luego se procede al desaireado de la solución haciendo burbujear nitrógeno.



**Fig. 3.3** Esquema celda de ampollado

Luego de purgar el sistema se comienza a burbujear  $\text{SH}_2$  hasta alcanzar la saturación (200cc/min. por cada litro de solución). Las 96 hs del ensayo se cuentan a partir de que se logro la saturación.

Las condiciones del ensayo son las siguientes:

Temperatura:  $25^\circ\text{C} \pm 3$

Solución empleada: NACE TM 01-77 (CINa 50g, Acido acético glacial 5g, agua destilada 945ml)

PH de la solución: 3-4

Presión: atmosférica

Tiempo: 96hs.

Para que el ensayo sea valido el pH de la solución debe permanecer menor que 4.5 mientras dure el ensayo.

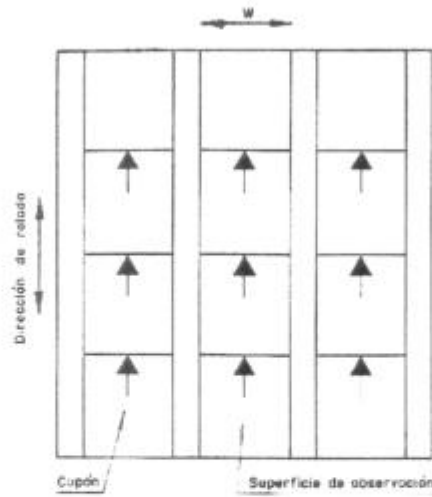
### **3.5.2 Evaluación del Ensayo**

La evaluación del nivel de fisuración se puede realizar por dos métodos: metalográfico o ultrasónico.

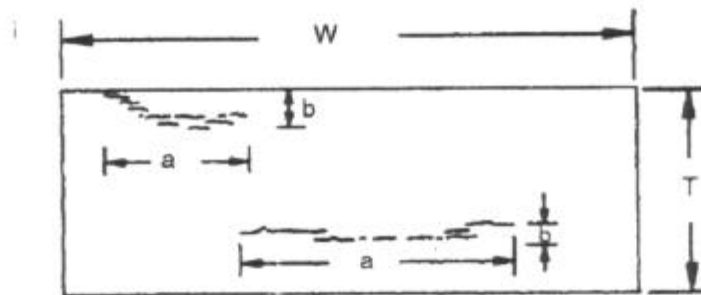
#### **3.5.2.1. Evaluación metalográfica.**

Para su realización las probetas deben ser seccionadas siguiendo una secuencia que, al igual que la extracción de las mismas es función del material a analizar (Fig.3.4).

Cada sección es pulida metalograficamente y en caso de que fuera necesario puede recurrirse a un leve ataque, para poder diferenciar las fisuras de pequeñas inclusiones, u otras discontinuidades. Las fisuras se miden según se indica en la (Fig. 3.5).



**Fig. 3.4** Método de extracción de las probetas



**Fig. 3.5** Método de medición de fisuras

Por cada sección se calculan las siguientes relaciones:

$$\text{Tasa de sensibilidad a la fisura, (CSR)} = \sum \frac{(a+b)}{W * T} * 100\%$$

$$\text{Tasa de longitud de fisura, (CLR)} = \frac{\sum a}{W} * 100\%$$

$$\text{Tasa de espesor de fisura, (CTR)} = \frac{\sum b}{T} * 100\%$$

Donde:

a = longitud de fisura.

b = espesor de fisura

W = longitud de sección.

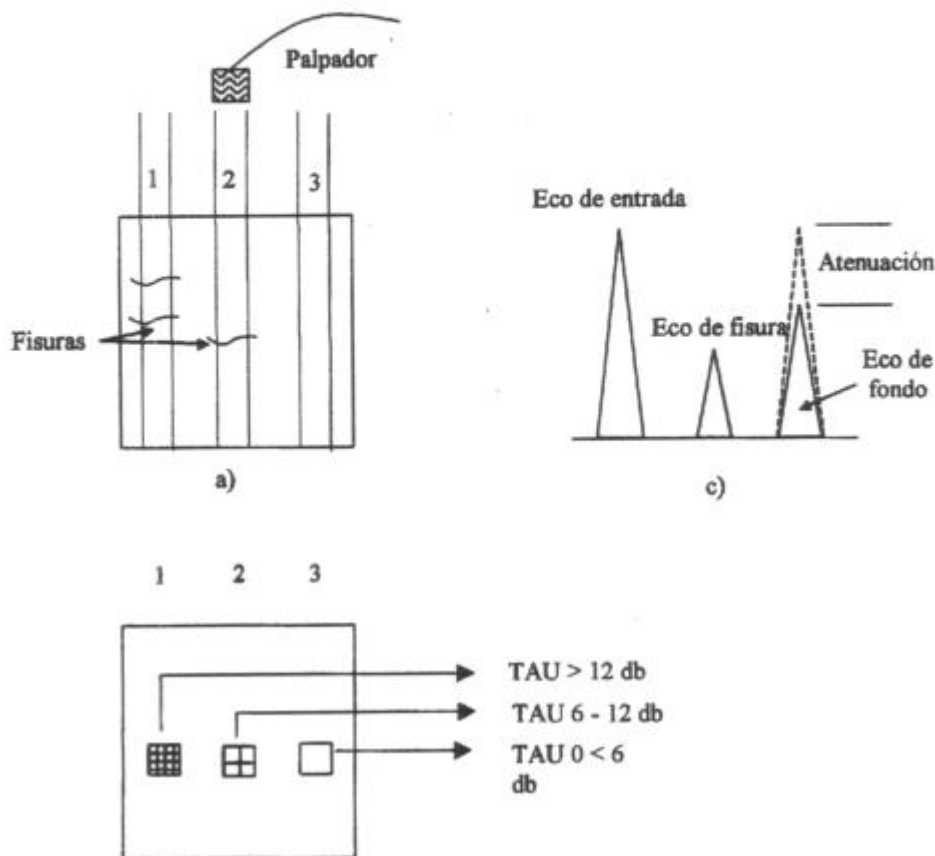
T = ancho de sección.

### 3.5.2.2. Método Ultrasonico.

Las condiciones de ensayo son similares a las de la norma, solamente que, las fisuras producidas se detectan por Ultrasonido[43,45]. Este método consiste en hacer pasar un haz ultrasónico a través de la probeta y medir la atenuación del eco de fondo al encontrar una fisura(Fig. 3.6), la que será mayor cuanto mas grande sea la fisura interpuesta en el camino del haz. Previamente se hace un grillado de la probeta (5x5mm) y se analiza cada sector, clasificándose según el nivel de atenuación producida. Los niveles de atenuación se clasifican en tres grupos (Tabla 3.3).

| TAU | Atenuación | Nivel de Fisuración             |
|-----|------------|---------------------------------|
| 0   | <6 db      | No se observan fisuras a 100x.  |
| 1   | 6 a 12db   | Fisuras finas visibles a 600x   |
| 2   | >12db      | Fisuras gruesas visibles a 100x |

**Tabla 3.3.** Niveles de atenuación



**Fig. 3.6** método de medición por Ultrasonido

Una vez obtenidas todas las medidas, se determina el porcentaje total correspondiente a cada nivel de atenuación con relación al número de puntos analizados.

### 3.6. Ensayos de permeación

En esta técnica, el hidrógeno se genera sobre una cara de una lámina del material en estudio y se detecta electroquímicamente en la cara opuesta, obteniéndose una curva o transitorio de permeación donde se representa el flujo de hidrógeno que sale de la

lámina en función del tiempo, medido a partir del momento en que se inicia la carga de hidrógeno.

Estos ensayos se llevaron a cabo empleando la técnica de Devanathan y Stachurski [42].

La doble celda de vidrio empleada (Figura 3.7) consta de un compartimiento o celda de generación o carga y otro de detección, separados por una lámina del material en estudio (cuyo contacto eléctrico es realizado por un alambre de plata) cuyas dimensiones no pueden superar los 3 cm de diámetro y los 3,5 mm de espesor.

Como la pequeña deformación que puede dejar un pulido mecánico puede alterar los resultados de las experiencias de permeación, las superficies de las muestras las pulimos electrolíticamente. Se utilizó una solución de 10%(v/v) de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) en butilcellosolve a 5° C, manteniéndola fría durante el pulido. La electrólisis la llevamos a cabo a un voltaje de 35 V durante 5 minutos.

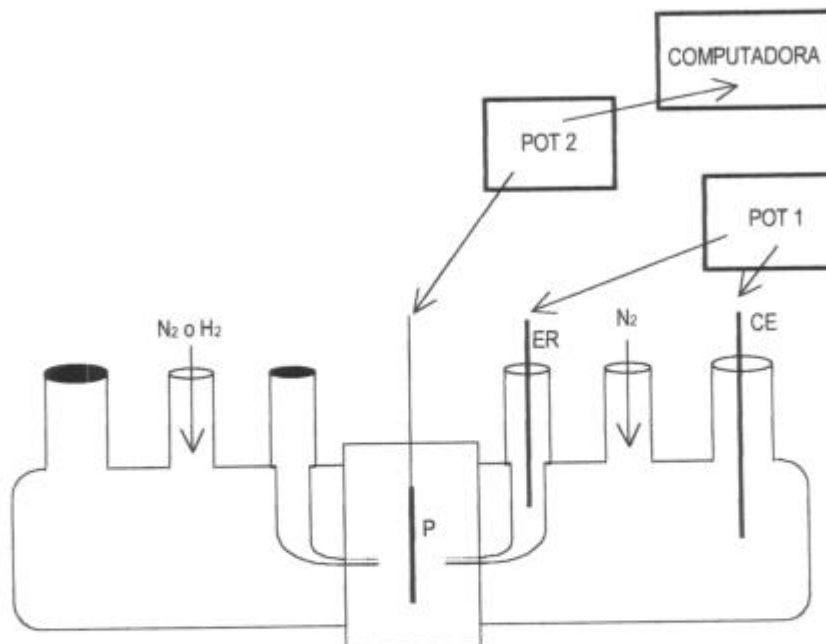
La introducción del hidrógeno puede realizarse electroquímicamente o en forma gaseosa. La carga gaseosa se realiza introduciendo  $\text{H}_2$  a presión atmosférica en el compartimiento de carga. El hidrógeno se adsorbe en forma atómica sobre la superficie del metal, dependiendo su concentración superficial de la presión de hidrógeno y de la temperatura.

Tanto en la carga electroquímica como en la gaseosa, la detección de hidrógeno se realiza electroquímicamente. La celda consta de un contraelectrodo de Pt, un burbujeador de  $\text{N}_2$  y un electrodo de referencia. El electrolito empleado fue 0,1 NaOH. Para medir la corriente en la celda de detección, se emplean dos potencióstatos, uno de ellos, el POT1 de la Figura 5, controla el potencial requerido en la celda (en nuestro caso, +200 mV respecto al ENH) manteniendo al electrodo de trabajo (la probeta) a tierra. El otro potencióstato, el POT2 de la Figura 5, actúa como un sumidero de la corriente del electrodo de trabajo. Esta corriente fluye además por una resistencia

colocada entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Lo que se mide es la caída de tensión en esa resistencia y la corriente se obtiene mediante la ley de Ohm. Se pueden emplear resistencias de hasta  $1\text{ M}\Omega$ . Luego, podemos medir corrientes del orden del nA. Las curvas de corriente en función del tiempo fueron registradas mediante una computadora con una placa de adquisición de datos.

La temperatura del ensayo se mantuvo constante a  $303\text{ K}$  mediante un baño termostático en el que se encuentra sumergida la celda.

