

Rev. Cienc. Tecnol.

Año 15 / N° 19 / 2013 / 64–68

Estudio del efecto del hidrógeno sobre la microdureza de aceros

Study of the hydrogen effect on microhardness of steels

Graciela L. Candia, Elena Brandaleze, Graciela A. Mansilla

Resumen

El hidrógeno deteriora las propiedades mecánicas de muchos metales y aleaciones reduciendo la ductilidad hasta causar su falla prematura. Este hecho, es un problema significativo a nivel industrial, ya que la influencia del hidrógeno se da en toda la cadena: manufactura, almacenaje y servicio. Las fuentes posibles de ingreso de este elemento son diversas; ya sea durante la fusión del metal, la limpieza química (eliminación de los óxidos superficiales mediante reacción química o electroquímica), en el proceso de electrólisis durante la electrodeposición, a través de electrodos y/o fundentes húmedos utilizados en la soldadura; y desde luego mediante el vapor de agua de la atmósfera.

Para lograr situaciones severas de ingreso de hidrógeno en los aceros se realizaron ensayos de carga electrolítica considerando diferentes condiciones: tiempo de carga, densidad de corriente y empleo de venenos. En este caso, el veneno empleado es un compuesto de arsénico, que actúa como promotor, inhibiendo la reacción de recombinación de hidrógeno y debilitando los enlaces atómicos del metal.

Posteriormente, se realizaron las mediciones de microdureza, como resultado se puede expresar que el hidrógeno, cargado electrolíticamente, produjo un incremento de la microdureza superficial en un acero de alta resistencia, y sobre un acero inoxidable 316L. En estos casos la densidad de corriente y los tiempos de carga, junto con las de capas de óxidos formadas sobre las muestras, resultaron ser las variables significativas.

Palabras clave: Microdureza, venenos catódicos, aceros.

Abstract

Hydrogen impairs the mechanical properties of many metals and alloys, reducing ductility and causing premature failure. This is a significant problem at industrial level, because the influence of hydrogen occurs throughout the chain of manufacture, storage and service. Possible sources of income are: during melting of the metal, chemical cleaning (removal of surface oxides by chemical or electrochemical reaction), in the electrolysis process during the electro deposition, through electrodes and / or wet fluxes used in welding and since then, through the water vapour atmosphere.

To achieve severe situations of hydrogen entry in steel, load tests were performed considering different electrolytic conditions: charge time, current density and use of poisons. In this case, the poison employed is a compound of arsenic, which acts as promoter, inhibiting the hydrogen recombination reaction of the atomic bonds and weakening the metal.

Subsequently microhardness measurements were performed. As a result, it can be concluded that hydrogen, electrolytically charged, produced microhardness increase both in a high strength steel or in a 316L stainless steel. In these cases, the current density and load times, along with the oxide layer formed on the samples proved to be very significant variables.

Key words: Microhardness, steels, cathodic poisons.

Introducción

El efecto causado por el hidrógeno sobre la microdureza de los materiales metálicos ha sido informado en diferentes ocasiones por diversos investigadores. Panagopoulos y Papapanayiotou [1] encontraron que la carga catódica de hidrógeno en una aleación de Al-4Zn-1Mg genera endurecimiento superficial. Observaron que la microdureza se incrementa con la densidad de corriente y el tiempo de carga y lo asociaron al mecanismo de anclaje de disloca-

ciones. Lost y Vogt [2] estudiaron los efectos del hidrógeno sobre la microdureza en aceros inoxidables austeníticos. Observaron que la carga catódica de hidrógeno cambia la microdureza del material. Las variaciones se relacionaron con el contenido de hidrógeno en la fase gamma.

Ghazi S AL- Marahleh y Amjad S. El- Amoush [3], en su investigación sobre el efecto de la carga catódica en la microdureza del Cu, determinaron que se produce un incremento en la microdureza, producto de la densidad de corriente y/o tiempo de cargas utilizados. Sus resultados

confirman que mayores tiempos de carga causan difusión de hidrógeno en el espécimen, pero la difusión de hidrógeno durante la carga a mayores densidades de corriente estaría limitada por la región superficial. Afirmar que una mayor densidad de corriente conlleva a una mayor fugacidad de hidrógeno mientras que para tiempos prolongados de carga se tiene mayor concentración de hidrógeno, ambos resultados conducen a un anclaje más efectivo de las dislocaciones y, por lo tanto a un endurecimiento del material.

Materiales y Métodos

Los materiales seleccionados fueron: un acero resulfurado de alta maquinabilidad cuya composición se muestra en la Tabla 1; y un acero inoxidable austenítico AISI 316L. Previo a la carga electrolítica, el acero inoxidable 316L fue sometido a un tratamiento térmico de alivio de tensiones.

