

IDENTIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO ATRAPADO EN ACEROS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DECORACIÓN CON PLATA¹

*Elena Brandaleze²
Daniela Cavalieri³
Luis Reda⁴
Edmundo Gonzalez⁴*

Resumen

El contenido de hidrógeno atrapado en los aceros representa en muchos casos la causa de alteración de las propiedades mecánicas por fragilización, provocando pérdidas en la producción en los procesos de conformado, incrementando los rechazos de los productos finales e incluso llegando al fallo de piezas en servicio. A tal fin resulta necesario determinar la presencia del hidrógeno en diferentes productos de acero o piezas, comprender la forma de atrape y los mecanismos de degradación que dicho elemento puede causar en los distintos materiales. La técnica de decoración con plata representa una alternativa para determinar tanto la presencia de hidrógeno como la distribución del mismo en el producto. Además permite comprobar la forma de atrape de dicho elemento facilitando la interpretación de los mecanismos bajo los cuales interactúa el hidrógeno para cada caso particular. En este trabajo se discute inicialmente el daño por hidrógeno en aceros y las características de las fracturas asociadas al mismo. Se presenta una técnica para la determinación del hidrógeno en la microestructura y se analizan diferentes mecanismos de acción y agrietamiento a causa de la difusión de hidrógeno en el acero.

Palabras clave: Hidrógeno; Fragilización; Propiedades mecánicas; Fallo.

¹ 42º Seminário de Laminação – Processos e productos Laminados e Revestidos, Santos – SP - Brazil, Octubre 2005.

² Jefe de Área Asistencia a Procesos, Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina. siderurgia@siderurgia.org.ar

³ Técnico - Área Asistencia a Procesos, Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina.

⁴ Técnico de Laboratorio Metalografico - Área Servicios, Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina.

1 INTRODUCCIÓN

Determinados fallos que por sus características deberían ser atribuidos a fenómenos de agrietamiento por corrosión bajo tensión, resultan en principio difíciles de justificar debido a las altas velocidades de propagación de las fisuras. En general, el fenómeno aparece en aceros de alta resistencia a la tracción y aquellos que se han tratado térmicamente para formar martensitas, bainitas o perlita. Sin embargo, son menos susceptibles los aceros de estructura ferrítica.^(1,2)

El contenido de hidrógeno atrapado en los aceros representa en muchos casos la causa de alteración de las propiedades mecánicas por fragilización, provocando pérdidas considerables en la producción de los procesos de conformado e incrementando los rechazos de los productos finales, llegando incluso al fallo de piezas en servicio.

En muchos casos, cuando un componente con alto hidrógeno se encuentra en servicio puede fallar a relativamente muy bajos niveles de tensión. El hidrógeno migra a sitios localizados de la cabeza de la fisura provocando una falla prematura.⁽³⁾

A tal fin resulta necesario determinar la presencia del hidrógeno en diferentes productos y comprender la forma de atrape tanto como los mecanismos de degradación que dicho elemento puede causar en los distintos materiales.

La técnica de decoración con plata representa una alternativa para determinar tanto la presencia de hidrógeno como la distribución del mismo en el producto. Además permite comprobar la forma de atrape de dicho elemento facilitando la interpretación de los mecanismos bajo los cuales interactúa el hidrógeno para cada caso particular. En este trabajo se presenta dicha técnica y se analizan diferentes mecanismos de degradación y agrietamiento a causa de la difusión de hidrógeno en el acero.

2 DESARROLLO

2.1 Daño por Hidrógeno en el Acero

Sobre la influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros, existen muchas controversias. Dentro de las principales variables que contribuyen al daño por hidrógeno podemos mencionar el tiempo, el estado de tensión, la microestructura, la presencia de gases y líquidos, el medio ambiente, la concentración del hidrógeno en el acero, la presión, la temperatura, las propiedades físicas y mecánicas del material, las condiciones superficiales, la velocidad de difusión, la distancia de la fuente de hidrógeno, la naturaleza del movimiento del frente de una grieta y los mecanismos de fractura entre otros.

Muchos investigadores han trabajado sobre los mecanismos que causan fragilización, el efecto sobre la fluencia del material y la fractura. En este trabajo se tratan los diferentes mecanismos de atrape de hidrógeno que pueden causar fragilización e incluso la propagación de grietas en los aceros.