Para evitar los problemas de impedancia superficial, tanto la superficie de entrada como la de salida de la probeta se recubren de una fina capa de paladio ( $< 0,01\text{ }\mu\text{m}$ ). Esta película no altera el transporte del hidrógeno por ser muy delgada y porque el paladio tiene más alta solubilidad de hidrógeno que el hierro ( $S_{\text{Pd}} = 1,4 \times 10^6 S_{\text{Fe}}$ ). La deposición de Pd se llevó a cabo electrolíticamente, aplicando sobre la probeta, previamente pulida, una corriente catódica de  $0,1\text{ mA cm}^{-2}$  durante 45 minutos en una solución que contiene  $(\text{Pd}(\text{NO}_2)_4)\text{Na}_2$ .

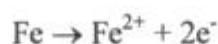


**Fig. 3.7.** Carga gaseosa

### 3.6.1 Descripción del ensayo de permeación

Una vez armada la celda, se llena el compartimiento de detección con el NaOH y se polariza anódicamente. El compartimiento de carga se llena con el NaOH burbujeando N<sub>2</sub>, si la carga es electroquímica o solo con N<sub>2</sub>, si es en forma gaseosa.

La corriente que circula por el compartimiento de detección, registrada en función del tiempo, desciende hasta alcanzar un valor constante llamado corriente de fondo o línea de base, que es producto de la oxidación del hierro debido a que se trabaja con un potencial bajo el cual es posible la reacción:



Se debe esperar la estabilización de esta corriente, la cual no varía con el transcurso del tiempo, si las condiciones son satisfactorias (solución desaerada, preparación adecuada de la superficie, temperatura estable, potencial estabilizado). Luego de lo cual es posible comenzar la carga propiamente dicha. En el caso que sea carga electroquímica, se carga catódicamente la muestra como se mencionó anteriormente y para el caso que sea gaseosa, se introduce H<sub>2</sub> en lugar de N<sub>2</sub> en el compartimiento de carga.

El potencial al que se somete la superficie de detección permite la oxidación selectiva y cuantitativa del hidrógeno proveniente del compartimiento de carga, que llega a la superficie de detección, luego de atravesar el espesor de la lámina:



Esta reacción da lugar a la circulación de una corriente (I), que se registra en función del tiempo. Esta corriente está relacionada con el flujo instantáneo de hidrógeno que

abandona la lámina por la expresión  $J = I/F$ , donde  $J$  es el flujo de hidrógeno ( $\text{mol cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ ),  $I$  es la densidad de corriente ( $\text{A cm}^{-2}$ ) y  $F$  es la constante de Faraday ( $F = 96.484 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Pasado cierto tiempo y luego de iniciada la carga de hidrógeno se observa que la corriente comienza a crecer hasta alcanzar una corriente estacionaria.

Cuando se interrumpe la carga de hidrógeno en el compartimiento de generación mediante la supresión de la corriente catódica en el caso de carga electroquímica y haciendo circular  $\text{N}_2$  en lugar de  $\text{H}_2$  en el caso de carga en fase gaseosa, la corriente descende tendiendo a su valor inicial (línea de base).

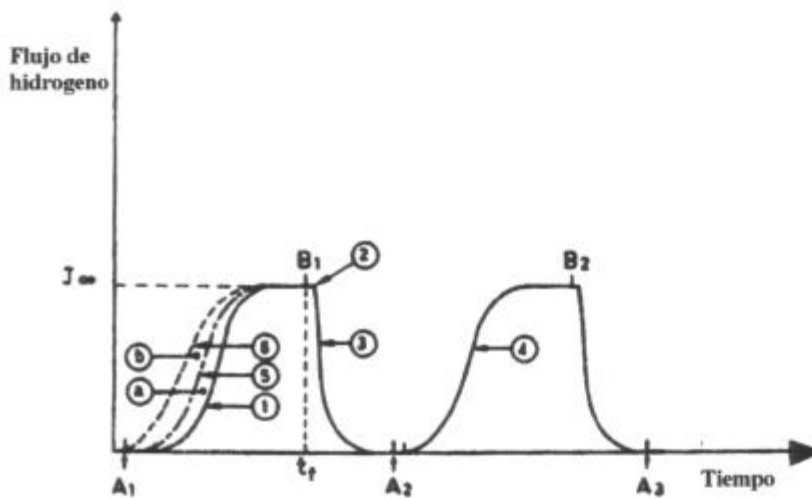
Es factible, una vez alcanzada nuevamente la línea de base, realizar otras cargas de hidrógeno.

Los ensayos de permeación permiten medir con muy buena sensibilidad (del orden de  $10^{-10} \text{ mol/m}^2 \text{ S}$ ), el flujo de hidrógeno en forma continua. Debido a la existencia de una fase acuosa, no permite trabajar a temperaturas elevadas ni abstraerse completamente de eventuales modificaciones de la superficie de la muestra en el transcurso del ensayo.

En la figura 3.8, se observa un esquema sobre la evolución del flujo de hidrogeno en un ensayo de permeación, en ( $A_1$ ) arranca la primera curva con la incorporación de hidrogeno hasta alcanzar el flujo estacionario( $J_\infty$ ).Una vez alcanzado este, en ( $B_1$ ) comienza el proceso de descarga o degasado.

Si comparamos la primer curva (1) con la curva teórica, es decir aquel material en que la difusión cumple con la ley de Fick, veremos que en el material con trampas la salida de hidrogeno se retrasaría. Esto se explica debido a una interacción hidrógeno-trampa y este efecto seria equivalente al de un mayor camino libre medio del hidrogeno.

Ahora si trasladamos la segunda curva al inicio ( $A_2$  a  $A_1$ ), observaremos en algunos casos una disminución en el tiempo de salida del hidrogeno de la segunda. Esto se podrá explicar en el hecho de que en la primera se llenan tanto las trampas reversibles como las irreversibles presentes, mientras que en la segunda lo harán solamente las que quedaron vacías luego del primer degasado. El calculo del coeficiente de difusión en ambas curvas dará una idea del grado de atrape de las trampas reversibles e irreversibles.



**Fig. 3.8.** Esquema de curvas de permeación. 1-primer curva de permeación; 4-segunda curva de permeación; 5-segunda curva trasladada al origen; 6-curva teórica  $A_1$ -inicio de la primera curva y de las curvas trasladadas;  $A_2$ -origen de la segunda curva de permeación;  $B_1$  y  $B_2$  inicio del degasado;  $J_{\infty}$  flujo estacionario

### 3.7. Ensayos de tracción lenta

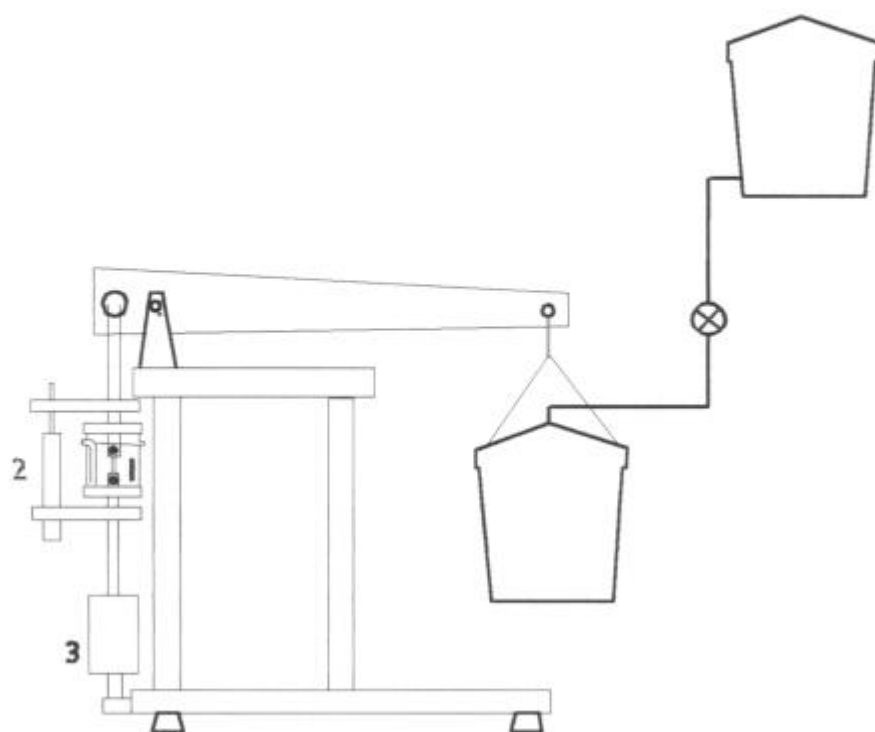
La susceptibilidad al daño por hidrógeno de un material en medio con sulfhídrico se puede evaluar mediante un ensayo de tracción lenta, con velocidad de carga constante (máquina blanda) o con velocidad de deformación constante (máquina dura).

En el laboratorio de Daño por Hidrógeno de la CNEA se diseñó y se construyó una máquina de tracción blanda para ensayos uniaxiales, de 500 Kg. de capacidad máxima, que permite efectuar ensayos de tracción lenta a distintas velocidades de carga. El esquema de la máquina de tracción es el de la Figura 3.9 .

El incremento de carga es constante en la unidad de tiempo. El sistema de carga consta de un tanque superior que mantiene un nivel constante del líquido empleado, que es agua destilada, el líquido pasa por un filtro, luego por una llave aguja de precisión, que regula la velocidad de carga y, seguidamente, por una válvula solenoide empleada para interrumpir el suministro de agua. Por último, se encuentra el tanque con que se efectúa la carga. Esta se aplica sobre la probeta mediante una palanca con una amplificación de 1:10. La palanca posee un sistema de contrapesos que permite partir de un estado inicial de equilibrio.

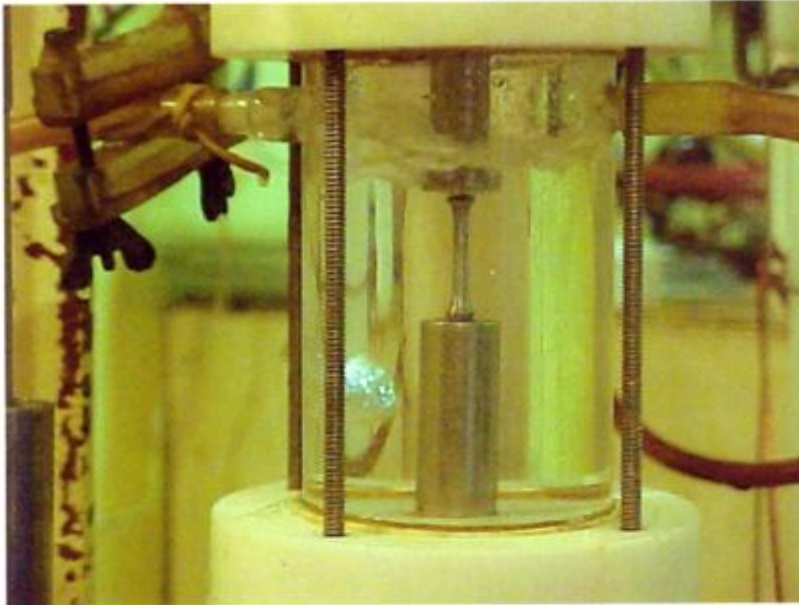
La máquina posee un sistema amortiguador que disminuye el golpe que se produce al caer la palanca cuando la probeta rompe, como así también, un sistema con microinterruptores que cortan el suministro de agua y permiten registrar la duración del ensayo en un reloj .

La elongación se mide con un extensómetro a LVDT SCHAEVITZ modelo 500H y la fuerza con una celda de carga de tipo S (modelo DHACEL 500). Las curvas tensión-deformación fueron registradas por computadora con una placa de adquisición de datos de 12 bits de resolución (Metrabyte modelo DAS8-PGA)].



**Fig. 3.9.** Esquema Máquina de tracción uniaxial. 1-Probeta, 2-extensómetro y 3-celda de carga

Los ensayos se hicieron a velocidad de imposición de carga constante. La velocidad estuvieron determinadas por ensayos donde se buscó un efecto apreciable del hidrógeno en el material. Si el ensayo se realiza muy lentamente, el material se fragiliza tanto que no era posible analizar el efecto del hidrógeno. Por el contrario, si el ensayo era muy rápido, la deformación se produjo sin que el hidrógeno pudiera difundir lo suficiente en el material como para fragilizarlo. Por lo tanto, fue necesario buscar una situación intermedia. Para determinar el efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros se utilizaron ensayos de tracción uniaxiales en probetas a las que se les introduce el hidrógeno simultáneamente al ensayo. Esto se realiza con una celda especial en la cual se introduce la solución NACE y se le hace burbujear  $\text{SH}_2$  (Fig. 3.10).

