

DEGRADACIÓN DE LOS ACEROS por efecto del hidrógeno

2016



AUTOR

*José
Ovejero García*

EDITOR

*Daniel M.
Pasquevich*

**DOCUMENTOS IEDS
sobre Ciencia y Tecnología**

ISBN: 978-987-1323-46-3



INSTITUTO DE ENERGÍA Y
DESARROLLO SUSTENTABLE
Comisión Nacional de
Energía Atómica

Información de solapa

DOCUMENTOS IEDS SOBRE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Las publicaciones de esta colección proveen información en las áreas de investigación del IEDS. Están dirigidas a una vasta audiencia que incluye profesionales y lectores interesados en comprender los conceptos, ideas y experiencias que sustentan los avances en el amplio campo de la energía y el desarrollo sustentable.

Algunas de las obras tienen el propósito de difundir los cambios tecnológicos que son posibles con el fin de contribuir a un justo desarrollo y crecimiento socio-productivo acorde al siglo XXI. Otras, en cambio, poseen una redacción algo más centrada en conceptos científico-técnicos, y podrían ser de interés para estudiantes universitarios y profesionales especializados en el tema.

Las obras son elaboradas y redactadas por especialistas.

El IEDS recibe la colaboración de expertos que participan en la revisión, compaginación y edición final.

DEGRADACIÓN DE LOS ACEROS POR EFECTOS DEL HIDRÓGENO

Esta obra forma parte de la publicación seriada **Documentos IEDS sobre Ciencia y Tecnología** editada por el **INSTITUTO DE ENERGÍA Y DESARROLLO SUSTENTABLE** de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

AUTOR: Dr. José Ovejero García ovejero@cnea.gov.ar pepe.jog@gmail.com

EDITOR: Dr. Daniel Miguel Pasquevich (IEDS - CNEA).

CORRECCIÓN: Ing. Hugo Luis Corso (CNEA).

DISEÑO DE TAPA E INTERIOR: Lic. Stella Maris Spurio (IEDS – CNEA).

Ovejero García, José

Degradación de los aceros por efectos del hidrógeno / José Ovejero García ; editado por Daniel Miguel Pasquevich. - 1a ed . - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA, 2016.

Memoria USB, PDF

ISBN 978-987-1323-46-3

1. Tecnología de Materiales. I. Pasquevich, Daniel Miguel, ed. II. Título.
CDD 620.11



Copyright © 2016 Comisión Nacional de Energía Atómica
Av. Del Libertador 8250 - (1429) Ciudad Autónoma de Buenos Aires
República Argentina

Queda hecho el depósito que indica la Ley 11723.
Todos los derechos reservados.

Se autoriza su reproducción para uso académico o educativo citando la fuente.
Para uso comercial, ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo, sin previa autorización escrita del editor.

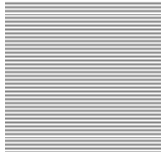
Los contenidos son de responsabilidad exclusiva del autor.

Primera edición: 2016.

Impreso en Argentina – Printed in Argentina.

Esta obra está publicada en formato PDF en el sitio web: www.cab.cnea.gov.ar/ieds

ISBN: 978-987-1323-46-3



DEGRADACIÓN DE LOS ACEROS POR EFECTOS DEL HIDRÓGENO

Dr. José OVEJERO GARCÍA

PRÓLOGO

Tanto en las aplicaciones convencionales, como en su potencial uso comercial en vehículos eléctricos o en motores de combustión, o como “vector de energía” en general, el uso del hidrógeno a gran escala, sea en su producción, almacenamiento y/o transporte, exige un conocimiento detallado de los aceros utilizados en cada operación industrial. Aceros que, por otra parte, deben garantizar actividades seguras tanto para los materiales y equipos utilizados como para los operarios y usuarios. Existen muchos ejemplos de accidentes en la historia del uso del hidrógeno, incluso algunos de ellos con lamentables pérdidas humanas. Si bien la industria actual dispone del conocimiento adecuado para evitar las fallas de los aceros, el uso cada vez más extendido del hidrógeno abre siempre la puerta a nuevas aplicaciones.

Estas razones motivaron al Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable - IEDS a invitar al Dr. José Ovejero García, un especialista en la materia, a que presente en esta obra los fundamentos que permiten comprender los distintos procesos que degradan a los aceros y los llevan a fisuras y roturas. El Dr. Ovejero García no tan sólo presenta de manera didáctica y sencilla los mecanismos específicos para distintas situaciones de uso del hidrógeno, sino también ilustra con abundantes resultados de la literatura y con ejemplos de su propia y extensa experiencia, los distintos tipos de fallas posibles.

El IEDS agradece al autor su dedicación y desinteresado aporte para presentar en estas páginas su experiencia y conocimiento adquirido en más de cuarenta años de estudios e investigaciones realizadas en el marco de la Comisión Nacional de Energía Atómica. La obra está dirigida a un amplio abanico de lectores interesados en el uso del hidrógeno y es puesta al público en forma gratuita como publicación electrónica en formato pdf a través de la Biblioteca Digital de IEDS, con el fin de contribuir a afianzar el conocimiento y la tecnología de las distintas aplicaciones del hidrógeno antes mencionadas y en todas aquellas situaciones en que el hidrógeno interaccione con aceros en procesos de investigación o en situaciones industriales.

Septiembre de 2016

*Daniel M. Pasquevich
Editor*

RECONOCIMIENTO

Hace 31 años me recibía de Licenciada en Ciencias Físicas y quería comenzar mi doctorado. Había realizado mi tesis de licenciatura en permeación de hidrógeno en un acero con distintos grados de deformación con muestras que nos facilitó el Dr. Ovejero García (para los amigos, Pepe Ovejero), quien había sido mi profesor en la materia Introducción a la Metalurgia del Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales. Me había parecido una persona muy amable, con mucho entusiasmo en su trabajo y un excelente docente. Una vez recibida fui a pedirle si quería ser mi director de una Beca de Iniciación del CONICET, lo cual aceptó con la misma cordialidad con la que me había dado las muestras y la obtuvimos en abril de 1986.

Como director de tesis, Ovejero me enseñó las herramientas básicas de mi nueva etapa, pero no son los aspectos técnicos los que quiero destacar en estas líneas (el lector los podrá evaluar en este libro), sino los otros, los que tocan nuestros sentimientos. Ovejero me enseñó a ponerme “la camiseta” de la CNEA y de la SAM (Asociación Argentina de Materiales), las cuales llevo con mucho orgullo. Me enseñó a moverme en el mundo de la investigación científica, cuándo “tironear”, cuándo “aflojar”, y yo iba adquiriendo sus “mañas”, a tal punto que me apodaron “Pepita” por ser “tan pesada como mi jefe”... Gracias a él ingresé a la CNEA, pude acompañar a mi marido a trabajar en el exterior sin perder mi contrato y más tarde hacer mi postdoctorado. También supo comprender cada vez que como mujer investigadora mi trabajo se interrumpía por ser madre, por ser hija... Él formó esa familia llamada División Hidrógeno en Materiales y que hoy está integrada por casi 20 personas que van a continuar el trabajo que él inició. Solo se me ocurren dos palabras para terminar: ¡Gracias, Pepe!

María Inés Luppó

*Investigadora de la División Hidrógeno en Materiales
Departamento Estructura y Comportamiento
Gerencia Materiales - Gerencia de Área Energía Nuclear
Comisión Nacional de Energía Atómica*

CONTENIDOS

1	CURRICULUM VITAE	
	Dr. José OVEJERO GARCÍA	11
2	DEDICATORIA	13
3	AGRADECIMIENTOS	13
4	INTRODUCCIÓN	15
5	ASPECTOS BÁSICOS	19
	Formas de penetración del hidrógeno	19
6	DAÑO POR HIDRÓGENO EN LOS ACEROS	27
	Problemas en el proceso de elaboración	27
	Problemas en el proceso de fabricación	27
	Problemas en servicio	28
	Tipos de daños producidos por el H en los aceros	29
7	ATAQUE POR H (APH)	31
	Mecanismo – Alcances	31
	Cinética del proceso	33
	Curvas de Nelson	36
	Limitaciones de las Curvas de Nelson	39
	Factores que afectan el Ataque por H no especificados en las curvas de Nelson	40
	Casos de Ataque por H en Aceros C -0.5Mo	41
	Conclusiones y recomendaciones	42
8	FISURACIÓN INDUCIDA POR EL H	43
	Mecanismo – Alcances	43
	Etapas de la FIH	45
	Análisis de las tres etapas	45
	Entrada de H	45
	Sitios de nucleación de fisuras y/o ampollas	47
	Propagación de las fisuras	50
	Rol del porcentaje de azufre y tamaño de las inclusiones	51
	Conclusiones y recomendaciones	54
9	FRAGILIZACIÓN POR EL H (FPH)	57
	Introducción a la FPH – Alcances	57

Modelos	58
Teoría de la presión	58
Teoría de la descohesión	58
Teoría de la energía superficial	59
Interacción entre H disuelto y dislocaciones	59
Formación de fases ricas en H	59
Caso Fuente Externa de H	61
Caso Fuente Interna de H	62
Conclusiones sobre la FPH	63
FPH de aceros al carbono y de baja aleación (aceros ferríticos)	64
Variables del proceso de FPH	65
Conclusiones para FPH en aceros al carbono y baja aleación	71
10 FPH DE ACEROS INOXIDABLES	73
Aceros inoxidables	73
FPH de aceros inoxidables austeníticos	74
Conclusiones para FPH aceros inoxidables austeníticos y sus soldaduras	80

ANEXOS

A1 MICRO IMPRESIÓN DE HIDRÓGENO (MIH)	83
Procedimiento experimental de la MIH	83
Detalles experimentales de la MIH	84
Otras aplicaciones de la MIH	85
A2 FORMAS DE DETECCIÓN DEL ATAQUE POR H	87
A3 ENSAYOS PARA DETECTAR EL DAÑO POR H	89
Ensayos de ampollado	89
Método Metalográfico	89
Método Ultrasónico	90
Ensayos FPH	91
F Test	91
Ensayo de Disco ó "Fidelle Test"	91
Principio del Ensayo	92
Condiciones del ensayo	93
Rotura diferida	93
Tracción lenta	94
GLOSARIO	95
BIBLIOGRAFÍA	99



1 - CURRICULUM VITAE



1

Dr. José OVEJERO GARCÍA

Doctor en Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán.

Docteur Ingenieur (Specialité Métallurgie Physique), Université de Paris-Sud, Orsay, Francia.

En la Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina:

- Investigador en daño por hidrógeno, metalografía, vida residual y análisis de fallas.
- En 2000 crea y organiza el Grupo Daño por Hidrógeno.
- Jefe de la División Daño por Hidrógeno desde 2001 a febrero 2009.
- Jefe del Departamento de Materiales, CAC-CNEA, desde marzo 1996 a junio 2000.
- Director de Ingeniería en Materiales del Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, desde marzo/2008 a marzo/2011.
- Profesor Titular Instituto Sabato.
- Presidente de la SAM - Asociación Argentina de Materiales durante los períodos: 2003-2005 y 2005-2007.

¹ Fotografía Archivo CNEA.

Actualmente:

- Investigador Consulto CNEA (Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable e Instituto Sabato).

Realizó más de 40 trabajos de asesoramiento y desarrollo para instalaciones nucleares y la industria siderúrgica, dos patentes, 56 publicaciones nacionales - regionales y 52 internacionales.

Entre los desarrollos tecnológicos más importantes, que llevaron varios años de continuo trabajo, se destacan: los realizados para la PIAP (Planta Industrial de Agua Pesada) para evitar fallas por hidrógeno durante el servicio, los realizados para la empresa SOMISA con el objeto de mejorar la calidad de los aceros microaleados y de los rieles, los realizados para las centrales nucleares (Atucha I y Embalse) para evitar fallas por hidrógeno en servicio.

Sus publicaciones son citadas más de 500 veces en Scopus (base de datos bibliográfica de resúmenes y citas de artículos de revistas científicas) y en libros.

Ha sido galardonado con las siguientes distinciones:

- Premio del Instituto Argentino de Siderurgia (IAS) 1989 “Mejor aporte de investigación aplicada sobre aceros” A. Hazarabedian, J. Ovejero.
- Premio del IAS 1991 “Mejor trabajo de investigación en aceros”, G. Domizzi, A. Anteri, J. Ovejero.

Otras actividades:

Fue invitado como Profesor en la Universidad Autónoma de México, Universidad Federal de Río Grande del Sur (Brasil), Instituto Balseiro e Instituto Argentino de Siderurgia.

Dictó conferencias en el IRSID (Institut de Recherche de la Sidérurgie - Francia), en la Universidad Federal de Río de Janeiro (Brasil), en la Universidad Central de Venezuela, en el ISMCM (Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique - Francia) y en universidades y centros de estudios argentinos.

El Dr. José Ovejero García también es autor del fascículo titulado *“Una mirada al daño por hidrógeno en materiales metálicos” de la publicación seriada “Hojitas de Conocimiento”* que edita el IEDS y se publica en:

http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/extras/hojitas_conocimiento/materiales/pag_07_y_08_dano_por_hidrogeno-ovejero_garcia.pdf

2 - DEDICATORIA

Dedico este libro a la VIDA por haberme dado una hermosa familia y una profesión fascinante.

3 - AGRADECIMIENTOS

A la COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA de Argentina, por todo lo que me aportó durante estos 48 años de trabajo, y en particular a:

- El Dr. Daniel Pasquevich, director del IEDS, por su incondicional respaldo a la publicación de este documento.
- El IEDS por el apoyo brindado en todo momento.
- La Gerencia de Materiales donde desarrollé toda mi carrera como investigador en ciencia y tecnología de materiales.
- El Instituto Sabato por haberme dado la posibilidad de contribuir a la formación de jóvenes profesionales en esta área.
- La Lic. Stella Maris Spurio por su excelente trabajo de diseño.
- El Ing. Hugo Corso por su minucioso trabajo de revisión y valiosas sugerencias.
- Mis compañeros de la División Daño por Hidrógeno: Dra. María Inés Luppó, Dr. Alfredo Hazarabedián, Dra. Gladys Domizzi, Ing. Guillermo Anteri, Dr. Pablo Bruzzoni, Ing. Gustavo Merlone y Dr. Gustavo Vigna, por los años laborales compartidos, a quienes también extiendo mis felicitaciones personales por el excelente trabajo realizado en el campo de hidrógeno en materiales.

José Ovejero García

4 – INTRODUCCIÓN

La importancia de las necesidades de hidrógeno (en adelante, H)* en numerosas industrias como la siderúrgica, la química o la aeronáutica y espacial, así como el gran interés y la esperanza que ha despertado el uso del H como combustible no contaminante y vector de energía, justifican, después de muchos años de investigación en el tema, profundizar los estudios y desarrollos tecnológicos en aspectos tales como:

- La optimización de las técnicas de producción de H: descomposición de compuestos hidrogenados, electrólisis del agua a alta temperatura, etc.
- El desarrollo de celdas combustibles.
- El desarrollo de capacidades de transporte y almacenamiento de H gaseoso y en forma de hidruros.

* En el texto usaremos el símbolo “H” para reemplazar la palabra “hidrógeno”, entendiendo que el símbolo químico H representa hidrógeno atómico y la fórmula H₂ se refiere al hidrógeno molecular.

El visionario Julio Verne, ya en 1874, predijo la Era del Hidrógeno:

“l'eau sera le charbon de futur... l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables...” (L'île Mystérieuse).

“El agua será el carbón del futuro... el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados solos o en combinación, proporcionan una fuente de calor y de luz inagotable... (La isla misteriosa)

En este contexto, la ARGENTINA cuenta con la **Ley 26123 de PROMOCIÓN DEL HIDRÓGENO**, publicada en el Boletín Oficial de la República Argentina N° 30976, con fecha del 25 de agosto de 2006.

Según lo declara su Capítulo II, Artículo 3º, sus OBJETIVOS son:

- a) Desarrollar y fortalecer la estructura científico-tecnológica destinada a generar los conocimientos necesarios para el aprovechamiento de los recursos energéticos no convencionales.
- b) Incentivar la aplicación de tecnologías que permitan la utilización del H, en especial para el desarrollo de proyectos experimentales y las transferencias de tecnologías adquiridas.

- c) Incentivar la participación privada en la generación y producción del H, propendiendo a la diversificación de la matriz energética nacional, priorizando aquellos emprendimientos en donde el beneficio sea significativo en términos de desarrollo de la industria nacional, utilización de mano de obra local y captación de recursos humanos nacionales de alta especialización e innovación tecnológica.
- d) Promover la formación de recursos humanos y el desarrollo de ciencia y tecnología en materia de energía de H, comprendiendo la realización de programas de promoción de emprendimientos de innovación tecnológica.
- e) Promover la cooperación regional, especialmente con los países que integran el MERCOSUR e internacional, en el campo de la generación y utilización del H, mediante el intercambio de conocimientos científicos y técnicos, y propender a la transferencia de tecnologías desarrolladas, observando los compromisos de no contaminación asumidos por la República Argentina.
- f) Fomentar el desarrollo de un plan educativo nacional para concientizar a la población en la necesidad de disminuir la contaminación ambiental y de los usos y alcances del H como combustible y vector energético.
- g) Impulsar el estudio de la obtención del H a partir del uso de energías renovables y no renovables, el montaje de plantas piloto para la generación de energía a partir del H mediante procesos no contaminantes.
- h) Incentivar el desarrollo y producción de equipos individuales e industriales que utilicen el H como portador único o combinado de energía.
- i) Impulsar la investigación, el desarrollo e industrialización de celdas de combustible para la generación de energía eléctrica a partir del H y sustancias que lo contengan.
- j) Incentivar la instalación de plantas generadoras de energía eléctrica de baja y media tensión mediante el uso del H como combustible.
- k) Promover la vinculación y coordinación entre sectores del Estado Nacional, industrias, instituciones de investigación y desarrollo, y universidades para el establecimiento a nivel nacional y regional de la industria del H.
- l) Fomentar la investigación y desarrollo de tecnologías que permitan la utilización del H como combustible de uso vehicular.

El desarrollo de una economía del H requerirá varias décadas, debido al tiempo que demanda la introducción de nuevas tecnologías y las grandes inversiones a realizar.

Una economía del H bien desarrollada deberá hacer uso de las fuentes más económicas de producción, de transmisión, de distribución y entrega adecuada a los usuarios finales.

El Siglo XXI se estima será la **ERA DEL HIDRÓGENO** y el material más usado será el **ACERO**, debido a:

- costo relativamente bajo,
- buenas propiedades mecánicas,
- años de experiencia de uso con H gaseoso.

Por otra parte, es muy importante señalar que la Argentina es líder mundial en la fabricación de tubos de aceros para el transporte de gas natural.

La interacción del H con los aceros produce cambios importantes en sus propiedades, pudiendo conducir a la rotura catastrófica del material. Por este motivo es de gran importancia conocer, para las distintas condiciones de operación, el daño que puede sufrir el componente por efectos del H.

En esta publicación se presentan los aspectos más destacados del *Daño por Hidrógeno en los aceros* y una extensa bibliografía para aquellos que quieran profundizar en este tema. La misma ha sido realizada, fundamentalmente, en base al resultado de publicaciones propias del Grupo Daño por Hidrógeno, CAC-CNEA, de artículos publicados en revistas y congresos internacionales². También se consultaron normas, manuales y libros.

En esta edición, con el objeto de que queden más claros ciertos temas, se corrigieron errores, se hicieron unos pocos cambios en el texto y se actualizaron algunos datos sobre normas.

² Trabajos desarrollados por: María Inés Luppo, Gladys Domizzi, Guillermo Anteri, Alfredo Hazarabedian, Pablo Bruzzoni y Gustavo Merlone.



5 - ASPECTOS BÁSICOS

Formas de penetración del H

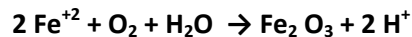
El H sólo puede penetrar en el metal en estado atómico o ionizado. Por lo tanto, en el caso de una atmósfera gaseosa, la molécula de H (H₂) primero deberá *adsorberse*, luego *disociarse* y finalmente *absorberse*. El conocimiento de los mecanismos de adsorción-absorción es muy importante.

El H que ingresa en el metal se encuentra en forma atómica como soluto intersticial.

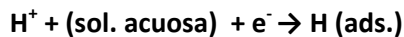
El ingreso puede provenir de dos fuentes:

- electrolito acuoso (H₂O), la más común
- fase gaseosa (H molecular)

En la primera (electrolito acuoso), se liberan protones debido a una etapa del mecanismo de corrosión del hierro:



Los protones son ADSORBIDOS sobre la superficie del acero, que actúa como cátodo y genera H atómico:



El H ADSORBIDO puede ser ABSORBIDO o puede recombinarse formando H molecular (H₂).

La presencia de S, As, P, en la solución incrementan notablemente la velocidad de absorción del H.

En el caso de la fuente gaseosa (H molecular), tenemos las siguientes etapas:

- Adsorción y disociación sobre la superficie del metal (quimisorción disociativa).
- Pasaje del estado adsorbido al absorbido.
- Difusión en el metal.

Para este caso, la película de óxido, la temperatura y la presión de H juegan un rol importantísimo en la entrada de H en el material.

En la práctica existen numerosas formas de introducción de H en los metales. Nombraremos aquí las más importantes:

- Por H gaseoso (puro o formando parte de una mezcla de gases).
- Por H combinado liberado en estado atómico de protón por diferentes procesos:
 - Por reacción química o electroquímica entre un medio hidrogenado y el metal (corrosión del metal, Ej. $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe} \Rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}$, casos de decapado).
 - Por reacción química o electroquímica entre dos cuerpos próximos al metal (Ej.: disolución de una pintura).
- Por descomposición de un cuerpo hidrogenado gaseoso, líquido o sólido en las proximidades del metal.
- Por descomposición por termólisis:
Caso de humedad durante la elaboración del metal.
 - durante el proceso de soldadura
 - durante el tratamiento térmico
 - de ciertos aceites durante el maquinado
- Por descomposición por electrólisis:
 - Procesos electroquímicos sin corrosión del metal (Por ej.: cargamento catódico, revestimientos electrolíticos, protección catódica).
 - por descomposición por radiólisis: (Por ej.: radiólisis del agua en los reactores nucleares).

