

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1985

DAÑO POR HIDROGENO EN ACEROS

A. J.
Amílcar L. FUNES

DIRECCION PROYECTOS AGUA PESADA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

1- EJEMPLOS

Parece oportuno entrar en el tema mediante ejemplos del daño por hidrógeno, extraídos del historial de la empresa canadiense ONTARIO HYDRO (1), que incluye en su parque de máquinas una variedad interesante: reactores nucleares CANDU, plantas de agua pesada, calderas convencionales y turbogeneradores enfriados por hidrógeno. Las instalaciones son más importantes por tamaño y por número que las de SEGBA y la CNEA reunidas.

1.1- En las plantas de agua pesada de Bruce se observó fisuración y ampollado de aceros bajo carbono de recipientes que contienen SH_2 y agua. El problema es análogo al observado en la industria petrolera. La consecuencia ha sido el eventual reemplazo de los recipientes más afectados. La causa se atribuyó a la difusión del hidrógeno proveniente de la corrosión y de otras reacciones superficiales. El mismo fue atrapado esencialmente en inclusiones no metálicas y dio origen a las fisuras y a las ampollas. No se advirtió pérdida de ductilidad. Soluciones adoptadas: control de las inclusiones de los nuevos recipientes; adición de 0.3 % de Cu en las nuevas aleaciones; pasivación de los nuevos recipientes con sol. sat. de SH_2 , antes de su puesta en servicio. Por otra parte, se ha iniciado un programa de I y D para desarrollar nuevos aceros con adiciones de tierras raras y Cu, desgasado al vacío, etc.

1.2- En los reactores CANDU Nos. 3 y 4 de la Central Pickering se observó fisuración de los extremos de los tubos de presión, hechos de aleación Zr-2.5 Nb. La consecuencia fue la salida de servicio por 7 meses en un caso y por 10 meses en otro. La causa fue atribuida, por una parte, al contenido de 10 a 20 partes por millón (ppm) de hidrógeno en el material, cantidad que supera la solubilidad del metal con el reactor frío; y por otra parte, a las tensiones residuales provenientes de un mandrilado demasiado profundo. El análisis metalográfico mostró la formación de hidruros que constituyeron sitios de nucleación del hidrógeno disuelto en la red cristalina, en los cuales se originaron las fisuras. La solución adoptada fue el cambio de tubos, la modificación del mandrilado y la adopción de un tratamiento térmico para disminuir las tensiones residuales.

1.3- Turbogenerador de 500 Mw, enfriado con hidrógeno.

En una de estas máquinas se produjo la rotura catastrófica del aro de bandaje del rotor, del lado de la excitatriz. Las consecuencias fueron el incendio de la unidad, que permaneció tres meses fuera de servicio y la operación limitada del resto de la central hasta que concluyó la investigación correspondiente.

La causa del accidente fue radicada en la fisuración del aro de acero $3 \frac{1}{2}$ Ni Cr Mo (ferrítico), debida al endurecimiento por maquinado de la cara interna del aro; y en la fragilización subsiguiente debida al hidrógeno a baja presión. Las fisuras se propagaron con un coeficiente de intensificación de tensiones K_{Ic} inferior a $1/3$ del valor para el material original (sin fragilización), cuya tensión de fluencia es $\sigma_y = 126 \text{ kgf/mm}^2$.

Las soluciones halladas fueron el rediseño de los aros para bajar el esfuerzo y el control del maquinado. Además, se puso en marcha un programa de desarrollo de un acero austenítico 4 Cr con Mn, sometido a ensayos mediante probetas con entalla, en ambientes de H_2 y de SH_2 .

Hay otros ejemplos, no menos interesantes, de efectos del hidrógeno en plantas de las industrias petroquímica, petrolera y del amoníaco y en componentes para diversos usos que incorporan procesos de electropulido, electrodeposición, soldadura y fundición.

Pero nos limitamos a casos específicos que tienen vinculación evidente con las actividades de la A.T.N.

2- CLASIFICACION DEL DAÑO POR HIDROGENO

Los estudios sobre este tema se iniciaron en el siglo pasado. W.H. Johnson escribía en 1875 (2) que advirtió "un cambio notable de las propiedades del Fe que había sido sumergido temporariamente en ácido sulfúrico o clorhídrico", por que de este modo se le incorporaba "hidrógeno naciente".

Ensayó a la tracción alambres cargados con hidrógeno, sin recocido previo y con él, y halló que la elongación hasta la rotura era menor en el primer caso. Dedujo que el hidrógeno incorporado disminuía la ductilidad del material.

Desde entonces, se han publicado más de 10.000 artículos sobre fenómenos asociados con la interacción metal-hidrógeno y más de 60 libros. En ellos se intersectan disciplinas como la química, la física, la metalurgia tradicional, la metalurgia física y la fractomecánica.