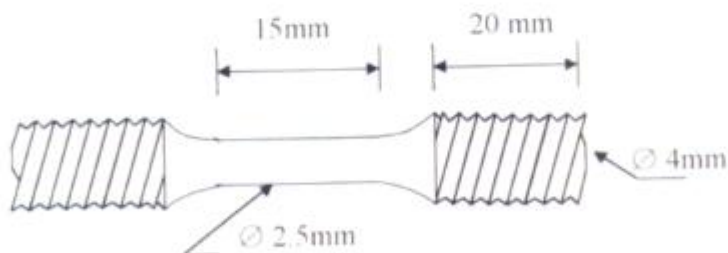


**Fig. 3.10.** Celda para ensayo de tracción lenta en medio  $\text{SH}_2$

La introducción de hidrógeno dentro de las muestras se realizó en medio acuoso de manera según norma NACE TM177-90 que consiste en colocar a la muestra en una solución cuya composición es de 50 g NaCl y 5 g de ácido acético en 945 g de agua. Luego se desairea y se satura con  $\text{H}_2\text{S}$ .

De igual forma se ensayaron probetas sin hidrógeno al aire a modo de referencia.

Las dimensiones de las probetas de tracción aparecen en la Figura 3.11.



**Fig.3.11.** Dimensiones de las probeta para tracción lenta

De las curvas tensión verdadera-deformación verdadera se obtienen los valores de la tensión de fluencia ( $\sigma_{02}$ ) y de la tensión máxima ( $\sigma_M$ ).

La reducción de área en la estricción se midió directamente sobre las probetas fracturadas por medio de un microscopio comparador (con un error de 5  $\mu\text{m}$ ). A partir de estas mediciones se pudo obtener el índice de fragilización,  $F\%$ , el cual se define como:

$$F\% = \frac{\Delta A_{s/H} - \Delta A_{c/H}}{\Delta A_{s/H}} \times 100$$

donde  $\Delta A_{s/H}$  y  $\Delta A_{c/H}$  son las reducciones de área en la estricción para probetas sin hidrogenar e hidrogenadas, respectivamente, y se calculan a partir de:

$$\Delta A = \frac{A_i - A_f}{A_i}$$

donde  $A_i$  y  $A_f$  son las áreas inicial y final de la probeta, respectivamente.

La observación de las superficies de fractura fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

## ***4. Resultados experimentales***

### **4.1. Estudio microestructural**

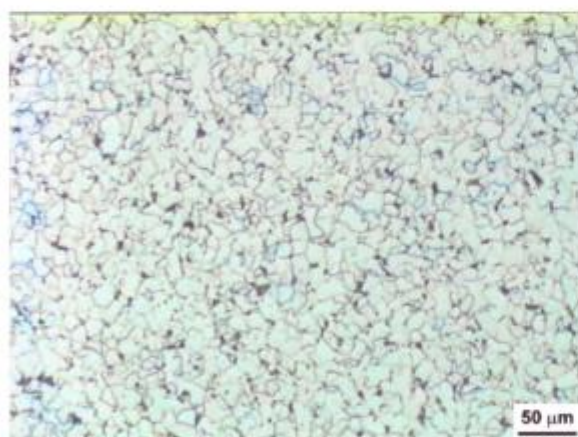
El material en estado normalizado presenta una microestructura compuesta mayoritariamente de ferrita con colonias de perlita en los bordes de grano (Fig.1,2). Se observaron silicatos deformados en la dirección de laminación.

El tamaño de grano medido según la norma ASTM E-112 fue de 10.

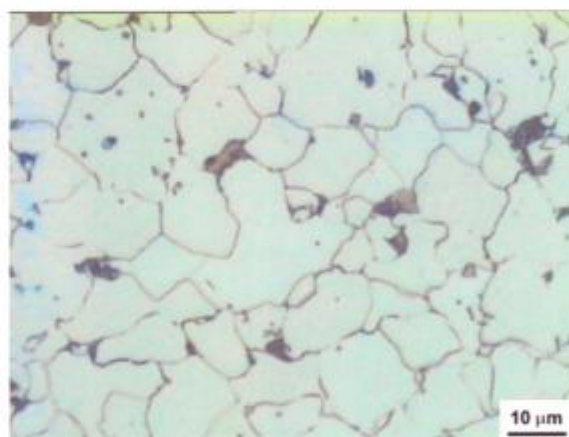
En ninguno de los aceros se observó la presencia de bandeo.

El acero en estado templado presenta una estructura martensítica, clásica de un acero de bajo carbono (Fig.3).

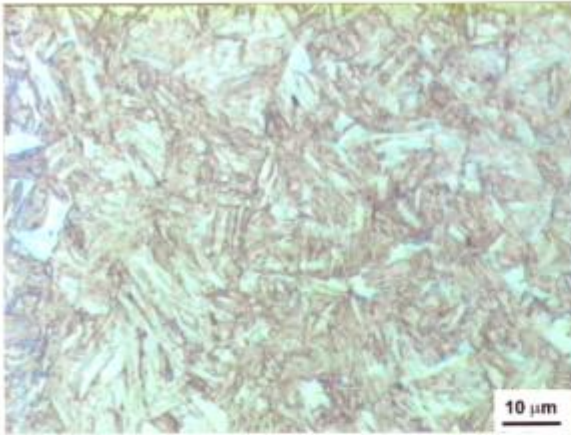
Para el caso del estado templado y revenido, se observa martensita con una fina precipitación de carburos ( Fig.4).



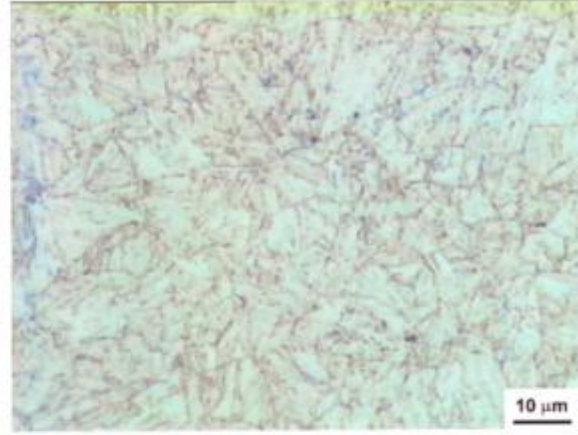
**Fig. 1** Acero normalizado



**Fig. 2** Matriz ferrítica con colonias de perlita



**Fig. 3** Martensita



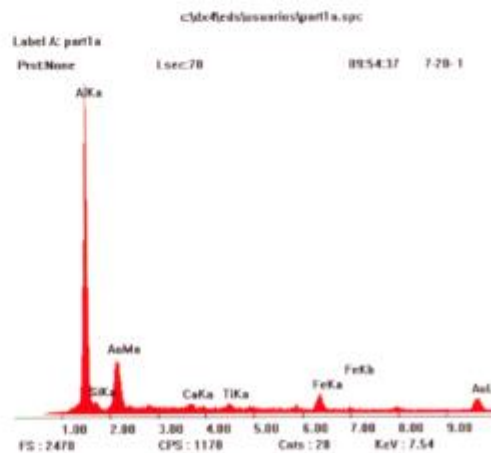
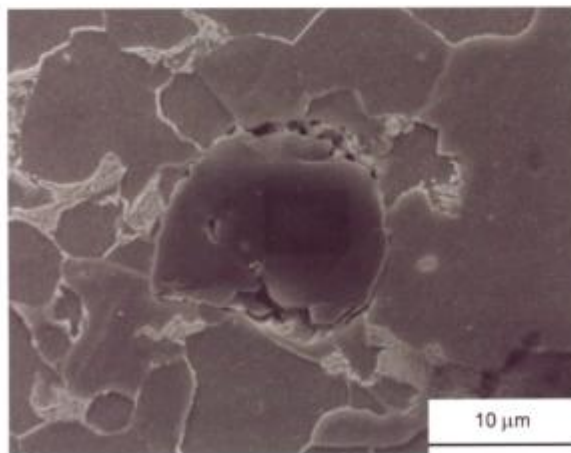
**Fig. 4** Martensita revenida

En lo referente a las inclusiones no metálicas, se puede considerar un acero limpio.

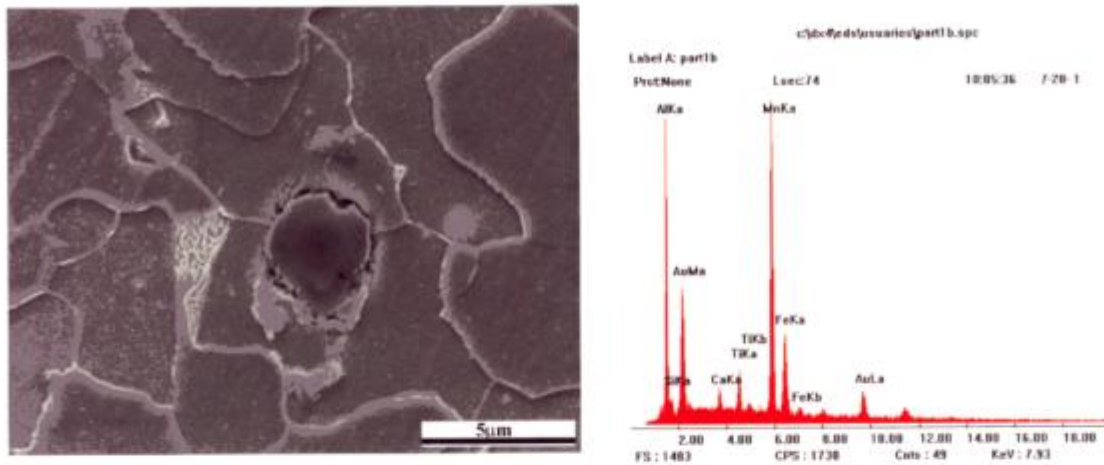
Libre de inclusiones alargadas de sulfuros

Las muestras con agregado de óxido de aluminio y de titanio fueron observadas por SEM . Se realizó la identificación de las partículas por EDAX. Se encontraron partículas de alúmina de distintos tamaños (1-7 $\mu$  ) y otras formando pequeños aglomerados (Fig. 5,6,7,10). Se observa alrededor de las mismas una zona de descohesión matriz- partícula( Fig. 5,6,7).

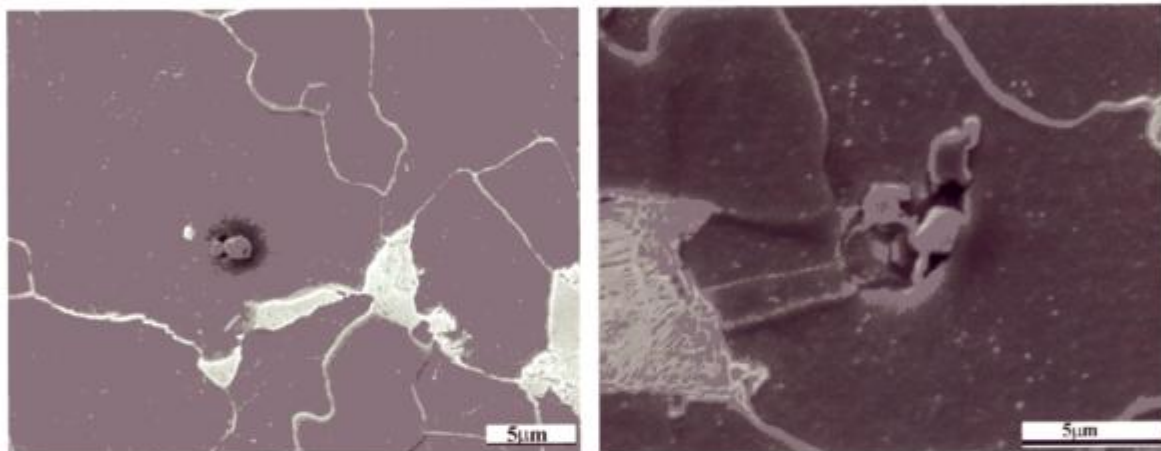
Para el caso del acero con agregado de óxido de titanio se encontraron inclusiones complejas de Ti, Al, Fe de pequeño tamaño ( Fig. 8,9 ).