El Hidrógeno gaseoso (H_2) como otros gases diatómicos (N_2 , O_2) tienen una concentración en metales C_H que es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de gas (P_{H_2}). Esta observación está expresada en la ley de Sieverts:

$$C_H = K(P_{\text{H}_2})^{1/2}$$

Donde K es una constante

Por otro lado, la solubilidad del hidrógeno en el hierro depende de la temperatura y la estructura cristalina.

Cuando se mide la solubilidad del H por debajo de 400°C los valores observados son generalmente más altos que los obtenidos por extrapolación de los resultados

medidos a más alta temperatura. El incremento de la solubilidad observado a temperaturas inferiores a 400°C se explica porque el H no sólo queda alojado en los intersticios de la red en estado atómico (como sucede a alta temperatura) sino que también queda atrapado en otros sitios (trampas).

El movimiento del H en el acero ocurre por migración de los átomos a través de la red cristalina. Las moléculas de H son relativamente grandes para desplazarse a través de la red. La fuerza impulsora para la difusión de H es un gradiente de potencial químico, el cual resulta de un gradiente de la concentración de H en la red, o de un gradiente en la componente hidrostática de un campo de tensiones elásticas, o de un gradiente de temperatura.

El H difunde desde una región de alto potencial químico a una región de bajo potencial químico. Por ejemplo, cuando existe un gradiente de concentración en un cuerpo no tensionado de temperatura uniforme, los átomos de H difundirán desde la región de mayor concentración hacia la de menor concentración.

La difusión continuará de acuerdo a la primer *ley de Fick* ($J = -D \, dc/dx$) hasta que se elimine el gradiente de concentración. La velocidad de difusión estará controlada por el gradiente de concentración de H y el coeficiente de difusión en la red D . El coeficiente de difusión D y la solubilidad S varían con la temperatura en una forma general que puede ser descrita por la *ecuación de Arrhenius*.

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

Donde D_0 es un término preexponencial, Q es una energía de activación, R es la constante Universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

El coeficiente de Difusión (Arrhenius) a temperaturas menores de 200 °C es más alto que el real (experimental).

Existe una gran dispersión en los valores de los coeficientes de difusión del H medidos en el hierro α , en vecindades de la temperatura ambiente ($4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Estos resultados podrían deberse a:

- efectos de la superficie (la mayor parte de los datos experimentales han sido obtenidos por ensayos de permeación),
- la formación de H molecular en las cavidades preexistentes,
- el “atrapado” del H atómico en los defectos microestructurales (trampas).

Ha sido comprobado experimentalmente que esta última, interacción del H con los defectos microestructurales del material (“trampas”), es la que produce estas anomalías.

Darken y Smith³ fueron los primeros en suponer la existencia de sitios extraordinarios o “trampas”, además de los sitios intersticiales u ordinarios de la red en los cuales se aloja el H en forma atómica. Estas trampas actúan reteniendo los átomos de H, que difunden por un mecanismo de saltos entre intersticios demorando, de este modo, la velocidad de difusión y aumentando la solubilidad.

Desde el punto de vista termodinámico, las “trampas” son sitios de la red en los cuales la energía libre para el H es menor que en los sitios intersticiales (*Fig. 1*). Debemos distinguir entre “trampas” reversibles e irreversibles a una dada temperatura (por ejemplo, ambiente).

Una “trampa” irreversible actúa como un sumidero para el hidrógeno debido a que tiene poca probabilidad de salir de ella. Por el contrario en una “trampa” reversible, la probabilidad que tiene el hidrógeno de salir de ella es alta, por lo cual una “trampa” reversible actúa, al mismo tiempo, como sumidero y fuente de hidrógeno.

A la temperatura ambiente, el valor de la energía de atrapado en un acero ferrítico (bcc) en los intersticios es de 7 kJ/mol, en las dislocaciones el valor está comprendido entre 27 a 30 kJ/mol (trampa reversible) y la de una interfase carburo de titanio (TiC) - matriz es de 80 a 90 kJ/mol (trampa irreversible).

En los aceros austeníticos (fcc), por lo general, la energía de atrapado es más débil que en los ferríticos (bcc). Por ejemplo, la energía de atrapado en las dislocaciones está entre los 9 a 14 kJ/mol. Recordemos que en los ferríticos está entre 27 a 30 kJ/mol.

³ Ver *Bibliografía Nro. 3*

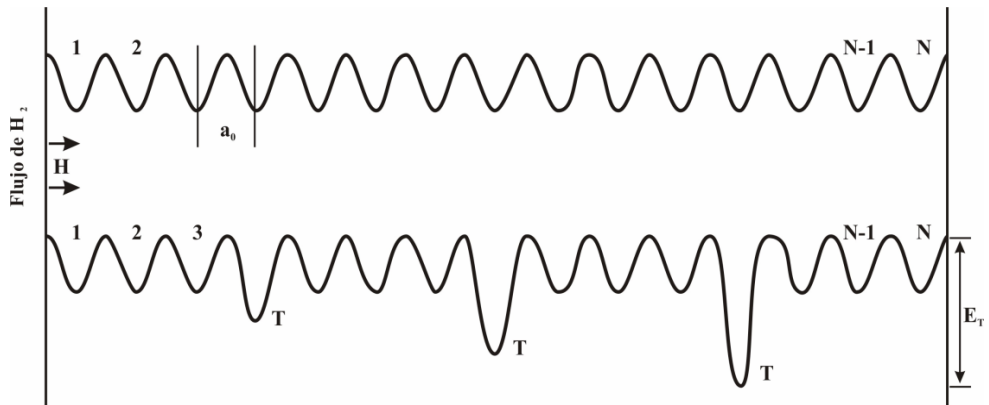


Fig. 1 a) Red sin trampas b) Red con trampas

Donde:

a_0 : distancia entre sitios de la red.

T : sitios de atrapado con distintas energías de atrapado E_T .

Resumiendo, podemos decir que:

- La trampa es un defecto de la red donde se acumula H.
- Cuando un átomo de H pasa de un sitio normal de la red a una trampa, la probabilidad de retorno a ese sitio ha disminuido.
- Una trampa puede ser reversible o no, según la probabilidad que el átomo de H tenga de salir de la trampa, en condiciones bien definidas (por ejemplo, de temperatura).
- Una trampa reversible tiene, en estado estacionario, una concentración de H atrapado que está en equilibrio con el H que difunde en la red y es factible que el H abandone la trampa para migrar hacia otra posición. Es decir, que una trampa reversible puede actuar, en ocasiones, como una fuente de H.
- En cambio, una trampa irreversible tiene, en estado estacionario, una concentración de H que es independiente de la concentración de H difusible y, en presencia de una fuente de H, llega a saturación. Una trampa irreversible siempre se comporta como un pozo de H.
- Las trampas aumentan la solubilidad y disminuyen el coeficiente de difusión del hidrógeno en los aceros.

Existen técnicas que nos permiten visualizar los sitios de “atrapado”, como ser la Autorradiografía de Alto Poder de Resolución de Tritio (AAPRT)⁴ y la Micro Impresión de Hidrógeno (MIH). La técnica AAPRT nos permite visualizar el H (Tritio) atrapado, a la temperatura ambiente, en forma irreversible; mientras que la técnica MIH permite visualizar el H atrapado, a la temperatura ambiente, en forma reversible. Más detalles sobre la MIH se muestran en el Anexo A1.

En ambas técnicas se usa una película o emulsión fotográfica (Br Ag) para detectar el tritio, en el caso de la autorradiografía y el H, en el caso de la MIH. A continuación podemos ver algunos resultados de la aplicación de éstas técnicas. En la *Fig. 2* se puede observar, mediante la aplicación de la AAPRT, el H (tritio) atrapado en dislocaciones.

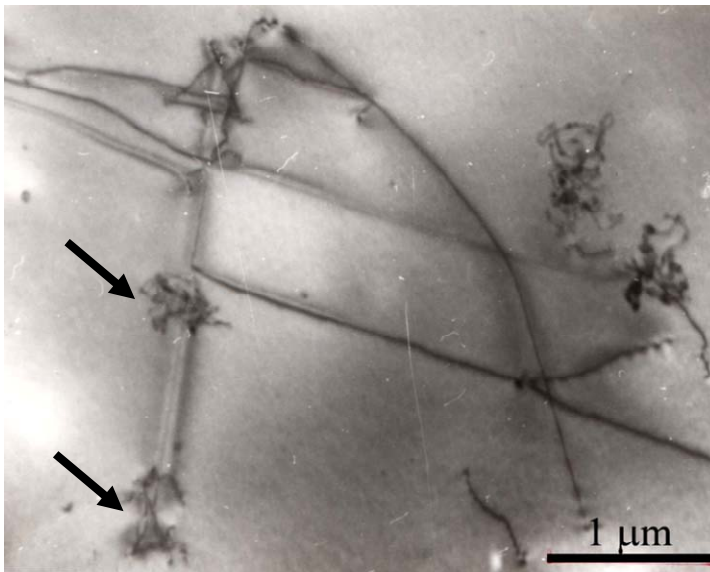


Fig. 2 Las flechas señalan el H atrapado en dislocaciones, en una lámina delgada de acero inoxidable austenítico. Autorradiografía de alta resolución, tritio.

Las *Figs. 3, 4 y 5* muestran los resultados de la aplicación de la Micro Impresión de Hidrógeno (MIH) en los aceros.

⁴ Ver descripción de esta técnica en *Bibliografía Nro.1*

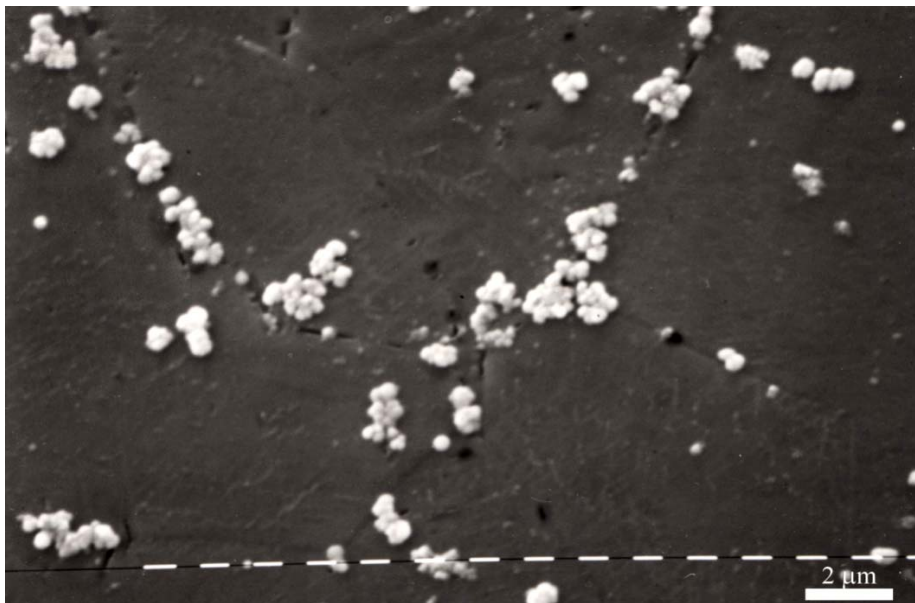


Fig. 3 Atrapado del H en bordes de grano. Acero inoxidable austenítico. Técnica de Micro impresión de H.

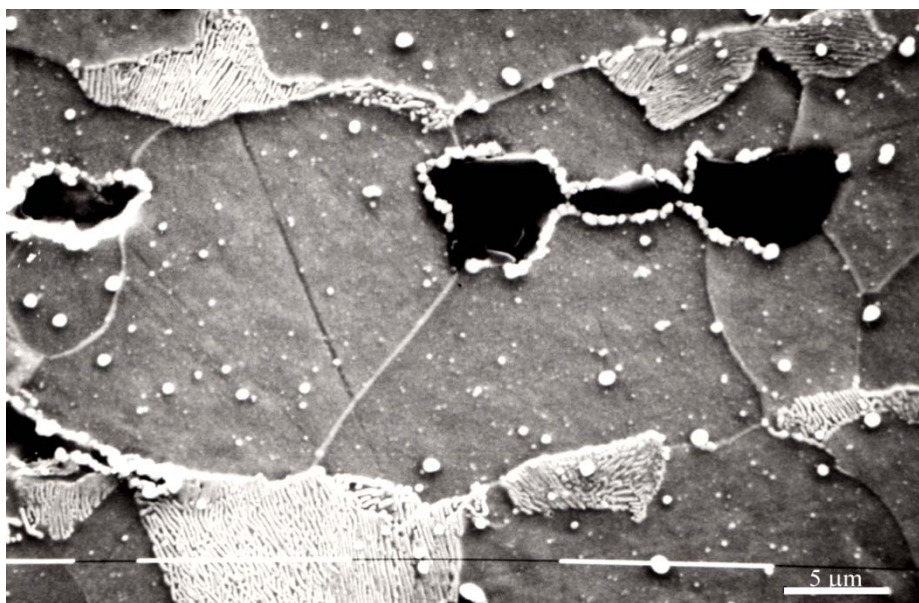
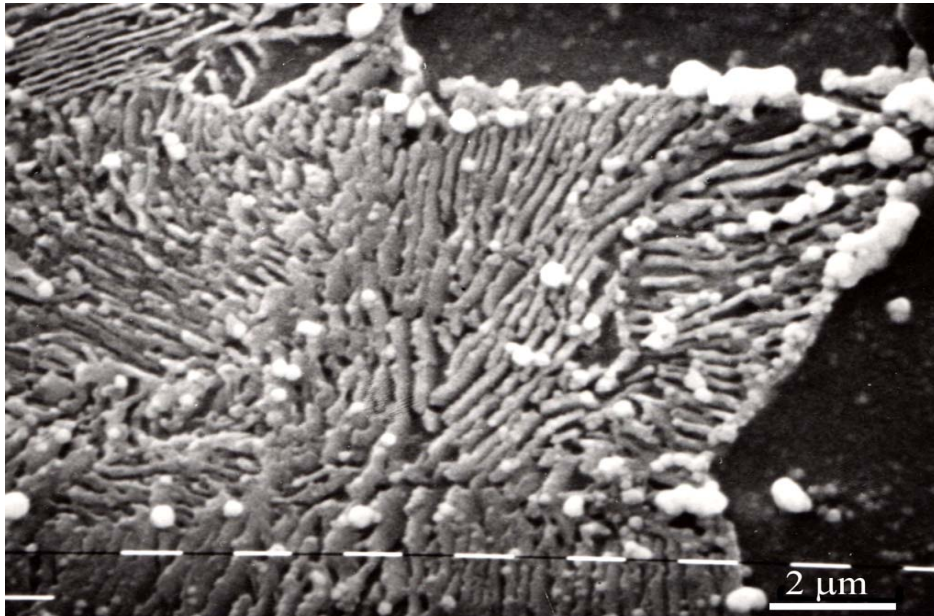


Fig. 4 Atrapado del H en la interfase inclusión- matriz. Acero A-516 G60, normalizado. Técnica microimpresión de H.



*Fig. 5 Atrapado del H en la interfase cementita – ferrita.
Acero normalizado A-516 G 60. Técnica micro impresión de H.*



6 - DAÑO POR H EN LOS ACEROS

El daño por H en los aceros puede presentarse durante la etapa de elaboración, fabricación o utilización del producto.

Problemas en el proceso de elaboración

La presencia de H en el metal líquido proveniente de la humedad de la atmósfera, por ejemplo, conduce a la formación, en el material solidificado, de defectos tales como poros, fisuras, etc.

La porosidad que se encuentra en fundiciones y lingotes es el resultado del aprisionamiento de gas H, consecuencia de la mayor solubilidad del gas en el líquido que en el sólido. Las fisuras ("flakes" en inglés) resultan del H en solución en el metal sólido y la presencia de tensiones residuales. Estas aparecen, generalmente, luego del enfriamiento del laminado en caliente de los tochos y/o barras. La razón de estas fisuras serán analizadas más adelante.

Problemas en el proceso de fabricación

Durante las diversas etapas de fabricación de un componente, los problemas de daño por H están presentes y pueden llegar, en algunos casos, a ser muy importantes. Por ejemplo, las soldaduras tienen riesgos de fisuración (fisuración en frío). Esto es consecuencia de la introducción, durante el proceso de soldadura, de una importante cantidad de H, tensiones internas y microestructuras muy sensibles al daño por H. Sobre este tema volveremos más adelante.

Tratamientos superficiales también puede conducir a introducir H en el material: recubrimientos por **soldadura** (caso similar al precedente), depósitos electrolíticos (cadmiado, níquelado, etc.).

Tratamientos térmicos y procesos de decapado en medios ácidos también son fuentes de ingreso de H y posterior daño del componente. Es el caso de la fabricación de resortes, para los que se requiere, luego del decapado, realizar un tratamiento térmico de desgasado para evitar su rotura.

Problemas en servicio

Es ciertamente en servicio donde encontramos los problemas más serios y variados de daño por H. Algunos ejemplos de ellos son:

Almacenamiento y transporte de H: Los tubos de almacenamiento de H, los equipos intermedios de almacenamiento o de transporte son sometidos a la acción del H. El empleo, en un futuro próximo, del H como vector de energía hace pensar que este problema será cada vez más importante. Para evitarlo, o al menos minimizarlo, será necesario realizar estudios cuidadosos del comportamiento de los aceros en H puro. Esto lo veremos, detalladamente también más adelante.

Sulfuro de H (H_2S): Los problemas de daño por H a consecuencia de la interacción del H_2S con el acero, en la industria del petróleo, son numerosos y algunos casos muy graves. Cada vez el problema es mayor debido a que al agotarse las reservas de petróleo limpio (sin H_2S) es necesario recurrir a pozos, más profundos, cuyo petróleo tiene contenidos importantes de H_2S . Por otra parte, la baja presión de los pozos necesita, en la boca de los mismos, de grupo de compresores para extraer el petróleo "sucio". El acero utilizado deberá poseer alta resistencia mecánica y una excelente resistencia al daño por H. Como veremos posteriormente, ambas condiciones son difíciles de conseguir.

Mezcla de gases hidrogenados: Actualmente, numerosas industrias utilizan mezclas de gases hidrogenados, es decir que contienen H y otros gases (N_2 por ejemplo) y/o gases susceptibles de descomponerse produciendo H (NH_3 , H_2S , H_2O , hidrocarburos). Las condiciones de servicio son muy variables (altas y muy bajas temperaturas, altas presiones, tensiones cíclicas, etc.) y en consecuencia, también los materiales a utilizar (aceros al carbono, aceros de baja aleación, aceros inoxidables, superaleaciones, etc.). La diversidad de condiciones de trabajo y de materiales conlleva a la aparición de las distintas formas de daño por H existentes y así también con diversos grados de severidad, desde pequeñas fugas de gases hasta la rotura catastrófica de equipos, con importantes pérdidas económicas y de vidas humanas.

Medios líquidos: Todo medio líquido que por un proceso de corrosión produzca H podrá dar lugar al daño por H del material. Es el caso, por ejemplo, del almacenamiento de ácidos (HF , HNO_3 , H_2SO_4 , etc.)

Tipos de daños producidos por el H en los aceros

La interacción del H con los aceros produce tres tipos de daños: el Ataque por H, la Fisuración Inducida por H y la Fragilización por H. A continuación se hará un análisis de estos tres tipos de daños.

7 - ATAQUE POR HIDRÓGENO (APH)

Mecanismo – Alcances

A comienzos del siglo pasado en Alemania, durante el desarrollo del proceso de síntesis del amoníaco, se encontró que el acero expuesto a altas temperaturas (más de 200 °C) y altas presiones parciales de H (700 kPa), sufría importante deterioro en sus propiedades mecánicas. Este tipo de daño, conocido por el nombre de Ataque por H (APH), es uno de los más importantes problemas que sufren la industria de la síntesis de amoníaco, las refinerías de petróleo y las plantas petroquímicas. También puede aparecer en los tubos de calderas convencionales.

Los aceros sometidos a altas presiones de H (700 kPa) y temperaturas elevadas (> 200 °C) sufren una descarburación importante con la formación in situ de metano, que no puede difundir debido al tamaño de sus moléculas, provocando fisuración intergranular (*Fig. 6*).

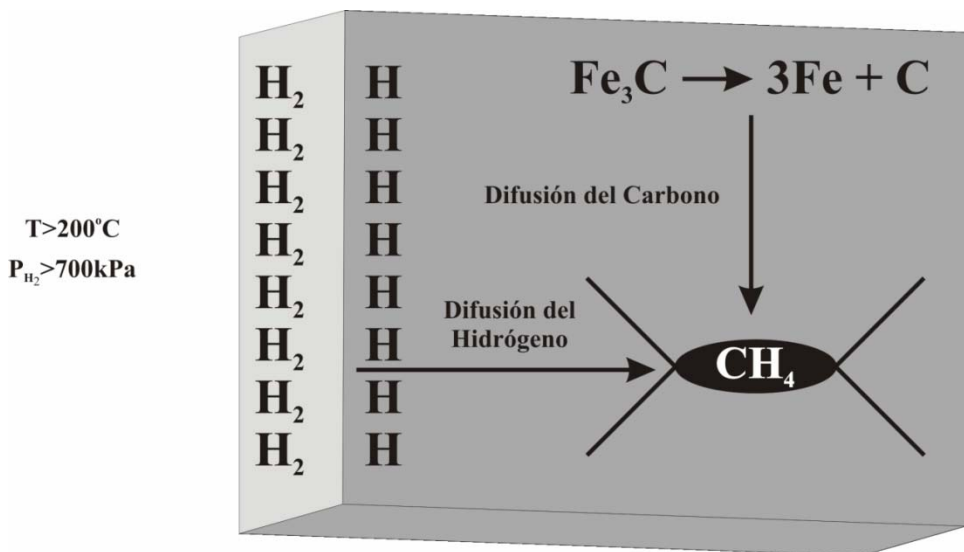
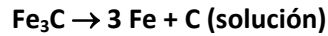


Fig. 6 Esquema del fenómeno de Ataque por H.