Discutir la interacción del hidrógeno en la estructura con bandas de deslizamiento, dislocaciones, vacancias, sitios intersticiales, precipitados, inclusiones, diferentes microconstituyentes, interfases y zonas segregadas conlleva a plantear conceptos de solubilidad y difusión de dicho elemento en el acero. En general, el empobrecimiento del comportamiento mecánico se debe a la presencia de poros, microfisuras o grietas y flaws o copos. Todos ellos ocurren por atrapamientos de burbujas de H en el metal durante la solidificación o difusión a través de la red.

En particular, cuando se presenta el agrietamiento de productos de acero suele en muchos casos sospecharse la presencia de hidrógeno en el mismo no siendo simple

la identificación. Existen alternativas a través de estudios empleando técnicas de microscopía óptica y electrónica que permiten determinar su presencia e interpretar los mecanismos mediante los cuales este elemento ocasiona el daño o falla del componente.

2.2 Estudio de Fractografía Asociado a Hidrógeno

Se manifiestan diferentes tipos de grietas en el acero como consecuencia de la fragilización por hidrógeno denominadas comúnmente como: fisheyes, snake eyes, bird eyes, flakes, flaws o copos, puntos blancos y shatter cracks. En la Figura 1, se presentan algunos ejemplos de estas fisuras típicas por hidrógeno.⁽⁴⁾

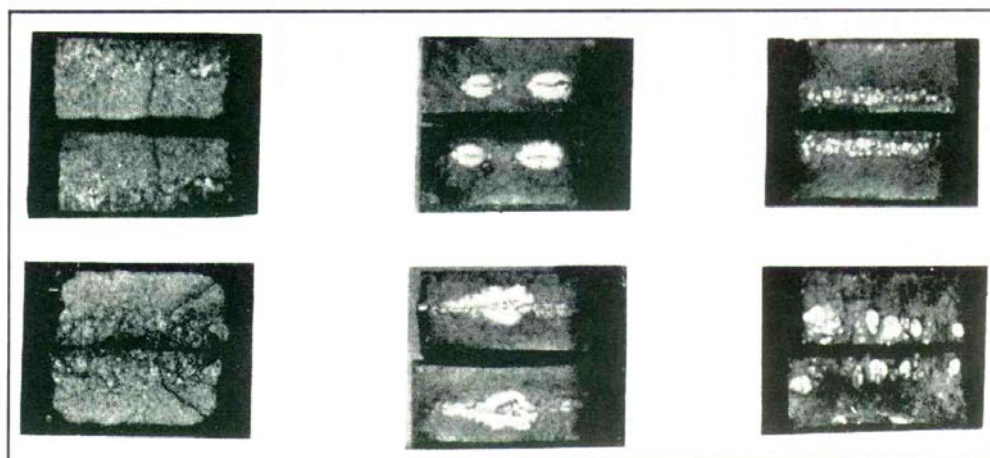


Figura 1. Fisuras a causa de fragilidad por hidrógeno (izquierda), fisura en zona central por discontinuidad (centro), tipo fisheyes (derecha).

Además, las fisuras por presencia de hidrógeno se propagan con características particulares tales como el avance por pasos en forma de zig-zag siguiendo familias de planos particulares tales como los (110). Es habitual la presencia de ramificaciones manteniendo direcciones perfectamente establecidas. Pueden propagar a través de un único microconstituyente e incluso operar en forma transgranular en diferentes microconstituyentes. En otros casos las fisura puede avanzar por cadenas de inclusiones dado que las mismas actúan como sitios de trampa de hidrógeno.

En esta dirección las técnicas de estudio mediante microscopía constituyen una herramienta que aportan información de gran relevancia.

Microscopía óptica y electrónica

En particular se presenta en este caso un ejemplo de estudio sobre una grieta cuyas características de propagación indican la posible presencia de hidrógeno en el material. Resulta evidente la propagación por pasos y las ramificaciones manteniendo planos preferenciales. Además, se puede notar que la misma sigue a través de caminos de sulfuros. Figura 2