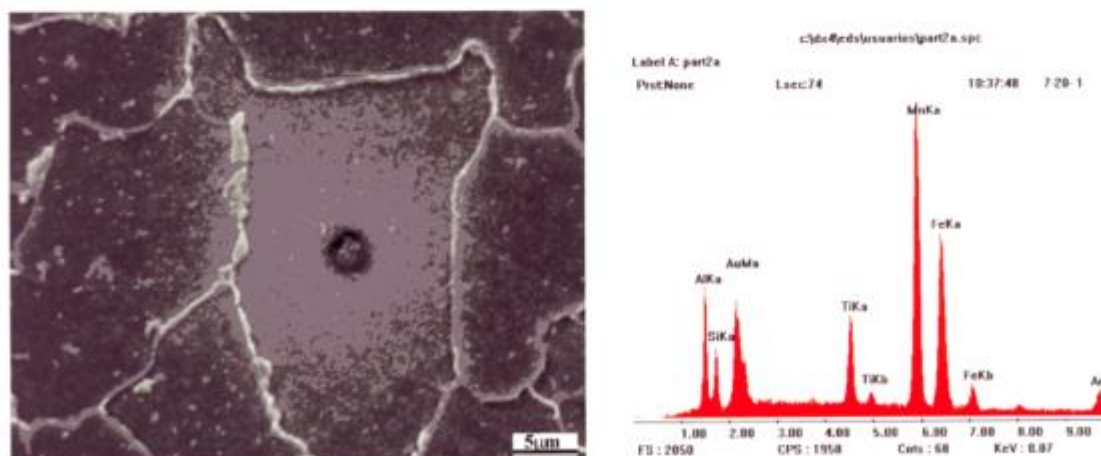
**Fig. 5** Inclusión de alúmina



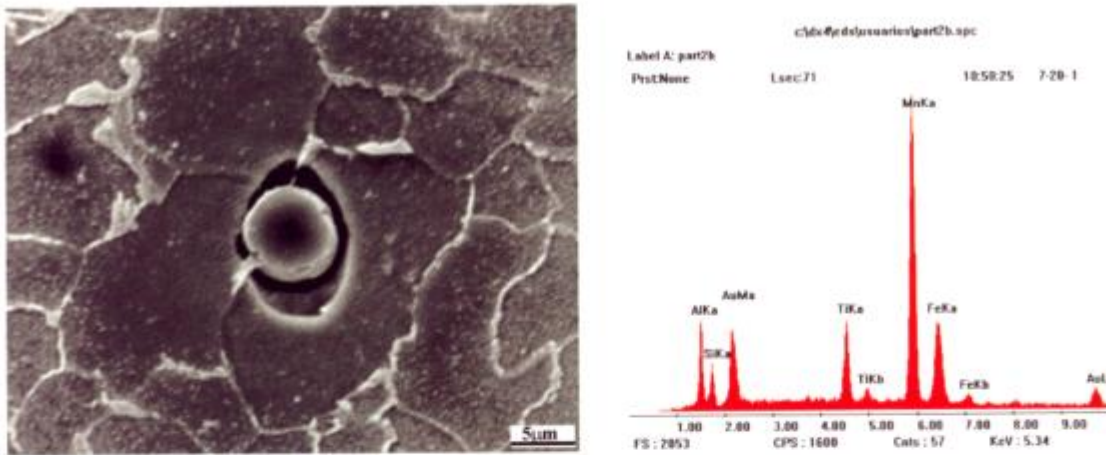
**Fig.6** inclusión alúmina de 3μ



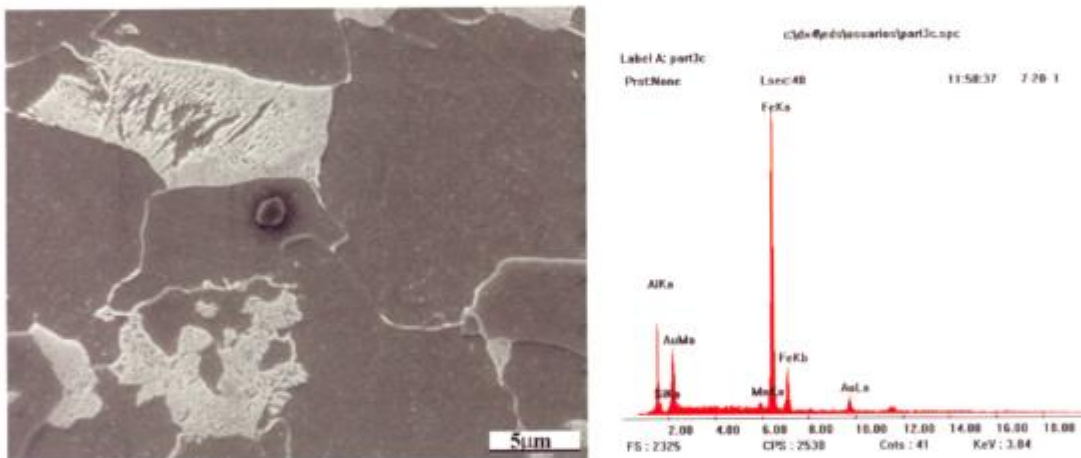
**Fig.7** Inclusiones de alúmina (1-3μ) formando pequeños aglomerados



**Fig.8** Óxidos mixtos Ti-Al-Mn



**Fig.9** Óxidos mixtos Ti-Al-Mn, se observa descohesión con la matriz

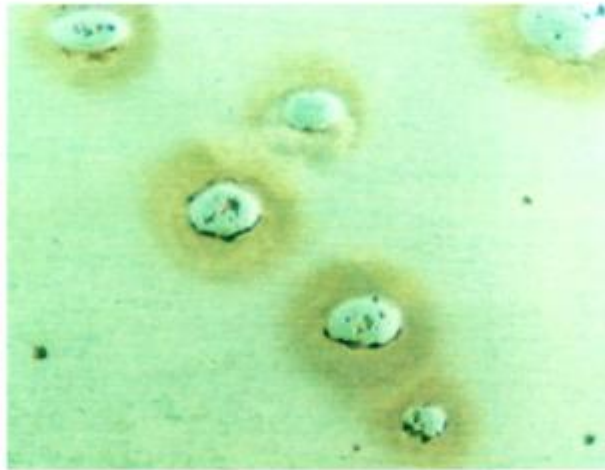


**Fig.10** Partícula de alúmina de 2μ

#### 4.2.Ensayos de ampollado.

Los resultados de los ensayos de HIC (ampollado) mostraron una muy buena resistencia del acero de referencia a sufrir este tipo de daño (TAU medido = 0). Sólo se observaron algunas ampollas superficiales muy pequeñas (Fig.11). Estos resultados de FIH, para el acero de referencia confirman lo obtenido en trabajos anteriores [4].

Esto mismo se repite para el caso de los aceros con agregado de partículas (TAU = 0). En otras palabras la presencia de partículas, en algunos casos aglomerados, de alúmina u óxido de titanio no alteran la excelente resistencia del acero al ampollado



**Fig.11** pequeñas ampollas superficiales 40x

### 4.3.- Ensayos de tracción lenta

#### 4.3.1.- Material en estado templado

Los resultados de los ensayos de tracción lenta para los aceros en estado templado se muestran en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

| Probeta | Medio            | Rm (Mpa) | %RA | %RA prom. | %F |
|---------|------------------|----------|-----|-----------|----|
| 1       | Aire             | 970      | 68  | 68        | 70 |
| 2       | Aire             | 940      | 67  |           |    |
| 3       | H <sub>2</sub> S | 940      | 14  | 20        |    |
| 4       | H <sub>2</sub> S | 930      | 13  |           |    |
| 5       | H <sub>2</sub> S | 800      | NO  |           |    |
| 6       | H <sub>2</sub> S | 860      | 16  |           |    |
| 7       | H <sub>2</sub> S | 930      | 32  |           |    |
| 8       | H <sub>2</sub> S | 860      | 19  |           |    |
| 9       | H <sub>2</sub> S | 870      | 26  |           |    |

**Tabla 4.1.** Acero de referencia.

| Probeta | Medio            | Rm (Mpa) | %RA | %RA prom. | %F |
|---------|------------------|----------|-----|-----------|----|
| 1       | Aire             | 960      | 64  | 64        | 89 |
| 2       | Aire             | 998      | 68  |           |    |
| 3       | Aire             | 994      | 60  |           |    |
| 4       | H <sub>2</sub> S | 870      | 3   | 7         |    |
| 5       | H <sub>2</sub> S | 830      | 6   |           |    |
| 6       | H <sub>2</sub> S | 770      | 10  |           |    |
| 7       | H <sub>2</sub> S | 779      | 10  |           |    |
| 8       | H <sub>2</sub> S | 760      | 7   |           |    |

**Tabla 4.2.** Acero con Alúmina 0,05μ

| Probeta | Medio            | Rm (Mpa) | %RA | %RA prom. | %F |
|---------|------------------|----------|-----|-----------|----|
| 1       | Aire             | 1020     | 65  | 65        | 91 |
| 2       | Aire             | 1030     | 66  |           |    |
| 3       | Aire             | 1020     | 64  |           |    |
| 4       | H <sub>2</sub> S | 825      | 9   | 5         |    |
| 5       | H <sub>2</sub> S | 810      | 4   |           |    |
| 6       | H <sub>2</sub> S | 835      | 3   |           |    |
| 7       | H <sub>2</sub> S | 840      | 6   |           |    |

**Tabla 4.3** Acero con oxido de titanio

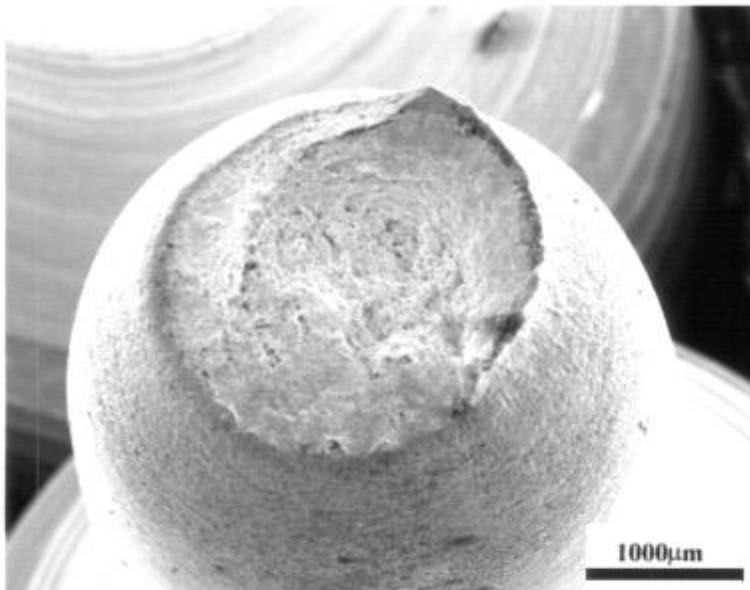
Cómo se puede observar que si bien, para todas las muestras, la tensión de rotura ( Rm) menor en medio hidrogenado ( H<sub>2</sub>S) que en aire, el efecto más importante se observa en la ductilidad ( % RA) donde se produce una notable disminución en medio hidrogenado para todos los casos. Como podemos ver el más afectado es el acero con óxido de titanio ( 91% de pérdida de ductilidad) muy cercano a el se encuentra el acero con alúmina( 89%) y finalmente el acero de referencia ( 70%).

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas al aire presentan características dúctiles, con fractura copa y cono (Fig.12,13 ). En las mismas observamos la presencia de hoyuelos o microcavidades originados por descohesión y fluencia del material alrededor de inclusiones.(Fig.14,15).

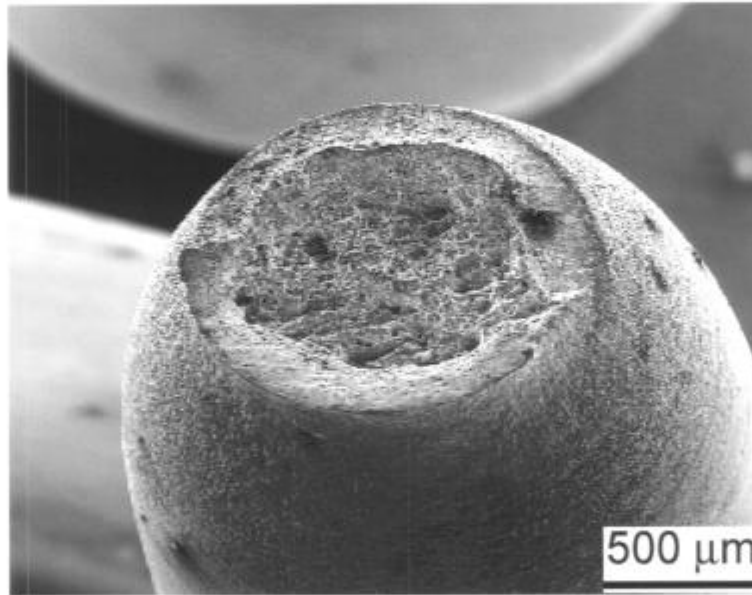
En cambio en las probetas ensayadas en  $\text{SH}_2$  se observa muy poca estricción con una superficie de fractura mixta mayoritariamente frágil (Fig.16,17).

También se observa en todos los casos zonas circulares denominadas rosetas de clivaje (Fig.17,18). En el material de referencia estas se asocian a inclusiones de óxido globulares (Fig.19,20)

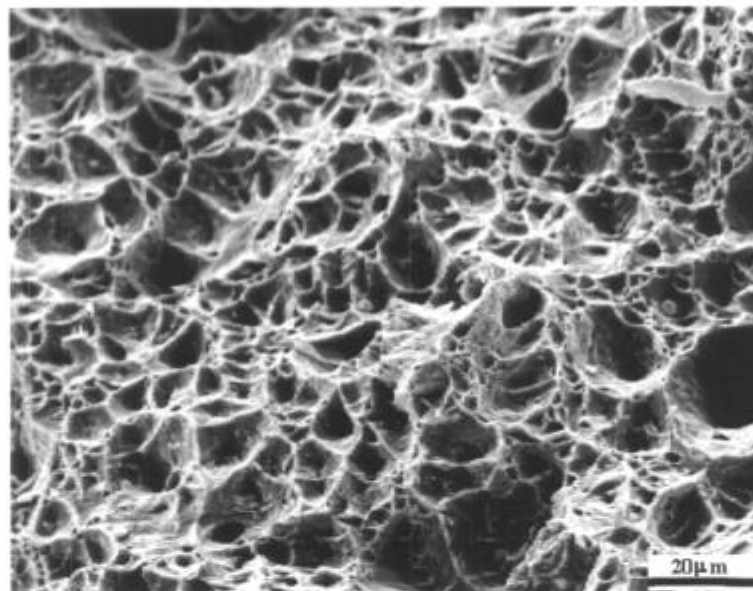
En las probetas con alúmina estas están asociadas no solamente a óxidos, sino que se observan algunas fisuras iniciadas en partículas de alúmina (Fig.21) e inclusiones del tipo Nb (C, N).



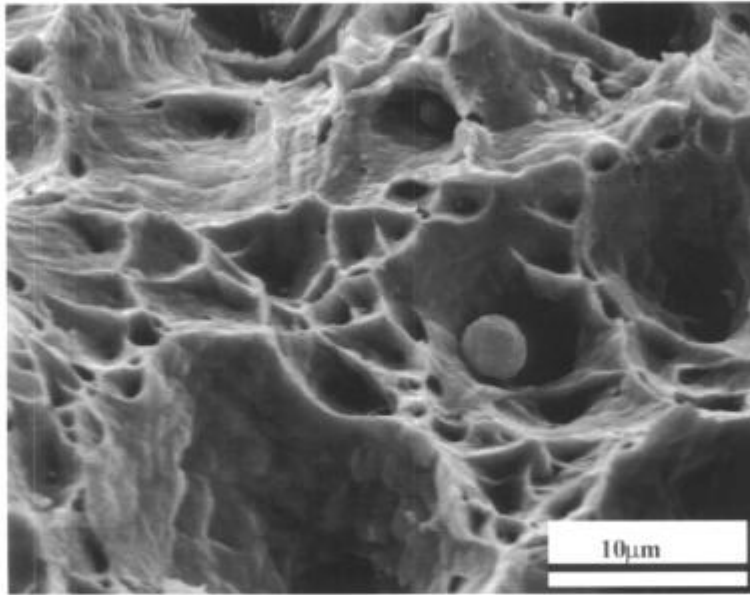
**Fig.12** Probeta ensayada al aire, fractura dúctil.



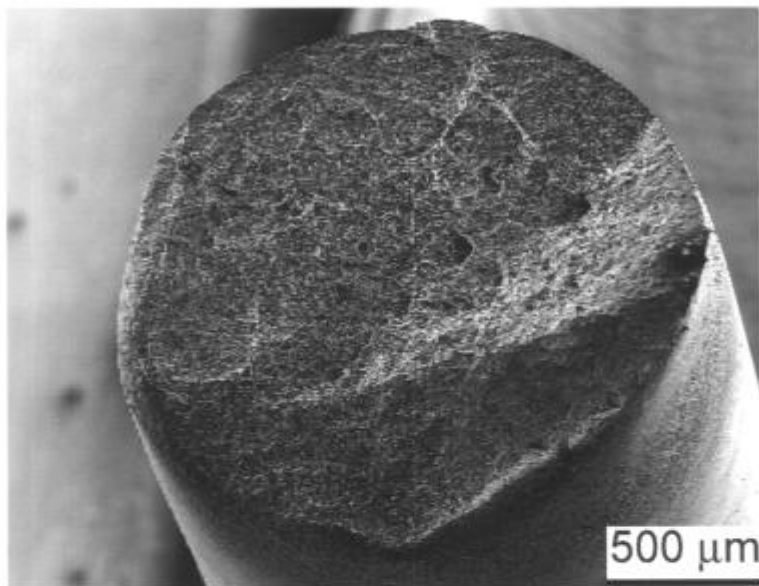
**Fig.13** Probeta con oxido de Ti, fractura de tipo dúctil



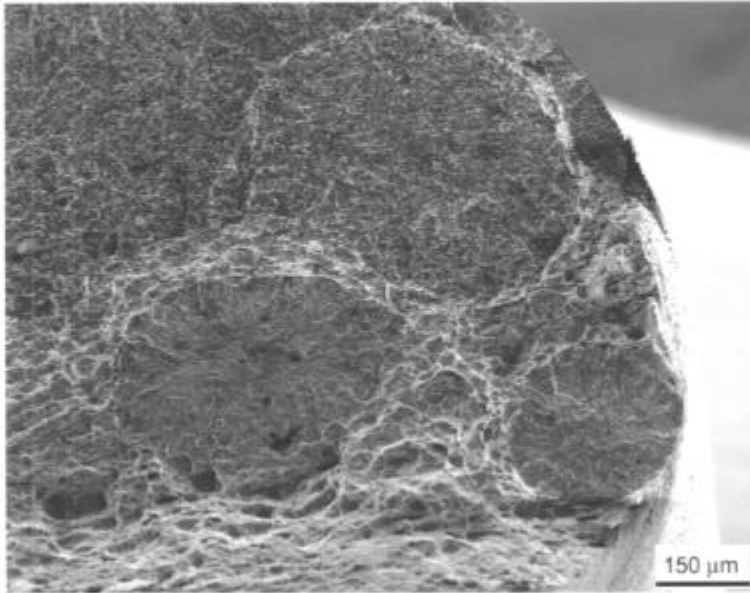
**Fig.14** acero con alúmina, presencia de hoyuelos asociados con inclusiones



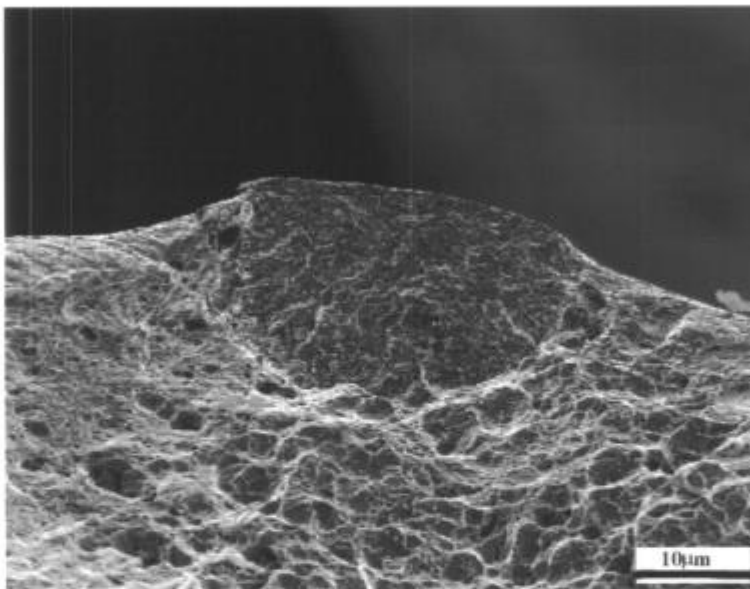
**Fig.15** Probeta ensayada al aire con cavidades típicas de fractura dúctil



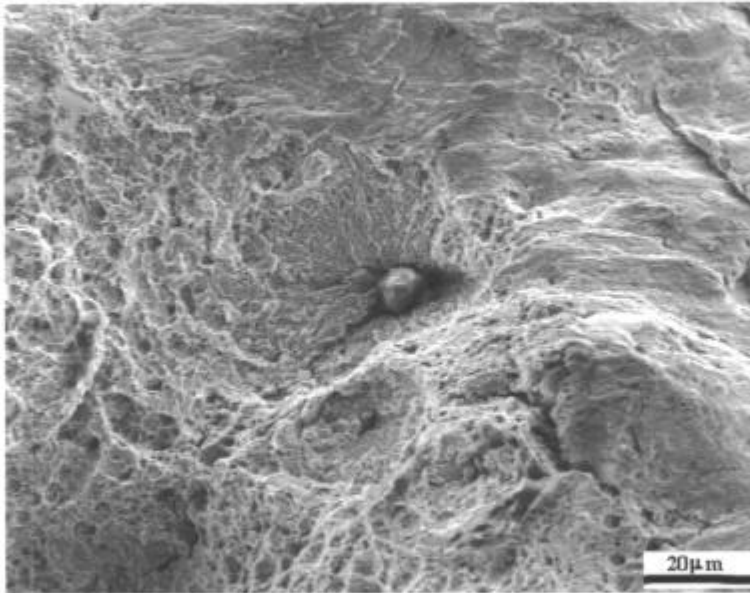
**Fig.16** Probeta con alúmina ensayada en  $H_2S$  totalmente Frágil.