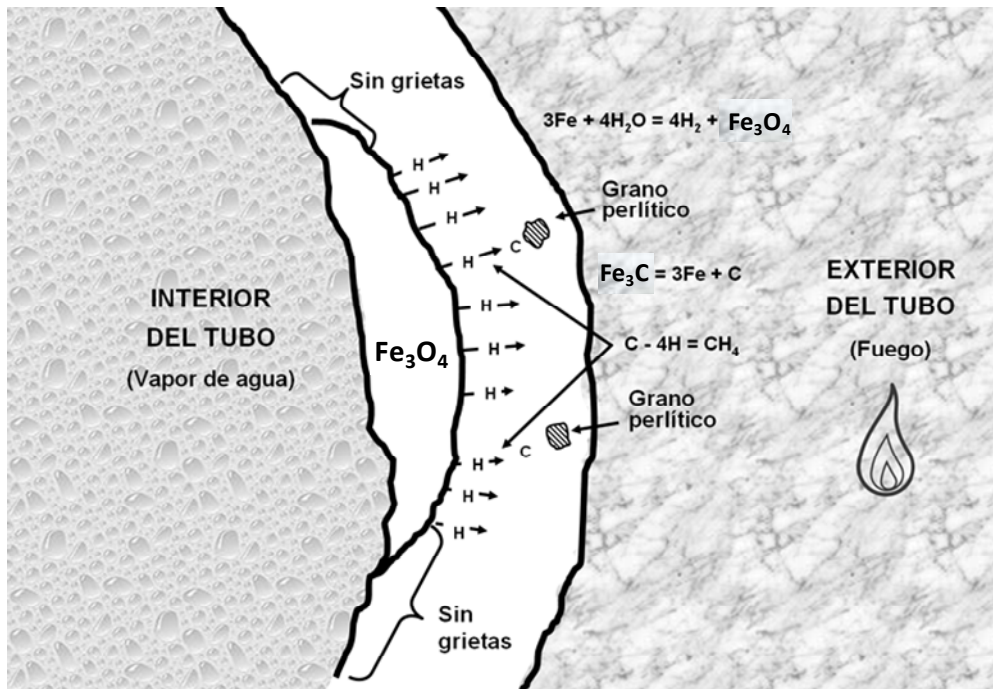
La descarburación (a) baja la resistencia mecánica pero aumenta la ductilidad.



La formación de metano (b) baja la resistencia mecánica y la ductilidad. Una completa descarburación y fisuración puede reducir la resistencia mecánica de 400 Mpa a 170 Mpa y la elongación del 30 % a casi nula.



Las fisuras son finas y numerosas, la disminución de la capacidad de deformación es muy marcada y los daños son definitivos. En otras palabras, este tipo de daño es irreversible.





*Fig. 7. Boceto que ilustra el Ataque por H en un tubo de caldera.
Foto de Ataque por H en un tubo de caldera*

Un cierto número de reacciones que están involucradas en el APH, algunas de las cuales ocurren en paralelo, controlan las distintas etapas de la cinética del proceso.

Estas reacciones pueden ser resumidas de la siguiente manera:

- 1.- $H_2(\text{gaseoso}) \rightarrow 2H(\text{adsorbido y disociado})$
- 2.- $2H(\text{adsorbido}) \rightarrow 2H(\text{disuelto})$
- 3.- $H \rightarrow \text{difusión a sitios de recombinación}$
- 4.- $MexC \rightarrow xMe + C$
- 5.- $C \rightarrow \text{difusión a sitios de recombinación}$
- 6.- $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

Esta última etapa (6) ocurre en microcavidades que actúan como trampas irreversibles para el H, conduciendo a la formación del metano, aumento de la presión y luego a la expansión de estas cavidades por el proceso de creep. La presión del metano, que no es constante, es una de las principales fuerzas impulsoras para el crecimiento de las cavidades. La estabilidad de los carburos juega un rol fundamental en el APH (etapa 4), por este motivo es muy importante que el acero tenga carburos estables.

Cinética del proceso

Podemos considerar al ataque por H como un proceso de nucleación y crecimiento de cavidades. Los centros de nucleación de las microcavidades son lugares de alta energía, como las interfases inclusión-matriz y los bordes de granos. Hacia allí migra el carbono, producto de la descomposición de los carburos, $MexC \rightarrow xMe + C$, que se recombina con el H para formar metano y producir las microcavidades. Su pequeño tamaño hace que su relación superficie/volumen sea muy alta. Como habrá una energía libre asociada a la superficie de las microcavidades, esta energía superficial actuará como barrera para la formación de los núcleos, controlando de este modo la cinética del proceso.

En Fig. 8 se puede observar un esquema de la cinética del proceso del fenómeno, basada en la medida de la densidad de cavidades en los límites de granos determinada por Stone. Luego del período de incubación, la densidad de cavidades se incrementa rápidamente con el tiempo y luego se arriba a saturación. Altas temperaturas, altas tensiones, alta presión de H y deformación plástica previa, tienen el efecto de reducir el tiempo de incubación e incrementar el valor de saturación (aumenta la densidad de cavidades).

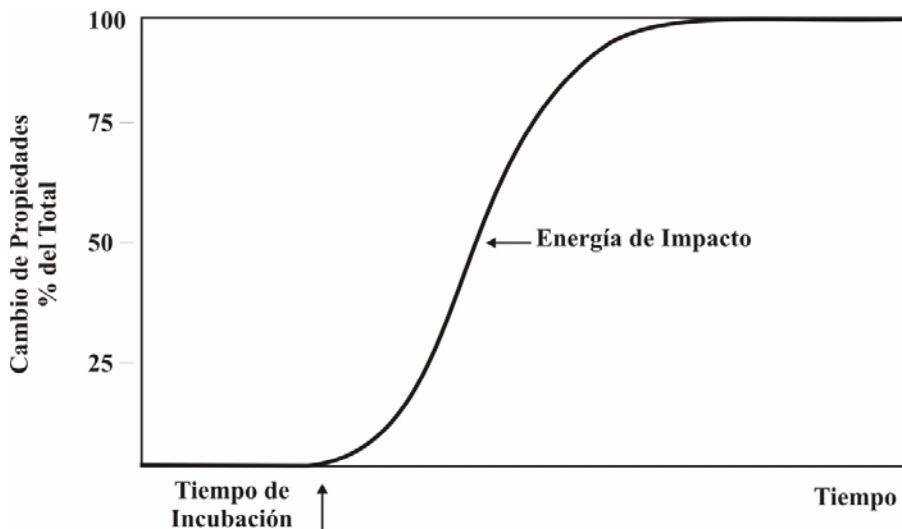


Fig. 8 Esquema de la cinética del proceso del fenómeno de APH.

Durante esta etapa de nucleación, llamada **período de incubación**, no se detectan por métodos comerciales cambios en las propiedades del material.

La duración de este período varía con el tipo de acero y la severidad del medio (P.T.), desde unas pocas horas, en condiciones extremas, hasta progresar muy lentamente a **bajas presiones y temperaturas**. Bajo estas últimas condiciones, ningún daño puede ser detectado por ensayos comerciales, aún después de muchos años de exposición. Este proceso es reversible.

El conocimiento de la duración del tiempo de incubación es muy importante para estimar la vida del componente. Se desarrollaron modelos para su estimación. En vista de la importancia del tiempo de incubación, el *American Petroleum Institute*

ha publicado curvas del período de incubación para aceros al carbono y 0,5 Mo, basado en resultados de laboratorio y experiencias de campo.

Por otra parte, basados en conceptos termodinámicos y de difusión al que se añadieron el efecto de las tensiones, fueron desarrollados varios modelos de nucleación y crecimiento de cavidades. En base a ellos es posible ahora predecir la densidad y tamaño de cavidades en función de la tensión, presión parcial de H y temperatura (*Por ej.:* en un acero 2 ¼ Cr- 1Mo).

El proceso de nucleación es reversible, hasta que la microcavidad alcanza el tamaño crítico. Cuando las microcavidades alcanzan el tamaño crítico (r_c), la energía libre asociada al volumen de la cavidad supera a la energía libre superficial, se produce una disminución de la energía libre del sistema, entonces las cavidades crecen. Este proceso es irreversible.

Entre las variables más importantes, la cinética del proceso de crecimiento de las cavidades es función de la presión parcial de H, de la temperatura de trabajo, de la estabilidad de los carburos, de la difusión del carbono, de la resistencia al creep del material, de las tensiones, de la deformación y de la microestructura.

El daño producido por el Ataque por H se manifiesta por una importante pérdida, a la temperatura ambiente, de la resistencia mecánica, la energía de impacto y la densidad.

Las cavidades crecen, luego se produce la coalescencia de las mismas y finalmente fisuras en límites de granos. La descarburización es casi completa (*Fig. 9*).

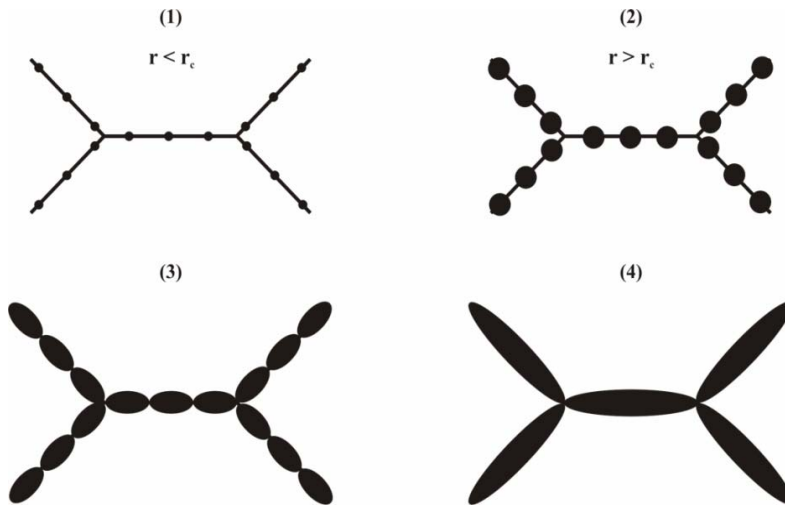


Fig. 9 Esquema de nucleación, crecimiento y coalescencia de las cavidades.

Curvas de Nelson

Obteniendo resultados experimentales, Nelson construyó los diagramas o curvas que delimitan, en función de la temperatura y de la presión parcial de H, los dominios en los cuales ciertos tipos de aceros son resistentes al ataque de una mezcla de gases conteniendo H. Las curvas de Nelson son periódicamente revisadas y modificadas de acuerdo a nuevas informaciones. El sistema de un “banco de datos” a partir del cual se construyeron las curvas de Nelson ha permitido un sólido conocimiento empírico de los materiales a utilizar con mezclas gaseosas de la petroquímica.

Es muy importante resaltar que las Curvas de Nelson (*Fig. 10*) para un dado material, no implica que dicho material no va a fallar si es utilizado en la región por debajo de la curva. Solamente nos informa que ese material, en esas condiciones de uso, no ha fallado en el pasado. En otras palabras, estas curvas son solamente una guía para la selección del material.

Las líneas sólidas de las curvas de Nelson (*Fig. 10*) definen las áreas arriba de las cuales han sido registradas fallas por descarbonización interna y fisuración. Abajo y a la izquierda de las curvas, cada aleación tuvo una “performance” satisfactoria luego de un período de 35 años de exposición en atmósfera de H. A una

temperatura por arriba y a la derecha de la curva sólida ocurre descarburización interna. Esta descarburización interna es precedida por un período de incubación, el cual es dependiente de la temperatura y de la presión.

- La combinación de **alta temperatura y baja presión de H** favorece la **descarburación superficial**.
- La combinación de baja temperatura y altas presiones de H favorece el **ataque interno por H y la fisuración**.
- La descarburación superficial no produce fisuras y es similar a la descarburación creada por exposición de los aceros a otros gases (aire, oxígeno, CO₂). Es usual que esta descarburación superficial produzca una **pequeña disminución de resistencia mecánica y dureza**, acompañada por un **incremento en la ductilidad**.

Mientras que los aceros de baja aleación presentan ambos tipos de daño (descarburación superficial y ataque interno), es muy claro que la resistencia al daño se incrementa con el incremento del contenido de aleantes.

Si bien los aceros inoxidable martensíticos (13% Cr) son muy susceptibles a la fragilización por H, no se han detectado en ellos problemas de ataque por H. En lo referente a los aceros inoxidable austeníticos, son inmunes al ataque por H.

De la utilización de aceros al carbono en la industria petrolera se pasó, debido a mayores solicitaciones mecánicas, al uso de aceros cada vez más aleados. Como se trata de un fenómeno de descarburación, el remedio consiste en fijar el carbono bajo formas de cementitas complejas estables; esto se consigue con adiciones de elementos como Cr, Mo, W, Va, Ti.

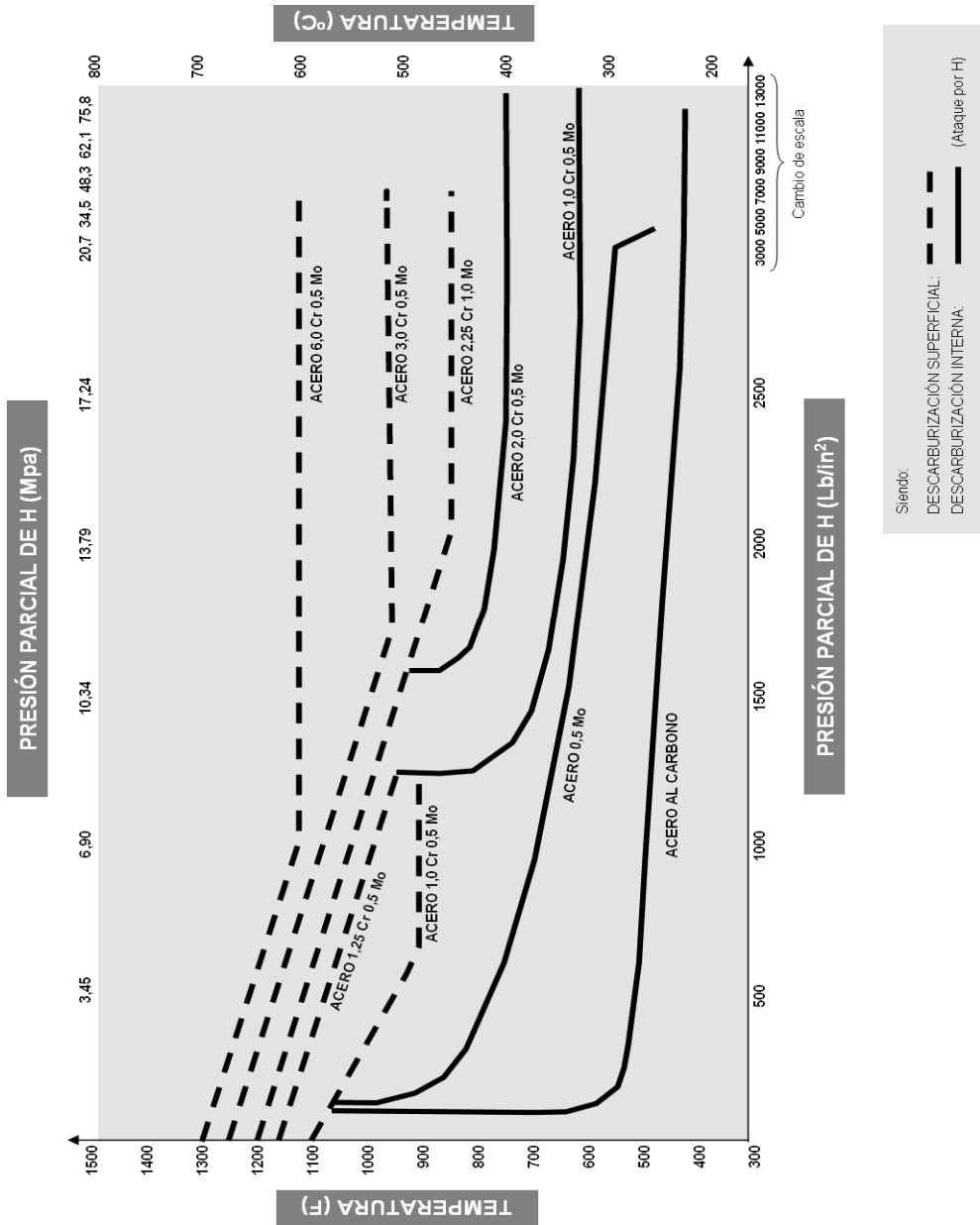


Fig. 10 Curvas de Nelson.

Limitaciones de las Curvas de Nelson

Las Curvas de Nelson tienen algunas limitaciones:

1- Como las curvas de Nelson están basadas en datos aportados por las plantas y a pesar que con el aporte de nuevos datos (nuevas fallas) son revisadas y actualizadas, ha sucedido que equipos construidos con un acero que trabajaba en la región de las curvas de Nelson donde no habían ocurrido fallas, fallaron. Por este motivo las curvas de Nelson **son solamente una guía para la selección del acero pero no garantizan la no falla del equipo.**

2- Las características propias del cordón de soldadura y de la zona afectada por el calor (microestructura, propiedades mecánicas, tensiones residuales), determinan que las curvas de Nelson no representen con exactitud el cordón de soldadura ni la ZAC. Numerosas fallas, motivadas por APH, ocurrieron en estas zonas.

3- El potencial efecto de otros gases presentes en la mezcla no es tomado en cuenta. Por ejemplo, ha sido reportado que la presencia de 10% de H₂S junto con H, inhibe el APH.

La mayor parte de los datos usados en la preparación de las curvas está basada en aceros usados de acuerdo a códigos que especificaban para los mismos el tratamiento térmico de normalizado. Por lo tanto, es posible que estas curvas no representen correctamente los aceros de alta resistencia, en estado templado y revenido.

4- En las curvas no se considera el efecto de las impurezas, inclusiones, tensiones residuales, ni deformación en frío preexistente.

5- Una limitación muy importante de las curvas de Nelson es su carencia de fundamentos básicos en términos de entendimiento del fenómeno de APH. Por lo tanto, la predicción del comportamiento de un acero en condiciones fuera del campo definido por estas curvas es casi imposible. Esta limitación impone un mayor costo debido a la adhesión a esta práctica conservativa, en relación a la selección del material, diseño y condiciones del proceso.

6- Un problema importante es que estas curvas experimentales son válidas únicamente en las condiciones para las que fueron establecidas, es decir, mezclas de la industria petroquímica. Pero no se aplican al gas puro y, a medida que la pureza del H aumenta, aumenta también la agresividad del medio. Existe un proyecto de la NASA, debido al uso cada vez más importante del H, de establecer curvas de Nelson para el gas puro, pero hasta el momento nada ha sido publicado. Estos datos serían de sumo interés debido a que las degradaciones de las propiedades mecánicas aumentan al aumentar la pureza del gas.

Factores que afectan el Ataque por H no especificados en las curvas de Nelson

Es conocido que los factores ambientales tales como temperatura, presión y tensiones influyen sobre el APH. Los efectos de las variables metalúrgicas, como contenido de impurezas, tratamientos térmicos, trabajado en frío y tamaño de grano, pueden considerarse, primariamente, sobre la nucleación y crecimiento de las burbujas de metano.

La reacción de la formación de metano ($C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$) es exotérmica, de modo que la presión de equilibrio del metano, que es la fuerza impulsora de la nucleación y crecimiento de las burbujas de metano, incrementará con la disminución de la temperatura. Por otra parte, la velocidad de difusión y la velocidad de reacción decrecerán al disminuir la temperatura. El balance entre estos efectos opuestos determinará el efecto neto de la temperatura.

Por otra parte, se ha encontrado que la aplicación de tensiones de tracción incrementa el daño de ataque por H. Existen dos razones: la primera es que la tensión de tracción en los límites de granos se suma a la fuerza impulsora del crecimiento de las burbujas de metano provista por la presión interna del metano; segundo, que la aplicación de la tensión puede causar el deslizamiento de los límites de granos y producir sitios de concentración de tensiones, los cuales van a favorecer la nucleación de las burbujas de metano.

Las fisuras creadas por el CH_4 que no puede difundir son inicialmente microscópicas. Sin embargo, en un estado avanzado, su cantidad produce un substancial deterioro de las propiedades mecánicas, (resistencia a la tracción, dureza y ductilidad).

La adición de elementos Cr, Mo, W, V, Ti y Nb forman carburos estables, produciendo un doble efecto:

- reduce el número de sitios para nuclear las cavidades
- reduce la cantidad de carbono para formar CH_4

Por lo tanto, disminuye la susceptibilidad del material al ataque por H.

De los elementos de aleación, el Mo es uno de los más efectivos. Estudios realizados muestran que posee el doble de efectividad que el W y cuatro veces que el Cr, en proveer al material de una mayor resistencia al APH.

Se ha encontrado que los **tratamientos térmicos influyen sobre la susceptibilidad del acero al ataque por H. Austenizados a muy alta temperatura (Ej. por sobre los 1000 °C) incrementa la susceptibilidad del acero al APH. Las estructuras de temple y revenido son más susceptibles que las normalizadas.** Estos efectos

debidos al austenizado y velocidad de enfriamiento pueden atribuirse al tamaño de grano, a la distribución y naturaleza de los carburos y a tensiones residuales.

En lo referente a las inclusiones, **estas tienden a incrementar el daño**. Las interfases matriz-inclusiones son sitios de nucleación de las cavidades.