Al escoger, necesariamente, un lenguaje único para expresar una clasificación fenomenológica del daño por hidrógeno, espero ser comprendido por la mayoría de los profesionales que trabajan en el área de los materiales.

En el CUADRO I se distingue esencialmente entre los fenómenos a baja temperatura ($< 200^{\circ}\text{C}$) y los de alta temperatura ($> 200^{\circ}\text{C}$). Otros autores clasifican según el origen del hidrógeno (interno o externo), según la reversibilidad del efecto (reversible o irreversible), etc., conceptos que de algún modo hemos incluido en nuestra presentación, dentro de la columna 'Características'.

Las columnas 3a. y 4a., caracterizadas por un alto nivel de riesgo, se refieren a fragilización por hidrógeno (FPH) por que en esos casos hay disminución de la ductilidad del material. Es el caso de los aceros de alta resistencia a bajas temperaturas y de los aceros de mediana resistencia, a altas temperaturas.

En los aceros de baja resistencia ($\leq 60 \text{ kgf/mm}^2$, 2a. columna del CUADRO I) que no se usan en aplicaciones para alta temperatura, el hidrógeno actúa como H_2 y da lugar a la formación de ampollas, sin pérdida de ductilidad. No hay FPH en este caso.

En el ejemplo de las plantas de agua pesada reconocemos un caso típico de ampollado. En el de los reactores CANDU nos encontramos ante una fisuración que conduciría a rotura diferida en ciertas condiciones de esfuerzo. El caso del turbogenerador corresponde a rotura diferida.

3- CONTROL DEL DAÑO POR HIDROGENO

3.1- Aporte tecnológico

Existen dos maneras de evitar los efectos indeseables del hidrógeno. Una, muy costosa y muy lenta, consiste en ir desechando para ciertos usos aquellos aceros que a lo largo de los años han mostrado problemas. Los datos provenientes de la experiencia fueron reunidos por varios autores, entre ellos George A. Nelson (3) quien estableció "curvas límites" para distintos aceros.

En la FIG. 1 se muestra una representación de dos curvas de Nelson; existen tantas como tipos de acero sobre los cuales se poseen suficientes datos. Cada curva limita dos campos de trabajo. El superior, es el campo desaconsejado y el inferior es el permitido.

FIG. 1

Estas curvas, con varias modificaciones a las originales de 1949, todavía constituyen una buena guía para seleccionar aceros resistentes al daño por hidrógeno. Esto es especialmente válido en aquellas aplicaciones similares a las que se tomaron como fuentes de datos (industria petrolera), donde el hidrógeno no actúa en concentraciones elevadas. Si tenemos, por ejemplo una aplicación caracterizada por la temperatura y presión parcial de hidrógeno que determinan el punto A, no es aconsejable el empleo del acero 0.5 Mo, y deberá

CUADRO I - DAÑO POR HIDROGENO

RANGO T CARACTS.	BAJA TEMP. < 200°C		ALTA TEMP. > 200°C
Efecto	Ampollado	Rotura diferida	Descarburación
Material	Aceros $\sigma_s \leq 60 \text{ kgf/mm}^2$	Aceros en gral. inclus. Inox. Solución sólida, H.	Aceros al C y aleados (Nelson) Combinado, CH ₄ .
Aplicación	Industria petróleo, NH ₃ , petroquímica	Idem+estructuras c/trat.electrolít.+estr.soldadas	Idem anterior
Medio	Sólo líquido (inicia con corr.med.acuoso)	Líquido ó gas	Líquido ó gas
Reversibilidad	Daño irreversible	Reversible si no hay fisuras (incubación)	Daño irreversible
Ductilidad $\frac{A_1}{l_0}$	Se conserva	Disminuye	Disminuye
Detección	Temprana: micrografía Lejana: u-sonido; visual	Temprana: no hay. Lejana: micrografía	Micrografía: alteración perlita y fisuración en borde de grano.
Proceso quím./fís.	H+H+H ₂ ; acumulación en microporos e inclusiones; fisuración	Probablemente descohesión; no hay acuerdo	Descarburación; fisuración intergranular.
Estructura más sensible	Con inclusiones no metálicas (i.e. SMn) y bandeado por trabajado en frío.	Estructuras de temple (martensita)	Sin carburos estables (Cr, Mo).
Nivel de riesgo	Medio (detección u-sónica/visual)	Alto	Alto
	Adición de Cu; control de S. Control de impurezas (tam. y forma). Homogeneizar estruct. por temple+revenido. Ensayos: según cond. de servicio.	Inox.: evitar transición austenita-martensita por deform.plást. En gral.: evitar estr. de temple. Control montaje (soldaduras, entallas, abulon.) Ensayos: id. ant.	Adición aleantes que forman carburos estables (Cr, Mo, W, Ti, V). Selección por curvas de Nelson. Ensayos: id. ant.

emplearse simplemente el acero al carbono.

3.2- Aporte científico

Otro método de evitar el daño por hidrógeno, es la selección del material (o su especificación) a partir del conocimiento detallado de la interacción metal-hidrógeno; es decir, de las relaciones del hidrógeno con la composición del material y con su estructura interna. Como se sabe, esta última resulta no sólo de la primera sino también de los procedimientos termomecánicos de manufactura: trabajado mecánico, acabado superficial y tratamientos térmicos (temple, revenido, etc.).

Se ha avanzado bastante en este camino, pero todavía no disponemos de un modelo atómico sencillo que permita explicar con suficiente generalidad la interacción aludida como para lograr predicciones del comportamiento del material en todos los casos. En cambio, sobre la base de las ideas aportadas por los estudios científicos, se han desarrollado ensayos que permiten evaluar la susceptibilidad de los aceros al daño por hidrógeno (ampollado y fragilización).

Cuando las condiciones del ensayo reproducen aproximadamente las de servicio (tensiones mecánicas, medio que aporta el hidrógeno, presión, temperatura), sus resultados permiten cuando menos, seleccionar el material más apropiado para cada aplicación (4). En otra de las presentaciones a este Congreso, el Ing. Merlone y el Dr. Ovejero García describen un dispositivo desarrollando en la CNEA para tal fin (5).

Una idea sobre el tipo de información obtenida de los numerosos estudios para lograr un modelo físico de la interacción metal-hidrógeno, está sintetizada en la FIG. 2, debida a Pressouyre (6).

FIG. 2

Las aplicaciones tecnológicas son inmediatas, tanto para la especificación (diseño) de un acero, como para el diseño, la manufactura y el uso de componentes (tubos de caldera, aros, recipientes, etc.).

Por ejemplo, la curva I muestra que la adición de oxígeno (a partir de unas 500 partes por millón) al medio que aporta el hidrógeno que podría dañar al material, disminuye la susceptibilidad de éste a la FPH.

Mediante la curva II, se aprecia que la temperatura presenta un rango (que deberá determinarse experimentalmente en cada caso) para el cual la susceptibilidad del acero es máxima. El efecto se atenúa hacia ambos extremos de ese rango. En un caso el hidrógeno está inmovilizado a baja temperatura y no puede moverse hacia las zonas donde podría afectar la estructura atómica del metal. En tanto que a temperaturas muy altas, se escapa de la estructura sin afectarla.

La referencia (7) incluye una revisión más completa sobre este tema.

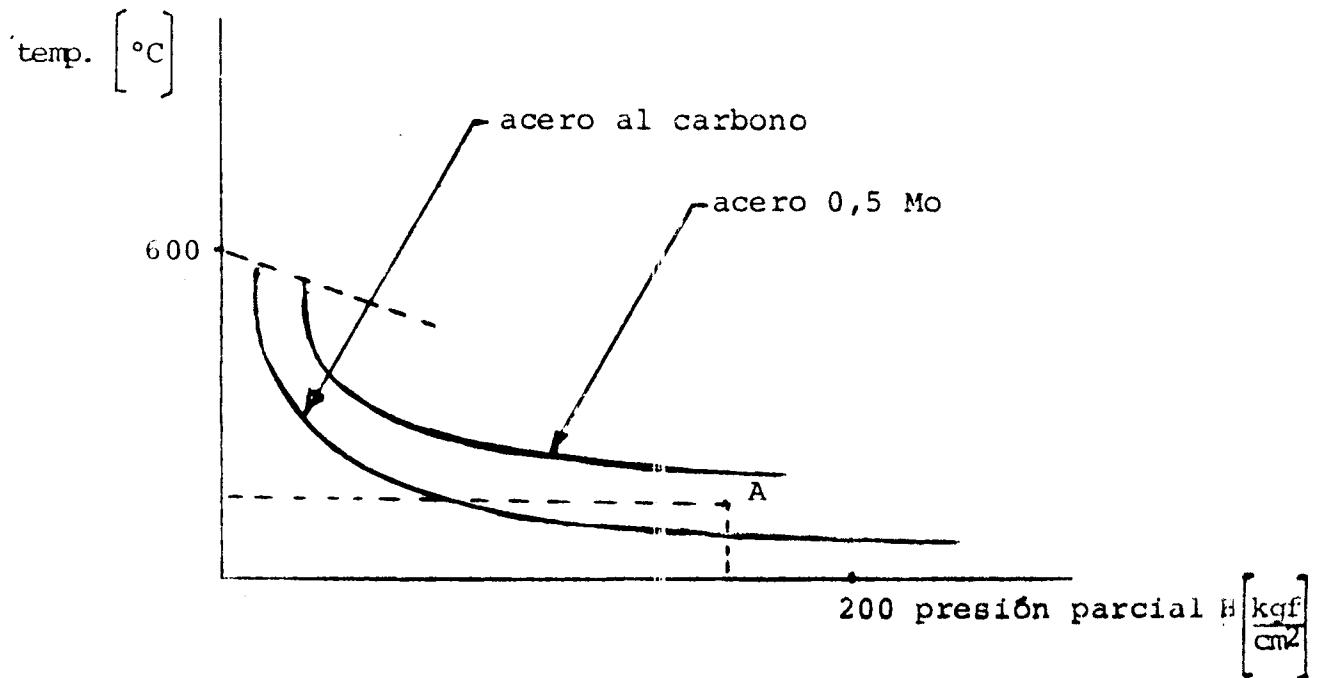
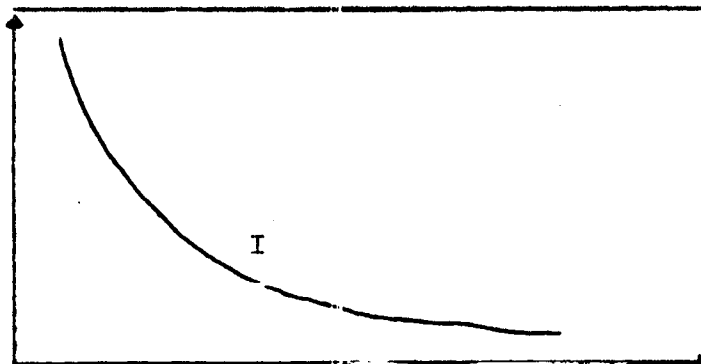