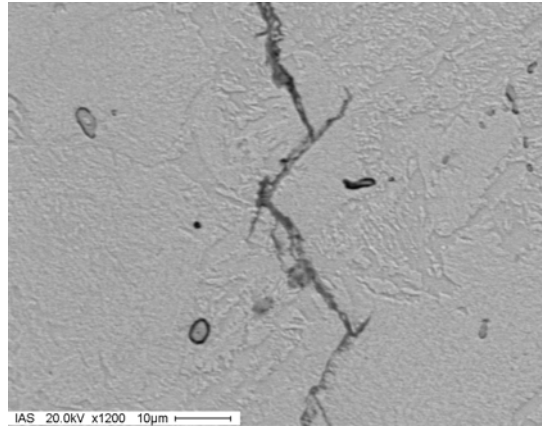
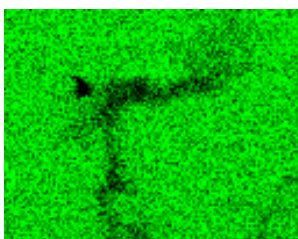
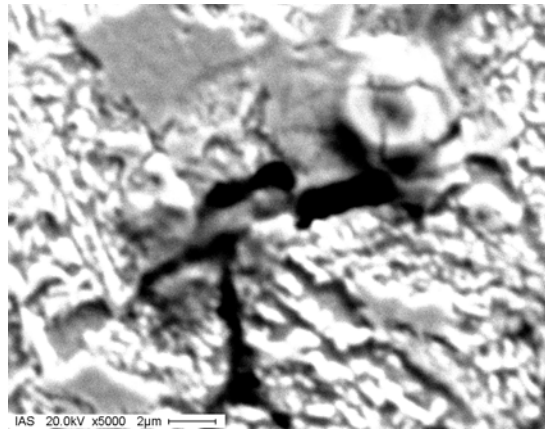
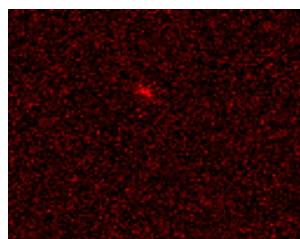


Figura 2. Propagación en zig-zag de una grieta a causa de presencia de hidrógeno en el material.

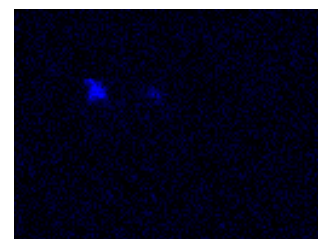
Mediante mapeos se corrobora que la grieta se encuentra asociada a la presencia de MnS. Figura 3



(a) Fe



(b) Mn



(c) S

Figura 3. Tramo de la grieta asociada a la presencia de MnS.

La propagación presenta también características transgranulares operando en los distintos microconstituyentes presentes en el material (bainita y perlita). Figura 4

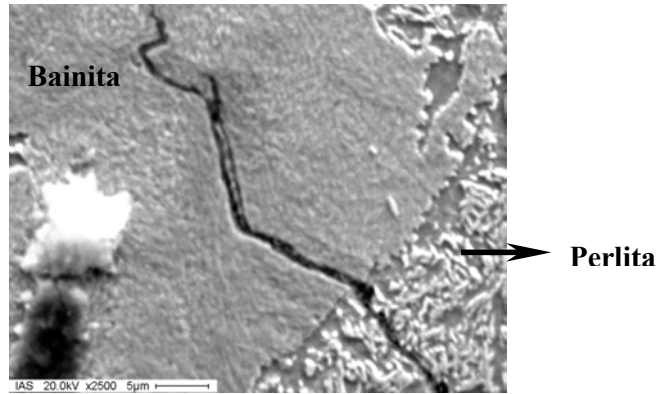


Figura 4. Propagación transgranular de la grieta por hidrógeno.