Tabla 1: Composición química del acero resulfurado

C	Mn	Si	V	W	Nb	Ti
0,41	1,82	0,15	0,01	<0,045	>0,045	0,17
Cu	P	Cr	Ni	Mo	Sn	S
0,17	0,02	0,16	0,06	0,058	0,014	>0,088

La carga de hidrógeno fue realizada a través del método de permeación electrolítica con cátodo de grafito. La solución electrolítica empleada fue 1N H₂SO₄ con el agregado de 0,25 kg/m³ de NaAsO₂ (como promotor de Hidrógeno). Se seleccionaron distintos parámetros de carga (Tabla 2) para el acero de alta resistencia.

Tabla 2: Parámetros de permeación utilizados.

Tiempo de carga (s)	Densidad de corriente (A/m ²)		
3.600 s	273	357	500
23.400 s	273	357	500

Para el acero inoxidable se utilizó una densidad de corriente de 500 A/cm² y los tiempos de 3.600 s y 23.400 s.

Las mediciones de microdureza se realizaron mediante un microdurómetro Leco LM 300 AT aplicando una carga de 0,025 kg tanto para el acero resulfurado como para el acero inoxidable. Las mismas fueron tomadas en zonas cercanas a la superficie.

Los resultados obtenidos de las muestras cargadas de hidrógeno fueron contrastados con las correspondientes muestras testigo sin carga.

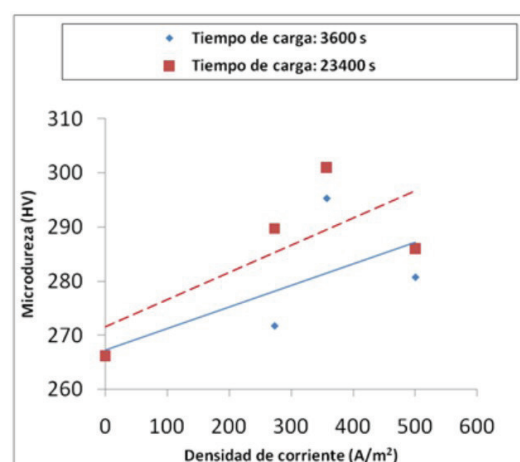
Resultados y discusión

Acero resulfurado

Se evidenció un claro aumento de la microdureza en todas las muestras, considerando la microdureza del

material en estado de recepción de 266 HV. En la Figura 1 se aprecia la variación de la microdureza en función de la densidad de corriente, siendo el parámetro de las mismas los correspondientes tiempos de carga. Se observa que tanto para las permeaciones de 3.600 s como de la correspondiente a 23.400 s el comportamiento fue el mismo, la microdureza del material se incrementó con el aumento de la densidad de corriente.

Figura 1: Microdureza superficial en función de la densidad de carga.

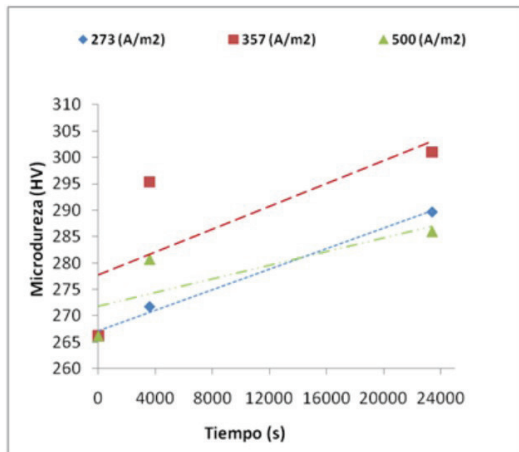


Sin embargo, es evidente que la razón de endurecimiento superficial es mayor para el tiempo de carga 23.400 s. Cabe ampliar que la utilización de densidades de corriente altas implica mayor disociación de hidrógeno, es decir más hidrógeno atómico disponible. Mientras que los tiempos prolongados se asocian con la difusión en el material, así fue mencionado por Ghazi S AL- Marahleh y Amjad S. El- Amoush [3] en su investigación sobre el efecto de la carga catódica en la microdureza del Cu.

En este sentido, Lost y col, Panagopoulos y col y Ghazi y col [1, 2, 3] adjudican el aumento de microdureza a la gran expansión de la red cristalina provocada por las altas concentraciones superficiales de hidrógeno que generan así un gradiente de tensiones y, causando gran densidad de dislocaciones en la región cercana a la periferia que lleva al endurecimiento superficial.