La deformación en frío producida durante el proceso de fabricación de un componente incrementa la susceptibilidad al APH. Durante el proceso de fabricación se puede llegar a introducir entre un 5 a 10% de deformación en frío en chapas usadas en la fabricación de recipientes de presión de paredes gruesas. Esta deformación puede producir rotura de las partículas (carburos, inclusiones) y alrededor de ellas, así como tensiones residuales en la interfase partícula-matriz. Esto podría llegar, por una parte, a favorecer los sitios de nucleación de las burbujas de metano y, por otra parte, las tensiones residuales podrían llegar a sumarse a la fuerza impulsora de nucleación y crecimiento de las cavidades. **Si bien este problema generalmente no puede ser totalmente eliminado por un tratamiento térmico de alivio de tensiones, puede ser minimizado. También es muy importante eliminar las zonas de concentraciones de tensiones, en los recipientes a presión, mediante un cuidadoso diseño y fabricación.**

Casos Ataque por H en Aceros C-0.5Mo

Los límites en los cuales pueden operar los aceros que trabajan en medios hidrogenados están dados por la norma API 941. Basada en casos de APH ocurridos en plantas, la API 941 incluye los límites de operación por encima de los cuales el material puede ser susceptible al APH. Estos límites de operación fueron establecidos tomando como base la presión parcial de H y la temperatura.

Sin embargo, algunos materiales de uso corriente han fallado operando por debajo de estos límites. Es el caso de aceros C-0.5Mo, cuyo límite de operación ha sido bajado dos veces debido a su mal comportamiento durante el servicio. En 1977, la curva del acero de 0,5 Mo ha sido bajada en 33 °C debido a problemas de APH en servicio. Sin embargo, debido a otra falla por APH en el acero 0.5 Mo en 1990, la curva fue bajada en 111°C.

Estos problemas con el acero 0,5 Mo condujeron al reemplazo de cañerías en varias plantas. Los reactores no fueron reemplazados debido a su elevado costo. Sin embargo, estos equipos son inspeccionados periódicamente. Esta inspección puede ser priorizada en base a la temperatura de trabajo, presión parcial de H, tiempo de operación, historia térmica del acero durante la fabricación del equipo, tensiones, deformación en frío, composición y espesor del "cladding" (Ensayos ANEXO).

Como una guía para este trabajo puede usarse:

El parámetro Pv desarrollado por el JPVRC (Japan Pressure Vessel Research Council), ahora referenciado en la norma API 581.

$$P_v = \log P_{H_2} + 3.09 \times 10^{-4T} (\log t + 14)$$

Donde T es la temperatura de operación expresada en K, t el tiempo en servicio en horas y P_{H_2} la presión parcial de H en Kg/cm^2 .

El valor crítico de Pv depende de la zona: metal base, Zona Afectada por el Calor (ZAC) sin tratamiento post soldadura, ZAC con tratamiento post soldadura.

Pv = 5,8 Metal base

Pv = 5,6 ZAC con tratamiento térmico

Pv = 4,9 ZAC sin tratamiento térmico

Conclusiones y recomendaciones

- El Ataque por hidrógeno se produce a presiones superiores a los 700 kPa y temperaturas elevadas (> 200 °C).
- Mecanismo: formación de metano.
- Puede controlarse por END.
- El daño es irreversible.
- Hay disminución de la resistencia mecánica, de la ductilidad y la tenacidad.
- Puede conducir a rotura catastrófica.
- La resistencia al daño se incrementa con el incremento de aleantes: Adición de Cr, Mo, W, V, Ti y Nb forman carburos estables que reduce la cantidad de carbono libre para formar CH_4 , disminuyendo la susceptibilidad al ataque por hidrógeno.
- Aceros inoxidables martensíticos (13 % Cr) muy susceptibles a FPH son resistentes al Ataque.
- Las curvas de Nelson son sólo una guía para la selección del material.
- Inoxidables austeníticos son inmunes al ataque (Se debe prestar atención en caso de paradas y arranques de los equipos, ya que pueden conducir a fragilización por hidrógeno).
- No existen ensayos acelerados que permitan evaluar en forma precisa y confiable la resistencia del material al APH.
- La soldadura es la región más susceptible al APH y dentro de ella, la ZAC es la más vulnerable.
- Se recomienda el uso de aceros del tipo 3Cr-1Mo-V-Cb-Ca y 2 1/4Cr-1Mo-V-Cb-Ca.



8 - FISURACIÓN INDUCIDA POR EL HIDRÓGENO (FIH)

Mecanismo - Alcances

La Fisuración Inducida por H (FIH), en inglés “Hydrogen Induced Cracking” (HIC), también conocida con el nombre de Ampollado o “Blistering”, se produce a la **temperatura ambiente, en ausencia de tensiones**, cuando parte del H atómico generado en la superficie del acero **como consecuencia de una reacción de corrosión, penetra y se recombina en forma molecular, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, en interfases matriz - inclusión (Fig. 11)**, alcanzando presiones suficientemente altas como para despegar las interfases y producir ampollas y / ó fisuras (Fig. 12).

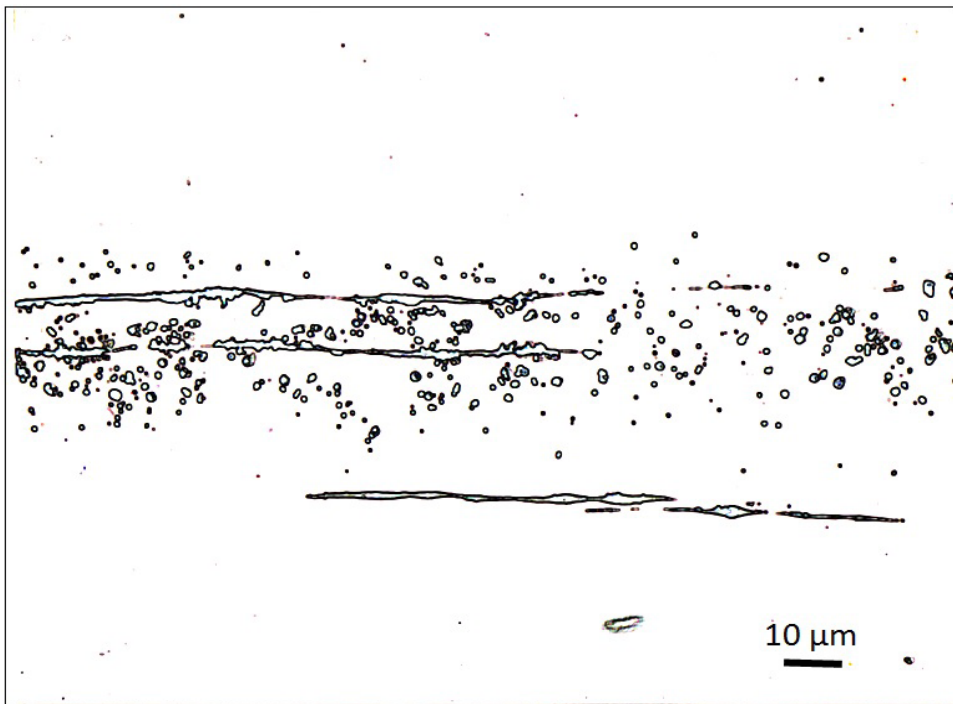


Fig. 11 Inclusiones de MnS

Al parecer este fenómeno, al menos bajo el aspecto macroscópico, **está limitado a los aceros de bajo límite de elasticidad, inferior a 600 Mpa (aceros de bajo carbono)** que trabajan en un medio que promueve una entrada enérgica de H en el material, como por ejemplo el caso del **H₂S húmedo**. Para aceros más resistentes,

el fenómeno se reduce a pequeñas ampollas (de escala microscópica) que pueden propagarse en dirección perpendicular a la tensión máxima de tracción, fenómeno muy diferente al ampollado.

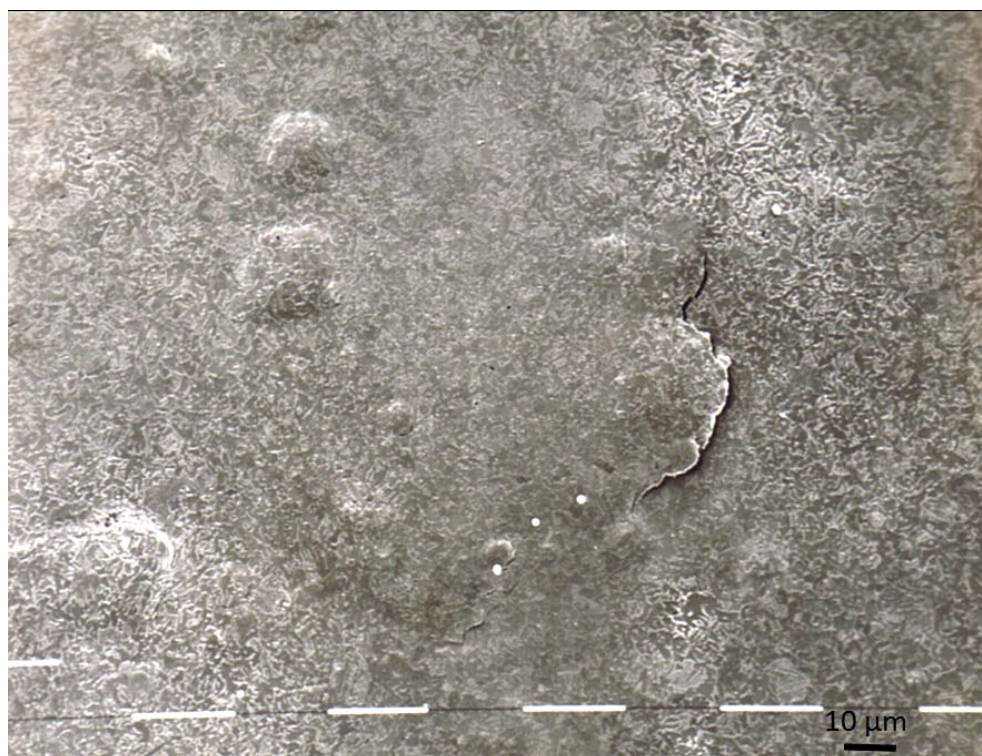


Fig. 12 Ampollas, ensayo en H₂S

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.

El problema reviste gran importancia económica debido a que, a pesar de que la frecuencia con la que conduce a una falla estructural es muy baja, cuando ésta ocurre ocasiona el reemplazo y/o reparación de grandes sectores del recipiente a presión y tramos de cañerías. Felizmente, el ampollado, por una parte, no ofrece peligro de rotura catastrófica y, por otra parte, es fácilmente detectable, muchas veces por simple inspección visual y en todos los casos por control de ultrasonido. Por lo mencionado anteriormente, la FIH es un problema al cual se ha dedicado una gran cantidad de tiempo y esfuerzos para entender su mecanismo y

determinar el rol de las variables del proceso con el fin de poder desarrollar métodos que la minimicen.

Etapas de la FIH

En la FIH podemos distinguir tres etapas:

- **Entrada del H** (resultado de una corrosión electroquímica y por lo tanto en presencia de agua).
- **Sitios de nucleación de fisuras y/o ampollas.**
- **Propagación de las fisuras.**

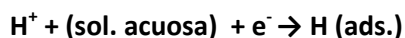
Análisis de las tres etapas

Entrada de H

La corrosión del hierro es un mecanismo electroquímico complejo, que implica varias etapas. El hierro se oxida a Fe^{+2} en la zona anódica, donde no hay contacto con oxígeno. El Fe^{+2} migra a la región catódica (donde hay contacto con oxígeno) y se oxida según la reacción:



Los protones pueden ser ADSORBIDOS sobre la superficie del acero, que actúa como cátodo, generando hidrógeno atómico:



El H adsorbido puede ser ABSORBIDO o puede recombinarse formando H molecular, H_2 gaseoso, que se libera en el medio acuoso. El H adsorbido difunde en forma atómica en el acero.

El grado de FIH depende de la cantidad de H que ingrese (intensidad de la corrosión ácida). En otras palabras, disminuyendo la entrada de H se disminuye la intensidad de la FIH.

En la industria petrolera cada vez es más común la exposición de los aceros en medios acuosos con H_2S . Los medios con H_2S son muy peligrosos debido a que el

H₂S inhibe la recombinación del H atómico adsorbido, lo que conduce a incrementar, en forma muy importante, la absorción del H atómico en el acero.

Una manera de evitar o al menos disminuir la entrada del H en el acero es formar sobre su superficie una capa protectora de sulfuro de hierro. El sulfuro de hierro a formar deberá ser uno de los más estables. La formación de esta capa protectora significa tener una menor velocidad de corrosión, porque se tendrá una menor velocidad de generación de H, y al mismo tiempo una barrera para la entrada del H.

La composición química del acero también juega un rol importante en la entrada del H. Se ha comprobado, por medidas de permeación, que la cantidad de H que penetra en un acero disminuye a más de la mitad de su valor inicial al agregar al mismo una pequeña cantidad de cobre (0,2%). Esto se debe a que el agregado de Cu conduce a la formación de una capa protectora de CuS mucho más impermeable que las de sulfuro de hierro.

También disminuyen la entrada del H el agregado de pequeñas cantidades de Ni, Cr, Pd, Ti, Co y elementos nobles como Au, Pt y Ag.

Algo importante a tener en cuenta es que si el pH de la solución disminuye por debajo de 4, el Cu y el Cr disminuyen su efecto benéfico, mientras que el Ni lo mantiene.

El estado de la superficie y las tensiones residuales también juegan un rol importante en la resistencia a la FIH. Estudios realizados sobre este tema en aceros de baja resistencia, muestran el efecto benéfico del granallado de pretensionado. Disminuye la velocidad de permeación del H y la sensibilidad a la FIH.

Desde el punto de vista práctico, este tratamiento puede ser muy beneficioso para aquellos aceros que van a trabajar en medio de H₂S acuoso. Esto se debe a que la mayor entrada de H se produce en los primeros momentos de contacto del acero con este medio (instante de formación de la capa pasivante).

Por otra parte, la morfología de la superficie granallada podría beneficiar la adherencia y la velocidad de formación de la capa.

Otra forma de minimizar la corrosión del acero es el uso de inhibidores.

Como efecto pernicioso, se encontró que al aumentar el tenor de azufre y/o fósforo en el acero, se incrementa la cantidad de H que ingresa en el material como consecuencia del aumento de la cinética de corrosión.

Sitios de nucleación de fisuras y/o ampollas

Como fue mencionado anteriormente, el H que se introduce en el metal en forma atómica queda atrapado, principalmente en las interfases entre matriz e inclusiones, donde se recombina en forma molecular, $2 \text{ H} \rightarrow \text{H}_2$, produciendo “ampollas” de la chapa o tubo y fisuras en el interior del acero (*Figs. 12 y 13*).

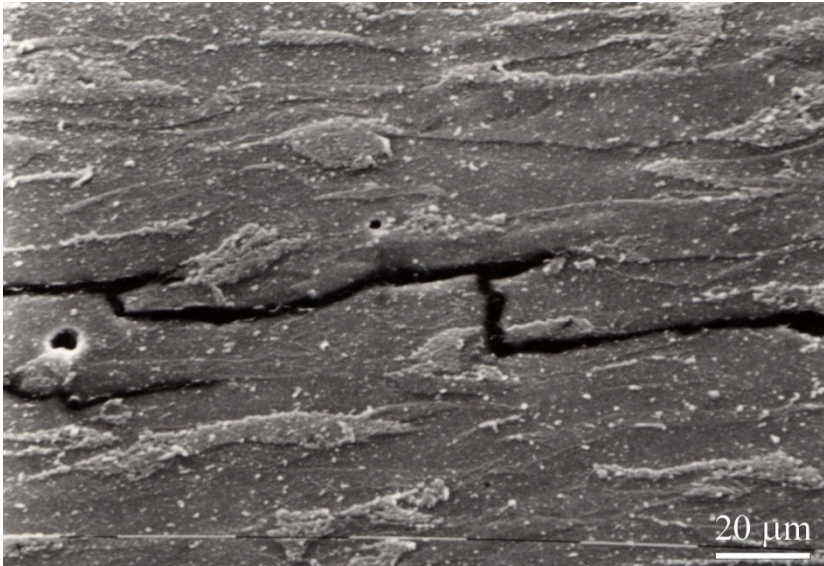
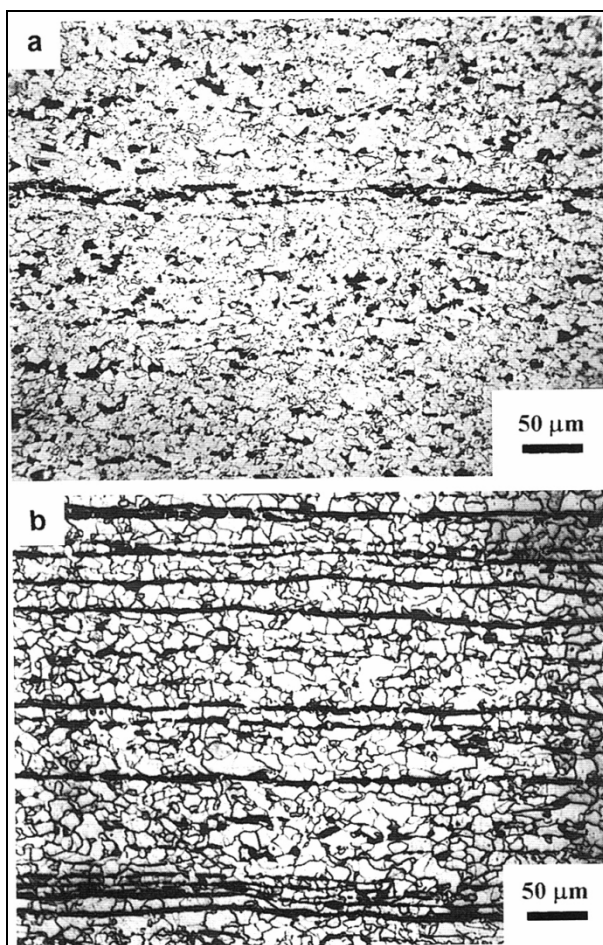


Fig. 13 FIH, fisura, sulfuro.

Se ha comprobado que las inclusiones no metálicas, sulfuros de manganeso tipo II, cadenas de alúmina y racimos de óxidos, son los lugares preferenciales de nucleación de las fisuras producidas por el H, debido a la acumulación de dicho elemento en la interfase inclusión-matriz. La influencia de las inclusiones sobre la FIH depende de distintos parámetros, entre los cuales podemos citar la forma. Las más alargadas (*tipo II, Fig. 11*) son más perjudiciales que las redondeadas. Las interfases incoherentes con la matriz ayudan a la acumulación de H. La gran diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las inclusiones de MnS y la matriz produce la formación de huecos en las interfases, lo que favorece la recombinación del H. Esto hace que este tipo de inclusiones sea el que más contribuya a la FIH.

Entre los aceros utilizados en un medio conteniendo H_2S se encuentran los aceros ferríticos. Estos aceros presentan una microestructura ferrita – perlita, generalmente en bandas (*Fig. 14 a y b*) donde se encuentran las inclusiones y zonas de estructura acicular.



*Fig. 14 Aceros microaleados.
a) bandeo aislado en centro de la chapa,
b) estructura bandeada.*

En **ausencia de tensiones externas**, las fisuras, alineadas longitudinalmente, pueden enlazarse por un proceso en pasos (SWC, Stepwise Cracking) con considerable deformación plástica. Las fisuras en escalones (*Fig. 15*) son típicas de

la FIH y están relacionadas con una microestructura ferrítico-perlítica bandeada (sulfuros distribuidos “homogéneamente” en el espesor de la chapa). Para el caso de bandas aisladas (distribución inhomogénea de sulfuros) se producen fisuras paralelas al plano de laminación (“*straight crack*”) (Fig. 16).



Fig. 15 FIH, fisuras en escalones.

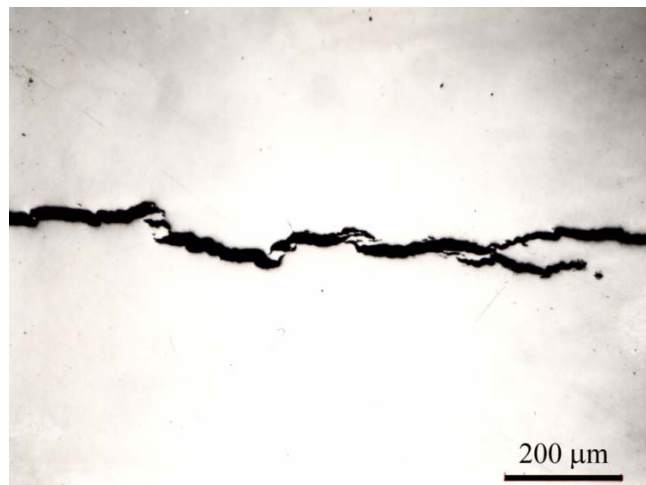


Fig. 16 FIH, fisura única en el centro de la chapa.

Propagación de las fisuras

También se ha observado que las fisuras encuentran un camino de propagación más fácil en bandas, con dureza superior a 300HV, asociadas a la segregación de elementos tales como fósforo, manganeso y silicio (*Fig. 17*). Cuanto mayor sea la dureza de las bandas, tanto más fácilmente se propagarán las fisuras y más importante será la FIH.

Para disminuir la presencia de estructuras aciculares (bainita, martensita) que dan como resultado zonas de elevada dureza, es necesario disminuir el contenido de fósforo (**$P < 0,005\%$**), particularmente para aceros normalizados C-Mn. La alta segregación de P con el simultáneo incremento de C y Mn promueven la transformación de austenita en bainita y/o martensita.

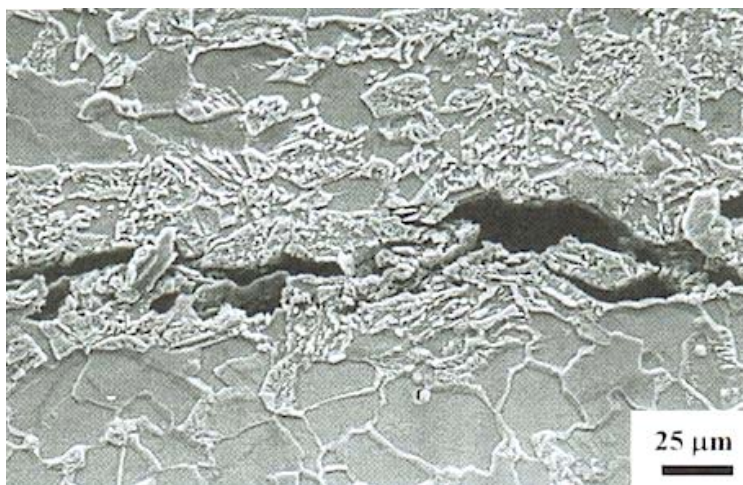


Fig. 17 FIH - Fisura en banda dura.

También se deberán disminuir los contenidos de C y Mn y agregar microaleantes como el Ti y el Nb para ayudar a mantener las propiedades mecánicas. La microestructura también juega un rol importante. Por ejemplo, se ha encontrado que una estructura ferrítico-perlítica distribuida homogéneamente presenta una mayor resistencia a la FIH que una estructura bandeada.

También se ha encontrado que aceros templados y revenidos presentan una resistencia a la FIH mayor que el normalizado. Sin embargo, la disminución de la susceptibilidad a la FIH dada por el tratamiento térmico de templado y revenido es pequeña en comparación con la dada por el control de la cantidad y tamaño de las

inclusiones. Por otra parte, este tipo de tratamiento no siempre es fácil de realizar a escala industrial.

Rol del porcentaje de azufre y tamaño de las inclusiones

Es importante resaltar que los sulfuros tienen influencia sobre la FIH tanto por su longitud promedio como por su cantidad (porcentaje de azufre, % S).

A continuación se mostrarán resultados de un trabajo realizado utilizando aceros de producción comercial destinados a la fabricación de tubos empleados en la industria petrolera o para la construcción de recipientes a presión. Las características de los aceros estudiados se muestran en la Tabla I.

La resistencia a la FIH (TAU2, ver ANEXOS) se evaluó en muestras de (55 x 55 x 9) mm, sumergidas durante 96 h en una solución NACE TM01-77 (NaCl 50 g, ácido acético glacial 5 g, agua destilada 945 mL) de pH 3 y saturada con ácido sulfhídrico.

La sensibilidad a la FIH se midió mediante el método ultrasónico, en el que registra la atenuación del eco de fondo. Esta atenuación es mayor cuanto mayor sea la cantidad de fisuras en el interior de la chapa. La evaluación se hace sistemáticamente sobre los nodos de una grilla marcada sobre una de las superficies principales de la muestra. Se registra como TAU (Tasa de Atenuación Ultrasónica) al porcentaje de superficie de la muestra cuya atenuación es superior a 12 dB. Se considera aceptable aceros con un nivel TAU inferior al 20%.

Acero	Especificación	%C	% Mn	%S	Re* (MPa)	Distribución de Perlita	Tamaño de grano ASTM
A	API5L X60	0,10	1,27	0,007	512	uniforme	12
B	API5L X60	0,10	1,27	0,007	535	bandas aisladas	12
C	API5L X52	0,15	1,07	0,015	386	bandas uniformes	10-11
D	API5L X52	0,15	1,07	0,015	403	bandas uniformes	10-11
E	ASTM51 6 g70	0,20	0,95	0,005	446	bandas uniformes	11

Tabla I - Características de los aceros ensayados.

En la Tabla II podemos observar los valores de la longitud promedio (LM) y de la longitud total de inclusiones por mm² (LA) para sulfuros y para cadenas de alúmina

y el número de inclusiones por mm² (NA) para sulfuros. Se incluyen resultados de FIH (TAU).

ACERO	SULFUROS			CADENA DE ALUMINA		TAU2 (%)
	LM (µm)	LA (mm/mm ²)	NA (1/mm ²)	LM (m)	LA(mm/mm ²)	
A	27,7 ± 19,3	0,24 ± 0,06	10,4 ± 4,0	23,0 ± 15,4	6,06 ± 0,05	0,17 ± 0,4
B	32,4 ± 14,0	0,34 ± 0,07	11,2 ± 2,9	39,6 ± 16,9	0,05 ± 0,03	22,7 ± 6,4
C	29,5 ± 8,3	1,36 ± 0,03	48,8 ± 14,5	133,8 ± 56,8	0,08 ± 0,06	63,0 ± 5,0
D	18,7 ± 4,2	1,12 ± 0,07	61,1 ± 1,6	155,4 ± 108,9	0,08 ± 0,06	21,0 ± 11,0
E	31,8 ± 1,8	0,19 ± 0,04	5,9 ± 1,3	0,0	0,0	11,3 ± 5,7

Tabla II – Distribución de inclusiones y resultados de FIH.

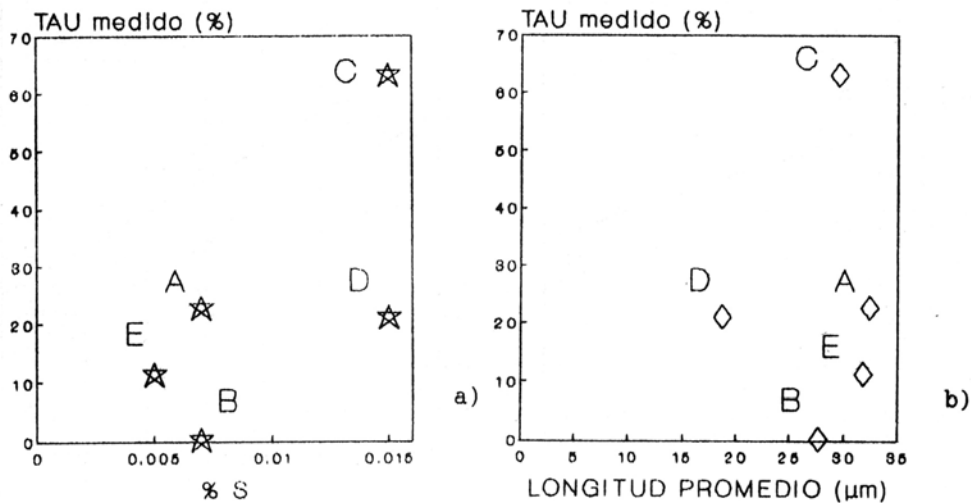


Fig. 18 Valores de TAU medidos en función del %S (a) y de la longitud promedio de los sulfuros (b) Puntos experimentales, aceros A, B, C, D, E.

En la Fig. 18 (a) se observa que no hay proporcionalidad entre la susceptibilidad del acero a la FIH y el contenido de azufre. Así, por ejemplo, aceros con igual

porcentaje de azufre como A y B presentan diferentes valores de TAU. Lo mismo sucede con los aceros D y C.

Otra variable que influye en la sensibilidad del acero a la FIH es la longitud promedio de los sulfuros; sin embargo en la *Fig. 18 (b)* se observa que una longitud promedio mayor no significa, necesariamente, una sensibilidad mayor al ampollado.

En base a estos datos, se buscó una correlación entre ambos resultados y el TAU, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\% \text{TAU} = 4.05\text{LM} + 6500,34 \% \text{S} - 153,72$$

Con un ajuste de 98,65.

Posteriormente, agregando más aceros se obtuvo la siguiente expresión:

$$\text{TAU} (\%) = 38.118 \text{LM}^2 \text{S}^{1.5}$$

Con un ajuste de 99,8.

Si bien es cierto que, a mayor porcentaje de azufre, es necesario una menor longitud de los sulfuros, es posible obtener una buena resistencia a la FIH sin necesidad de llegar a %S extra bajos si se logra, por medio de un adecuado control de inclusiones, una longitud promedio lo suficientemente baja. Por ejemplo, un acero tipo API5L X52, con 0.015 %S, que no es extra bajo, podría tener excelente resistencia a la FIH (TAU=0) si se reduce la longitud promedio de sulfuros a 14 μm .

Resumiendo, la manera de reducir los sitios de nucleación de la fisuras es reduciendo la densidad de inclusiones en el acero, para lo cual es necesario disminuir al máximo los contenidos de azufre y de oxígeno. Contenidos de azufre inferiores a 0.001 % dan como resultado pocas y pequeñas inclusiones y un fuerte incremento de la resistencia del acero a la FIH.

En lo referente al contenido de oxígeno, este debe también ser muy bajo, inferior a 0.001%.

Como se vio anteriormente, otra forma de minimizar la sensibilidad del acero a la FIH es reducir el tamaño de los sulfuros. Esto se puede realizar mediante el agregado de calcio. El valor máximo que se debe agregar no debe superar las 30 ppm; para concentraciones mayores se incrementa el número de inclusiones

globulares y grandes de oxi-sulfuros, que son igualmente perjudiciales. Para contenidos de azufre inferiores a 0.001% no hace falta agregar Ca, por las mismas razones invocadas en el párrafo anterior, incluso puede llegar a ser perjudicial.

Si bien el fenómeno de FIH se produce a la temperatura ambiente en ausencia de tensiones, la presencia de tensiones aumenta la sensibilidad del acero a la FIH, produciendo fisuras, perpendiculares a la tensión aplicada, en zonas de elevada dureza. Este tipo de fisuras se conoce con el nombre de Fisuración Inducida por H Orientada por Tensión (SOHIC, Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking). Ocurre muy a menudo en presencia de H₂S y en la ZAC de soldaduras (tensiones, zona martensítica). En realidad, la SOHIC es un fenómeno de Fragilización por H.

Conclusiones y recomendaciones

- La FIH o AMPOLLADO es el resultado de la corrosión electroquímica del hierro y por lo tanto se da en presencia de agua y oxígeno.
- En las interfases matriz-inclusiones, el H atómico se recombina en forma molecular, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, produciendo “ampollas” y/o fisuras.
- Se produce a temperatura ambiente en ausencia de tensiones externas e internas.
- Está limitado a los aceros de bajo límite de elasticidad (inferior a 600 MPa), o sea aceros de poca resistencia. Para aceros más resistentes, al parecer, el fenómeno se reduce a pequeñas ampollas (de escala microscópica) que pueden propagarse en dirección perpendicular a la tensión máxima de tracción, fenómeno muy diferente al ampollado.
- La intensidad del fenómeno, la dimensión de las ampollas, su profundidad y en general su morfología en cada instante depende de la intensidad de la corrosión ácida, del tiempo y del estado inclusionario del acero (densidad y longitud media).
- No ofrece peligro de rotura catastrófica.
- Es fácilmente detectable, muchas veces por simple inspección visual y en todos los casos por control de ultrasonido.
- La sensibilidad del acero a la FIH depende de su limpieza y de su microestructura. El inicio y propagación de una fisura por FIH es más fácil en una microestructura menos dúctil. Zonas duras compuestas de bainita y/o martensita son dañinas. El contenido de azufre y el tamaño de los sulfuros debe ser reducido lo máximo posible. Para contenidos de azufre < 0,001% el tratamiento con calcio no es necesario; al contrario, puede ser dañino debido a la formación de grandes inclusiones (óxidos). La limpieza

del acero reduce el número de los potenciales sitios de nucleación de fisuras.

- El contenido de fósforo debe ser reducido, $P < 0,005\%$, particularmente para el caso de aceros C-Mn normalizados.
- Para minimizar la aparición de zonas duras (bainita-martensita) se deberá bajar el contenido de C y Mn.
- Elementos microaleantes (Ti, Nb) ayudan a reducir el carbono equivalente sin reducir las propiedades mecánicas.
- Sin embargo, en la ZAC puede alcanzar valores mayores que los deseables 248 HV; entonces se deben seleccionar los parámetros de soldadura que eviten la precipitación intergranular en la ZAC.
- Reducir la entrada de H mediante recubrimientos, agregado de aleantes, y/o tratamientos superficiales (granallado) o uso de inhibidores.
- Estructura ferrítico-perlítica homogénea.



9 - FRAGILIZACION POR EL HIDRÓGENO (FPH)

Introducción a la FPH – Alcances

La **Fragilización por H** también conocida con el nombre de **Rotura Diferida, en Presencia de Tensiones, Asistida por H (“Hydrogen Embrittlement”)** produce la degradación de la mayoría de las propiedades mecánicas del material, especialmente pérdida de la ductilidad, pudiendo llegar a producir rotura catastrófica del componente.

Este fenómeno se puede presentar durante el proceso de elaboración del acero (“flakes”), durante la fabricación del componente (fisuración en frío, soldadura, protección catódica, recubrimiento electrolítico) o durante el servicio de una instalación (H gaseoso, H₂S, corrosión). En este último caso es donde aparecen los problemas más graves.

Para que se produzca la FPH se necesitan: superar una cantidad mínima de H en el material (concentración crítica), superar una tensión mínima (tensión crítica o umbral) en el rango elástico, aplicada y /o interna y una microestructura susceptible (Fig. 19).

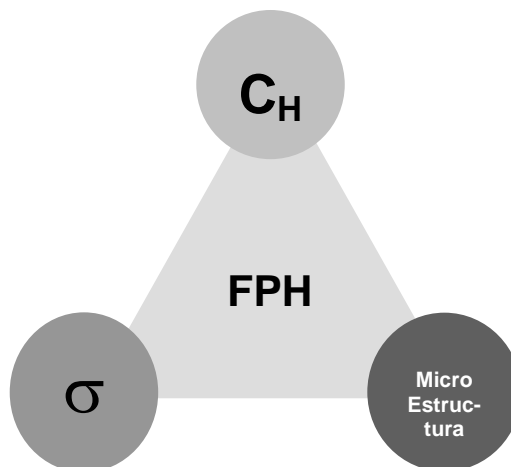


Fig. 19 Variables que determinan la FPH

Este fenómeno presenta las siguientes características:

- El grado de fragilización es máximo a temperatura ambiente.
- Se manifiesta principalmente por la pérdida de ductilidad del acero.
- La tenacidad es muy afectada.
- Por lo general la resistencia a la tracción es muy poco afectada.
- El fenómeno es de carácter reversible. Es decir, si es detectado a tiempo, puede eliminarse o minimizarse por tratamientos térmicos de desgasado.
- No es detectable fácilmente por control no destructivo convencional, motivo por el cual es muy peligroso.

Lo que es sumamente grave es que, en el caso de componentes libres de tensiones residuales o externas, la fragilización puede producirse luego de la aplicación de tensiones, es decir, en la puesta en servicio de dicho componente.

Modelos

El fenómeno de FPH es sumamente complejo; prueba de ello es que los numerosos modelos teóricos existentes no lograron explicarlo hasta el momento. Entre los más citados se encuentran:

Teoría de la presión

Es la más vieja y posiblemente la más conocida. Explica la formación de fisuras internas y ampollas por la formación de altas presiones de H molecular allí donde es posible: cavidades, bordes de grano, interfases, etc. Aunque la presencia de ampollas que contienen altas presiones de H se verifica continuamente, esta teoría no puede explicar la fragilización de aceros de alta resistencia expuestos a presiones bajas de H (PH_2 menor de 1 atm). En efecto, en este caso, como la presión que se podría alcanzar dentro de una cavidad no puede sobrepasar la presión externa, las tensiones resultantes serán muy débiles como para justificar la formación de fisuras.

Teoría de la descohesión

Según este modelo, la presencia de H dentro de la zona de deformación plástica en el extremo de la microfisura reducirá las fuerzas interatómicas de cohesión. Esta explicación es sin duda la más general, sobre todo cuando las superficies de rotura son del tipo de clivaje o intergranular (separación atómica sin deformación). Sin embargo, la aplicación de este modelo es difícilmente concebible en los casos de

ruptura caracterizada por hoyuelos (presencia de deformación plástica) y necesita de la teoría de la presión para poder explicar este tipo de fractura.

Teoría de la energía superficial

Como la teoría precedente, se basa en la preexistencia de microfisuras en el metal, pero en este caso es el H absorbido en la superficie interna, en el frente de la microfisura, el que reduciría la energía de superficie. La tensión nominal de ruptura, que es proporcional a la raíz cuadrada de la energía superficial, será entonces más baja. Este modelo presenta sin embargo algunos inconvenientes; en particular, como el H no se puede adsorber inmediatamente en el frente de la fisura, justo después de la propagación, el crecimiento de la fisura debería ser discontinuo, lo que rara vez se observa. El modelo no explica por qué otros elementos que se adsorben más fuertemente que el H (por ejemplo, el oxígeno) no fragilizan.

Interacción entre H disuelto y dislocaciones

La adsorción de H aumenta la facilidad de movimiento o de generación de las dislocaciones. Este mecanismo difiere en general de los otros en que supone que el H aumenta la plasticidad local en vez de fragilizar la red. Si esta explicación es aceptable en el caso de rotura dúctil (aún en presencia de H), por ejemplo, en rotura en hoyuelos alrededor de inclusiones, no es apropiada su aplicación al caso de rotura intergranular.

Otras teorías postulan la asociación del H con dislocaciones, ya sea para restringir su movilidad o para proveer acumulaciones localizadas de H y fragilizar la red.

Formación de fases ricas en H

En este caso, las propiedades mecánicas son diferentes a las propiedades de la matriz. Este modelo está asociado a la formación de hidruros (no es el caso del acero), metano o vapores fragilizantes.

Puesto que cada modelo no puede explicar por sí mismo la totalidad de los casos de fragilización observados, es razonable pensar que todos los mecanismos propuestos pueden, efectivamente, intervenir uno a continuación del otro o incluso simultáneamente.

Se puede concebir, por ejemplo, una disminución de la energía de cohesión de los átomos de hierro debido al H en solución sólida. La aplicación de tensiones produce el movimiento de las dislocaciones, que pueden transportar el H hasta una fisura, produciendo el crecimiento de la misma.

Finalmente, una síntesis de todas las teorías presenta dos conceptos en común: la captura de H por defecto de la red (trampas) y cantidad mínima de H necesario para inducir una disminución de la cohesión o para producir tensiones suplementarias (concentración crítica).

Por lo tanto, se producirá la fisuración cuando la cantidad de H (C_H) acumulada en el defecto, supere al valor C_C (concentración crítica); cuando $C_H < C_C$ no se produce fisuración; cuando $C_H = C_C$ se estará en el umbral de fisuración y cuando $C_H \gg C_C$ se tendrá fisuración y propagación.

Cada defecto (trampa) tendrá una concentración crítica C_C que le es propia, pero por extensión se puede hablar de una concentración crítica global del acero, que representa la concentración total a partir de la cual aparecen las primeras fisuras.

Para que una fisura no se propague sobre un defecto de la red es necesario que:

$$\sigma^T < \sigma^c$$

Siendo:

σ^T : tensión total, aplicada + residual

σ^c : tensión crítica (cohesión)

En presencia de H, la tensión crítica disminuye (disminución de energía de cohesión):

$$\sigma_{Hc} < \sigma^c$$

Por otra parte, las tensiones residuales pueden aumentar con presencia de H en el material:

$$\sigma_{Hr} > \sigma^r$$

En presencia de H la tensión total puede sobrepasar localmente la fuerza de cohesión:

$$\sigma_{HT} > \sigma_{Hc}$$

Caso Fuente Externa de H

Cuando se tiene una fuente externa de H (por ejemplo, en recipientes conteniendo H gaseoso, puro o mezcla, o medio acuoso corrosivo, H_2S), el proceso de FPH se ilustra en la Fig. 20.

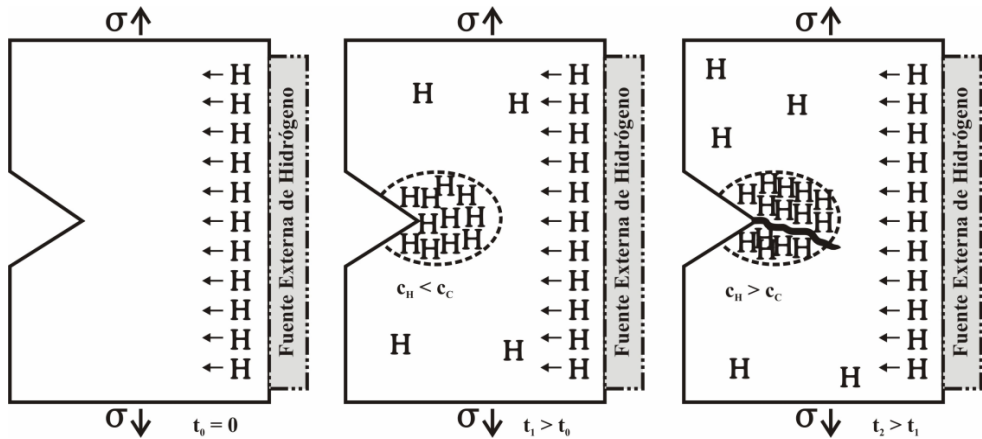


Fig. 20 Esquema de FPH, con fuente externa de H

Siendo: Tiempo de trabajo del componente $t_0 = 0$. Material con entalla sometido a una tensión externa (inferior a la tensión de fluencia del acero) y con una fuente externa de H.

En la zona de la entalla se produce una concentración de tensiones triaxiales, generándose el embrión de una fisura. Luego de un tiempo de exposición (trabajo) t_1 , se observa, debido al gradiente de tensiones, la difusión y acumulación de H atómico en la zona de la entalla; la concentración de H, C_H es menor que la crítica C_C ($C_H < C_C$) y por lo tanto no se produce fisura. Para un tiempo t_2 de trabajo (tiempo de incubación), el H continúa difundiendo hacia la zona de concentración de tensiones, la concentración C_H de H supera a la crítica, C_C y por lo tanto se produce fisura del material. El proceso continúa hasta que la fisura alcanza su tamaño crítico y se produce la fractura del material.

Caso Fuente Interna de H

Para este caso la pieza en la cual se introduce el H durante el proceso de elaboración (casos de cadmiado o soldadura), el proceso de FPH se ilustra en la Fig. 21.