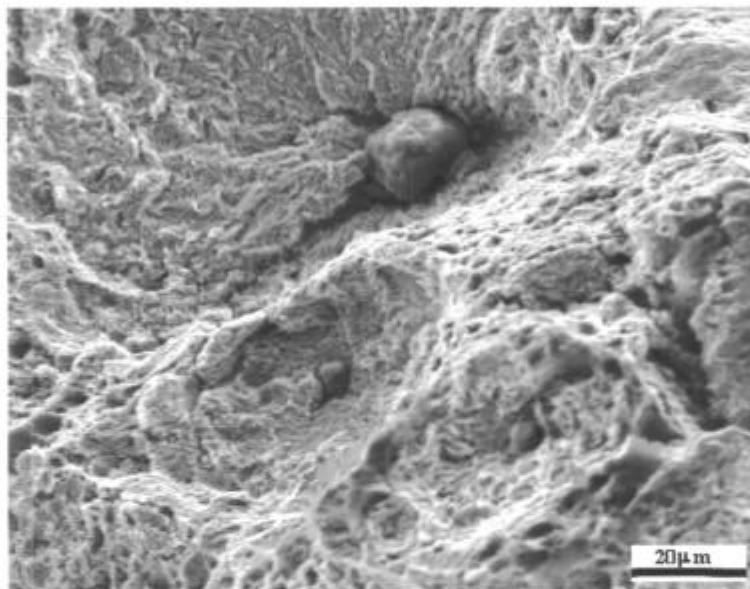
**Fig.17** Probeta con óxido de titanio ensayada en  $H_2S$  donde se observan las zonas circulares denominadas rosetas de clivaje



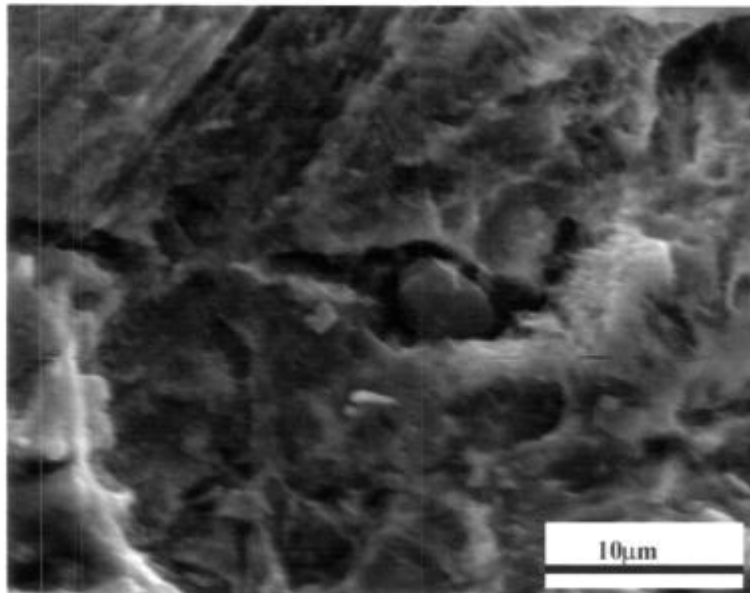
**Fig.18** Probeta con alúmina ensayada en  $H_2S$  con presencia de zonas circulares asociada a clivaje.



**Fig. 19** Probeta acero de referencia ensayada en  $H_2S$ .  
Se observan fisuras que tienen su inicio en óxidos de  
Forma redondeada



**Fig.20**Idem Fig. anterior. Se observa otra fisura asociada  
con una partícula mas pequeña (2-3μ).



**Fig. 21** Probeta con alúmina ensayada en  $H_2S$  en la cual se observa una fisura que tiene su inicio en una partícula de alúmina de aproximadamente  $3\mu$ .

#### 4.3,2.- Material en estado templado y revenido

Como podemos observar en la tabla 4.4, 4.5 y 4.6 los aceros presentan muy poca variación de la tensión de rotura por efecto del hidrógeno, y si bien la pérdida de ductilidad, causada por el hidrógeno, es importante es mucho menor que en el caso del acero en estado templado. El hecho a destacar es el efecto benéfico del agregado de las partículas de óxido. Mientras el acero de referencia presenta una pérdida de ductilidad del 63% en el acero con alúmina esta es del 52% y el acero con titanio del 51%.

| Probeta | Medio            | Rm (Mpa) | %RA | %RA (prom) | %F |
|---------|------------------|----------|-----|------------|----|
| 1       | Aire             | 897      | 76  | 76         | 63 |
| 2       | Aire             | 873      | 76  |            |    |
| 3       | Aire             | 861      | 76  |            |    |
| 4       | H <sub>2</sub> S | 790      | 27  | 28         |    |
| 5       | H <sub>2</sub> S | 812      | 29  |            |    |
| 6       | H <sub>2</sub> S | 832      | 28  |            |    |
| 7       | H <sub>2</sub> S | 790      | 27  |            |    |

**Tabla 4.4.** Material de Referencia

| Probeta | Medio            | Rm (Mpa) | %RA | %RA (prom) | %F |
|---------|------------------|----------|-----|------------|----|
| 1       | Aire             | 855      | 73  | 73         | 52 |
| 2       | Aire             | 846      | 72  |            |    |
| 3       | Aire             | 852      | 73  |            |    |
| 4       | H <sub>2</sub> S | 776      | 34  | 35         |    |
| 5       | H <sub>2</sub> S | 748      | 36  |            |    |
| 6       | H <sub>2</sub> S | 785      | 35  |            |    |

**Tabla 4.5.** Material con alúmina

| Probeta | Medio            | Rm (Mpa) | %RA | %RA (prom) | %F |
|---------|------------------|----------|-----|------------|----|
| 1       | Aire             | 850      | 71  | 66         | 51 |
| 2       | Aire             | 826      | 61  |            |    |
| 3       | H <sub>2</sub> S | 779      | 28  | 32         |    |
| 4       | H <sub>2</sub> S | 786      | 38  |            |    |
| 5       | H <sub>2</sub> S | 786      | 32  |            |    |

**Tabla 4.6.** Material con oxido de titanio

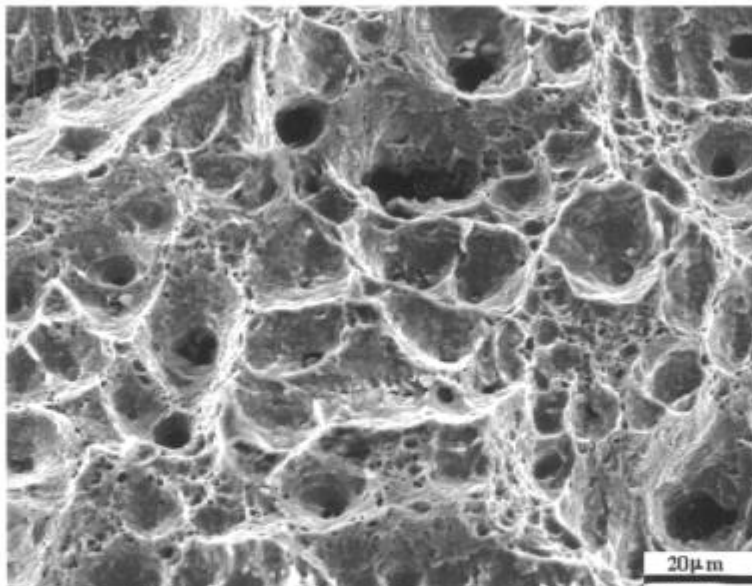
En todos los casos las superficies de fractura de las probetas ensayadas al aire presentaron características dúctiles con forma de fractura copa y cono(Fig. 22), y presencia de cavidades(Fig. 23).

En cambio las probetas traccionadas en medio H<sub>2</sub>S presentaron mayor cantidad de fase dúctil respecto a las templadas. En la superficie de fractura se observa dos tipos de zonas, una compuesta por cavidades y otra caracterizada por clivaje (Fig. 24,25,26).

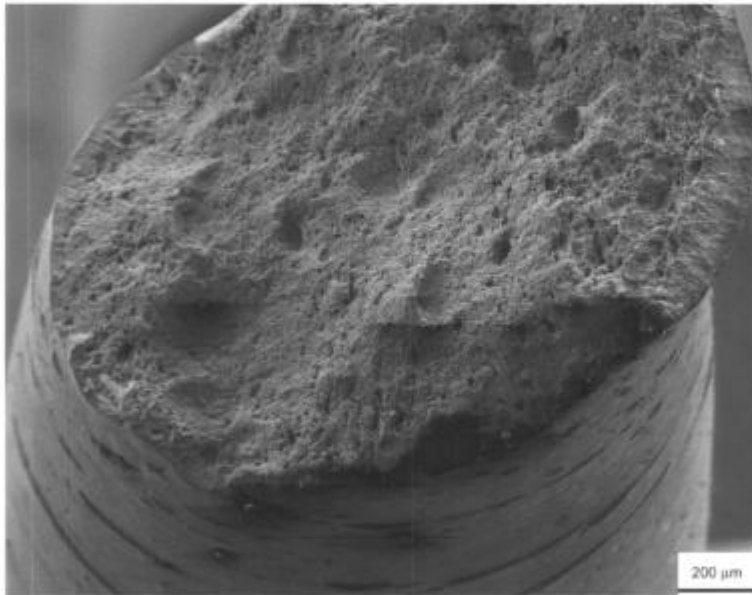
Estas ultimas tienen su inicio generalmente en inclusiones de óxidos (Fig 27). También se observa la presencia de fisuras secundarias alrededor de la zona de estricción.



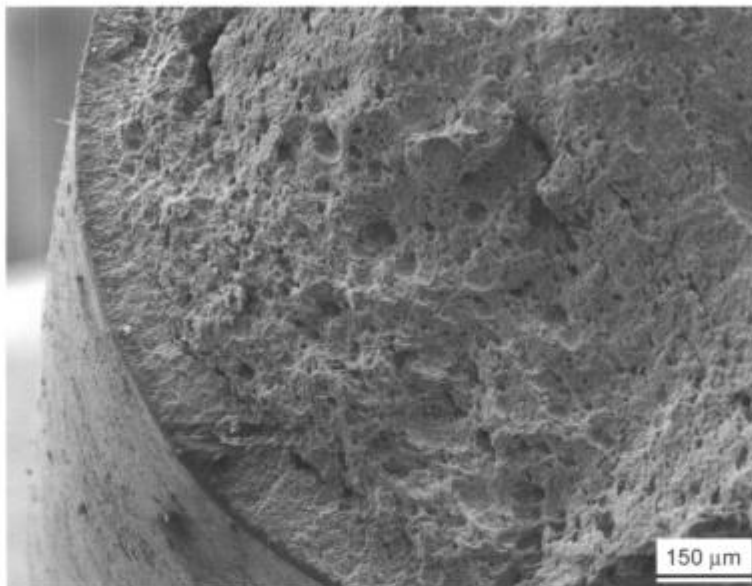
**Fig.22** Probeta con Oxido de titanio ensayada al aire.



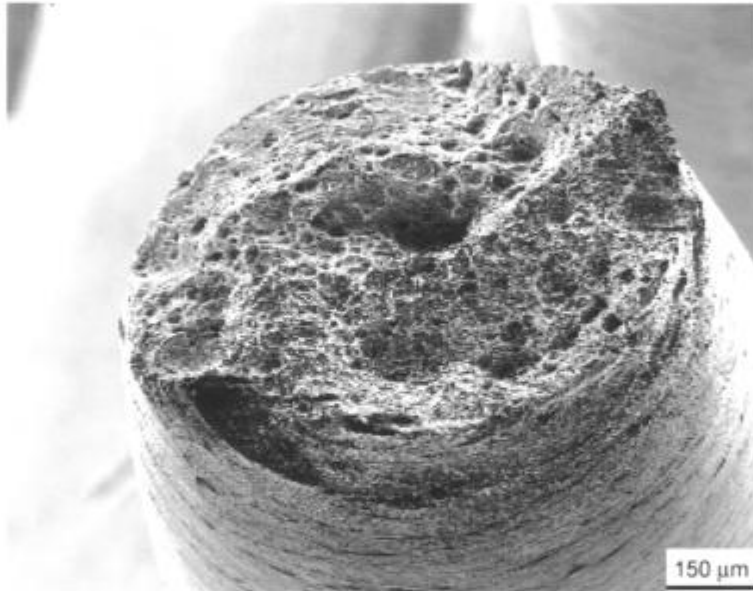
**Fig.23** Ídem anterior .Se observan microcavidades asociadas con partículas.