En cuanto a la influencia del tiempo de carga (Figura 2), se muestra la variación de la microdureza en función del tiempo de carga, parametrizadas por las distintas densidades de corriente utilizadas. Las líneas de tendencia que se presentan marcan que el incremento del tiempo de carga produce un claro aumento en el endurecimiento superficial para todas las densidades.

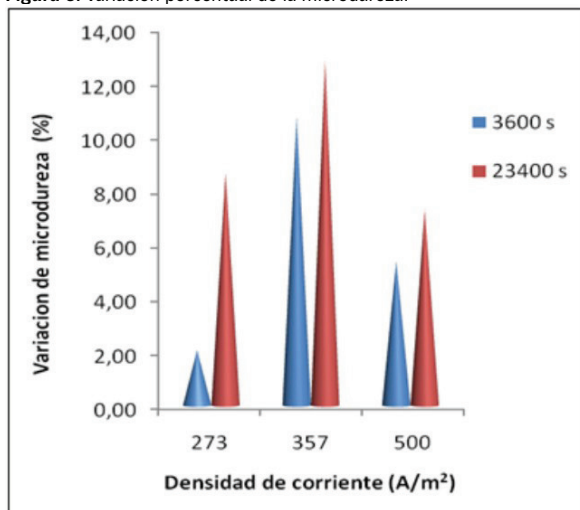
Figura 2: Microdureza superficial en función del tiempo de carga.



No obstante, para las dos densidades de corriente menores, la pendiente es más pronunciada y prácticamente la misma, es decir que, en ambos la velocidad de endurecimiento es independiente de la densidad de corriente empleada. No obstante, el endurecimiento superficial es mayor para el caso de la corriente de 500 A/m². En el mismo gráfico, para las muestras que fueron cargadas durante 23.400 s se determinó una pendiente más pronunciada en comparación con la correspondiente al tiempo menor de carga. Este resultado indicaría que tiempos prolongados de carga electrolítica conllevarían a un incremento significativo de la microdureza.

Una representación porcentual de los datos, tomando como referencia al material en estado de recepción puede resultar un poco más esclarecedora acerca de la influencia de los parámetros de carga sobre la propiedad analizada. La variación porcentual de la microdureza para los distintos parámetros de carga se observan en la Figura 3.

Figura 3: Variación porcentual de la microdureza.



Si bien la microdureza aumentó para las condiciones experimentales analizadas, resulta necesario remarcar que en todos los casos el tiempo de carga mayor se corres-

ponde con incrementos mayores de microdureza. Para la densidad de corriente de carga de 357 A/m² se produjo el mayor incremento porcentual de la microdureza relativa a la microdureza de la muestra en estado de recepción. Específicamente hablando, se tiene un incremento del 11% para el tiempo de carga de 3.600 s y 13% para 23.400 s de carga.

Para una densidad de corriente de 273 A/m² se observa un aumento porcentual más pronunciado para los tiempos de carga mayores, casi se cuadruplica el valor asociado a la carga de 3.600 s. Es decir que podría pensarse que para esta situación el empleo de tiempos de carga prolongados supliría el efecto de una densidad de corriente baja.

En cuanto a la densidad de corriente de carga más grande (500 A/m²) las diferencias relativas son menores, siempre parametrizando respecto del tiempo de carga. Como se trata de un fenómeno de corrosión probablemente este valor de corriente se asocie al potencial de pasivación del material, lo cual habría limitado la entrada de H en el acero, adquiriendo de ese modo los valores alcanzados. Se puede decir en este caso que, el tiempo de carga de 23.400 s no provocó grandes variaciones en la microdureza con respecto al tiempo de cargas de 3.600 s, a pesar que los valores resultaron ser mayores.

Podríamos explicar esta tendencia, de acuerdo a los estudios realizados por Flis y col. y Radhakrishnan y col. [4, 5, 6], al disminuir el tiempo de carga menores el material se satura rápidamente en todos los casos, y con el aumento conjunto de la densidad de corriente y el tiempo de carga, la formación de capas de óxidos impiden la mayor difusión de hidrógeno en el material.

En relación a los resultados que se presentaron podemos determinar que las variables que incidieron de manera significativa en la microdureza del material durante la carga electrolítica con hidrógeno son: la densidad de corriente de 357 A/m² y el tiempo de 23.400 s. Esto será de gran ayuda en futuros trabajos de investigación donde sea utilizado el método de permeación y tenga como objetivo analizar la influencia del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de los aceros de alta resistencia.