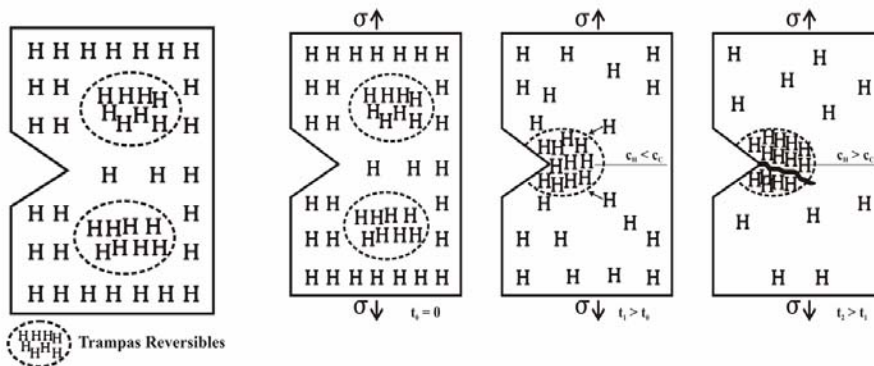


Fig. 21 Esquema de FPH, con fuente interna de H

Tenemos el material (acero), con entalla, libre de tensiones (internas y externas) y el H, que penetró, durante la elaboración de la pieza (soldadura, cadmiado, solidificación, etc.), alojado en los sitios intersticiales y las trampas (ej. reversibles). Luego el componente tensionado, con tensiones σ (internas o aplicadas), para un tiempo $t_0 = 0$ en la entalla produce una concentración local de tensiones triaxiales. En la base de la entalla se produce flujo plástico, generándose el embrión de una fisura en forma de un arreglo de dislocaciones apiladas. Luego de un tiempo t_1 de incubación de la pieza con tensiones, el H de las trampas reversibles e intersticios difunde, por el gradiente de tensiones, hacia el sitio de concentración de las mismas, donde se acumula sin superar la concentración crítica de H, $C_H < C_c$ y por lo tanto no se produce fisura. Luego de un tiempo t_2 de trabajo, el H continúa difundiendo hacia la zona de concentración de tensiones, la concentración C_H de H superó a la crítica, C_c y por lo tanto se produce fisura del material. El proceso continúa hasta que la fisura alcanza su tamaño crítico y se produce la fractura del material.

El proceso mediante el cual se produciría la rotura diferida fue explicado por Troiano⁵ de la siguiente manera: la entalla produce una concentración local de

⁵ Ver Bibliografía Nro. 20

esfuerzos; en la base de la entalla se produce flujo plástico, generándose el embrión de una fisura en forma de un arreglo de dislocaciones apiladas. La difusión inducida por tensión produce una apreciable segregación de H localizado delante de la entalla, ya que allí existe una zona de altas tensiones triaxiales. El tiempo que tarda el H en difundir hacia ese sitio y alcanzar una concentración crítica capaz de producir fragilización determina el "período de incubación" de la fisura. Troiano adjudica el efecto fragilizante del H a una disminución de resistencia a la cohesión de la red.

Conclusiones sobre la FPH

Resumiendo, la FPH se produce en presencia de tensiones (internas o externas) luego de transcurrir el tiempo necesario (horas, meses, años), primero para alcanzar la concentración crítica de H que conduzca a la formación de las fisuras (tiempo de incubación) y luego para que ésta alcance su valor crítico para producir la rotura del componente. Por eso es que también recibe el nombre de **rotura diferida, en presencia de tensiones, asistida por H**.

Podemos concluir entonces que la rotura diferida consiste en la rotura del metal a temperatura ambiente, cuando es sometido a una carga estática por debajo de la resistencia a la rotura y sin sobrepasar el límite de deformación elástica.

La rotura se produce por un proceso de propagación de ciertas fisuras hasta el momento que la carga aplicada sobrepasa la resistencia a la descohesión dentro de la zona no fisurada. Este proceso es semejante a la propagación de fisuras en los ensayos clásicos de fatiga dinámica bajo carga cíclica y se conoce también como "fatiga estática".

El H acelera este proceso de rotura por su efecto fragilizante, disminuyendo al mismo tiempo las propiedades mecánicas y la resistencia a la descohesión del acero.

Troiano analizó la rotura diferida asistida por H en probetas entalladas sometidas a carga constante. Encontró que este proceso se caracteriza por:

- 1) Un período de incubación hasta que se inicia la fractura.
- 2) Un período de propagación relativamente lenta.
- 3) Una rotura catastrófica con un crecimiento extremadamente rápido de la fractura.

Estos resultados demostraron que la rotura diferida se produce por un efecto combinado de tensiones, H y microestructura.

FPH de aceros al carbono y de baja aleación (aceros ferríticos)

Los aceros ferríticos son los más afectados por el fenómeno de FPH. Esto está motivado por varios factores, como baja resistencia a la corrosión, alto coeficiente de difusión del H y baja solubilidad del H en este tipo de aceros. A esto se le debe agregar el importantísimo rol de las trampas reversibles que actúan como fuentes de H.

Recordemos que el ingreso del H puede provenir de dos fuentes:

- Electrolito acuoso (H₂O), la más común
- Fase gaseosa (H molecular)

En la primera (electrolito acuoso), como ya se vio, se generan protones en una de las etapas del mecanismo de corrosión y se adsorbe H atómico en la zona catódica.

Posteriormente, el H adsorbido puede ser ABSORBIDO (difusión en el acero) o puede recombinarse formando H molecular H₂. La presencia, en el medio acuoso, de H₂S actúa como veneno de la recombinación de H atómico en molecular H₂, permitiendo de este modo que una mayor cantidad de átomos de H sean absorbidos. Dicho de otra manera, la presencia de H₂S en el medio acuoso promueve la entrada de H en el acero.

En el caso de fase gaseosa (H molecular) tenemos las siguientes etapas:

- Adsorción y disociación sobre la superficie del metal (quimisorción disociativa)
- Pasaje del estado adsorbido al absorbido
- Difusión en el metal

La baja resistencia a la corrosión y la alta permeabilidad de H en los aceros ferríticos permite su fácil ingreso y su rápida distribución en el seno del material (coeficiente de difusión $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Por otra parte, la gran diferencia entre solubilidad “teórica” del H en el hierro (**0,001 ppm** a temperatura ambiente y presión atmosférica) y la real (entre los **2 a 6 ppm**) hace que la mayor parte del H difusible contenido en el acero se encuentre alojado en las trampas. Recordemos que estas trampas reversibles son fuentes de

H y, como veremos más adelante, juegan un rol fundamental en la resistencia del acero a la FPH. En este tipo de aceros es donde se produjeron los accidentes más graves, como el caso del ocurrido el **23 de julio de 1984 en una refinería de la Union Oil Chicago Refinery, donde un recipiente construido con acero carbono manganeso se rompió en forma catastrófica. Por causa del accidente murieron 17 operarios y se produjeron pérdidas por más de 100 millones de dólares. Posteriores investigaciones determinaron que este accidente fue causado por fragilización por H originado en la Zona Afectada por el calor (ZAC) de una soldadura con estructura martensítica (Acero A-516 G70).**

Variables del proceso de FPH

Se analizarán a continuación las variables que intervienen en dicho proceso.

La **temperatura** es una variable muy importante. La FPH es máxima a temperatura ambiente. Esto es debido a que **a alta temperatura** la solubilidad del H aumenta. Lo mismo ocurre con el coeficiente de difusión. Algunos sitios que actuaban como trampas reversibles dejan de hacerlo. En general, el material aumenta su ductilidad. **A baja temperatura** ocurre lo contrario: baja la solubilidad y el coeficiente de difusión. Esto conduce a la disminución de la importancia de las trampas sobre la FPH ya que el material disminuye su tenacidad. En otras palabras, a la temperatura ambiente se dan las condiciones de solubilidad, difusividad, trampas y propiedades mecánicas del acero que hacen máxima su sensibilidad a la FPH.

El **Contenido de H** es uno de los tres parámetros que determinan la FPH. No es posible dar cifras sobre el contenido crítico de H. Ello depende de las condiciones de utilización (temperatura, presión, composición y química del medio) y de las posibilidades de penetración del H (estado de la superficie físico-química del metal, estructura del acero, solubilidad del H en el material, coeficiente de difusión). Fueron detectadas disminuciones de la capacidad de deformación, en particular de la reducción de área, para tenores de H muy pequeños (entre 2 a 6 ppm). Este fenómeno también fue detectado en aceros de media, y sobre todo alta resistencia mecánica, para tenores de H inferiores en ciertos casos a 1 ppm. Es el caso de estructuras aciculares (martensita).

Los **aceros más afectados son aquellos de alta resistencia mecánica**. Al aumentar el límite de elasticidad, los riesgos de fragilización por el H en solución aumentan. Por otra parte, es falso pensar que teniendo un acero con límite bajo de elasticidad

se evita todo riesgo de fragilización. Inversamente, existen aceros con alto límite de elasticidad que presentan un bajo índice de fragilización.

Es conocido que los petroleros controlan una buena parte de este problema desde hace mucho tiempo. Usan como regla la utilización de aceros con dureza inferior, actualmente de 200 BHN (NACE RP-04-72). Esta regla se modula, en la actualidad, en función de los progresos realizados en diversos dominios: los inhibidores de corrosión, la toma en cuenta de la disminución de la sensibilidad a la FPH, a temperaturas superiores a 120 °C, la utilización de aceros microaleados con tratamiento especial, de aceros austeníticos y austeno-ferríticos, de aleaciones a base de níquel (Monel 400) y aleaciones Co-Ni-Cr-Mo utilizables hasta valores de 50 Rc. Por otra parte es muy importante recordar que la rotura diferida debida al H se produce en presencia de tensiones internas o externas. En la práctica, las construcciones son dimensionadas muy a menudo para la utilización en atmósfera de H, de manera que la tensión resultante sea una fracción del límite de elasticidad del material. Una tal concepción simplista no es, evidentemente, satisfactoria, debido a que el material no sólo está sometido a tensiones externas. Es necesario tener en cuenta las tensiones residuales, los efectos de entalla y las deformaciones plásticas locales que, como es conocido, juegan un rol importantísimo en la fragilización.

La **fragilización por el H** de los aceros está estrechamente vinculada a su **microestructura** (trampas) y ésta varía dentro de un amplio rango.

Esquemáticamente, las estructuras de temple son las más sensibles, las estructuras ferríticas medianamente sensibles y las estructuras austeníticas poco sensibles.

Las estructuras laminares son más sensibles que las globulares.

Las estructuras obtenidas a altas temperaturas y en un estado cercano al de equilibrio termodinámico (ausencia casi completa de tensiones internas) son las menos sensibles a la acción del H. Las estructuras consistentes en perlita globular o bainita superior son menos afectadas por la acción del H que las estructuras martensíticas o bainita inferior. La elección de la microestructura depende de la utilización del producto.

La martensita está terminantemente prohibida debido a su fragilidad intrínseca al H. Si bien los aceros en estado martensíticos no son utilizados en la práctica debido a su baja tenacidad, es posible la aparición de esta fase metaestable en los cordones de soldadura, lo cual puede conducir a graves problemas si el

componente es utilizado en un medio hidrogenado. Es el caso ya citado de la Union Oil Chicago Refinery.

En la *Fig. 22* se observa la superficie de fractura de un acero de similares características al recipiente siniestrado.

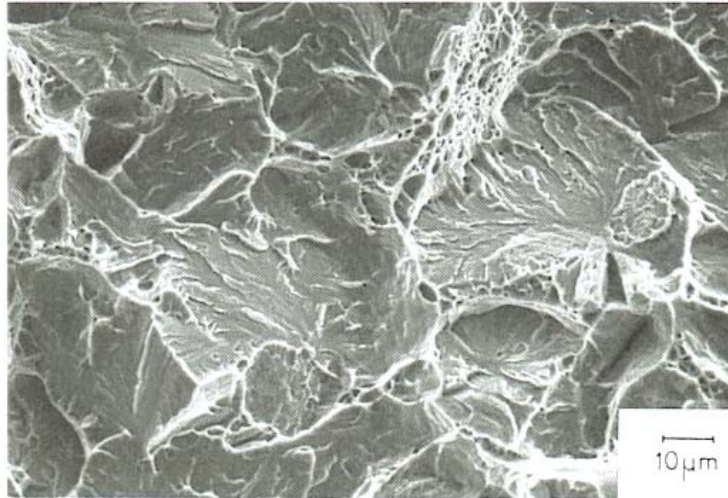
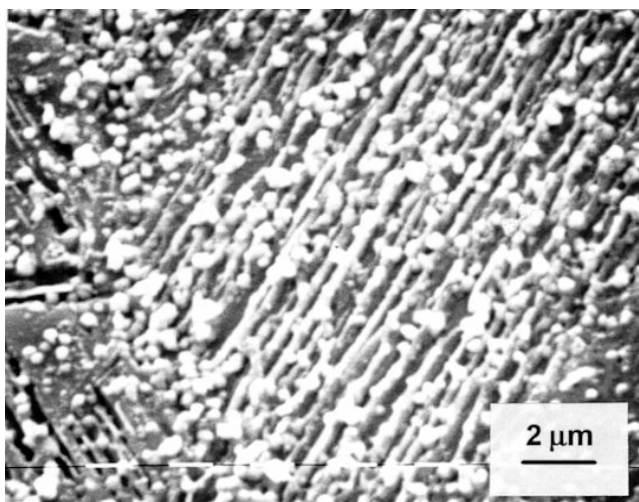


Fig. 22 FPH, acero A-516 Gr 60, hidrogenado, templado, fractura frágil, quasi-clivaje.

Recordemos que la martensita de un acero de bajo carbono (A 516 Gr 60) es del tipo internamente dislocada. En ésta, las dislocaciones que forman los bordes entre listones de martensita, son las principales trampas para el H. En la *Fig. 23* la MIH, muestra claramente el H difusible atrapado reversiblemente.



*Fig. 23 Microimpresión de H, A 516 Gr 60.
Granos de plata acumulados en interfases de listones de martensita.*

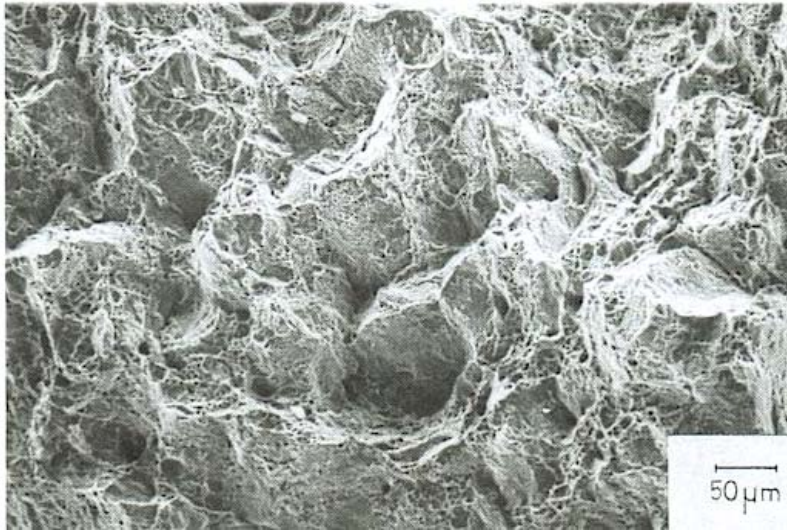
Por este motivo la presencia de martensita está terminantemente prohibida en instalaciones que utilicen medios hidrogenados. Es necesario realizar tratamientos térmicos para relevar las tensiones y revenir la martensita. Como lo veremos más adelante, cuando mayor es la temperatura de revenido es mayor la resistencia del acero a la FPH.

Ensayos de FPH (*Ver F test en Anexo*), realizados en nuestro grupo, en un acero carbono manganeso tipo A-516 Gr 60, muestran el efecto de los tratamientos térmicos de revenido sobre la FPH. Para el caso del acero templado la pérdida de ductilidad es del 66%, luego de un revenido a 180 °C ésta es del 27%, y cuando el acero es revenido a 500 °C la pérdida de ductilidad es NULA.

Como se puede ver, a medida que aumenta la temperatura de revenido, la sensibilidad del acero a la FPH es menor.

Los revenidos a baja temperatura hacen que las mencionadas interfases disminuyan su poder de atrapamiento debido al crecimiento de los carburos, ya que conduce a relevar las tensiones de esas zonas debido al reordenamiento de las dislocaciones. Este efecto se ve reflejado en una disminución del índice de fragilización %F, desde un valor del 66% al 27% y de un tipo de fractura frágil a mixta (*Fig. 24*). En cambio, los revenidos a alta temperatura disminuyen el poder de

atrapamiento de los límites entre listones por la eliminación de las dislocaciones que los forman. Esto produce un aumento de la resistencia del acero a la FPH, como vemos en la Tabla III (%F = 0).



*Fig. 24 FPH, acero A-516 Gr 60, templado y revenido a 180 °C.
Fractura mixta.*

Por otra parte, ensayos de permeación muestran que para aceros al carbono y de baja aleación, el H difunde más rápidamente a medida que se incrementa la temperatura de revenido. Por otra parte, ensayos de permeación y otros realizados mediante la aplicación de la MIH (Tabla III) nos muestran que existe una relación directa entre la cantidad de H difusible y la FPH.

Es evidente que a mayor temperatura de revenido aumenta la velocidad de difusión del H y disminuye la cantidad de H difusible (Tabla III) y el grado de FPH.

Probeta	P %
T	3,3 ± 0,5
TRB	1,4 ± 0,1
TRA	0,6 ± 0,1

Tabla III - Acero A 516 Gr 60. Resultados obtenidos a partir de la carga electroquímica.

Siendo:

T: templada

TRB: templado y revenido a 180°C

TRA: templada y revenido a 500°C

Esta interacción entre el H y las trampas conduce a que la martensita fresca (*as-quenched*) sea muy sensible a la acción del H, que las estructuras de templado y revenido sean poco sensibles (nula para altas temperaturas de revenido) y que las estructuras laminares sean más sensibles que las globulares. Como también que las estructuras consistentes en perlita globular o bainita superior sean menos afectadas a la acción del H que las estructuras martensíticas o bainita inferior. La elección de la microestructura depende de la utilización del producto.

Las inclusiones pequeñas y homogéneamente distribuidas son, en general, favorables. De otra manera, ellas provocan tensiones triaxiales que en presencia de H conducen a la fragilización del material. Es conveniente, por lo tanto, disminuir, en lo posible, la cantidad de azufre presente en el material.

Para el caso del uso de los **aceros en presencia de H gaseoso** es necesario tener en cuenta, además de las variables consideradas anteriormente, otras tales como la pureza del gas y la presión. Cuanto mayor sea la pureza del H, es mayor su efecto fragilizante. Impurezas tales como el O₂ y el SO₂ actúan como inhibidores.

Cuanto mayor es la presión de trabajo con H gaseoso, es mayor la FPH.

Debemos mencionar que por debajo de cierta presión de trabajo con H gaseoso puro no se produce fragilización del acero. Esta es denominada **presión umbral** y su valor depende del tipo de acero. Por ejemplo, para aceros al carbono y de baja aleación ésta se encuentra comprendida entre 50 a 100 bar.

Sobre el **tipo de superficie de fractura por FPH** se vio que no existe una fractura típica de FPH. Dependiendo del tipo de acero y de su sensibilidad a la FPH, esta puede ser dúctil, mixta, clivaje o intergranular.

Por lo general, cuando el acero presenta una gran sensibilidad a la FPH, en aquellos de muy alta resistencia mecánica, la fractura es intergranular y en los de baja resistencia mecánica es de tipo clivaje. En algunos casos pueden presentarse ambos tipos de fracturas.

Conclusiones para FPH en aceros al carbono y baja aleación

La martensita está terminantemente prohibida debido a su fragilidad intrínseca al H.

El H difunde más rápidamente a medida que se incrementa la temperatura de revenido.

Existe una relación directa entre la cantidad de H difusible y la FPH.

Grado de sensibilidad a la FPH (de mayor a menor):

- Martensita
- Bainita
- Normalizado
- Martensita Revenida a alta temperatura

Tensiones residuales de tracción aumentan la FPH.

Aceros de alta resistencia mecánica y/o estructura martensítica son los más sensibles a la FPH.

La zona martensítica de la ZAC es muy sensible a FPH.

Máxima sensibilidad a la FPH ocurre a la temperatura ambiente.

Las soldaduras son muy sensibles a FPH. Máxima sensibilidad a la FPH ocurre a la temperatura ambiente.

Por lo general, la sensibilidad a FPH se incrementa cuando $\sigma_{0,2}$ aumenta. Pero existen aleaciones de hasta 50 RC que presentan buena resistencia a la FPH.

Regla petrolera: Dureza máxima 22 RC. Actual 200 BH.

Las tensiones residuales de tracción (macro y micro) son muy dañinas. Hay que eliminarlas.

Tipo de fractura: Dúctil; Dúctil- Frágil; Frágil Trans y/o Inter Granular.



10 - FPH DE ACEROS INOXIDABLES

Aceros inoxidables

Según la definición general, común a todas las normas, los aceros inoxidables son aquellos aceros que “contienen 11% o más de cromo, con un tenor de carbono inferior al 1,10%”.

Estos aceros presentan propiedades mecánicas equivalentes y, en algunos casos, superiores a los aceros al carbono y una elevada resistencia a la corrosión. Esta característica, que es la principal y más importante, se debe a la formación de una película de óxido de cromo, de naturaleza controvertida, muy adherente, impermeable y poco soluble en un gran número de reactivos, protegiendo al material subyacente contra la posibilidad de ataque de ciertos medios corrosivos, en particular, oxidantes. Esta película protectora, llamada **película pasivante**, se forma espontáneamente por exposición del metal en contacto con el aire o rápidamente por un tratamiento de pasivado (por ejemplo, inmersión en una solución oxidante).

Una lista de los distintos tipos de aceros inoxidables se muestra a continuación:

- Martensíticos: 13Cr,1,2-0,15 C AISI 410
- Ferríticos: 16-27 Cr,0,2-0,08 AISI 430
- Austeníticos: 18Cr –8Ni, 0,15-0,02CAISI 304
- Austeno-ferríticos: 23Cr- 4 Ni
- Súper martensíticos: 12Cr-6Ni-2,5Mo-Ti-0,001C

Los aceros inoxidables martensíticos presentan baja tenacidad, mala soldabilidad y son muy sensibles a la FPH. La búsqueda de materiales económicos, soldables, con buenas propiedades mecánicas (tenacidad), buena resistencia a la corrosión y al daño por H, dieron como resultado, muy recientemente, al desarrollo de aceros conocidos como **Nuevos Materiales**. Los Inoxidable Super Martensíticos, se encuentran comprendidos dentro de estos Nuevos Materiales. El concepto básico de estos aceros es el incremento del contenido de Cr efectivo (resistencia a la corrosión, la reducción del contenido de carbono (tenacidad, soldabilidad), la adición de Ni para mantener la martensita sin ferrita δ (tenacidad, FPH) y el agregado de Mo para mejorar la resistencia a la corrosión localizada y al H₂S. Estas características los hacen aptos como material de cañerías para fluidos en la industria petrolera, en el transporte de gas y crudos conteniendo CO₂ y H₂S y son aptos para su aplicación futura en transporte de H. Un detalle muy importante es

que el costo de estos aceros resulta bajo, en comparación con otros aceros inoxidable.