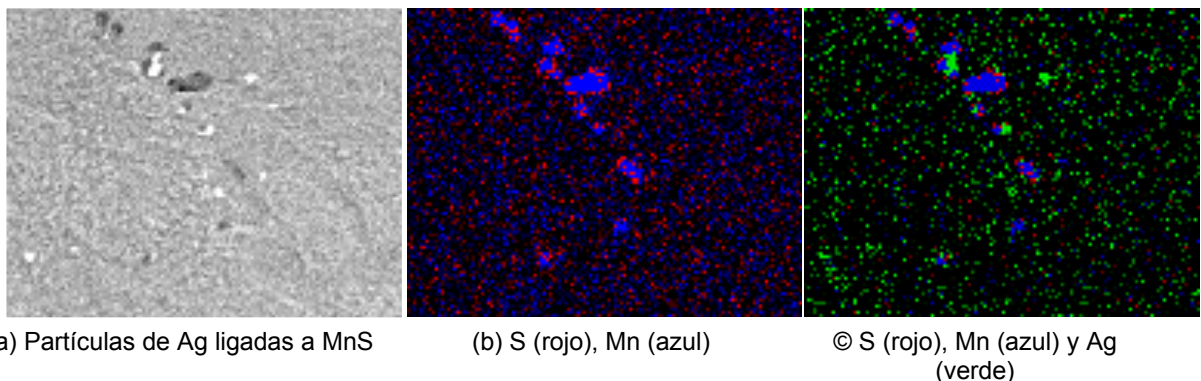
Técnica de decoración con Ag

Si bien las características de una grieta o su modo de propagación puede resultar indicativo de hidrógeno. En muchos casos resulta necesario comprobar la presencia de dicho elemento, su distribución en el producto y los modos de atrape del mismo para predecir comportamientos mecánicos, para diseñar tratamientos térmicos y otras acciones correctivas orientadas a minimizar el contenido del hidrógeno en el material.

A tal fin, se desarrolla una técnica donde mediante el empleo de un reactivo químico preparado en base a una sal de plata se logra revelar el hidrógeno en el material. Dicha técnica se aplica sobre una muestra previamente preparada para la observación metalográfica. La práctica se hace por inmersión y lavado con agua destilada.

La sal de plata en solución, en presencia de hidrógeno, produce por reducción de los iones de Ag cristales de Ag metálica indicando el sitio donde se halla atrapado el hidrógeno.

La observación se realiza mediante microscopio electrónico. En la Figura 5, se pueden observar imágenes que revelan la presencia de hidrógeno ligado a sulfuros, además los mapeos permiten determinar la distribución de los elementos S, Mn y Ag presentes.



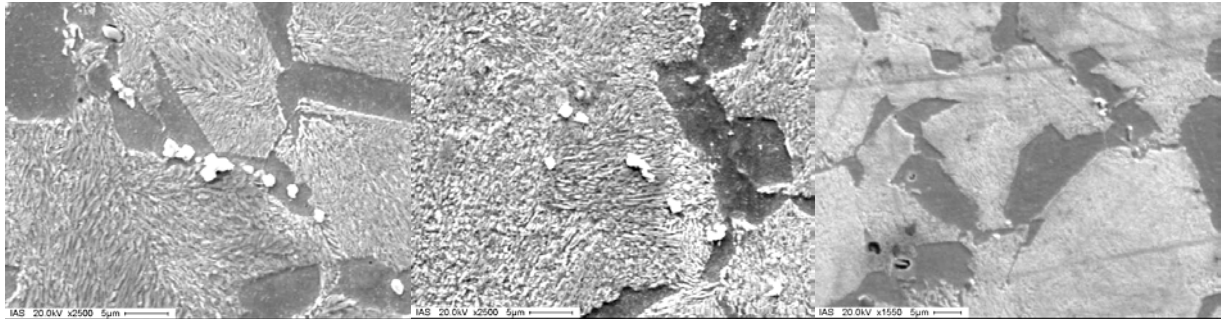
(a) Partículas de Ag ligadas a MnS

(b) S (rojo), Mn (azul)

(c) S (rojo), Mn (azul) y Ag (verde)

Figura 5. Identificación de hidrógeno asociado a MnS mediante la técnica de decoración con Ag.

Otra información de importancia que puede obtenerse es la identificación de las fases que atrapan el hidrógeno en el material o cuando se halla en interfases. Figura 6



(a) Hidrógeno en ferrita (b) Hidrógeno en perlita (c) Hidrógeno en la interfase
Figura 6. Identificación de hidrógeno en fases ferrita, perlita e interfase ferrita – perlita.

En el caso de productos palanquillas, barras, tochos u otro tipo de piezas suele ser relevante conocer la distribución del hidrógeno en diferentes zonas del producto. Esto permite predecir la tendencia a la formación de grietas localizadas por presencia de dicho elemento.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir de lo comentado se puede comprobar que las características de las fracturas a causa de la presencia de hidrógeno tienen aspectos singulares que permiten orientar, a través de la observación, un diagnóstico.

El avance por pasos se puede justificar debido a que la fluencia plástica puede ser inhibida por los estados triaxiales de tensiones. Cuando las tres tensiones principales se igualan, no se puede producir la fluencia plástica.

El proceso de propagación de fisuras ocurre por coalescencia de microcavidades, clivaje o propagación intergranular. En todos los casos existe deformación plástica localizada, si bien en la grieta puede haber ausencia de plasticidad, en la zona subsuperficial pueden generarse puntos de concentración de tensiones y deformación plástica^(5, 6), figura 7.