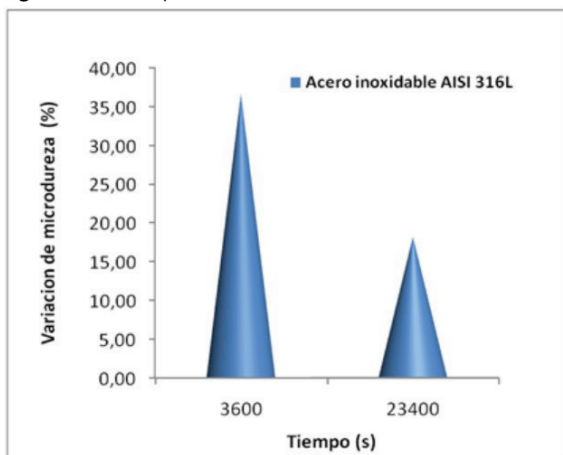
Acero inoxidable AISI 316L

Como ya fuera adelantado, en este caso, sólo se varió el tiempo de carga, es decir que la densidad de corriente se mantuvo constante (500 A/m²). Se estimó la microdureza inicial en 182 HV.

Específicamente, los cambios porcentuales de microdureza, obtenidos en relación a las muestras sin carga de hidrógeno, se ven en la Figura 4. Aquí se percibe que inicialmente los valores de endurecimiento superficial que se alcanzan son significativos pero este comportamiento decae con el aumento del tiempo de permeación. Es decir, con el uso de tiempos prolongados de carga se observa una disminución en la microdureza en relación al tiempo

de 3.600 s, pero aun así siguieron siendo superiores con respecto a las muestras testigo. Este comportamiento resulta ser opuesto al obtenido en el acero resulfurado, ya que en este último el aumento del tiempo de carga resultó en un incremento de la microdureza superficial.

Figura 4: Variación porcentual de microdureza.



El cambio en la microdureza parece depender del tiempo de carga utilizado. Podríamos atribuir la disminución en la microdureza, provocada entre las permeaciones de 3.600 s y 23.400 s, a una mayor difusión de hidrógeno que pudo haber relajado tensiones mediante la formación de atmósferas, como fuera planteado por Robertson [7]. No obstante, aún el tiempo de carga no fue suficiente como para provocar un ablandamiento en el material como predice [7].

Análisis comparativo

Considerando los mismos parámetros de carga para los aceros empleados en este trabajo, el acero inoxidable resultó ser el más susceptible con 37% de endurecimiento en contraste con el 5% determinado para el acero resulfurado (ambos casos tiempo de 3.600 s). Por otra aumentando el tiempo de carga (23.400 s), la microdureza del AISI 316L aumentó el 18% comparado con sólo el 7% medido para el acero resulfurado. Si bien en la teoría la estructura FCC es más resistente a la fragilización, las diferencias en los resultados obtenidos serían consecuencia de la oxidación provocada en el acero resulfurado que impediría el ingreso de H en el espécimen y por ende el endurecimiento superficial sería menor en este acero a pesar de ser el más susceptible, este hecho es descripto por Flis y colaboradores [5], en su investigación sobre el ingreso de hidrógeno en Hierro en solución de NaOH. Sugieren que si los tiempos de carga son prolongados se incrementa el espesor de las capas superficiales oxidadas de Fe, lo que disminuye el ingreso de hidrógeno.

Apelando a los cambios porcentuales se tiene que el máximo de dureza obtenido para el resulfurado fue de 13%,

mientras que para el acero inoxidable el máximo cambio se corresponde con un 37% de aumento, valores relativos a las muestras testigos sin carga de H de cada uno de los aceros. La formación de una capa de óxido que limita la entrada de H en el interior del metal, no fue generada en el acero resulfurado o es muy delgada para las condiciones de carga: 357 A/m² y 23.400 s. Otra posible explicación radica en la terminación superficial de los especímenes previo a la carga catódica Herms, Olive y Puiggali [8] han manifestado que la densidad de corriente de permeación disminuye con el incremento de la rugosidad del material y las superficies menos rugosas favorecen la absorción de hidrógeno hacia el interior del material, a pesar de que hay menos hidrógeno atómico adsorbido en la superficie (hay menos área efectiva para que ocurra la reacción de reducción del hidrógeno). En nuestro caso, el acero resulfurado fue pulido mecánicamente, dejando marcas sobre el mismo, es decir mayor índice de rugosidad, mientras que la superficie del inoxidable estaba libre de imperfecciones superficiales, que justificaría mayor absorción de H en este último.

Conclusiones

En este trabajo se informa que el hidrógeno incorporado en los aceros por medios electrolíticos, produjo un incremento de la microdureza superficial, tanto en un acero resulfurado como sobre un inoxidable AISI 316L.