La introducción de cantidades crecientes de níquel en los aceros del tipo Fe Cr tiene por objeto aumentar el dominio y estabilidad de la fase gamma. Al llegar a un contenido de Ni del 8% (para 18% Cr) encontramos que, para muy pequeños tenores de carbono, la austenita (gamma) es la fase estable a la temperatura ambiente. Esto da lugar a un tipo muy importante de aceros inoxidable, denominados austeníticos de estructura cristalina fcc.

FPH de aceros inoxidable austeníticos

En un tiempo se pensaba que los aceros inoxidable austeníticos eran inmunes a la FPH. Hasta que problemas producidos en instalaciones industriales mostraron lo contrario.

Por lo general, los aceros inoxidable austeníticos son menos susceptibles a la FPH que los aceros ferríticos al carbono y de baja aleación. Esto es debido a que los aceros inoxidable austeníticos son mucho más resistentes a la corrosión, la velocidad de difusión (a temperatura ambiente) en la austenita es mucho menor que en la ferrita y que también la solubilidad (a temperatura ambiente) del H en la austenita es mucho mayor que en la ferrita.

En el caso de estar en contacto el material con una atmósfera gaseosa de H, la entrada de H en el acero se ve dificultada por la capa superficial de óxido de cromo. Por otra parte, el muy bajo coeficiente de difusión del H a temperatura ambiente en la austenita minimiza su entrada en el seno del material. A esto se debe agregar la mayor solubilidad del H en la austenita que en la ferrita, lo que hace que exista una menor cantidad de H en las trampas y, por lo tanto, una mayor resistencia a la FPH.

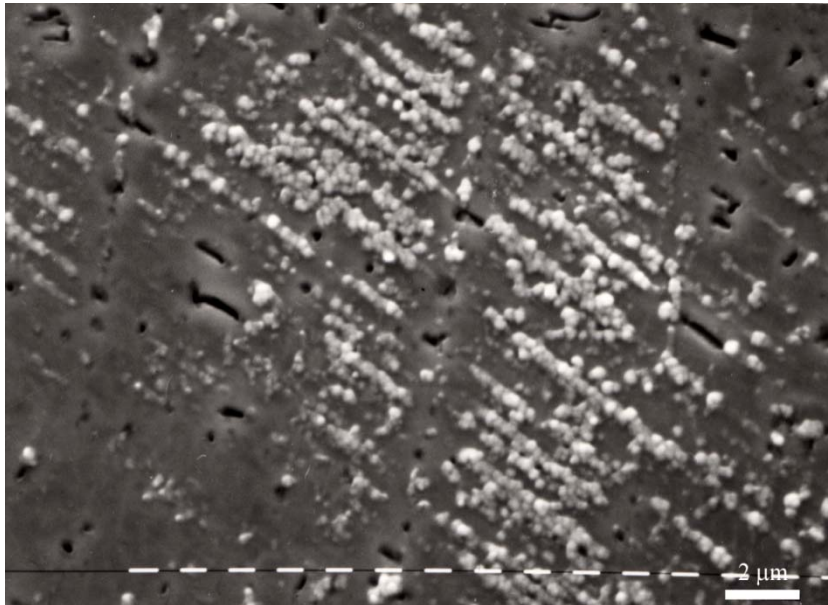
La susceptibilidad a la FPH de los aceros inoxidable austeníticos depende de la energía de falla de apilamiento (EFA). Aquellos que poseen una mayor EFA son menos susceptibles a la FPH.

Recordemos que la EFA es una medida de la estabilidad termodinámica de la austenita. Una alta EFA implica una buena estabilidad de la austenita (Pasaje de $\gamma = \alpha' + \epsilon$). Su valor depende (a temperatura constante) de la composición química. A medida que aumenta el contenido de níquel, aumenta el valor de la EFA.

La EFA se puede obtener a partir de la ecuación empírica de Scramm y Reed:

$$\text{EFA (mJ/m}^2\text{)} = -53 + 6,2 (\%Ni) + 0,7 (\%Cr) + 3,2 (\%Mn) + 9,3 (\%Mo).$$

Las fisuras son transgranulares (*Fig. 25*) siguiendo las direcciones de deslizamiento.



*Fig. 25 Fisuras transgranulares en planos cristalinos.
Micro impresión de H, granos de plata acumulados en las líneas de deslizamiento.
Acero 304L hidrogenado católicamente.*

La superficie de fractura es frágil (clivaje) (*Fig. 26*).

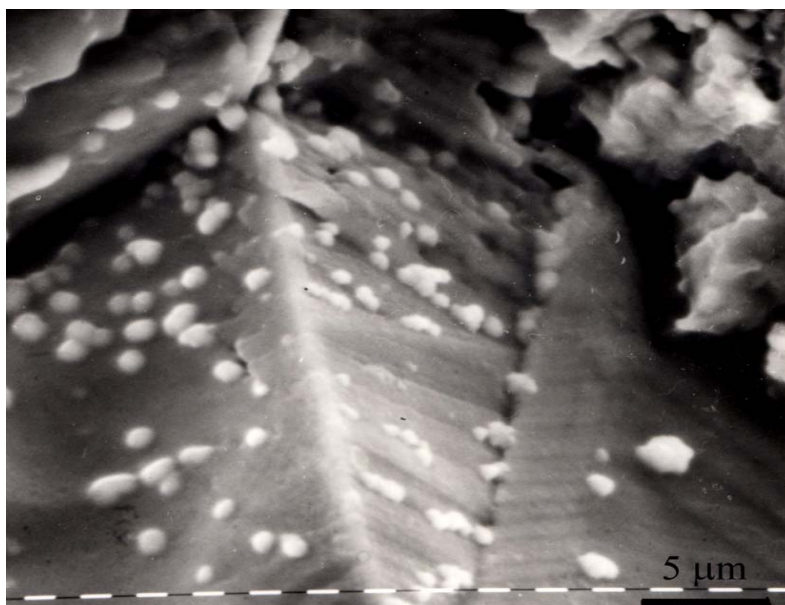


Fig. 26: Superficie de fractura, acero inoxidable austenítico 304-L, ensayado en H₂S. Medio NACE. Micro impresión de H, granos de plata en la superficie de fractura.

Los aceros inoxidables austeníticos son susceptibles al fenómeno de corrosión intergranular producida por la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano.

Es de destacar que la precipitación de carburos de cromo en los aceros inoxidables austeníticos provoca un aumento de su sensibilidad a la FPH y la rotura que antes se producía por clivaje pasa a ser intergranular (*Fig. 27*).



Fig. 27 Fractura acero inoxidable 304 sensibilizado. Ensayo en H₂S.

Los problemas de FPH que aparecen en los inoxidables austeníticos, por lo general, se presentan durante las paradas y arranques de equipos que trabajan a altas temperaturas (500-600 °C) con H gaseoso.

En 1994 se produjo la falla de una cañería de **acero inoxidable austenítico 347** que transportaba una mezcla gaseosa de N₂, H₂ y NH₃ a una temperatura de alrededor de 600 °C durante unas 2.000 horas de trabajo, con presión total de trabajo de 130 bares y presión parcial de H de unos 89 bares. Se produjo una rotura intergranular (*Fig. 28*) como consecuencia de la precipitación de carburos y el H que penetró en el acero durante su trabajo a alta temperatura. La ductilidad pasó de 58% (caño sin uso), a 32% en el caño fallado, y la energía de impacto de 190 Joules a 70 Joules.

Un hecho a destacar es que el acero inoxidable austenítico 347 es muy sensible a la FPH.

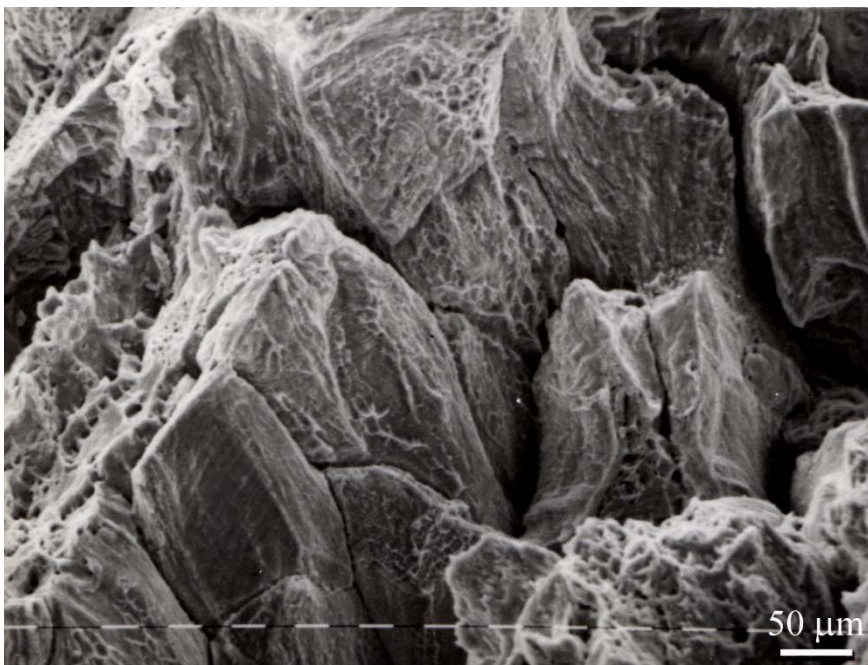


Fig. 28 Superficie de fractura falla cañería acero AISI 347H durante un arranque.

Condiciones de trabajo

Presión parcial de H₂: 89 bar

Temperatura: 600 °C

Tiempo de trabajo: 2000 h

En los aceros inoxidable austeníticos se puede producir martensita por deformación, la martensita α' **bcc** magnética y la ϵ **hcp** amagnética.

Existe una temperatura, llamada Md, por encima de la cual ninguna transformación se puede producir, sea cual fuese la deformación introducida. Todos los elementos de aleación bajan la temperatura Md. Angel⁶ propone una forma de definir esta temperatura. La llama Md30 y es la temperatura por debajo de la cual para un 30% de deformación se produce un 50% de martensita α' .

$$\mathbf{Md\ 30 = 413 - 462 (C+N) - 9,2 Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 9,5 Ni - 18,5 Mo}$$

Elementos en % en peso.

⁶ Ver Bibliografía Nro. 46

Se encontró que la formación de ambas martensitas aumenta la sensibilidad de los aceros austeníticos a la FPH. La martensita α' actúa como cortocircuito de la difusión del H y la ϵ como centro de nucleación de fisuras (*Fig. 29*).



*Fig. 29 Acero 304L deformado.
Microscopía Electrónica de Transmisión, martensita ϵ y α' .*

A medida que se incrementa el contenido de níquel en el acero, aumenta su resistencia a la FPH como consecuencia del aumento de la EFA. Para contenidos de níquel muy elevados (80%), como el caso del Inconel 600, la sensibilidad a la FPH vuelve a incrementarse, y la rotura frágil pasa de transgranular (clivaje) a intergranular.

La microestructura de uniones soldadas de aceros inoxidable austeníticos está constituida por dos fases: austenita y ferrita delta. El contenido de ferrita delta depende de la composición química, pudiendo ser nulo. La ferrita delta juega el rol de cortocircuito de difusión de H. De este modo, la entrada de H en el cordón se incrementa. La FPH se incrementa al aumentar el contenido de ferrita delta (Tabla IV). La ferrita delta no sólo hace que el material sea más susceptible frente al H, sino que modifica la forma en que este elemento lo fragiliza. Si se comparan dos

aceros inoxidables austeníticos con índices de fragilización semejantes, uno sin ferrita y otro con esta fase, si en el primero se observa que el modo de rotura de la austenita en un medio hidrogenado es frágil, en el material con ferrita, el modo de rotura de la austenita cambia a dúctil, acompañando la fractura frágil de la ferrita.

<i>Cordón</i>	$\Delta A_s/H$	$\Delta A_c/H$	<i>F%</i>
<i>1 % δ</i>	<i>73</i>	<i>54</i>	<i>26</i>
<i>8 % δ</i>	<i>77</i>	<i>50</i>	<i>35</i>
<i>30 % δ</i>	<i>64</i>	<i>30</i>	<i>53</i>

Tabla IV

$\Delta A_s/H$: Reducción de área sin H $\Delta A_c/H$: Reducción de área con H

F%: Pérdida de ductilidad

Conclusiones para FPH en aceros inoxidables austeníticos y sus soldaduras

Los problemas de FPH que aparecen en los inoxidables austeníticos, por lo general, se presentan durante las paradas y arranques de equipos que trabajan a altas temperaturas (500-600 °C) con H gaseoso.

La susceptibilidad a la FPH de los inoxidables austeníticos depende de la energía de falla de apilamiento; alta EFA baja sensibilidad; baja EFA alta sensibilidad.

La precipitación de carburos de cromo aumenta la sensibilidad a la FPH y la rotura intergranular de los aceros inoxidables austeníticos.

En los cordones de soldadura de los aceros inoxidables austeníticos, la sensibilidad a la FPH aumenta con el contenido de ferrita delta.

ANEXOS



A1 - MICRO IMPRESIÓN DE HIDRÓGENO (MIH)

La influencia de la microestructura (trampas) sobre la sensibilidad de los aceros al daño por H es conocida. Por este motivo es muy importante poder observar cómo se distribuye el H en la microestructura.

No existen muchas técnicas que permiten esta observación; las más usadas son la **Autorradiografía de Alta Resolución de Tritio** y la **Micro Impresión de H (MIH)**. La primera sirve para observar el H (tritio) atrapado en trampas irreversibles y la segunda, el H atrapado en trampas reversibles (H difusible).

La MIH es una técnica muy simple, de fácil aplicación y muy precisa. Fue desarrollada en la CNEA por el Grupo de Daño por H en 1982.

Procedimiento experimental de la MIH

Una muestra, previamente preparada metalográficamente y posteriormente cargada con H, se cubre con una película fotográfica (Ej. emulsión nuclear líquida) que contiene cristales de AgBr (*Fig. A-1*). El H que sale de la superficie del metal (*Fig. A-1*) reduce los iones de plata a plata metálica. Después de dejar la muestra en contacto con la emulsión durante un determinado lapso (tiempo de desgasado), se la coloca en un fijador para eliminar los cristales de AgBr que no reaccionaron con el H. Luego de un lavado y secado, las muestras están en condiciones para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Los granos de Ag aparecen como partículas esféricas blancas superpuestas a la microestructura.

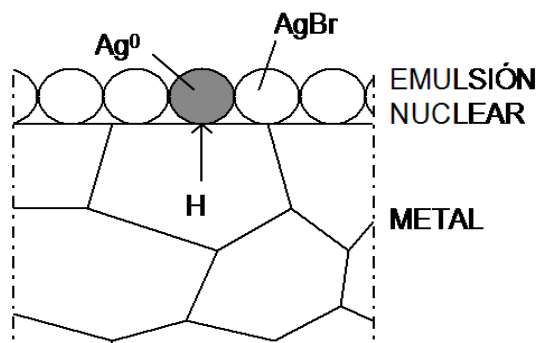


Fig. A-1: Principio de la MIH

Detalles experimentales de la MIH

La emulsión fotográfica más empleada es Ilford L-4, que tiene un tamaño de grano promedio de 0,13 μm de diámetro y la relación plata-gelatina es mucho mayor que en una emulsión convencional. Una emulsión fotográfica es esencialmente una dispersión de cristales de un haluro de plata en una matriz de gelatina

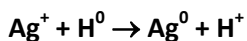
Para obtener una capa monogranular densa de cristales de AgBr se diluye 1 gramo de emulsión cada 2 ml de agua destilada con 5% en peso de NaNO_2 . El nitrito se agrega como inhibidor de la corrosión de la superficie. Esto es muy importante en aceros al carbono.

La emulsión se calienta en un baño de agua, revolviendo con una varilla de vidrio lentamente para homogeneizar sin producir burbujas, hasta obtener una temperatura entre 318 y 323 K para fundirla. Después de unos veinte minutos se la saca del baño de agua y ya está lista para usar.

Para depositar la emulsión sobre la superficie de la muestra se utiliza un anillo de acero inoxidable de aproximadamente 5 cm de diámetro, el que se sumerge en la emulsión fundida a la cual se la deja enfriar hasta casi temperatura ambiente (temperatura a la que se encuentran las muestras que se desean estudiar). Sobre el anillo se forma una membrana de consistencia gelatinosa, que se deposita sobre la muestra.

La correcta preparación de la emulsión se observa cuando, al poner el anillo en el recipiente que la contiene, ésta queda sostenida en el anillo, no se observan burbujas, no se rompe al colocarla sobre la probeta y presenta pequeñísimas partículas en suspensión.

La capa de emulsión consiste de granos esféricos de AgBr acomodados en forma compacta y sin superposición. La emulsión se deja en contacto íntimo con el material, durante el lapso deseado. Durante ese tiempo la emulsión recibe al H que sale de la muestra (H difusible), reaccionado con los iones Ag^+ y reduciéndolos a Ag^0 :



Es decir, no se trata de un proceso fotográfico clásico, donde la imagen de Ag es revelada a partir de una imagen latente presente en los granos de AgBr, sino que

resulta de una reacción química. **Aquí no se utiliza el revelador fotográfico, por lo tanto la luz no afecta al procedimiento.**

Posteriormente, con el objeto de eliminar los cristales de AgBr que no fueron reducidos por el H, la muestra se coloca en un baño fijador fotográfico. El fijador consta de: hiposulfito de sodio, 250 g; sulfito de sodio, 10 g; bisulfito de sodio, 66 g; nitrito de sodio 30 g y se completa con agua destilada hasta 1 L.

Luego, con el objeto de eliminar los restos de fijador, la muestra se lava con agua destilada. Después de secarla con aire caliente es observada en el MEB. Los granos de Ag aparecen como esferas blancas, superpuestas a la microestructura del material, indicando los sitios por donde salió el H de la muestra.

Es aconsejable hacer muestras testigos, es decir, incluir emulsión en probetas que no han sido cargadas con H con el objeto de verificar que el nivel de artefactos se mantiene bajo.

La aplicación de una emulsión nuclear deja del 15 al 20 % de la superficie sin cubrir por cristales de AgBr debido a los intersticios entre cristales esféricos. Los átomos de H que atraviesen estos intersticios no interactuarán con los cristales de AgBr.

En lugar de la emulsión nuclear también se pueden usar otras sales de plata, por ejemplo, una solución diluida de $K[Ag(CN)_2]$. En este caso es necesario extremar los cuidados de hacer muestras testigos y blancos debido a que la interacción de estas sales con el acero puede conducir a la formación de artefactos.

Otras aplicaciones de la MIH

Como vimos, la cantidad de H difusible (H que sale de la muestra) depende de la microestructura. Por lo tanto, para un mismo tiempo de desgasado, la cantidad de granos de plata por unidad de superficie será distinta para las diferentes microestructuras analizadas. Por este motivo se puede emplear esta técnica no sólo cualitativamente para estudiar los sitios de atrapamiento del H, sino también relacionar el mencionado porcentaje con el desgasado de H del material.

Por otra parte, para aquellas microestructuras que presenten una cantidad importante de H difusible (Ej. martensíticas) es posible utilizar la MIH para determinar el coeficiente de difusión del H.



A2 - FORMAS DE DETECCIÓN DEL ATAQUE POR H

El daño producido por APH no es de fácil detección. No hay evidencias visibles del daño. Los ensayos no destructivos convencionales tienen limitaciones.

La descarburación superficial puede ser detectada por medidas de dureza usando durómetros portátiles.

Las réplicas también pueden revelar la descarburación. En este caso es necesario realizar un leve pulido con el objeto de eliminar los productos de corrosión y la posible descarburación producida por los tratamientos térmicos. La profundidad del daño solamente puede ser determinada por metalografía y dureza a realizar a través del espesor del equipo.

La descarburación interna y las fisuras solamente pueden ser detectadas por metalografía destructiva y ensayos mecánicos. Puede ocurrir que exista descarburación interna y fisuración sin producirse descarburación superficial; por este motivo, la toma de réplicas superficiales no es un método efectivo para detectar este tipo de daño.

La superficie de fractura del APH es muy similar a la **rotura por creep** clásica, con cavidades en los límites de grano, resultado de la rotura intergranular. El metano atrapado en las cavidades puede ser detectado rompiendo la muestra dentro de una cámara de vacío. Es un ensayo de doblado a temperatura ambiente.

Sobre la superficie de fractura puede realizarse un macro ataque con una solución 1:1 HCl en H₂O a 80°C, la que revela una superficie esponjosa en la zona del daño.

La radiografía es incapaz de detectar las fisuras internas. En algunos casos, las fisuras pueden ser observadas por ultrasonido.



A3 - ENSAYOS PARA DETECTAR EL DAÑO POR H

Ensayos de ampollado

Método:

Medio corrosivo saturado con H₂S, temperatura ambiente, sin tensiones aplicadas.

Soluciones:

NACE-TM 0284-96 estándar A (5% NaCl, 0,5% ácido acético saturada con H₂S, pH 3 – 3,5, durante 96 horas).

British Petroleum: agua de mar sintética (Norma ASTM D: 1141-52) saturada en H₂S, pH 5, durante 96 horas.

Probetas:

a) Cuadrada de 50 mm de lado y el espesor de la chapa.

b) Rectangular de 100 mm x 20 mm x (t-2) mm, t espesor de la chapa, rebajar 1 mm por cada lado de la superficie.

Evaluación:

- a) Método ultrasónico
- b) Método metalográfico

Método Metalográfico (Norma NACE Standard TM0284-2003 Item No. 21215)

- Después de sometida al medio corrosivo, se corta la probeta en tres secciones transversales, perpendiculares a la dirección de laminación. Cada sección se pule metalográficamente y se ataca, si es necesario, para distinguir las fisuras de otros defectos (defectos de laminación, inclusiones, etc.).
- Las fisuras se miden (*ver Fig. A-2*) y se reportan los coeficientes CLR, CTR, y CSR, allí definidos.
- Al medir el ancho de las fisuras se consideran sólo aquellas separadas por menos de 0,5 mm. Se incluyen en el cálculo todas las fisuras visibles con 100 aumentos.

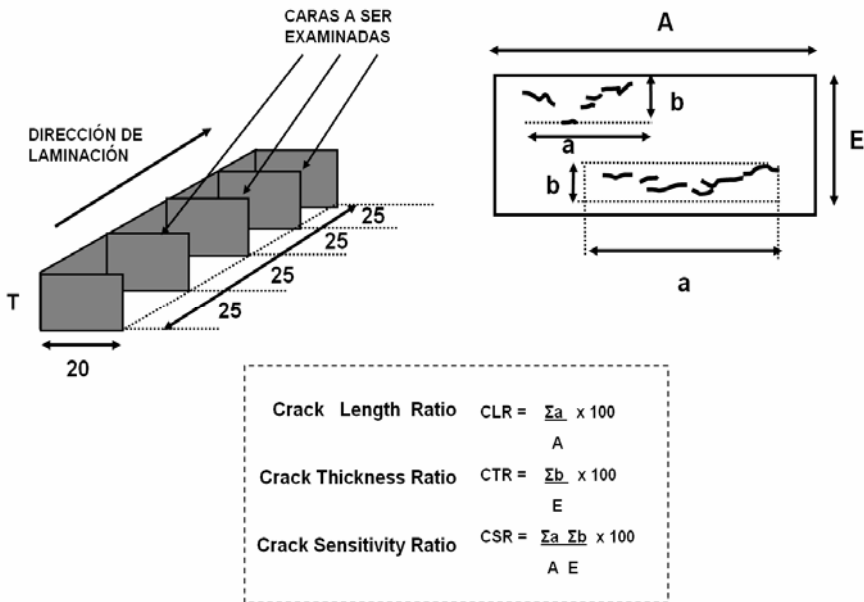


Fig. A-2

Método Ultrasonico

Un haz ultrasónico se envía normalmente a una de las superficies principales de la probeta que ha sido sometida previamente al medio corrosivo. Se analiza el eco remitido por la superficie opuesta (eco de fondo). Si el haz encuentra en el metal una fisura o una cavidad, sufre una atenuación tanto más importante cuanto más grande es el defecto. La amplitud del eco de fondo variará en igual forma.

Según el nivel de atenuación del eco de fondo, se clasifican los defectos según los siguientes valores: (TAU: Tasa de Atenuación Ultrasonica).

- TAU-0: 6 dB. Pieza sana de fisuración visible micrográficamente (1000x).
- TAU-1: 6 a 12 dB. Fisuras de poca importancia visibles micrográficamente. (600x)
- TAU-2: 12 dB. Fisuras de importancia visibles micrográficamente (100x)

El ensayo se realiza, en forma sistemática, sobre los nodos de una grilla marcada sobre una de las superficies de la probeta.

Se evalúa la sensibilidad de cada probeta en función de la superficie explorada como el porcentaje de nodos que presenta cada uno de los TAU (o combinación de TAU1 + TAU2) precedentes.

Ensayos FPH

F Test

Este test consiste en realizar ensayos de tracción uniaxial, a una velocidad constante, de probetas de tracción convencionales cargadas electrolíticamente con H y sin carga de H.

La sensibilidad del acero a la FPH se evalúa mediante la determinación de un índice de fragilización F definido de la siguiente manera:

$$F (\%) = Z_h - Z_o \times 100$$

Donde:

Z_h es el valor de la reducción de área de las probetas hidrogenadas.

Z_o es el valor de la reducción de área de las probetas no hidrogenadas.

Para la hidrogenación del acero se emplea el método electrolítico de carga catódica.

Las condiciones de carga son las siguientes:

Tipo de carga: galvanostática

Electrolito: solución 1N de H₂SO₄

Cátodo: probeta

Ánodo: grafito o platino

Densidad de corriente: -5 mA/cm²

Tiempo: 48 horas

Temperatura: ambiente

El acero es aceptable si el valor F es menor al 30%

Ensayo de Disco ó “Fidelle Test”. Norma ASTM Designation: F 1459 – 93 (Reapproved 1998).

Este ensayo fue desarrollado por el científico francés Jean Pierre Fidelle. También es conocido como ensayo de disco. Es el método de ensayo más apropiado para seleccionar los materiales utilizables bajo presión de H.

Principio del Ensayo

Una probeta encastrada y en forma de disco es sometida a una presión creciente de gas, a una velocidad constante hasta la rotura (*Fig. A-3*). El efecto fragilizante del H es puesto en evidencia comparando las presiones de rotura con H, PH₂ con las presiones de rotura con helio, PHe, elegido como gas de referencia.

Se considera la relación: PH₂/PHe.

Cuanto más baja resulta esta relación, mejor será el comportamiento en H del acero analizado. Esta relación es función de la velocidad de aumento de presión, que debe permanecer constante durante el ensayo. Las presiones de rotura bajo H dependen igualmente de la pureza del H utilizado. Trazas de oxígeno o de vapor de agua pueden inhibir el efecto fragilizante del H.

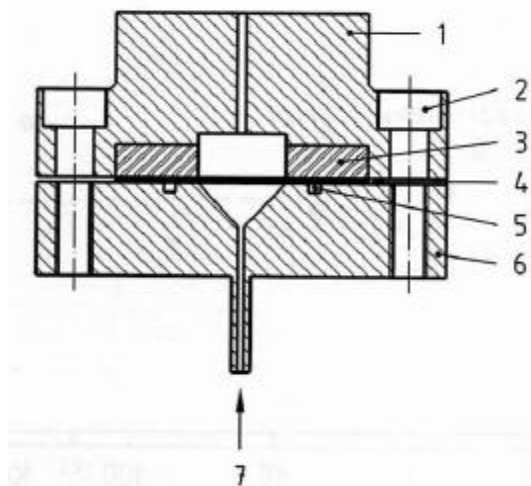


Fig. A-3 Esquema dispositivo del ensayo de disco

Siendo:

1. Brida superior
2. Tornillo
3. Arandela de acero de alta resistencia
4. Disco

5. *O-ring*

6. *Brida inferior*

7. *Entrada de gas*

Condiciones del ensayo

Probetas planas en forma de disco con las siguientes características:

Diámetro: 58 mm

Espesor: 0,75 mm

Planitud: flecha inferior a 1/10 mm

Los ensayos deben realizarse en una gama de velocidades de aumento de la presión de H y helio, regularmente repartidas sobre una escala logarítmica entre 0,1 y 1000 bar/min.

Se busca, muy particularmente, la velocidad de aumento de presión que dé como resultado la presión mínima de rotura con H. Este valor mínimo de presión de H se tomará para hacer el cálculo del índice de fragilización:

$$I = P_{He} / P_{H_2} < 2$$

Las relaciones entre las presiones de He y de H₂ son volcados sobre una curva en función del aumento de la velocidad de aumento de presión.

Si la relación **P_{He} / P_{H₂}** es igual a 1, el material es considerado insensible a la FPH.

Si la relación está por arriba de 2, el acero es considerado sensible a la FPH y el material debe ser descartado para ser utilizado con hidrógeno gaseoso o electrolítico.

Si la relación es, por ejemplo, 1,0125 podría ocurrir FPH a muy largo término. Es necesario el seguimiento del componente.

Rotura diferida

Estos ensayos son muy empleados para determinar la susceptibilidad a la FPH de aceros que trabajan en un medio con H₂S.

La NACE (National Association of Corrosion Engineers) propuso varios métodos. Uno de ellos, Method A — NACE Standard Tensile ANSI/NACE Standard TM0177-96 Item No. 21212, propone ensayos de rotura diferida sobre probetas de tracción, mantenidas bajo la acción de tensiones estáticas, sumergidas en un medio de una solución standard (50 g NaCl y 5 g de ácido acético en una solución de agua saturada en H₂S) a temperatura ambiente. Las tensiones aplicadas se toman como porcentajes de la tensión de fluencia del material. Generalmente, el tiempo de ensayo es de treinta días. Se determina el tiempo de rotura para cada valor de tensión. Los datos se pueden presentar en tablas o gráficos como el de la *Fig. III.23*, según lo establece el Standard NACE TM-01-77.

Contrariamente a los métodos anteriores, este ensayo no ofrece un criterio de aceptabilidad. El mismo sólo permite comparar el comportamiento de distintos aceros y elegir para el uso en medio H₂S a aquel que presente una tensión crítica más elevada.

Tracción lenta

Este es un ensayo de tracción uniaxial en el cual la probeta es traccionada, en un medio hidrogenado (Ej. solución de la NACE) a una velocidad de deformación constante hasta alcanzar la rotura.

La velocidad de deformación debe ser tal de alcanzar un balance entre la velocidad del proceso mecánico que promueve la fractura dúctil y la velocidad de entrada de H que promueve la fractura frágil. Si la velocidad de tracción es muy alta, ocurrirá fractura dúctil antes que en la muestra haya entrado una cantidad suficiente de H para producir fragilización.

La elección de la velocidad del ensayo deberá determinarse para cada material y medio empleado. Para el caso de los aceros traccionados en medio NACE o similares, la velocidad de ensayo se encuentra comprendida entre 10^{-5} y 10^{-7} s^{-1} .

Para determinar la sensibilidad de los aceros a la FPH deberán realizarse ensayos de tracción lenta en el medio hidrogenado y en aire, y determinar la variación de parámetros tales como: tiempo de rotura, reducción en área, elongación, energía absorbida antes de la fractura, tensión de fluencia, tensión de rotura, etc.

Este ensayo es cada día más usado para evaluar el comportamiento de los aceros en medio H₂S.

GLOSARIO

Austenita: Conocida como fase gamma, es una fase no magnética, rica en hierro, con ordenamiento de los átomos cúbico centrado en las caras. En el caso de los aceros inoxidable austeníticos, además de hierro contiene cromo y níquel.

Bainita: Mezcla de fases de ferrita y carburo de hierro; su formación es por un proceso de difusión.

bcc (body center cubic) - Ordenamiento cúbico de cuerpo centrado: Los átomos se encuentran situados en los vértices del cubo y en su centro.

Cladding: Revestimiento de un metal sobre otro metal unido por soldadura o bajo alta presión y temperatura.

Clivaje: Rotura siguiendo planos cristalográficos.

Creep o fluencia lenta: Deformación progresiva que sufre un material sometido a una tensión constante.

Cristal: Ordenamiento periódico tridimensional de átomos o iones en un sólido.

Defectos: Alteración del ordenamiento periódico tridimensional de átomos o iones en un sólido. Todos los sólidos cristalinos tienen defectos.

Deformación elástica: Cambio de forma reversible que se produce en un cuerpo bajo carga. Cuando se retira la carga, el cuerpo retorna a su forma original.

Deformación plástica: Cambio de forma irreversible que se produce en un cuerpo bajo carga. Cuando se retira la carga, el cuerpo no retorna a su forma original.

Ductilidad: Cantidad de deformación plástica que se produce en el material antes de romperse.

Estructura: forma de ordenamiento atómico de un material.

Fase: Porción de material que presenta la misma composición química y estructura.

fcc (face center cubic) - Ordenamiento cúbico de caras centradas: Los átomos se encuentran situados en los vértices del cubo y en el centro de sus caras.

Ferrita: Conocida como fase alfa, es una fase magnética, rica en hierro, con ordenamiento de los átomos cúbico centrado en el cuerpo. En el caso de los aceros inoxidables martensíticos y ferríticos, además de hierro contiene cromo.

Fractura dúctil: Propagación lenta de la fisura con importante deformación plástica.

Fractura frágil: Nucleación y propagación rápida de la fisura con muy poca deformación plástica.

Fractura transgranular: Fractura a través de los bordes de granos.

Grano: Cristal dentro de un agregado poli cristalino. Los metales de uso diario son materiales policristalinos. Están compuestos por un conjunto de granos (cristales).

Inclusión: Fase no deseable, resultado del proceso de elaboración del material.

Límite de grano: Defecto que separa, en un policristal, granos con la misma estructura pero con distinta orientación.

Martensita: Ferrita sobresaturada en carbono, generalmente de baja tenacidad y que aparece en los aceros al carbono y baja aleación como consecuencia de calentamiento a altas temperaturas (800 °C) y enfriamiento rápido.

Microaleantes: Aleantes que se incorporan a los aceros, en muy pequeñas cantidades, menores al 0,1%.

Revenido: Tratamiento térmico destinado a aumentar la tenacidad de los aceros.

Tenacidad: Resistencia de un material a la fractura frágil.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ovejero García, José, Thèse Docteur – Ingenieur, Université de Paris Sud, Centre D’Orsay (1979).
2. Ovejero García, José, Hydrogen in Steels: Problems and Current Solutions, Keynote Lecture, 15th IAS-Steelmaking Conference, 2005, pp 687-698.
3. Darken, J.L., Smith, R.P. Corrosion 5 (1949) 1-15.
4. ANSI/NACE Standard Test Method 0284-96, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE International, Houston, Texas, 1977.
5. Anteri, G. Merlone, G. Ovejero García, J. Int. Conf. on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel Service, 1989, Paris, Francia, pág. 179.
6. Anteri, G., Ovejero García, J., IT-MAT-03/93 (1993) Análisis Equipos PIAP.
7. Anteri, G., Ovejero García, J., Report IT-MAT-03/93 (1993) Análisis Equipos PIAP.
8. Bala Srinivasan, P. y col., Mat. Science and Eng.A 385 (2004) 6-12.
9. Nelson, G.A. Proc. API, 45 (III) (1965) 190-195.
10. Birnbaum HK, Robertson IM, Sofronis P, Teter D. Magnin T, editor. Corrosion deformation interactions CDI'96, Second International Conference, Nice, France, 1996. The Institute of Materials, (Treat Britain, 1997, p. 172-95.
11. Birring, A. S. and Kawano, K. "Ultrasonic Detection of Hydrogen Attack in Steels", Corrosion, March, 1989.
12. Bridoux, D Perdrix, C. Lafrance, M. Provou, Y., Revue de Metallurgie, CIT, 1988, 425.
13. Brouwer, R.C. Int. Journal of Pressure Vessel and Piping, 56 (1993), 133-148.
14. Carrouge,D., PhD Thesis, Univ. Cambridge (2002).
15. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Ed. by C.G.Interrante and Pressouyre, G. M, (1982) Proceedings of the First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Washington DC, November 1-5, 1982.
16. Domizzi, G. Anteri, G., Ovejero García. J., Corrosion Science 43/2, (2001), 325-339.
17. Galvele, J.R., Corrosion Science, 30 (1991) 955.
18. Gojic, M. y col., Eng. Failure Analysis 10 (2003) 93-102.
19. Harabedian, A. Tesis Dotorado en Física ,Instituto Balseiro ,UN Cuyo 1995
20. Troiano, A. R., Trans. ASM (1960) 52-54

21. Hardie, D y col., Corrosion Science, 46, (2004),3089-3100.
22. Hattori, K. and Aikawa, S., "Scheduling and Planning Inspections of C-0.5 Mo Equipment Using the New Hydrogen Attack Tendency Chart", PVP vol 239/MPC-vol 33.
23. Hazarabedian, A. Luppó, M.I and Ovejero García, J., XII World Hydrogen Energy Conference, 3, (1998), 1813-21.
24. Hazarabedian, A. Bruzzoni, P. Córdoba, R.J., Luppó, M.I. Anteri, G. Ovejero García, J., "Hydrogen Effects on Material Behavior & Corrosion - Deformation Interactions ", Ed. by N.R. Moody, A.W. Thompson, R. Ricker and R. Jones TMS (2003), 939-948.
25. Hiller, E.M.K., Robinson, M.J., Corrosion Science 46 (2004) 715- 727.
26. Hirth J.P., Metall Trans 1980;11A:861-90.
27. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys ed. Oriani R.A., Hirth J.P. y Smialowski M., Noyes Publications N.Yersey 1985.
28. Iino, M. Metall. Trans. 10A (1979) 1691.
29. Jacquement, N., Oil and Gas Science and Tech.- Rev. IFP, 60 (2005) 193-206.
30. Luppó, M.I and Ovejero García, J., Materials Characterization, 40 (1998), pp 189-196.
31. Luppó, M.I. and Ovejero García, J., Corrosion Science, 32, 1125 (1991).
32. Luppó, M.I. and Ovejero García, J., Materials Characterization, 40 (1998), pp 189-196.
33. Luppó, M.I., Tesis Dr. en Física, (1997) Fac. Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires.
34. Luppó, M. I., Hazarabedian, A and Ovejero García, J., Corrosion Science, 41(1999) 87-103.
35. Luppó, M.I., Ovejero García, J., Corrosion Science, 32, 1125 (1991).
36. Maoqui Wangi y col., Mat. Sci. and Eng. A 398 (2005) 37-46.
37. Marette, H.M. Charbonnier, J.C Bridoux, D. Perdrix, C., Revue de Metallurgie, CIT, 1986, p. 891.
38. McHenry y col., Report No. NBSIR 86-3049, march 1986, National Bureau of Standards
39. McHenry H. I., Purtscher P. T., and Shives T. R., Corros. Sci. 27, 1041-1057(1987).
40. Merlone, G., Mizrahi, R., Ovejero García, J., Materiaux ~ Techniaue, (1989) 13.
41. Merlone, G. Ovejero García, J., Metalurgia Moderna, vol.3, Nº2, p.13, 1988.
42. Nelson, G.A., Proc. API, 45, (III), (1965), 190-195.
43. Ng H.C., Newman, R.C., Corrosion Science 47 (2005), 1197-1210.

44. Angel T., Iron and Steel Institute Journal 177 (1054) 166.
45. Ovejero García, J., Metaux- Corrosion-Industrie, (1981) 671-672-674.
46. Ovejero García, J., J. Mater. Sci. 20 (1985), 2623.
47. Pérez, T.E. and Ovejero García, J. Scripta Metall.16 (1982),161.
48. Prescott, G. R. "History and basis of Prediction of Hydrogen Attack of C-1/2 Mo Steel", Material Property Conference, Vienna, Oct 19-21, 1994.
49. Schlogl, S.M. y col., Acta Mater. 49 (2001) 2227-2238.
50. Schramm, R.E. and Read, R.P., Metall.Trans.A, 6A, 1345 (1975).
51. Serebrinsky, S., Carter, E.A. and Ortiz, M., Journal Mech. Phys. Solids, 52 (2005) 2403-2430.
52. Serviceability of Petroleum Process and Power Equipment, ASME, 1992.
53. Standard specification L 3-2/3, Linepipe for Use in Oil and Gas Operation Under Sour Conditions, Royal Dutch/Shell Group, 1984.
54. Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressure in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Recommended Practice 941, Fifth edition, American Petroleum Institute, 1997.
55. Steiner, J.E. Current, Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Ed. by C. G. Interrante and Pressouyre, 1982), 173-180 (1982).
56. Taha, A., Sofronis,P., Eng. Fract. Mech. 68 (2001) 803-837.
57. Taira, T., Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Ed. by C. G. Interrante and Pressouyre, G. M, (1982), 173-180.
58. Talbot-Besnard, S., Mem. Scient. Rev. Met. (Mai-Juin 1979) 293-357.
59. Thompson, R., Ricker and R. Jones, TMS (2003), 939-948.
60. Tsay, L. Y col., Corrosion Science, 46 (2004) 2651-2662.
61. Zakroczymski, Corrosion Science, 47 (2005),1403-1414.
62. Zang, T. y col., Mat. Science and Eng. A347 (2003), 291-299.
63. Ziobrowski C, Bruzzoni P, Hazarabedian A y Ovejero-García J. - Jornadas SAM 2001 - Conamet - AAS. Misiones, 12-14 de septiembre de 2001.
64. Ovejero García, J., Revista SAM, abril 2015 Volumen 1, Pág. 4-16.
65. Mohtadi-Bonab, MAzpunar, J.A., Razavi-Tousi, S.S., 2013, Engineering Failure Analysis 33, pp. 163-175.
66. Koyama,M., Springer, H., Merzlikin, S.V., Akiyama,E., Raabe, D., 2014, Source of the Document International Journal of Hydrogen Energy39 (9), pp. 4634-4646.
67. M.Fujita, S.Washizu, Photo film Co.Ltd. 2009, Patent US7497107B2.
68. Tarzimoghadam, Z., Rohwerder, M.,Merzlikin, S.V., (...), Ponge, D., Raabe, D. 2016 Acta Materialia 109, pp. 69-81

El Siglo XXI se estima será la **ERA DEL HIDRÓGENO** y el material más usado será el **ACERO**, debido a su relativamente bajo costo, buenas propiedades mecánicas y décadas de experiencia en la industria del hidrógeno.

Por otra parte, es conocido que la interacción del hidrógeno con los aceros produce cambios importantes en sus propiedades, pudiendo conducir a la rotura catastrófica del material.

Dentro de este contexto, el objetivo de la presente publicación es presentar los aspectos más destacados del *Daño por Hidrógeno en los aceros* y una extensa bibliografía para aquellos que quieran profundizar en este tema.

**INSTITUTO DE ENERGÍA Y
DESARROLLO SUSTENTABLE**

SEDE CENTRAL:

Av. del Libertador 8250
1429 – C. A. de Buenos Aires
Tel.: 011 4704 1485

CENTRO ATÓMICO BARILOCHE

C.C. 439 - 8400 Bariloche
Pcia. de Río Negro
Tel.: 0294 444 5221

www.cab.cnea.gov.ar/ieds

ieds@cnea.gov.ar



Comisión Nacional
de Energía Atómica

ISBN 978-987-1323-46-3