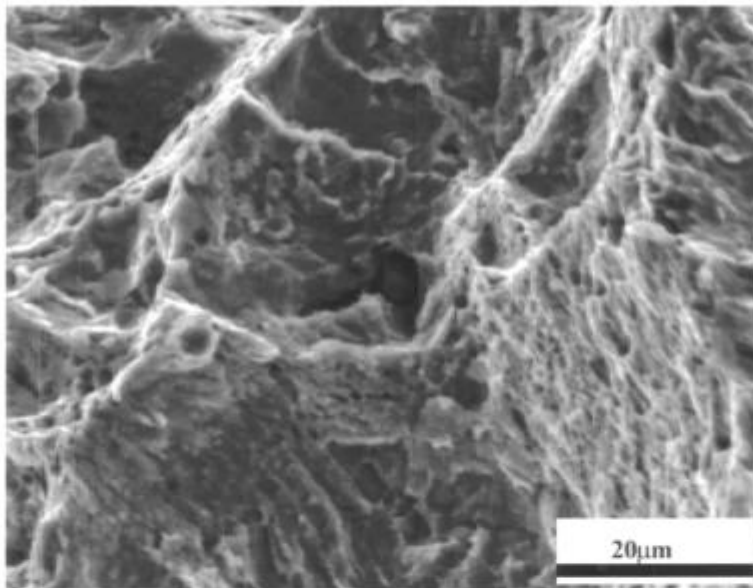
**Fig.24** Probeta acero de referencia ensayado en  $H_2S$  fractura compuesta por zonas dúctiles y además zonas circulares con clivaje.



**Fig. 25** Acero de referencia ensayado en  $H_2S$ , zona frágil en el borde y pequeñas regiones de clivaje hacia el centro.



**Fig.26** Probeta con óxido de titanio ensayada en  $H_2S$ , se observa una fractura de tipo mixta.



**Fig. 27** Probeta con alúmina ensayada en  $H_2S$ , Se observa una mayor ductilidad y además una fisura que tiene su inicio en una partícula

#### 4.4. Ensayos de permeación

Los resultados de los ensayos de permeación se muestran en las tablas (Tabla 4.7 y 4.8) .

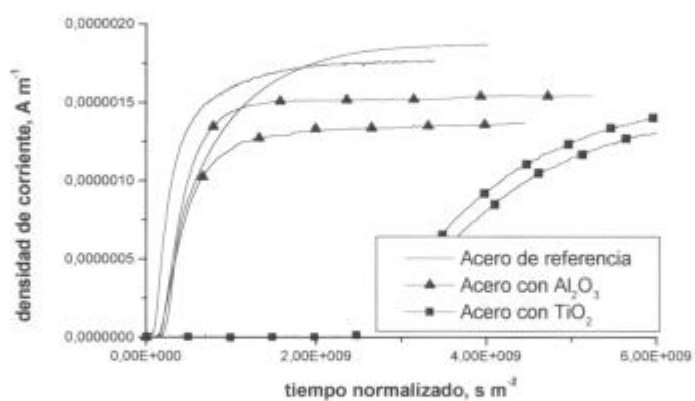
| Muestra                           | $t_{lag}(\text{seg})$ | $D_{ap}(\text{cm}^2/\text{seg})$ |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Acero de referencia               | 802                   | $(3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$     |
| Acero con $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 937                   | $(2.9 \pm 0.1) \times 10^{-6}$   |
| Acero con $\text{TiO}_2$          | 17170                 | $(3.8 \pm 0.1) \times 10^{-7}$   |

**Tabla 4.7** Coeficientes de difusión medidos a 30°C.

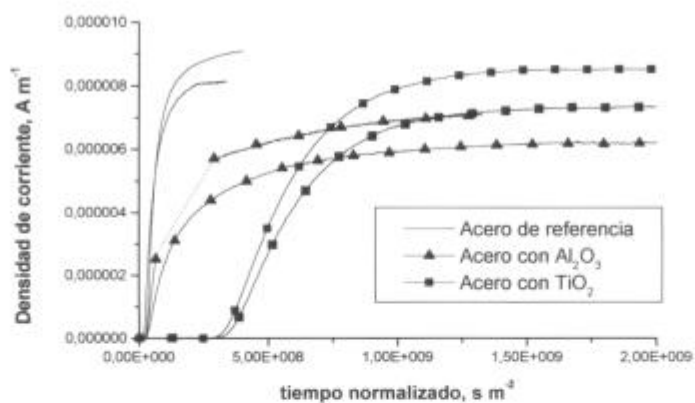
| Muestra                           | $t_{lag}(\text{seg})$ | $D_{ap}(\text{cm}^2/\text{seg.})$ |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Acero de referencia               | 106                   | $(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$    |
| Acero con $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 346                   | $(8 \pm 0.1) \times 10^{-6}$      |
| Acero con $\text{TiO}_2$          | 2434                  | $(2.7 \pm 0.1) \times 10^{-6}$    |

**Tabla 4.8** Coeficientes de difusión medidos a 70°C.

En la Fig.(28,29)se observan los transitorios de crecimiento para los tres materiales a 30°C y 70°C respectivamente. En los gráficos se representa en ordenadas la densidad de corriente en función del tiempo y en abcisas el tiempo normalizado con respecto al espesor de la muestra, con el propósito de independizarse del efecto del espesor con lo cual a igual difusividad aparente las mismas deberían coincidir.



**Fig.28** Curva de permeación a 30°C.



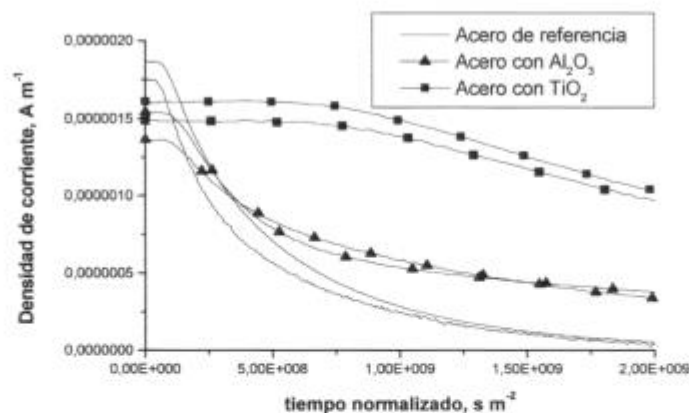
**Fig.29** Curva de permeación a 70°C.

Si observamos las curvas vemos en el acero con oxido de titanio, una notable diferencia en el tiempo necesario para iniciar la permeación. En cambio no se observan diferencias para el caso del acero y del material con alúmina.

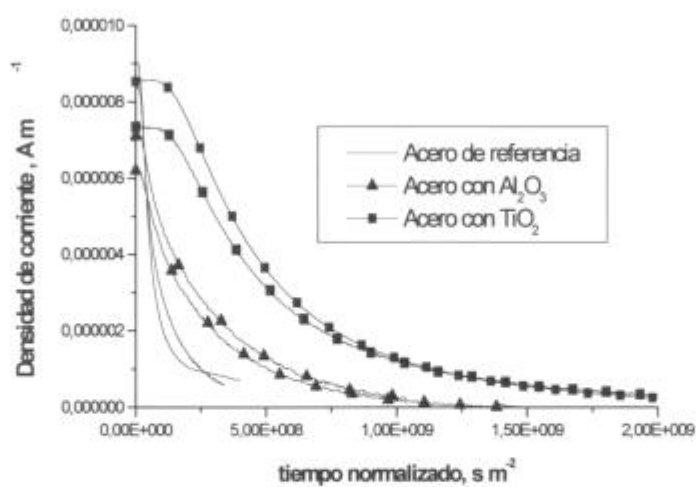
Observamos que el efecto del titanio es el de aumentar el tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio, lo cual trae aparejado una disminución en el coeficiente de difusión aparente ( $D_{ap}$ ).

Este retraso que ocurre es debido no solamente al hecho de que el hidrógeno debe atravesar el espesor de la muestra, sino también a la presencia de trampas en el material. Las trampas irreversibles son sumideros de hidrogeno, pero una vez que se llenan están no alteran el proceso de difusión.

En la Fig. (30,31) observamos resultados equivalentes para las curvas de decaimiento. En la cual se aprecia una diferencia importante entre el material con oxido de titanio respecto al acero de referencia y el acero con alúmina.



**Fig. 30** Curva de degasado a 30°C



**Fig. 31** Curva de degasado a 70°C

## 5. *Discusión*

Como fue mostrado en trabajos anteriores [4] la FIH esta relacionada con el contenido de azufre, las inclusiones alargadas de MnS (sitios de iniciación) y de “bandas duras” (sitios de propagación). Los aceros que presentan pocas y pequeñas inclusiones de forma globular, bajo contenido de azufre ( $<0,006\%$ ) y sin la presencia de bandas duras presentan una baja sensibilidad a la FIH. Como fue visto en 4.1. el acero de referencia presenta las características mencionadas anteriormente por lo tanto su gran resistencia al amollado ( $TAU = 0$ ) es consecuencia de su estado microestructural.

Por otra parte el agregado de partículas de oxido de titanio ( tamaño de 1 a 5  $\mu m$  ) y de aluminio (0.05 $\mu m$ ) debido a su pequeño tamaño, no alteran la excelente resistencia de este acero al amollado

Los resultados de los ensayos de permeación muestran claramente la influencia de las partículas de oxido de titanio y en menor grado las de oxido de aluminio sobre la difusividad y solubilidad del hidrogeno. Estas constituyen trampas con valores de energía de atrapado muy importante para el caso del titanio y menor para el caso del óxido de aluminio. Desde el punto de vista tecnológico la disminución del coeficiente de difusión y el aumento de la solubilidad del hidrogeno en el acero ,consecuencia del agregado de partículas, en particular las de oxido de titanio, trae doble beneficio frente al daño que puede producir el hidrogeno: primero el hidrógeno tarda mucho más tiempo en penetrar en el material y segundo el material acepta mucho más cantidad de hidrógeno en solución.

Además de analizar los efectos de las partículas sobre el comportamiento y los efectos del hidrógeno en el material es importante también analizar el efecto de las mismas sobre las propiedades mecánicas de un acero ferrítico, libre de hidrógeno. Es conocido que la presencia de partículas masivas de carburos (cementita), óxidos, etc., que al clivar son capaces de nuclear el clivaje de la ferrita [53]. Este caso es paradójico; si la fisura de clivaje no logra propagarse en todo el material, al detenerse se transforma en el núcleo de una gran cavidad [54-55]. Consecuencia de este hecho el material, que contiene estas partículas, presentará menor tenacidad que aquel que no las tenga [53]. Es decir que por una parte las partículas sirven de trampas para el hidrógeno y por otra parte bajan la tenacidad del material.

Los resultados de tracción lenta confirman los obtenidos en trabajos anteriores [15, 55]; mientras los resultados al aire muestran una superficie de fractura dúctil con hoyuelos, los resultados de los ensayos realizados en medio  $H_2S$  muestran zonas de clivaje iniciadas en las partículas de aluminio o titanio. Es decir que, por una parte las partículas atrapan al hidrógeno evitando de este modo su localización en sitios donde puede producir fisuración y por otra parte el hidrógeno atrapado en las partículas promueve zonas de clivaje [56]. En otras palabras existe una competencia entre el daño y el beneficio que puede producir el hidrógeno atrapado en las partículas. Esto fundamentalmente va a depender de la presencia de otras trampas que compiten con las partículas.

Como fue mostrado en trabajos anteriores en la martensita, estructura de baja tenacidad y muy sensible a la fragilización por el hidrógeno, el hidrógeno es atrapado principalmente en las interfaces de los listones [57]. En ese mismo trabajo se encontró que el coeficiente aparente de difusión en la martensita, de un acero de similares características al del presente trabajo, es muy bajo ( $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ ). Por otra parte si

el material contiene partículas ( óxidos, carburos, etc.) el hidrógeno atrapado en las mismas al tener dificultades de difundir hacia otros sitios, debido al bajo coeficiente de difusión en la martensita, promoverá el clivaje y su propagación se verá facilitada por la baja tenacidad de la matriz. En conclusión la sinergia de ambos efectos dará como resultado un material muy sensible a la fragilización por el hidrógeno ( material en estado templado).

El revenido de la martensita además de bajar las tensiones residuales y disminuir el número de dislocaciones, entre otras cosas, disminuye el número de trampas baja la solubilidad del hidrógeno y aumenta la difusividad aparente del mismo [57]. Las partículas de aluminio o titanio en el estado templado y revenido constituyen las trampas más importantes existentes en el material. Como vimos ( 4.4) la presencia de las mismas produce un aumento de la solubilidad y una disminución del coeficiente aparente de difusión del hidrógeno ambos hechos conllevan al aumento de la resistencia del acero a la fragilización por el hidrógeno.

## 6. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que:

- El método utilizado para agregar partículas, si bien fue el mejor de los métodos disponibles, no asegura una buena dispersión de las mismas. Sería importante trabajar en el estudio de la factibilidad de obtener un acero con un tamaño y densidad de partículas controlado.
- La presencia de partículas de óxido de titanio y de óxido de aluminio no tienen influencia sobre la susceptibilidad del acero a la FIH (ampollado).
- En el material templado las partículas de óxido aumentan la fragilización por hidrógeno. Las partículas mayores de  $4\mu$  al romperse actúan como nucleantes de rosetas o zonas de clivaje que pueden conducir a la rotura del material.
- En el material templado y revenido la presencia de partículas de óxido de titanio y de aluminio mejoran la resistencia del acero a la fragilización por hidrógeno (FPH).
- La presencia de óxido de titanio tienen un efecto notable sobre los parámetros de permeación, disminuyen la difusividad y aumentan la solubilidad. Este efecto es mucho menor para el caso de las partículas de alúmina.

## ***7. Líneas futuras***

- Desarrollar métodos para el agregado de partículas durante la colada que permitan una buena distribución de las mismas.
- Realizar estudios mediante técnicas de microscopia electrónica de transmisión (laminas delgadas, técnicas de extracción) con la finalidad de determinar Tipo de partículas, morfología, distribución, tamaño promedio, distancia media entre partículas, defectos microestructurales, dislocaciones, etc.
- Relacionar estos estudios con su comportamiento frente al hidrógeno y propiedades mecánicas (especialmente tenacidad).
- Estudiar la influencia sobre el daño por hidrógeno y propiedades mecánicas del agregado de otro tipo de partículas o microaleantes (Ej. Zirconio y Hafnio).

## **8. Referencias Bibliograficas**

- 1) G. M. Pressouyre, R Blondeau, G. Primon y L.Cadiou. Current solutions to Hydrogen problems in Steels. Ed. C.G. Interrante y G. M. Pressouyre, ASTM, 1982, p.212.
- 2) M. G. Hay, D. P. Dautovich. Current solutions to Hydrogen problems in Steels. Ed. Por C.G. Interrante y G. M. Pressouyre, ASTM, 1982, p.189.
- 3) M . Lino. Metallurgical Transaction, 10<sup>a</sup>, Nov. 1979, p.1691.
- 4) G. Domizi , G. Anteri, J. Ovejero Garcia, Influence of Sulfur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels. Corrosion Science 43 (2001) 325-339.
- 5) Timmins ,P. F. Solutions to hydrogen attack in steels, ASTM International , U.S.A. , 1997.
- 6) C. G. Interrante , Basics Aspects of the problem of hydrogen in steels, ASM., 1982 pag. 3-17.
- 7) Pressouyre, Acta Metall. 28, 895 (1979).
- 8) Pressouyre, Acta Metall. 10A, 1571 (1979).
- 9) T. Taira, Y. Kobayashi, K. Matsumoto, S. Matsumoto, T. Terunuma y K. Arikata, Resistance of pipeline steels to wet sour gas, Current solutions to Hydrogen problems in Steels, ASM., 1982 pag. 173-180.
- 10) R.D.Kane, S. M Wilhelm, Review of hydrogen induced cracking of steels in wet H<sub>2</sub>S refinery service, Conference : Interaction of steels witch hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 7-15.
- 11) M. F. Galis, G.Gunts , J. Defourny, Stepwise cracking and blistering resistance of linepipe up to X80 grade, Conference : Interaction of steels witch hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 77-87.
- 12) T.Sikei, A.Watcher, W. A. Bonner, H. D. Brunham, Corrosion 9, 1953, pag. 163.
- 13) F. Terasaki, Bulletin JIM, 16 N°1, 1977.
- 14) H. K. Birnbaum, M.Grossbeck, S. Garh, Hydrogen in metals, ASM, Edit por I. M. Bernstein y A. W. Thompson, 1974, pag. 303.

- 15) G. Anteri, G. Merlone , J. Ovejero Garcia, Influence of thermal treatment on the hydrogen embrittlement of A-516 Gr. 60 steel, Conference : Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 179-185.
- 16) T. Perez, Degradación de las propiedades de los metales por la presencia de hidrógeno, Soldadura, Publicación del Instituto Argentino de Siderurgia, Buenos Aires, N°14, Diciembre 1988.
- 17) L. N. Pussegoda, W.R. Tyson, Relationship between microestructure and Hydrogen susceptibility of some low carbon steels.
- 18) W. B. Morrison , K. Abernethy , The influence of segregation on HIC in pressure vessel steels, Conference : Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 203-209.
- 19) L. Coudreuse, C. Zmudzinski and J. Charles, Carbon manganese steels for sour service improvement of HIC and SCC resistance, Conference : Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 193-209.
- 20) B. Path and I. M. Bernstein. Metallurgical Transaction, 2, 1972, 2845.
- 21) Estela R. de Schiapparelli, Sixto Prado, On the effect of non –metallic inclusions on hydrogen damage in Al-Killed steel, Conference : Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 211-214
- 22) J. P Hirth and H. H. Johnson, Hydrogen problems in energy Related Technology, Corrosion NACE, vol. 32, N°1, January, 1976.
- 23) C.A. Zapffe, Sims, Hydrogen embrittlement internal stress and defects in steels, Trans. AIME, N°145, 1941, pag. 225-259.
- 24) F. J. Kazinski, Journal Iron Steel Institute, 177, 85, 1954.
- 25) A. S. Tetelman y W. D. Robertson, Acta Metall. 11,415, 1963.
- 26) A. R. Troiano, The role of hydrogen and other interstitial in the mechanical behavior of metals, Trans . ASM, Vol. 52, 1960, Pág. 54-80.
- 27) R. A. Oriani, A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels, Busenger. Phys. Chem., vol 76, 1972, pag. 848-857.
- 28) P. Bastien, P. Azou, Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steels in simple tension, Proc. 1<sup>st</sup> world metallurgical congress, ASM, 1951, pag. 535-552.

- 29) C. D. Beachem, A new model for hydrogen assisted cracking , Metall. Trans., vol 3, N°2, Feb. 1972, pag. 437-451.
- 30) S. P. Linch, Acta Metall. 36, 2639 (1988).
- 31) H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on material behaviour, The Minerals Metals & Materials Society. Warrendale, EE.UU., 1990.
- 32) D. G. Westlake, A generalized model for hydrogen embrittlement, Trans. ASM, Vol. 62, 1969, Pág. 1000-1006.
- 33) F.Terreur, G.Monfort, J. Defourny, Effect of some metallurgical factors on the susceptibility to SSC of X60 to X70 pipeline steels, Conference : Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 89-96.
- 34) G. A. Nelson and R. T. Effinger, Blistering and embrittlement of pressure vessels steels by hydrogen, Welding Journal , vol 34, N°1, 1955, pag. 12-21.
- 35) M. Smialowski, Hydrogen in steels, publ. Pergamon Press, Oxford, pag. 172, (1962).
- 36) A. W. Thompsom, I. M. Bernstein, Advanced in corrosion science and technology, Vol 7, R. W. Staehle and Fontana eds, Plenum publishing, New York (1980) pag. 53.
- 37) I. M. Bernstein, I. M., Pressouyre, G. M., Hydrogen degradation of ferrous Alloys , R Oriani, J. Hirth, M. Smialowski, noyes Publication (1988), pag. 641.
- 38) B. E. Wilde, C. D. Kim, some observation on the role of inclusions in the Hydrogen induced blister cracking of linepipe steels in sulphide environments, Corrosion , vol 11, N°36, 1980, pag. 625-632.
- 39) R. T. Effinger, M. L. Renquist, A. Watchter, and J. Wilson, Hydrogen attack of steels in refinery equipment, Proc. API , Vol. 31(III), 1951, Pág. 107-133.
- 40) D.P. Fairchild, D.G. Howden and W. A. T. Clark, The Mechanism of Brittle fracture in a microalloyed steel: Part I. Inclusion-Induced Cleavage, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, March 2000, pag. 641-652.
- 41) Rohatgi et al, Cast metal-ceramic particle composites, International metals Review, 1986, vol 31, N°3, pag. 115-138.
- 42) M.A. Devanathan, Z Stachurski, Proc. Roy. Soc. London, A270, 90 (1962).

- 43) F. Blanchard , D Sourdillon, Methode d' Etude de la fissuration interne par l'Hydrogene dans le Metaux, Proceedings of the second congress, Pergamon Press, Paris, 1977, Section 4<sup>a</sup>, paper 8.
- 44) Test method evaluation of pipeline steels for resistance to stepwise cracking NACE Standart TM-02-84, Houston 1984.
- 45) Margot- H.Marette, G. Bardou , Application of an echographic ultrasonics method to the quantification of hydrogen induced cracking of linepipe steels, Conference Interaction of steels witch hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 331-336.
- 46) G. F. Merlone, H. H. Malvestiti, y J.Ovejero García, Acta Jornadas SAM 1987, Buenos Aires 1987, Pág. 151.
- 47) A.Ikeda, A.Nakamura, J. Kushida, Evaluation method of hydrogen induced cracking susceptibilities of steels for linepipes and pressure vessels, Conference Interaction of steels witch hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag. 289-304.
- 48) P.K. Rohatgi, B.C.Pai, and S. C. Panda, Journal Mater. Sci.,14, 1979, pag. 227.
- 49) Deonath, R. T. Bath, and P.K. Rohatgi, Journal Mater. Sci.,15, (5), 1980, Pág. 1241.
- 50) G. E. San Martín, G. F. Merlone, S. I. Nuñez P, y J. J. Tiebas, Plan de laminación en caliente para un acero de bajo carbono, Inf. Etc. N° IT-MAT-30/95.
- 51) L. S. Darken y R. P. Smith, Corrosion, 5, 1941,1.
- 52) D.A. Vaughan y M. E. Morton, Brit. Welding Journal, 4, 1957, pag. 40.
- 53) M. Slesar, B. Stefan, P. Marek, Micromecanismos dus a L' influence de la Cementite Sur la fragilization Des Aciers Doux, Memoires Scientifiques Metalurg., N° 12, 1972.
- 54) J. F. Knott, Hydrogen effects in Materials. Edited by A.W. Thompson and N.R. Moody. psg.387-408. The Mineral, Marerials& metals Society. Warrendale. EE.UU. 1996, Pág. 677.

- 55) J. Ovejero Garcia and G. Merlone, In Hydrogen and Materials. Proc. 4th. Int. Conference H4, Beijing. China N, May 1988. Azout and N. Chen. Editors, 1988, Pág. 488.
- 56) A. Hazarabedian, Tesis de doctorado, S. C. Bariloche, Argentina, 1995.
- 57) M. I. Luppo, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 1997.
- 58) M. Hasegawa, K. Takeshita, Strengthening of steels by method of spraying oxide particles into molten steels stream, Metallurgical Transactions B, vol.9B, September 1978, pag. 385.