FIG. 1 - Representación conceptual de curvas de Johnson

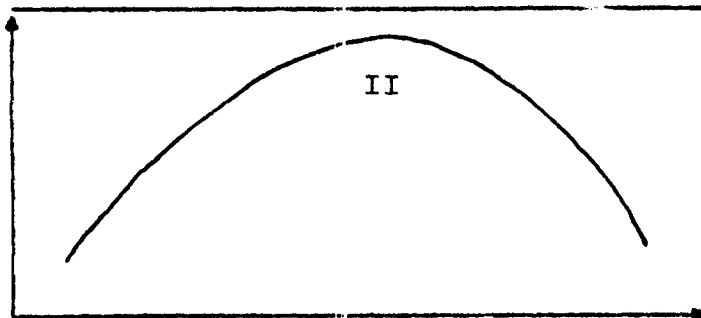
Susceptibilidad
a la FPH



Parámetro
según lista

- 1- Microestructura; p.ej. aumento temp. rev. del acero templado.
- 2- Velocidad creciente de deformación.
- 3- σ de tracción decreciente (aplicada o residual).
- 4- Tamaño del grano decreciente.
- 5- Adiciones crecientes de O_2 , H_2O ... en H_2 .
- 6- Tenor decreciente de C ó Mn.
- 7- Tenor creciente de Mo, Si, Co.

Susceptibilidad
a la FPH



- 1- Tenor creciente de S.
- 2- Temperatura creciente.
- 3- Velocidad de deformación.
- 4- Tenores crecientes o decrecientes en Ni, Cr, Ti.

FIG. 2 - Ref. (8). Síntesis de cómo varía la susceptibilidad a la FPH en aceros, en función de algunos parámetros.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - HYDROGEN RELATED PROBLEMS IN AN ELECTRIC UTILITY, D.P. Dautovich y colab., ASM/CIM Symposium, Hydrogen in metals II. Application related problems, Montreal, Aug. 29, (1978).
- 2 - ON SOME REMARKABLE CHANGES PRODUCED IN IRON AND STEEL BY THE ACTION OF HYDROGEN AND ACIDS, W.H. Johnson, Proc. Royal Society, Vol. 23, (1875).
- 3 - HYDROGENATION STEEL PLANTS, George A. Nelson, Proc. of the Am. Petroleum Institute, Div. of Refining, Vol. 29 M, (1949).
- 4 - HYDROGEN EMBRITTLEMENT TESTING, ASTM STP 543, (1972).
- 5 - ENSAYO PARA DETERMINAR EL GRADO DE FPH EN ACEROS, G. Merlone y J. Ovejero García, Scripta Met. 19 (1983).
- 6 - EVOLUTION DES CONNAISSANCES CONCERNANT LA FRAGILISATION DES ACIERS PAR L'HYDROGENE, G.M. Pressouyre y colab., Centre de Recherches du Creusot, Francia (1981).
- 7 - DAÑO POR HIDROGENO EN LOS METALES, PARTICULARMENTE EN ACEROS, A.J. Funes, CNEA, Argentina, N.T. 3/82.