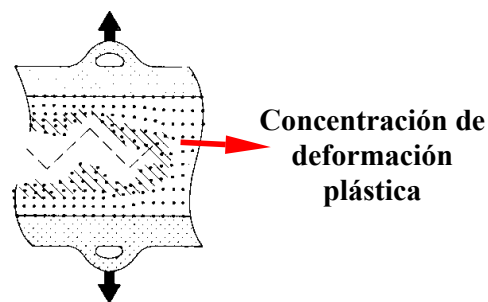


Figura 7. Propagación por concentración de deformación plástica en la zona subsuperficial de la grieta.

Tal como se pudo observar, en la grieta en estudio no existe un único mecanismo de propagación. La misma no avanza sólo por un microconstituyente, puede atravesar granos e incluso progresar por la interfase. Resulta evidente además la influencia de los sulfuros. En particular estas inclusiones pueden actuar como trampas de hidrógeno.

El hidrógeno es el único elemento dotado de una alta difusividad en el interior de la red de materiales metálicos. A temperatura ambiente la difusión depende de las energías de ligadura y difunde más rápidamente hacia sitios intersticiales, dislocaciones y vacancias. A mayores temperaturas, el H puede interactuar con otros sitios de atrape o sumideros, tales como precipitados, inclusiones (en este caso MnS) y zonas segregadas. La energía de atrape en estos sumideros resulta mayor que las correspondientes a bajas temperaturas (dislocaciones o vacancias).

El tipo de estructura del material, la mayor o menor deformación, inciden en la cantidad de hidrógeno que puede ser atrapado. La difusividad es función del parámetro reticular y por lo tanto será diferente si la estructura es ferrítico – perlítica, con presencia de bainitas o martensitas. Esto puede provocar distintos niveles de fragilización.

La difusión de hidrógeno puede considerarse matemáticamente como un proceso similar a la transferencia de calor. Por lo tanto se puede analizar a través de la conocida ecuación de la ley de Fick. No obstante, se debe considerar que la constante de difusión es diferente para cada temperatura en las fases ferrita y austenita. Figura 8

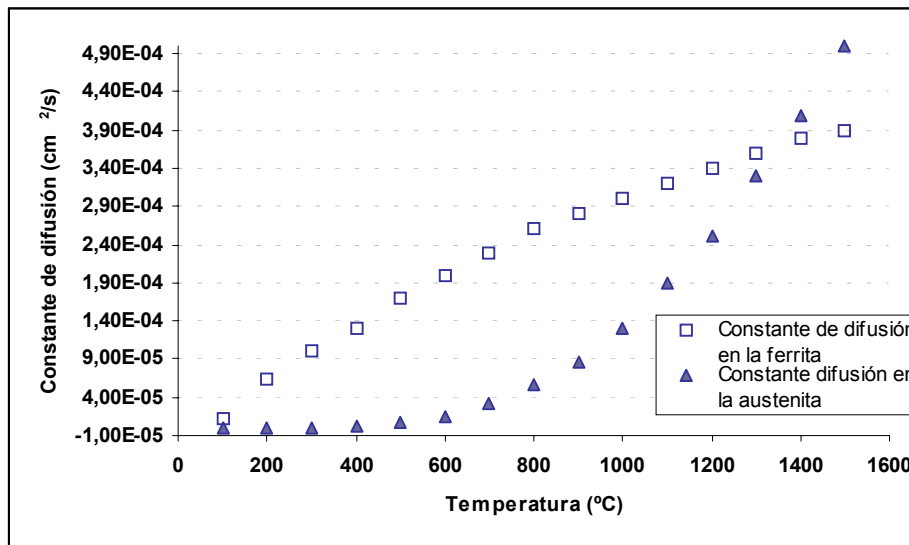


Figura 8. Variación de la constante de difusión del H para la ferrita y austenita en función de la temperatura.

La ferrita tiene mayor tendencia a atrapar hidrógeno que la cementita, este hecho también se ha verificado mediante la técnica de decoración con plata dado que la mayor proporción de partículas de plata siempre se determina sobre la fase ferrita. La tendencia al atrape de perlita es moderado y si existe presencia de bainitas o martensitas la energía de atrape resulta mayor.

A diferentes temperaturas el mecanismo de difusión y atrape de hidrógeno varía, los aceros tratados térmicamente pueden incluso permitir la desorción del hidrógeno.