Teniendo en cuenta los distintos parámetros de carga electrolítica en el caso del acero resulfurado podemos mencionar los siguientes resultados:

La densidad de corriente igual a 357 A/m² resultó ser la que más influye, a los fines de modificar la microdureza del material, independientemente del tiempo de carga considerado.

De acuerdo a los resultados que se presentaron se pudo determinar que el conjunto de variables que incidieron de manera significativa en la microdureza del material, durante la carga electrolítica de hidrógeno, se corresponden con: la densidad de corriente de 357 A/m² y el tiempo de 23.400 s.

Por otra parte, los efectos sobre el acero inoxidable austenítico AISI 316L pueden sintetizarse como:

El incremento del tiempo de permeación resulta en menores aumentos de la microdureza.

Del análisis comparativo de la influencia del hidrógeno sobre la microdureza de un acero resulfurado y un inoxidable 316L, podemos concluir que para los parámetros utilizados en este trabajo, el material que resultó más susceptible a los efectos del hidrógeno fue el acero inoxidable AISI 316L.

Bibliografía

1. **Panagopoulos, C. y Papapanayiotou, P.**, High Temperature Super conductivity. *J. Mater. Sci.*, 30: 3450. 1995.
 2. **Lost, A. y Vogt, J.B.**, Hardness variation in a cathodic hydrogen-charged austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, Volume 37, Issue 10: p 1499-1504. 1997.
 3. **Ghazi S AL- Marahleh y Amjad S. El- Amoush**, Effect of Cathodically Charged Hydrogen on the Microhardness of Pure Copper, *American Journal of Applied Sciences* 2 (2): p 526-532. 2005.
 4. **Flis-Kabulska; Zakroczymski T.; Flis J.**, Accelerated entry of hydrogen into iron from NaOH solutions at low cathodic and low anodic polarisations, *Electrochimica Acta* 52: p 2966–2977. 2007.
 5. **Flis, J. ; Zakroczymski, T.; Kleshnya V.; Kobiela T.; Dus R.**, Changes in hydrogen entry rate and in surface of iron during cathodic polarisation in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 44: p 3989±3997. 1999.
 6. **Radhakrishnan T.P.**, *Electrochim. Acta*, Vol 11: p 1007. 1966.
 7. **Robertson I. M.**, The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engineering Fracture Mechanism* 68: p 671-692. 2001.
 8. **Herms E.; Olive J.M.; Puiggali M.**, Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel, *Materials Science and Engineering A272*: p 279–283. 1999.
- **Graciela Luján Candia¹**
Alumna de la carrera de Ingeniería Metalúrgica (UTN-FRSN). Práctica Profesional Supervisada en el Grupo de investigación de Metalurgia Física de la UTN – FRSN, en el tema “Fragilización por hidrógeno en aceros”. Becaria en Grupo de Investigación de Metalurgia Física de la UTN – Facultad Regional San Nicolás. gcandia@frsn.utn.edu.ar
 - **Elena Brandaleze¹**
Ingeniera metalúrgica (UTN-FRSN). Doctora en Ingeniería (UNR) - Especialista en Docencia Universitaria (UTN-FRSN). Docente Investigadora Categoría II del Programa de Incentivos y Categoría A en Carrera de Investigador UTN. Área de especialización: Tecnología de procesos metalúrgicos – Fisicoquímica de alta temperatura. Directora Departamento Metalurgia (UTN-FRSN), Vicedirectora del Centro de Tecnología de Materiales DEYTEMA (UTN-FRSN). Coordinadora Doctorado en Ingeniería –Mención Materiales UTN-FRSN. ebandaleze@frsn.utn.edu.ar
 - **Graciela Analía Mansilla¹**
Licenciada en Física y Doctora en Física (FCEIA-UNR). Especialista en Docencia Universitaria (UTN-FRSN). Docente Investigadora categoría III del programa de incentivos. Responsable del proyecto 25N/035 (UTN-FRSN). Área de especialización Metalurgia Física: propiedades Mecánicas: creep, fatiga, desgaste, fragilización por hidrógeno. Profesora Asociada de la asignatura Metalurgia Física I de la carrera de Ingeniería Metalúrgica. Integrante del Comité Académico y docente del Doctorado en Ingeniería Mención materiales (UTN-FRSN). gmansilla@frsn.utn.edu.ar

Recibido: 27/11/2012

Aprobado: 25/02/2013

1. Departamento Metalurgia. Facultad Regional San Nicolás Universidad Tecnológica Nacional, Colón, N° 332, 2900, San Nicolás, Argentina.