Se debe considerar que el atrape de átomos de hidrógeno puede ser reversible o irreversible. Las interacciones con vacancias o dislocaciones resultan reversibles, no así cuando el atrape es por los precipitados.^(2,6,7)

Si existen zonas con deformación plástica en la red, las dislocaciones trepan y deslizan disminuyendo la energía libre y favorecen la formación de precipitados, prácticamente los campos de tensiones ocasionados por las deformaciones son

compensados por el crecimiento de dichos precipitados. La difusión del hidrógeno es afectada por la cinética de precipitación de los carburos debido a que el coeficiente de difusión de hidrógeno en el acero varía de acuerdo a la cantidad y tipo de precipitados presentes.⁽⁸⁾

6 CONCLUSIONES

- ✓ La información obtenida a través de estudios de fracturas presentes en piezas o productos (tubos, barras y palanquillas) puede resultar relevante en el diagnóstico de la causa de falla por presencia de hidrógeno en el acero.
- ✓ La técnica de decoración con plata permite no sólo identificar el hidrógeno en el material sino conocer los mecanismos de atrape del mismo y su distribución. Estos datos resultan importantes tanto para el diseño de un tratamiento térmico con el objetivo de la eliminación del hidrógeno como en la evaluación de calidad o prevención de fallas de productos. Además, permite determinar la mayor reversibilidad o irreversibilidad del problema para distintos grados de acero.
- ✓ La distribución de hidrógeno revelada mediante la técnica de decoración con plata determinó la influencia del enfriamiento del producto en la laminación y de la geometría del mismo (barra de sección circular) sobre la cinética de difusión del hidrógeno, dando lugar a la acumulación del mismo en zonas localizadas de la barra (medio radio).

REFERENCIAS

- 1 E. Otero Huerta, Fragilización por hidrógeno, Cap. 14, Corrosión y degradación de materiales, Ed: Síntesis , Madrid (1997), 192-196.
- 2 R. J Fruehan, A Review of hydrogen flaking and its Prevention, Iron and Steel Society, August (1997), pp.: 61 – 68.
- 3 M.K. Mukhopadhyay, Hydrogen in steel – a Reveiw, IM Metals News, 5, N^o 4, (2002) 22-23.
- 4 C.A. Zapffe and C.E. Sims, Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and Defects in Steel, Hydrogen Damage, American Society for Metals, (1979), 13 - 48
- 5 C. D. Beachem, Hydrogen Damage, American Society for Metals, (1979)
- 6 R.W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, Vol. II, North Holland Physics Publishing (1983).
- 7 M. Cabrini, O. Cogliati, S. Moffi, Effetto della microstruttura sulla diffusione dell'idrogeno in acciai al carbonio per pipeline, La Metalurgia Italiana, Vol. 3 (2003) 13-19.
- 8 M.L. Luppo, J. Ovejero García, The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel, Corrosion Science, Vol. 32 , N^o 10, (1991) 1125 – 1136.

IDENTIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO ATRAPADO EN ACEROS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DECORACIÓN CON PLATA¹

*Elena Brandaleze²
Daniela Cavalieri³
Luis Reda⁴
Edmundo Gonzalez⁴*

Abstract

The hydrogen content trapped in the steels may result in many cases in the alteration of the mechanical properties, causing losses in the production in the conforming process, increasing the rejections of the final products and even arriving to the failure of the pieces in service. For this reason it is necessary to determine the hydrogen presence in different steel products or pieces, to understand the form of trapping and the degradation mechanisms that this element can cause in the different steel grades. The decoration technique with silver represents an alternative to determine the presence of hydrogen and its distribution in the product. It also allows to check the form of hydrogen trapping, facilitating the interaction mechanisms interpretation for each particular case. The aim of this work is to analyze the hydrogen damage in steels and the characteristics of the associated fractures. The decoration technique with silver for hydrogen determination in the microstructure is presented and also different cracking mechanisms caused by hydrogen in the steel are analyzed.

Key words: Hydrogen trapped; Mechanical properties; Cracking.

¹ 42º Seminário de Laminação – Processos e productos Laminados e Revestidos, Santos – SP - Brazil, Octubre 2005.

² Jefe de Área Asistencia a Procesos, Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina. siderurgia@siderurgia.org.ar

³ Técnico - Área Asistencia a Procesos, Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina.

⁴ Técnico de Laboratorio Metalográfico - Área Servicios, Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina.