

**REPUBLICA ARGENTINA**

**COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION**

**DIRECCION DE PROYECTOS DE AGUA PESADA**

**DAÑO POR HIDROGENO EN LOS METALES  
PARTICULARMENTE EN ACEROS**

**AMILCAR J. FUNES**

**BUENOS AIRES**

**1982**

REPUBLICA ARGENTINA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

DIRECCION DE PROYECTOS DE AGUA PESADA

DAÑO POR HIDROGENO EN LOS METALES  
PARTICULARMENTE EN ACEROS

AMILCAR J. FUNES

BUENOS AIRES

1982

I N D I C E

- 1 - INTRODUCCION
  - 2 - EJEMPLOS DE DAÑO POR HIDROGENO
    - 2.1 - Experiencia de Ontario Hydro
    - 2.2 - Experiencia en SEGBA
    - 2.3 - Experiencia en las industrias petrolera, petroquímica y del  $NH_3$
    - 2.4 - Experiencia en electropulido y electrodepositación
    - 2.5 - Fundición y soldadura
  - 3 - PRIMEROS ESTUDIOS SOBRE FRAGILIZACION POR HIDROGENO (FPH)
  - 4 - CLASIFICACION DE LOS EFECTOS OBSERVADOS
    - 4.1 - Clasificación según el estado del hidrógeno en la red: combinado o atómico
    - 4.2 - Clasificación según las "Fuentes clásicas de FPH"
  - 5 - MODELO DETALLADO
  - 6 - MODELO CONCEPTUAL
  - 7 - MODELO DINAMICO
    - 7.1 - Concentración crítica
    - 7.2 - Trampas para el hidrógeno
    - 7.3 - Hidrógeno atrapado y FPH
  - 8 - APLICACION DE LOS MODELOS PARA LA OBTENCION DE INFORMACION
    - 8.1 - Métodos de ensayo
    - 8.2 - Métodos de estudio
  - 9 - ACCIONES PARA ATENUAR LA FPH
    - 9.1 - Aumento de Concentración crítica
    - 9.2 - Disminución de hidrógeno atrapado en los defectos
  - 10 - ACTIVIDAD LOCAL SOBRE EL TEMA
    - 10.1 - Pasivación
    - 10.2 - Metalurgia
    - 10.3 - Fractomecánica
    - 10.4 - Metalurgia Física
- AGRADECIMIENTOS  
BIBLIOGRAFIA  
APENDICES I y II

## RESUMEN

Se presentan ejemplos del daño por hidrógeno que tienen importancia práctica para el ingeniero, que revelan la extensión del problema y su importancia en relación con el desarrollo tecnológico.

Los primeros estudios, reexaminados a la luz del conocimiento actual, permiten establecer el triángulo fundamental de la fragilización por hidrógeno: presencia de hidrógeno en la red cristalina, estructura susceptible al daño y esfuerzo. La colección inicial de ejemplos se clasifica en función de los efectos observados. Para la consideración de las causas de dichos efectos se describen tres modelos de interacción del hidrógeno con la red cristalina y se señalan sus alcances y limitaciones. Luego se explica el empleo de los modelos para obtener información práctica (ensayos para evaluación, criterio de aceptación o rechazo) y para validación y perfeccionamiento de los mismos modelos (métodos de estudio). Finalmente, se mencionan soluciones para atenuar la FPH.

## 1 - INTRODUCCION

En un mundo donde la energía constituye uno de los problemas cruciales, el hidrógeno es una solución plausible. Sin embargo, el hidrógeno como vector de energía plantea a su vez problemas particulares. Uno de ellos -y no el menos importante- es su efecto nocivo sobre los metales, conocido como "fragilización por hidrógeno" (FPH). En efecto, la degradación de las propiedades mecánicas y a veces la formación de fisuras, son una seria amenaza para el transporte y el almacenamiento de este gas y, por consiguiente, para su empleo en condiciones óptimas de seguridad.

Se han publicado más de 60 libros sobre FPH y más de 10.000 artículos en publicaciones periódicas. La tarea de presentar un trabajo introductorio sobre el tema parece desconsoladora y hasta inútil. Sin embargo, pienso que algo así como el resumen de los resúmenes, orientado hacia los aceros, puede resultar interesante para nuestros ingenieros, que deben emplear los resultados de los estudios y trabajos experimentales realizados en campos diversos: química, física, metalurgia, metalurgia física, fractomecánica...

Por su parte, nuestros investigadores pueden verse motivados para enriquecer con su experiencia aquellos conceptos que no fueron debidamente expuestos y, también, para orientar su trabajo de acuerdo con los requerimientos particulares de nuestra circunstancia.

La posibilidad de establecer un nexo entre ingenieros y científicos de nuestro país, en un tema cuyo futuro interseca nuestro avance tecnológico, me alienta para concre-

tar el trabajo.

## 2 - EJEMPLOS DE DAÑO POR HIDROGENO

Los ejemplos que presento a continuación son pocos y no están agrupados según los fenómenos básicos que los originan ni según las características observadas. Mi intención es alentar el interés sobre el tema, destacando las consecuencias prácticas de la acción del hidrógeno sobre los metales.

A partir del punto 3, el tratamiento de los fenómenos observados es más sistemático.

### 2.1 - Experiencia de Ontario-Hydro (1)

Se trata de una empresa de generación de energía eléctrica, que incluye en su parque de máquinas una variedad interesante: reactores nucleares CANDU, plantas de agua pesada  $\text{SH}_2/\text{H}_2\text{O}$ , calderas convencionales de petróleo y turbogeneradores enfriados con hidrógeno. Las instalaciones son más numerosas y mayores que las de SEGBA y la CNEA reunidas.

2.1.1 - En los reactores CANDU Nos. 3 y 4 de la Central Pickering se observó fisuración de los extremos de los tubos de presión, hechos de aleación Zr-2.5 Nb. La consecuencia fue la salida de servicio por 7 meses en un caso y por 10 meses en otro. La causa fue atribuida, por una parte, al contenido de 10 a 20 partes por millón (ppm) de hidrógeno en el material, cantidad que supera la solubilidad del metal con el reactor frío; y por otra parte, a las tensiones residuales provenientes de un mandrilado demasiado profundo. El análisis metalográfico mostró la

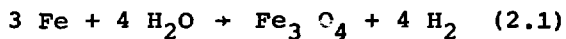
formación de hidruros que constituyeron sitios de nucleación del hidrógeno disuelto en la red cristalina, en los cuales se originaron las fisuras. La solución adoptada fue el cambio de tubos, la modificación del mandrilado y la adopción de un tratamiento térmico para disminuir las tensiones residuales.

2.1.2 - En las plantas de agua pesada de Bruce se observó fisuración y ampollado de aceros de bajo carbono de recipientes que contienen  $\text{SH}_2$  y agua. El problema es análogo al observado en la industria petrolera. La consecuencia ha sido el eventual reemplazo de los recipientes más afectados. La causa se atribuyó a la difusión del hidrógeno proveniente de la corrosión y de otras reacciones superficiales. El mismo fue atrapado esencialmente en inclusiones no metálicas y dio origen a las fisuras y a las ampollas. No se advirtió pérdida de ductilidad. Soluciones adoptadas: control de las inclusiones de los nuevos recipientes; adición de 0.3 % de Cu en las nuevas aleaciones; pasivación de los nuevos recipientes con sol. sat. de  $\text{SH}_2$ , antes de su puesta en servicio. Por otra parte, se ha iniciado un programa de I y D para desarrollar nuevos aceros con adiciones de tierras raras y Cu, desgasado al vacío, etc.

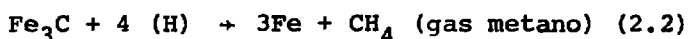
2.1.3 - Calderas convencionales. Se observó la rotura violenta de tubos de las paredes de agua de los hornos. Se trata de un problema recurrente que constituye el 10 % de las fallas totales de las centrales térmicas operadas por la empresa. Las consecuencias son paradas inmediatas,

con la unidad afectada fuera de servicio por dos o tres días.

La mayoría de estas FPH en las calderas ha sido asociada con la perturbación del flujo interno, debida a los anillos de soporte de las soldaduras o a los dobleces de los tubos. Dicha perturbación promueve la formación de bolsillos de vapor, los cuales favorecen la deposición de sólidos sobre la pared interna del tubo. Las escasas averías observadas en tubos verticales sin soldadura se atribuyen a excesivo flujo calórico, combinando con condiciones químicas alteradas localmente. El análisis metalográfico ha mostrado que la estructura normal ferrita-perlita cambia a otra que tiene la perlita subdividida y bordes de grano abiertos (fisuración intergranular). La presencia del hidrógeno disponible para materializar el daño se atribuye en gran medida a la oxidación del Fe según la reacción:



Parte del hidrógeno, en forma molecular, es arrastrada por el agua y otra parte, en forma atómica, difunde a través de la magnetita y penetra en el metal del tubo. Algo llega hasta el lado fuego del tubo (permeación), pero una buena cantidad reacciona antes de atravesar la pared y descarburiza el acero según la reacción:





El metano se acumula en los bordes de grano y los abre. El límite inferior de la reacción de descarbonación es 425 °C.

La solución más económica es, todavía, el cambio de tubos.

- 2.1.4 - En uno de los alternadores de 500 Mw enfriado por hidrógeno, se produjo la rotura catastrófica del aro de bandaje del rotor, del lado de la excitatriz. La consecuencia fue el incendio de la unidad, que estuvo tres meses fuera de servicio, y la operación limitada del resto de la Central hasta que concluyó la investigación correspondiente.

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

Las soluciones halladas fueron el rediseño de los aros para bajar el esfuerzo y el control del maquinado. Se inició un programa de desarrollo de un acero austenítico 4 Cr con Mn, que se ensaya con probetas entalladas, en ambientes de  $H_2$  y de  $SH_2$ .

- 2.1.5 - Los generadores de vapor de los reactores CANDU pre-

sentan un problema debido al hidrógeno, que no es propiamente de daño de su estructura metálica, pero lo menciono para completar el cuadro de efectos del hidrógeno de Ontario-Hydro. Se trata de la permeación del hidrógeno y del deuterio desde el circuito primario de agua pesada, que extrae calor del núcleo del reactor, hacia el circuito secundario de agua natural, donde el circuito primario transfiere el calor para la generación del vapor que acciona el turbogenerador.

En la selección del material de los tubos del generador de vapor, se tuvo en cuenta como propiedad más importante, su resistencia a la corrosión. Pero la permeación de deuterio trae como consecuencia una pérdida económica. La permeación de otro isótopo del hidrógeno, el tritio, que es radiactivo, contribuye a la contaminación del circuito secundario.

Las causas del fenómeno descrito son, por una parte, la presencia del hidrógeno adicionado como tal, o constituyendo amoníaco o hidrazina, para extraer el oxígeno y atenuar la oxidación del lado del primario. Este hidrógeno del primario aumenta la presión del sistema deuterio-hidrógeno, la cual constituye la fuerza impulsora para la permeación. Por otra parte, tenemos las estructuras de la aleaciones empleadas para los tubos, que permiten dicha permeación.

Se trata de aleaciones de Ni, entre las que mencionamos:

INCONEL 600           (72Ni-15Cr-Fe)

INCONEL 690           (60Ni-30Cr-Fe)

SANICRO 30      (33Ni-22Cr-Fe)  
MONEL 400      (66Ni-33Cu)

Se realizan estudios de medición de permeabilidades aparentes, (con la capa de óxido superficial) y se reconoce la importancia de medir esta propiedad en volumen, sin dicha capa de óxido.

La División Investigación de Ontario-Hydro cierra su informe reconociendo que se han aprendido unas cuantas lecciones y se han hallado soluciones como nuevos diseños, cambios de materiales y de procedimientos constructivos; pero el método de prueba y error es caro y lento. De manera que resulta necesario mejorar la interacción entre la investigación y la ingeniería.

## 2.2 - Experiencia en SEGBA (2)

La caldera de la Unidad No. 6 de la Central Costanera ha presentado roturas de tubos atribuidos a la FPH por la casa constructora (Babcock-Wilcox de Alemania). Como siempre en estos casos, se estudian las variables de operación, evaluándolas frente a las variables metalúrgicas y constructivas. A mi juicio, el caso es análogo al tratado en 2.1.3.

## 2.3 - Experiencia en las industrias petrolera, petroquímica y del amoníaco

Dentro de este grupo tan vasto de instalaciones se desarrolla gran parte de la actividad industrial del mundo. Las corrientes de proceso contienen hidrógeno con distintos grados de pureza y/o compuestos hidrogenados que pue

den aportarlo, con sectores cuyas temperaturas superan los 200°C y pueden llegar a 700°C y las presiones pueden superar las 750 Atm. La larga experiencia, obtenida principalmente en las plantas petroleras, fue resumida por Nelson (3) en curvas de temperatura versus presión parcial de hidrógeno, que establecen los límites de operación para aceros al carbono y aleados que deben trabajar en contacto con hidrógeno a altas temperaturas y presiones.

En el transcurso de seis años, se hicieron veintidós revisiones de esas curvas hasta 1949, fecha de la publicación citada en (3). En el Apéndice I se incluye la versión publicada por el Am. Petroleum Inst. (API) en junio de 1977 (4). La revisión es continua como cabe esperar del método de prueba y error empleado para obtener los datos.

La causa de la fragilización a alta temperatura está descrita por la ecuación (2.2) y es oportuno mencionar que se acentúa con el grado de pureza del hidrógeno. Por lo tanto las curvas de Nelson son válidas únicamente en las condiciones empleadas para establecerlas, es decir, trabajando con mezclas de la industria petroquímica (5). De todas maneras es indubitable que los aceros de alta resistencia son más susceptibles a la FPH; la gradación de la susceptibilidad, desde el punto de vista de la probabilidad de rotura violenta, es máxima para estructuras martensíticas y mínima para austeníticas, con las ferríticas en el término medio.

Los ejemplos de FPH en la industria del amoníaco son rela

tivamente escasos cuando los recipientes y cañerías están en contacto con la especie química  $\text{NH}_3$ , cuya corrosividad es reducida. En cambio, son numerosos en aquellos sectores de planta donde hay conducción o almacenamiento de fluidos que contienen hidrógeno libre o que lo generan sobre la pared metálica. Entre los informes examinados figura el de la Sumitomo Chemical Co. de Japón; opera un convertidor de síntesis de 1550 t/día. En 1974 se observó la fisuración de las soldaduras placa-tubo (acero 0.5 Mo) de un intercambiador que recupera calor de la reacción de síntesis. Las condiciones de operación del lado gas son: presión total 150-180 kgf/cm<sup>2</sup>; presión parcial de hidrógeno 80-100 kgf/cm<sup>2</sup>; temperatura de entrada 270-300°C; temperatura de salida 150-160°C.

La avería fue detectada por aparición de agua en un drenaje del lado gas.

Otros ejemplos de Japón figuran en el Apéndice II, tomado de la referencia (6).

Los riesgos son mayores cuando las temperaturas son inferiores a 200°C y las presiones superan la centena de Atm. Dentro de estas últimas características se hallan algunos circuitos de las plantas de producción de amoníaco y de agua pesada que trabajan empleando el intercambio isotópico  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ .

Por las características de la instalación, la prensa publicó la información sobre el accidente que afectó la planta de agua pesada de Baroda (India) (7). Durante una prueba

se detectó una pérdida en el convertidor de síntesis de  $\text{NH}_3$  y se procedió a la detención de la planta; inmediatamente después se produjo la rotura de la cañería que alimentaba la instalación con gas de síntesis. La explosión fue localizada donde estaba instalado un sector bridado de acoplamiento y demoró más de un año la habilitación de la planta.

Las informaciones verbales recogidas in situ permiten suponer una fragilización por hidrógeno muy acelerada de los bulones de sujeción de las bridas.

#### 2.4 - Experiencia en electropulido y en electrodeposición

Quizás los ejemplos más conocidos por sus serias consecuencias son aquellos vinculados con la industria aeronáutica. Las piezas cadmiadas de los trenes de aterrizaje de aeronaves experimentaron fracturas cuya causa resultó ser el hidrógeno incorporado durante la electrodeposición. En efecto, las piezas inmersas en una solución electrolítica, están polarizadas catódicamente de modo que hacia ellas concurren los iones metálicos y también los protones de la solución, ambos con defecto de electrones.

Mediante la regulación del potencial aplicado y del pH de la solución electrolítica, se trata de minimizar la llegada de protones a la superficie ( $\text{H}^+$ ), aunque no se puede anular su efecto. Parte de ellos se neutraliza en la superficie catódica y se asocia para formar  $\text{H}_2$ . Pero otra parte ingresa al metal como H y difunde en su seno, dando origen a FPH. El problema es ahora bien conocido y se evita con tratamientos térmicos de las piezas cadmiadas,

durante los cuales se elimina el H absorbido. El caso del electropulido puede ser analizado análogamente.

### 2.5 - Fundición y soldadura

La atmósfera que rodea al metal fundido contiene hidrógeno que difunde por la masa hasta alcanzar una concentración de equilibrio. Cuando el metal solidifica y se enfría el H absorbido previamente está en concentración de sobresaturación y tiende a escapar de la red cristalina, acumulándose en microporos, segregaciones e inclusiones, que inevitablemente se forman en las estructuras de solidificación de los metales.

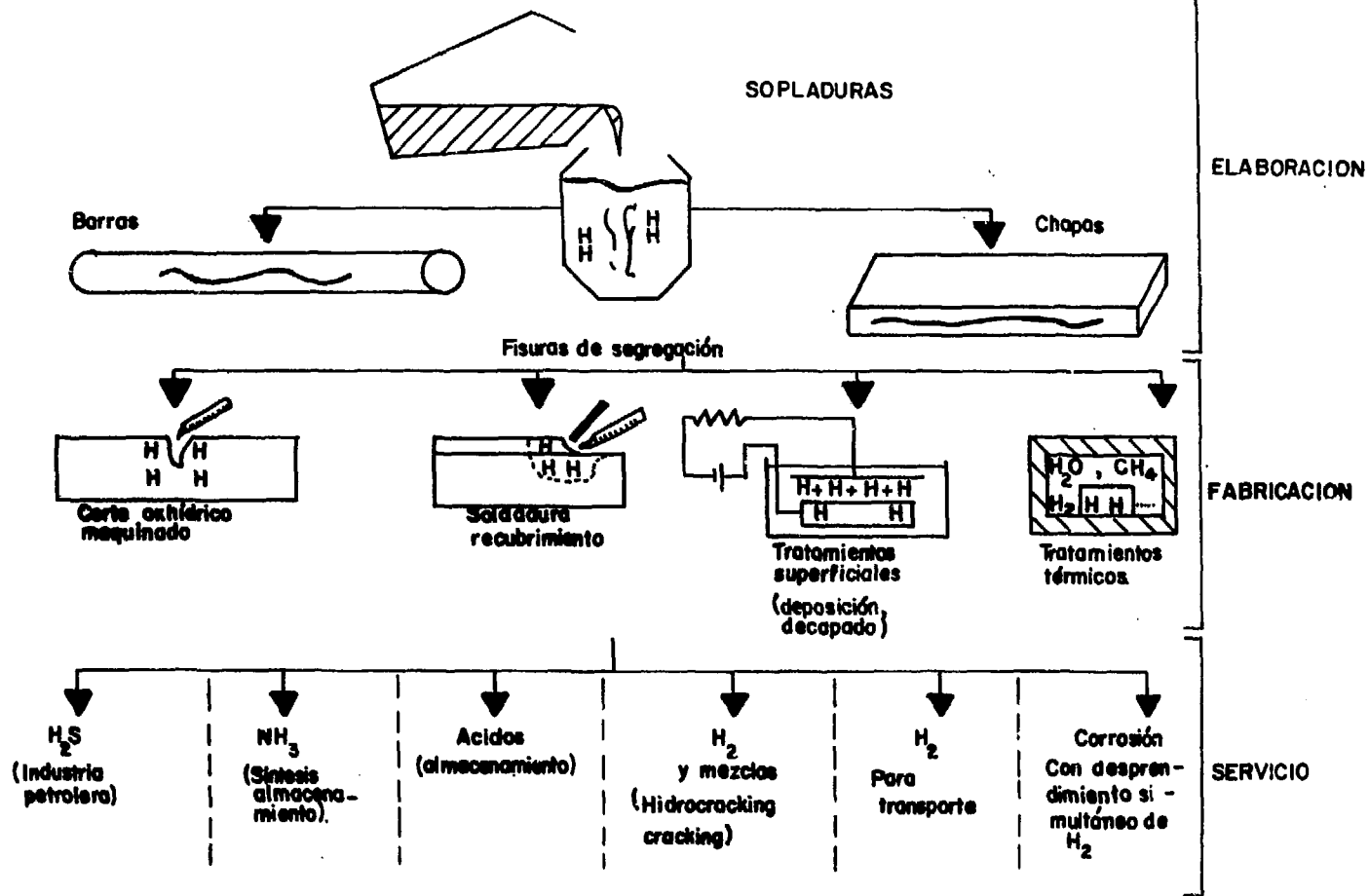
Esta condición degrada las propiedades mecánicas y da lugar a la FPH.

Finalmente, me parece muy instructiva la síntesis gráfica realizada por G. M. Pressouyre (8) sobre los principales problemas de FPH en la industria del acero, que es reproducida en la FIG. 1.

### 3 - PRIMEROS ESTUDIOS SOBRE FPH

Fueron iniciados hace más de un siglo y entre ellos destaco el de W.H. Johnson, publicado en 1875 (9). Al cabo de tres años de trabajo, empieza diciendo que "su atención fue atraída por un cambio notable de las propiedades del hierro que había sido sumergido temporariamente en ácido sulfúrico o clorhídrico. Este cambio es evidente para cualquiera por la extraordinaria disminución de tenacidad y resistencia a la rotura del hierro así tratado. Más notable aún resulta que dicho cambio no sea permanente sino temporario, porque el

FIG 1 - Principales casos de F<sup>2</sup>H en la industria del acero.





metal recupera lentamente, con el transcurso del tiempo, su tenacidad y resistencia originales".

Johnson descubrió que exponiendo al agua el metal fracturado, aún caliente por el trabajo de deformación realizado para romper el alambre, se observaba burbujeo en la superficie. El fenómeno no se observaba si el metal se sumergía en agua estando ya frío.

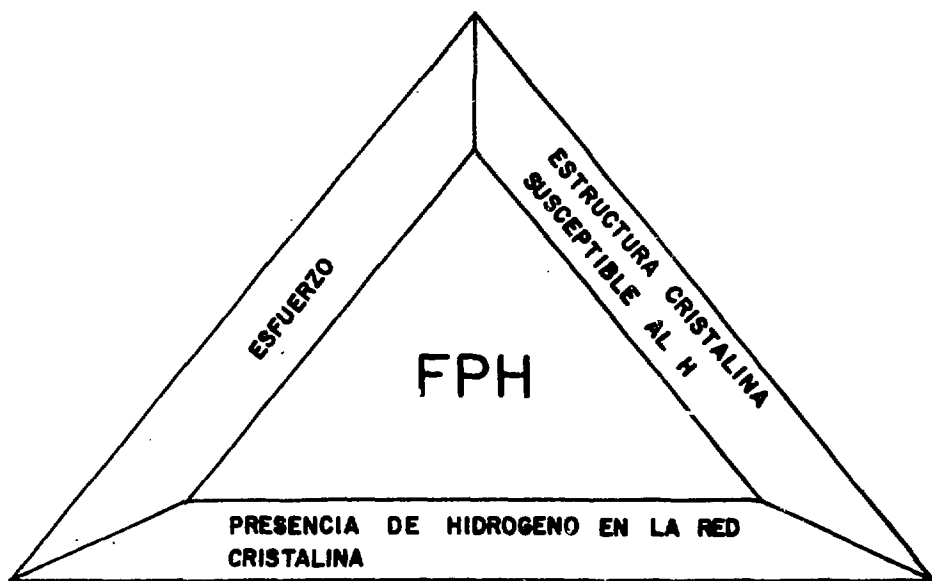
Dedujo que por la inmersión en ácido se incorporaba "hidrógeno naciente" y que éste era luego liberado mientras la pieza estaba caliente.

Ensayó a la tracción alambres cargados con hidrógeno, de los cuales algunos fueron recocidos para eliminarlo. Halló que en aquellos no recocidos la elongación hasta rotura era menor. No pudo hacer la comparación con alambres no cargados, para cuantificar la reversibilidad del proceso.

Todavía completó su trabajo con mediciones de resistencia eléctrica y halló, correctamente, que la misma es ligeramente superior en el caso del metal con hidrógeno ocluido, como sucede toda vez que por alguna causa se altera la periodicidad de la red cristalina de un metal.

Desde los trabajos de Johnson hasta el presente, una gran cantidad de observaciones sobre fallas reales, complementadas con numerosos experimentos, han permitido reconocer las condiciones básicas necesarias para que se produzca la FPH: existencia de hidrógeno, estructura cristalina susceptible y esfuerzo (FIG. 2).

Inmediatamente surge la pregunta: Cómo se mide la FPH?. Los



**FIG. 2: Triángulo fundamental de la FPH.**

ejemplos presentados en el punto 2, en los cuales se supone que los respectivos materiales estaban trabajando a su tensión de servicio cuando fallaron, indicarían que su tensión de fluencia disminuyó por debajo de la de servicio. Podríamos hablar de una nueva tensión de fluencia,  $\sigma_y$  o de una nueva tensión máxima de rotura,  $\sigma_{uts}$ , en presencia de hidrógeno?

Sólo puede decirse que a la tensión de servicio el material falló en un tiempo dado. A una tensión superior (pero inferior a la de fluencia original) hubiese fallado en menos tiempo y viceversa.

La fractura debida a FPH tiene lugar por generación y propagación de fisuras, en una medida mucho mayor que cuando el material no es afectado por el hidrógeno.

Esta es la característica distintiva de la FPH. Un material frágil se fisura más facilmente y se rompe con menor deformación que uno dúctil. Luego un parámetro adecuado para medir la FPH es el porcentaje de estricción en ensayos de rotura. Otro parámetro adecuado es el coeficiente de intensificación de tensiones de la fractomecánica,  $K_{1C}$ , que se vincula con el tamaño de una fisura (material prefisurado) y también con la energía necesaria para que ésta se propague. Hay experimentos sobre piezas soldadas sometidas a cargamento con H (10), donde aparecen fisuras bien visibles en las soldaduras y en las zonas afectadas térmicamente. Aparentemente el triángulo de la FPH no cierra porque no está presente el esfuerzo. Pero es evidente que el mismo proviene de las tensiones internas, porque las fisuras no aparecen en el

caso de piezas análogas, soldadas y tratadas térmicamente antes del cargamento. El ejemplo 2.1.1 ilustra claramente el concepto sintetizado en el triángulo fundamental, para tensiones internas residuales. Debe tenerse muy presente que, salvo en el caso de hidruros presentes como precipitados, el fenómeno es DEPENDIENTE DEL TIEMPO.

Como podrá apreciarse, una cosa es identificar los lados del triángulo fundamental y otra bien distinta es explicar adecuadamente su interacción: como actúa cada uno respecto de los otros dos.

Seguidamente presentaré un resumen sobre los esfuerzos realizados para sistematizar el conocimiento obtenido a lo largo de tantos años de observaciones, experimentos y estudios.

#### 4 - CLASIFICACION DE LOS EFECTOS OBSERVADOS

##### 4.1 - Clasificación según el estado del hidrógeno en la red: combinado o atómico

Ovejero García ha realizado una significativa contribución al encuadre simple e inteligible de los problemas metalúrgicos asociados con la FPH en aceros (5). El ha establecido que los mismos se pueden agrupar según el estado de agregación del H en la estructura cristalina: a) debidos al H combinado, que comprende la molécula de  $H_2$  y el compuesto gaseoso  $CH_4$ , y b) debidos al H en solución sólida, que incluye la especie atómica H y probablemente también el átomo H sin su electrón (los estudios realizados no han aclarado todavía esta situación).

Aunque la división es sencilla, hay que considerar varias características dentro de cada una de sus partes. Véase el

resumen del CUADRO I.

Aquí se destaca primeramente el TIPO de daño que produce el hidrógeno desde el punto de vista observacional. Combinado como  $\text{CH}_4$ , conduce a la fisuración intergranular por descarburación. Combinado como  $\text{H}_2$ , conduce al ampollado (blistering) y en solución sólida, a la rotura diferida. Las características de la primer columna interesan al diseñador y al ingeniero de mantenimiento para evaluar la FPH. Ellas han sido calificadas para cada uno de los tres tipos de daño. Como se trata de una síntesis cualitativa, ella no reemplaza al trabajo original.

En cuanto a la prevención del daño por hidrógeno, no hay sustituto para los ensayos que reproducen las condiciones de servicio con suficiente aproximación.

Con respecto a los ejemplos, el 2.1.3 (tubos de caldera) es un caso de descarburación. El 2.1.2 (plantas de agua pesada) es un caso de ampollamiento. El 2.1.4 (aro del alternador) es un caso de rotura diferida. Se puede aducir que el triángulo fundamental no es aplicable a la etapa de incubación de la rotura diferida. Desde mi punto de vista, el problema se reduce a saber si sólo con cargamento de H, sin tensión aplicada se inducen fisuras.

Esta condición debe satisfacerse cuando se observa con un poder de resolución de unos pocos parámetros de red, o sea de unos  $10 \text{ \AA}$  ( $10^{-3} \text{ \mu m}$ ).

Los métodos de ensayo desarrollados (11) (12), a carga constante o con deformación lenta, permiten suponer que el fenómeno no se desarrolla sin el esfuerzo aplicado.

CUADRO I - PPH EN ACEROS (1981)

ESTADO DEL H DAÑO CARACTS.	HIDROGENO COMBINADO		HIDROGENO EN SOLUCION SOLIDA
	DESCARBURACION	AMPOLLADO	RÓTURA DIFERIDA
Material	Aceros al carbono y aleados (Nelson)	Aceros de baja resist. $\sigma \leq 60 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	Aceros en gen., inclusive inox.
Aplicación	Inf. petróleo, $\text{NH}_3$ , petroquímica	Idem	Idem + estructuras c/trat. electrolit. + estructuras soldadas
Medio	Líquido o gas	Sólo líquido (se inicia con corrosión en medio acuoso)	Líquido o gas
Temperatura	$> 200^\circ\text{C}$	$\leq 200^\circ\text{C}$	$< 200^\circ\text{C}$
Reversibilidad	Daño irreversible	Daño irreversible	Daño reversible, si no hay fisuras (período de incubación)
Ductilidad $\frac{\Delta l}{l_0}$	Disminuye (menor $\delta$ )	Se conserva	Disminuye
Detección	Micrografía: alteración perlita y fisuras en borde de grano	Temprana: micrografía Lejana: ultrasonido-visual	Temprana: no se detecta Lejana: micrografía
Proceso quím./fis.	Descarburation + fisuración intergranular	$\text{H}+\text{H}_2$ ; acumulación en microporos e inclusiones; fisuración	Probablemente descohesión No hay acuerdo
Estructura más sensible	Aquellas que no poseen carburos estables (Cr, Mo)	Aquellas con inclusiones no metálicas (p.ej. $\text{Sb}$ ) y bandedo por trabajado en frío	Estructuras de temple (martensita)
Esfuerzos que intervienen	Continuos y elevados	La reacción $\text{H}+\text{H}_2$ en microporos o discontinuidades origina $\sigma_{\text{int}}$ (origen fisura). $\sigma_{\text{ext}}$ contribuye a su propagación	Pueden ser continuos, crecientes o cíclicos
Nivel de riesgo	Alto	Medio (detección ultrasónica/visual)	Alto
Prevención	Adición aleantes que formen carburos estables: Cr, Mo, N, V, Ti Selección por curvas Nelson Ensayos según condiciones servicio	Adición 0.28% Control S ( $< 0.006\%$ ) Control de impurezas ( $\text{S} < 20\mu$ ); morfología preferencial: esférica (adición de Ce, Ca, tierras raras). Homogeneizar estructura por temple + revenido Ensayos: idem ant.	En inox.: evitar transición austenita martensita por deformación plástica. Recomend. AISI 316L. Mantener $\frac{1}{2}$ ferrita $\phi$ bajo en soldaduras. En gen.: evitar estructuras de temple Controlar montaje de planta (soldaduras, entallas, tensión de abollado, etc.) Ensayos: idem ant.

#### 4.2 - Clasificación según las "fuentes clásicas de FPH"

Fue presentada en el Simposio de la ASTM de Los Angeles en 1974 (11). Como estableció una nomenclatura que se sigue usando, creo conveniente resumir la clasificación siguiendo la introducción del simposio (12), que figura en el CUADRO II, donde también hay otros datos aportados por H.R. Gray (13).

Comparando el CUADRO II con el CUADRO I, se puede establecer la correspondencia entre las columnas "ESTADO" FPHE y FPHE del CUADRO II, con las columnas HIDROGENO COMBINADO e HIDROGENO SOLUCION SOLIDA del CUADRO I.

La columna FPHE (FRAG. POR H.EXT) del CUADRO II, que no existe en CUADRO I, fue motivo de duda para los mismos participantes del Simposio.

Fidelle (14) y Nelson (15) adelantaron su opinión sobre la indistinguibilidad entre FPHE y FPHE porque, para los aceros, el mecanismo de la FPH dentro del metal es el mismo en ambos casos. Pero si el ingreso de hidrógeno desde el exterior es lento, la cinética de ambos procesos es diferente.

Para catalogar casos prácticos de FPH en aceros, conviene retener la clasificación de Ovejero García: Hidrógeno Combinado, con sus manifestaciones a alta temperatura (descarburación) y a baja temperatura (ampollado) y, por otra parte, Hidrógeno en Solución Sólida (rotura diferida).

Para aleaciones que forman hidruros, conviene agregar solamente un nuevo apartado dentro del estado combinado, incluyendo en él la combinación  $MH_x$ . Su presencia da lugar

CUADRO II - CLASIFICACION ASTM (1972) (11) y (12)

FUENTES CLASICAS DE FPH (Aceros y aleaciones diversas)			
ESTADO DEL H CARACTS.	FPHC-POR HIDROGENO COMBINADO	FPHF-POR HIDROGENO EXTERNO	FPHI-REVERSIBLE POR HIDROGENO INTERNO
GENERALIDADES	<p>Luego de absorbido, el H puede reaccionar con la matriz, cerca de la superficie o lejos de ella:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1- con matriz o elemento aleante: hidruro <math>MH_x</math>. Este puede tener formación espontánea o inducida por tensión</li> <li>2- <math>H+H \rightarrow H_2</math>. Se da luego de procesamiento de elaboración y manufactura y soldadura</li> <li>3- con elemento extraño de la matriz, formando gas. Ejemplos:                     <ol style="list-style-type: none"> <li>i) <math>4H+Fe_3C \rightarrow 3Fe+CH_4</math> (origina fisuración intergranular)</li> <li>ii) en Cu: <math>2H+O_2 \rightarrow H_2O</math> (origina ampollado)</li> </ol> </li> </ol>	<p>Clasificación establecida por NASA en la década del '60, ante falla tanques almacenamiento <math>H_2</math> (350 a 700 atm)</p> <p>Otro nombre: FPH a alta presión. NASA realizó programa de estudio sobre aceros estructurales</p> <p><u>NOTA:</u> ver aclaración en el texto sobre inclusión de esta columna en la siguiente (puntos 4.2 y 6g) y también las referencias (14) y (15)</p>	<p>Otros nombres: frag. a deformación lenta; rotura diferida. Ejemplos:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>i) electrodeposición (Cd en acero de alta resist.)</li> <li>ii) fusión</li> <li>iii) ataque químico (pickling)</li> </ol> <ul style="list-style-type: none"> <li>Para reversibilidad, no debe haber ni reacción qca. del H en la red, ni microfisuración. Se la obtiene anulando <math>\sigma</math> y recociendo.</li> <li>Hay período de incubación controlado por difusión.</li> <li>Las fisuras tienen iniciación interna.</li> <li>Materiales sensibles: aceros alta resistencia, aleaciones base Ni de alta resistencia e inoxidables austeníticos de formados siempre que estén fuertemente cargados con hidrógeno.</li> </ul>
FUENTE USUAL DE H	H gaseoso o atómico de cualquier fuente	gaseoso ( $H_2$ )	proceso electrolisis } aportan hidrógeno corrosión }
CONDICIONES TÍPICAS	Tratamiento térmico o servicio en medio con H, usualmente a temp. elevada	Presión de gas $10^{-11}$ a $10^3$ $Kgf/cm^2$ Más severa a temp. amb. Observada entre $-100^\circ$ y $700^\circ C$ Pureza gas es importante: ppm $O_2$ retarda; ppm $H_2$ acelera Veloc. de deformación es importante	contenido medio de H, 0.1 a 10 ppm, más severa cerca de temp. amb., observada entre $-100^\circ$ y $100^\circ C$ . Veloc. de deformación es importante
INICIACION DE FISURAS	usualmente interna, a partir de burbujas u hojuelas	superficial o interna (no hay acuerdo)	Iniciación de fisuras internas Incubación (reversible) crecimiento lento fractura rápida.



a una fragilización que aumenta con la velocidad de deformación, en tanto que en los otros casos considerados (des carburación, ampollamiento, rotura diferida), la FPH es inversamente proporcional a la velocidad de deformación y dependiente del tiempo (15).

## 5 - MODELO DETALLADO

En el punto anterior hemos logrado cierto avance hacia la comprensión de los fenómenos de la FPH, porque ahora podemos establecer alguna correlación entre el daño y las condiciones de servicio.

Para desarrollar métodos de control y prevención del daño, es preciso conocer:

- a) El modelo físico del sistema hidrógeno-metal
- b) El funcionamiento del modelo (reacciones ante esfuerzo, en función del tiempo)
- c) La importancia relativa de las reacciones

Cualquiera sea la situación inicial, por ejemplo metal cargado con hidrógeno durante una electrodeposición, o puesto en contacto con un medio que le aporta hidrógeno, se reconocen en la FPH tres influencias primarias:

- a) Ubicación inicial y estado del hidrógeno (origen)
- b) Reacciones de transporte del hidrógeno desde su origen hasta el punto donde puede causar FPH
- c) Interacción que produce la FPH.

Posiblemente la más importante sea el proceso de transporte, que controla la velocidad de arribo del H hasta alguna ubicación crítica en la superficie del metal o en seno del mismo; de este modo, el proceso controla la velocidad o la seve

ridad de la fragilización de la estructura (16).

Si se obstaculiza o elimina cualquiera de las reacciones parciales que constituyen el proceso de transporte, la estructura será menos susceptible a la FPH y puede no mostrarla.

Además de estas influencias primarias, hay un gran número de otras secundarias que pueden influir en la FPH a través de su efecto sobre las primeras. Algunas de ellas son: impurezas del medio o del metal, películas superficiales de hidruro u óxido y estado triaxial de tensiones en el seno del espécimen.

La FIG. 3 ha sido concebida para ilustrar estas influencias (16). Los pasos básicos del proceso de FPH están subrayados e incluyen el origen del H y su transporte y los procesos de interacción de formación de hidruro, descohesión de la red, interacción del H con dislocaciones y presurización. También se muestran algunas influencias secundarias: impurezas del medio, hidruros y óxidos superficiales, flujo plástico en la raíz de la fisura, triaxialidad de tensiones.

Para el estudio de la FIG. 3 conviene tener presente las siguientes notas:

- a) Los óxidos impiden frecuentemente la disociación  $H_2 \rightarrow H+H$
- b) Los hidruros pueden retrasar la entrada de H en la red cristalina
- c) Las reacciones de transporte comprenden: difusión gaseosa; quemisorción y disociación;

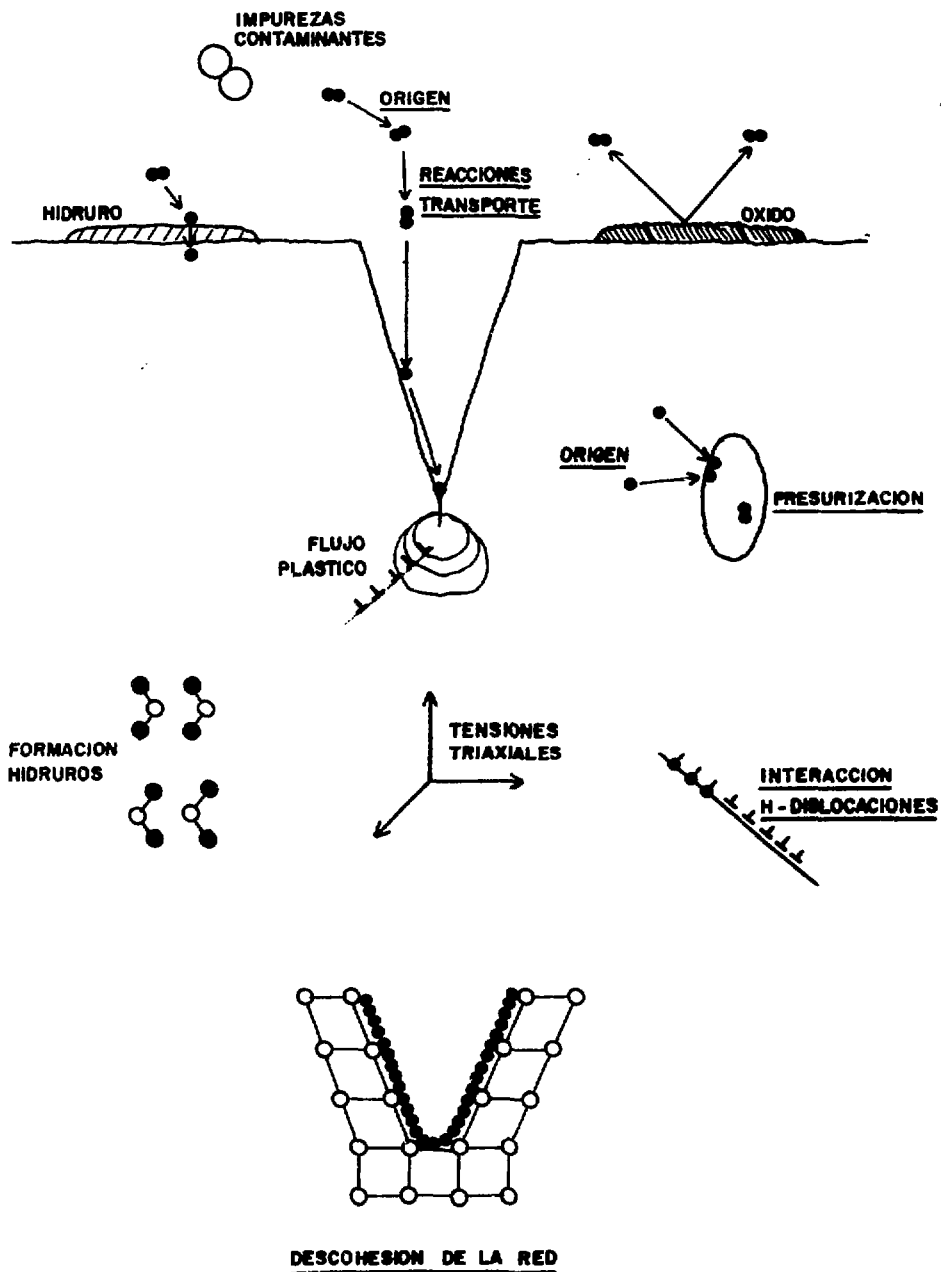


FIG.3- Esquema de las influencias primarias y de algunas secundarias en la FPH

migración atómica y adsorción; solución; difusión por la red cristalina

- d) El grado de flujo plástico en la raíz de la fisura determina la tenacidad en ese punto. A mayor flujo plástico menor efecto del H.
- e) La interacción entre H y dislocaciones facilita el transporte del hidrógeno por la red cuando las dislocaciones se mueven. El resultado es equivalente a una mayor difusión del H en la red.
- f) Los hidruros precipitados son sitios de acumulación del H, el cual pasa a H<sub>2</sub> y crea presiones muy elevadas, como en caso del microporo representado en la figura.
- g) La presurización puede producir tensiones del orden de diez veces la de fluencia del metal, que dan origen a fisuración interna.
- h) El H en presencia de tensiones triaxiales favorece la descohesión de la red y pequeñas concentraciones de contaminantes pueden tener gran influencia en el proceso de transporte y cambiar el efecto sobre la FPH de un medio que aporta hidrógeno. Por ejemplo, pequeñas cantidades de oxígeno pueden eliminar el efecto degradante del H sobre las propiedades mecánicas. En tanto que pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> en un medio que contiene hidrazina, pueden inducir severa FPH en un medio normalmente pasivo.

En base a estas consideraciones, resulta claro que las interacciones H-metal que conducen a la FPH son específicas, pero que pueden actuar en forma independiente o combinada y, además, dependen de muchas influencias secundarias.

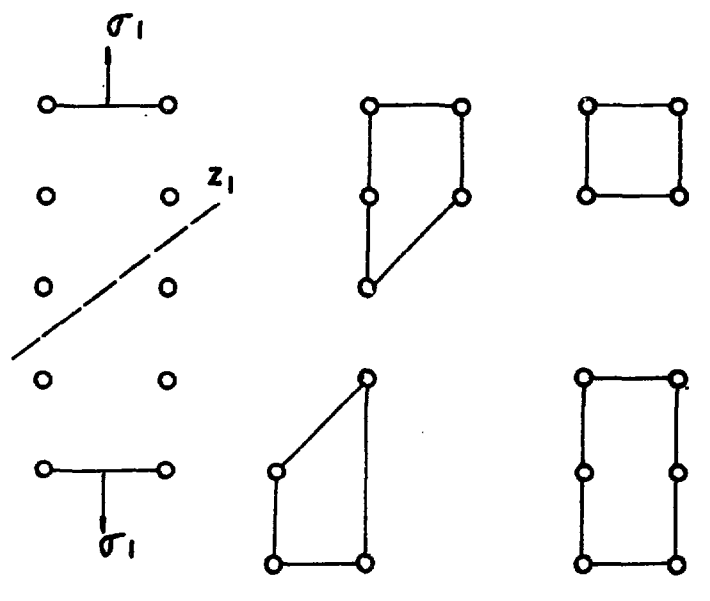
#### 6 - MODELO CONCEPTUAL

El modelo anterior está constituido por un conjunto de mecanismos, pero no hallamos algo así como la descripción de un proceso básico de interacción metal-hidrógeno que sería la vinculación (pernos) del triángulo fundamental de la FPH. C.D. Beachem, del Naval Research Laboratory, hizo un importante esfuerzo por hallarlo y publicó "una selección de artículos y trabajos sobresalientes de la literatura científica" (17), que incluye 31 publicaciones (una propia) A su vez estas publicaciones comprenden en conjunto unas 800 citas.

Beachem considera que la FPH se traduce en una fisuración asistida por el hidrógeno. Emplea la palabra "asistida" porque "la presencia de hidrógeno suficientemente concentrado, como soluto en la red inmediata a la raíz de la fisura, contribuye a cualesquiera procesos que la microestructura permita". Todos los fenómenos de esta naturaleza se pueden explicar por plasticidad concentrada o por clivaje perfecto. Ambos conceptos de separación atómica se ilustran en la FIG. 4.

Los aspectos más destacados de la fisuración asistida por el hidrógeno son los siguientes (Beachem):

- a) El aumento de la concentración de hidrógeno origina disminución de las cargas aplicadas que se



a) Esfuerzos.

b) Plasticidad concentrada.  
(deslizamiento)

c) Clivaje perfecto.

FIG. 4: Separación atómica.

requieren para fisuración, porque hay más H disponible para operar uno de los mecanismos de la FIG. 4.

- b) El aumento de esfuerzo  $\sigma$  disminuye la concentración de H requerida para fisuración porque cualquiera de estos dos procesos de separación atómica necesita menos ayuda del hidrógeno.
- c) La iniciación de las fisuras se debe probablemente al mismo mecanismo atómico que su propagación.
- d) El hidrógeno disuelto en la red puede causar fisuración por difusión hacia regiones de microestructura débil, como bordes de grano, o hacia la raíz de la fisura; con lo cual entra en operación uno de los dos mecanismos ilustrados. Esta difusión requiere tiempo y así se explican los fenómenos que dependen de la velocidad de la deformación y del tiempo de incubación.
- e) Cuando el hidrógeno está disponible junto a la superficie del metal, puede ingresar inmediatamente a la raíz de la fisura y asistir a cualquiera de los dos procesos atómicos: plasticidad y clivaje perfecto. La fisuración en hidrógeno gaseoso a presiones igual o inferior que la atmosférica, muestra que la presión interna originada por la acumulación en poros y fisuras no puede explicar por sí misma la fisuración asistida por hidrógeno.

Creo oportuno señalar que en este caso, el esfuerzo debe

estar presente como tensión aplicada o tensión residual. Con hidrógeno solo, el proceso es reversible por desgasado y no aparece la FPH.

- f) El hidrógeno gaseoso en las fisuras interiores no difiere del externo al metal, salvo que en el primer caso puede acumularse y originar altas presiones. Bajo una fuerza impulsora como la que proporciona el cargamento catódico, el hidrógeno puede difundir hacia las superficies planas de la fisura, recombinarse como  $H_2$ , ingresar al volumen interno de la fisura, e interactuar con su raíz, de la misma manera como el hidrógeno externo interactúa con la raíz de una fisura superficial.

Cuando el  $H_2$  llega a la superficie del Fe, primeramente efectúa quemisorción; en este proceso la fuerza de unión es covalente. Enseguida se disocia y se adsorbe, proceso en el cual la fuerza actuante es de Van der Waals. La quemisorción en el Fe es virtualmente instantánea en el medio ambiente (18).

- g) Fragilización ácida; fractura diferida; formación de hojuelas; fisuras múltiples y fisuración en frío en soldaduras; fisuración asistida por el hidrógeno; fragilización por hidrógeno; fisuración por hidrógeno; fragilización por hidrógeno gaseoso; fragilización interna (y externa); fragilización por electrodeposición; fragilización reversible (e irreversible); fisuración ba



jo carga constante; rotura bajo esfuerzo; fatiga estática; fragmentación; fragilización por envejecimiento por deformación; fragilización por deformación lenta y fisuración bajo tensión en presencia de  $H_2$ , corresponden todas al mismo mecanismo, por lo menos cuando se aplican a acero. Cada frase tiene su propio matiz, adecuado a su aplicación o al grado de daño, pero todas se pueden explicar por el mismo mecanismo atómico.

- h) El hidrógeno interactúa con las dislocaciones facilitando su movimiento, o su generación, o ambas cosas a la vez (19).

En este modelo conceptual, todas las influencias primarias del modelo detallado (FIG. 3) se reducen a dos: fluencia localizada (o plasticidad localizada), facilitada por la interacción entre el hidrógeno y las dislocaciones; y descohesión (o clivaje perfecto), facilitado por la interacción entre el hidrógeno y los átomos de la red cristalina. Esta parece una conclusión interesante para los físicos (apoyada en excelente microscopía electrónica) pero deja al ingeniero a merced de sus problemas. Sin embargo, el modelo orienta hacia la importante línea de investigación sobre la interacción del hidrógeno con la red cristalina. Una vez conocida ésta, debe ser posible modificar inteligentemente la red (variando la composición química, los procesos de manufactura, los tratamientos térmicos y las condiciones de operación) como para atenuar el efecto nocivo del hidrógeno.

## 7 - MODELO DINAMICO

G.M. Pressouyre y I.M. Berstein han trabajado sobre una idea básica probablemente originada por Darken en 1941: el daño inducido por el hidrógeno se produce con alta probabilidad en sitios localizados en la red metálica, donde hay heterogeneidades como bordes de grano, superficie de partículas de una segunda fase segregada y, en general, solutos en posición intersticial (20).

Para reducir las variables del sistema, los investigadores trabajaron con Fe, al cual le adicionaron cantidades variables de C y Ti. El efecto del Ti fue reducir o eliminar la existencia de solutos intersticiales móviles y dejar los bordes de grano como principales inhomogeneidades del metal; de este modo, la fisuración inducida por el H resultó esencialmente intergranular.

En trabajos ulteriores, G.M. Pressouyre redefine y precisa ideas esbozadas por investigadores que lo precedieron; y formula esencialmente dos conceptos: el concentración crítica y el de trampa (8).

### 7.1 - Concentración crítica

En todas las teorías enunciadas hasta el presente, se reconoce que para originar la FPH debe existir una acumulación suficiente de H sobre un defecto de la red cristalina del metal. Así, por ejemplo, puede existir presión suficiente para abrir una interfase, o una cantidad suficiente de H adsorbido o disuelto como para disminuir críticamente la energía superficial o la cohesión o, todavía, una cantidad precisa de H que actúa sobre el movimiento de las disloca-

ciones.

Como toda FPH requiere la formación y propagación de una fisura con tensión externa aplicada o sin ella, estas consideraciones conducen naturalmente al concepto de concentración crítica esquematizado en la FIG. 5.

Brevemente, se puede considerar que una fisura no se inicia en un defecto en tanto el esfuerzo de cohesión  $\sigma_C^0$

sea superior al esfuerzo total  $\sigma_T^0$ , que es la suma de los esfuerzos  $\sigma_R^0$  (residual) y  $\sigma_a^0$  (aplicado). En el

caso ilustrado, tenemos una microfisura originada por una inclusión de MnS, durante la laminación. El esfuerzo residual proviene del laminado; el aplicado, puede ser impuesto por el servicio, o por el ensayo, o aún inexistente.

Cuando esta microfisura está en presencia de H, puede haber primeramente un descenso de la fuerza de cohesión  $\sigma_C^H < \sigma_C^0$ .

Luego puede sumarse a la tensión aplicada  $\sigma_a^0$  una presión de H,  $P_{H_2}$ . La tensión residual puede ser a-

fectada en uno u otro sentido, de modo que  $\sigma_R^H \neq \sigma_R^0$  (nota-

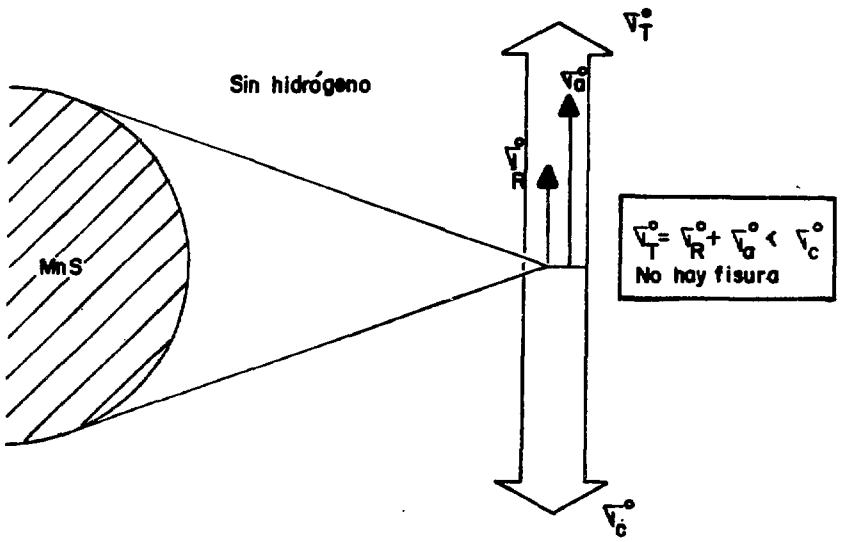
mos, p. ej. la formación de redes de dislocaciones des-

pués del cargamento catódico, como prueba de los esfuer-

zos generados por el H disuelto). El resultado general es

que, en presencia de H, el esfuerzo local puede sobrepasar al de cohesión:  $\sigma_T^H > \sigma_C^H$

Se define la concentración crítica  $C_K$  de un defecto como aquella para la cual la concentración  $C_H$  del H atrapado en el defecto determina el umbral de iniciación de una fisuras (FIG. 6). Si  $C_H > C_K$ , habrá iniciación y propagación de fisura, algo así como cuando  $K_1$  (factor de concentración de tensiones) alcanza el valor  $K_{1C}$  en fractomecánica.



$$\sigma_T^H = \sigma_R^H + \sigma_G^H + \sigma_{H_2}^H > \sigma_C^H$$

$$\sigma_C^H < \sigma_C^0$$

$$\sigma_T^H > \sigma_T^0$$

Fisuración

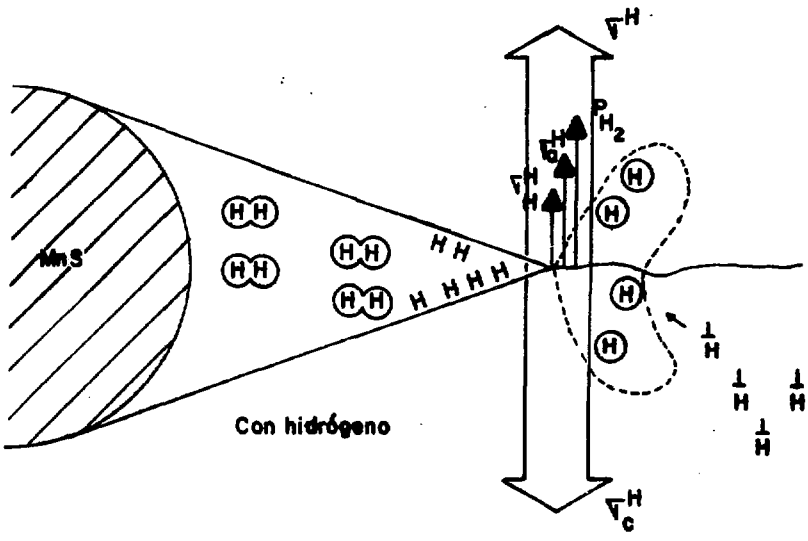
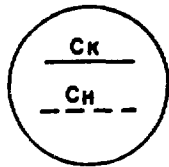
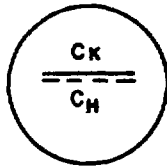


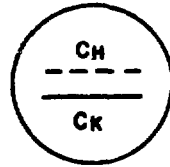
FIG5-Efecto del hidrógeno sobre los esfuerzos (7)



**DEFECTO SIN  
FISURACION**



**UMBRAL DE  
FISURACION**



**FISURACION Y  
PROPAGACION**

**FIG. 6: Generalización del problema de la FPH para un defecto cualquiera , según los valores de la concentración de hidrógeno atrapado en el mismo ( $C_H$ ) y de la concentración crítica ( $C_K$ ), característica de ese defecto.**

De acuerdo con los esquemas de las FIG. 5 y 6, el umbral de fisuración  $C_H = C_K$  corresponde a  $\sigma_T^H = \sigma_C^H$ ;  $C_H$  corresponde a la cantidad de H asociada al defecto (hidrógeno molecular, adsorbido o disuelto).

Este esquema simple, de asociación de un  $C_K$  característico a cada defecto, se complica rápidamente cuando se considera la variedad de parámetros que obran sobre  $C_K$  y  $C_H$  como lo muestra la FIG. 7.

Lamentablemente, la naturaleza del trabajo me impide tratar estos parámetros con algún detalle; la figura ayuda a retener por lo menos su lista. En el punto 9, donde se consideran acciones de control sobre algunos de estos parámetros, hay comentarios adicionales. Por extensión, se puede hablar de la concentración crítica global de un acero, dada por la concentración total a partir de la cual aparecen las primeras fisuras. Este es el valor que se puede obtener experimentalmente, como se verá más adelante.

## 7.2 - Trampas para el hidrógeno

La iniciación de una fisura es asistida por la migración de H hacia un defecto de la red cristalina (ver 6, d) o hacia una zona especialmente tensionada de la misma (ver 5, h)). Considerada desde la posición correspondiente al punto de acumulación de H en la red, la situación puede ser descrita como una captura del H y dicho punto puede ser considerado como una trampa para el H. Cuando un átomo de H salta de un sitio normal de difusión a una trampa, su probabilidad de retorno al sitio original o a otro idéntico, es menor. La probabilidad de salto del H de un

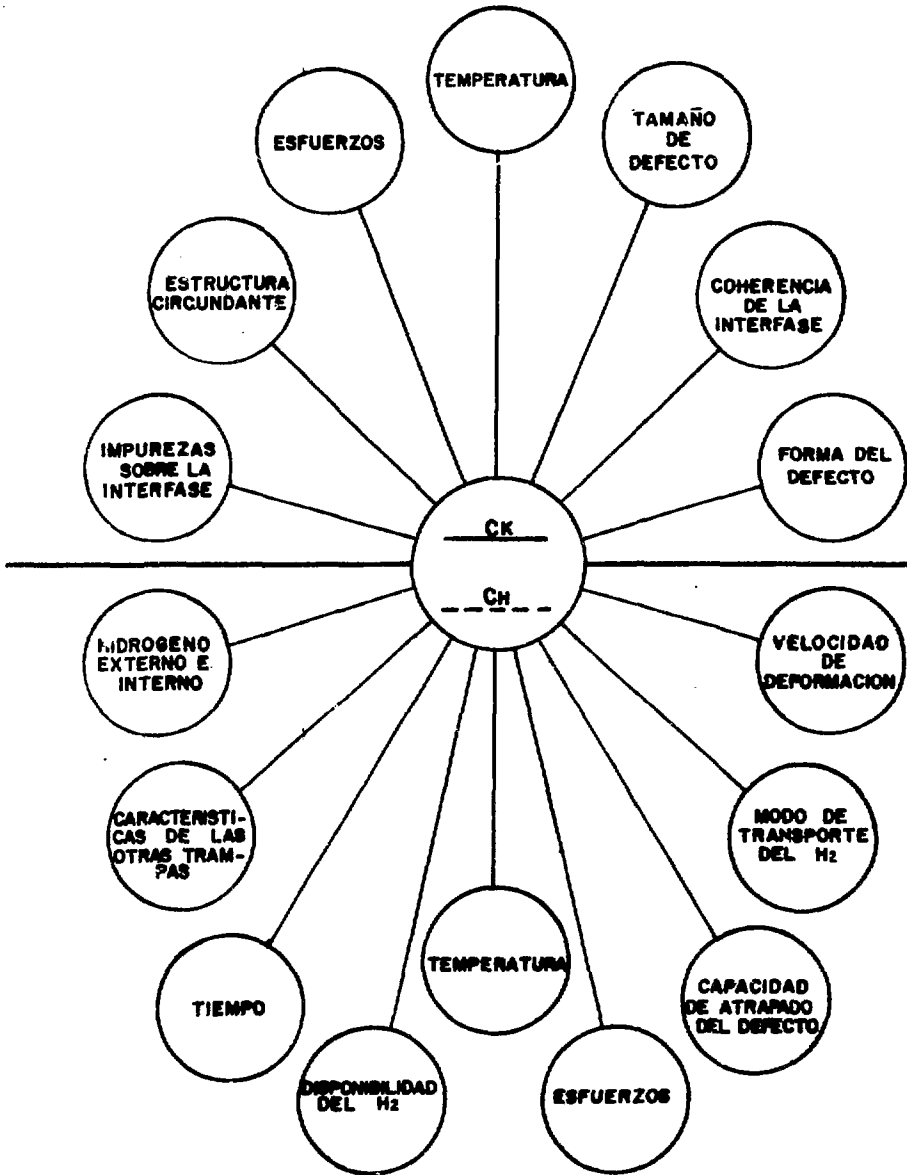


FIG. 7: Algunos parámetros que inciden sobre la concentración local del hidrógeno atrapado en un defecto,  $C_h$  (7).

sitio de la red a otro, resulta modificada sea por la existencia de una fuerza impulsora en una dirección preferencial, por una discontinuidad física de la red, o por una combinación de ambos casos.

En el primero, si bien la altura media de la barrera del potencial de red que el átomo debe superar, permanece constante en cualquier dirección que intente el salto, existe un gradiente de concentración de H, de temperatura o de esfuerzo, que provee una fuerza directriz orientada en una dirección particular. En el segundo caso, la presencia del defecto crea una discontinuidad física en la red cristalina y entonces la altura media del potencial que el hidrógeno debe superar, es menor en una dirección particular. El ejemplo típico está dado por el núcleo de una dislocación de borde. Conviene aclarar que la fuerza directriz debida al gradiente térmico se genera por el aumento de solubilidad del H con la temperatura.

A los fines de este trabajo, el concepto de trampa queda completo considerando la reversibilidad. Esta queda expresada por la probabilidad que tiene un átomo de H de salir de su trampa bajo condiciones bien definidas (p. ej. temperatura). Se puede considerar que la trampa reversible, en estado estacionario, tiene atrapada una cantidad de H en equilibrio con el H difusible del material. En tanto que una trampa irreversible, en el mismo estado, tiene atrapada una cantidad de H independiente de la concentración de H difusible



### 7.3 - Hidrógeno atrapado y FPH

De acuerdo con el concepto de concentración crítica el valor de la concentración de H atrapado determina la iniciación de una fisura. Considerando una microfisura preexistente, susceptible de propagarse (FIG.2), debemos tener en cuenta que la cantidad de hidrógeno que atrapa no depende sólo de sus propias características de trampa, sino también de las otras trampas de la red. Si se trata de una trampa irreversible, ella será siempre un sumidero de H. En el caso de una trampa reversible, podrá ser un sumidero o una fuente. La alternativa (acceptora o donora) depende de varios parámetros, principalmente:

- a) del modo de transporte del H en la red (difusión, dislocación o cortocircuito, p.ej. por bordes de grano. El transporte por dislocaciones es  $10^4$  veces más veloz que la difusión. Las dislocaciones transportan  $10^3 - 10^4$  veces más H que el frente de difusión).
- b) del estado inicial del material (con cargamento FPFI, o sin él, FPHE).

La acción de la trampa es importante no sólo por la cantidad  $C_H$  que el defecto atraparé eventualmente, sino también por la cantidad de H que aportará a las trampas vecinas.

Con respecto al estado inicial del material, podemos bosquejar una explicación para la diferencia entre FPFI y FPHE, que es esencialmente cinética, como dijimos en el punto 4.

Supongamos que el transporte se debe principalmente al movimiento de dislocaciones. En el caso del hidrógeno externo (FPHE) las que nos interesan son aquellas que conducen el hidrógeno desde la superficie hacia el defecto donde está la fisura potencial. Si todas las trampas están vacías de hidrógeno actuarán como sumideros. De manera que la dislocación encontrará al defecto interno elegido con bastante menos hidrógeno que cuando partió de la superficie y  $C_H < C_K$  durante largo tiempo.

Si se trata de material cargado previamente, es decir con hidrógeno interno (FPHI), contiene algo de él en todas las trampas, incluyendo el defecto interno elegido para nuestro estudio. Cuando una dislocación avanza hacia él, puede perder H en una trampa irreversible más fuerte que ella; pero puede luego recargarse sobre una trampa reversible antes del encuentro que nos interesa. Por consiguiente, el defecto analizado puede ver arribar bastante más hidrógeno que si sólo existieran sumideros y  $C_H$  puede sobrepasar rápidamente el valor  $C_K$ , porque la trampa reversible se desempeña como fuente.

Estas son situaciones muy esquemáticas, porque también hay casos de FPHE en que las trampas reversibles pueden comportarse como fuentes.

### 3 - APLICACION DE LOS MODELOS PARA LA OBTENCION DE INFORMACION

Los modelos son complementarios para explicar los casos prácticos y proporcionan una especie de lenguaje para elaborar ideas sobre la prevención del daño. El modelo dinámico propone parámetros que son medibles macroscópicamente y cuya

interpretación, según creo, es más directa para los ingenieros de diseño, de operación, de mantenimiento y de control de calidad.

#### 8.1 - Métodos de ensayo

La publicación fundamental sobre este tema es la (11). Los trabajos que contiene ya han cumplido 10 años. Empleando los conocimientos ordenados y/o desarrollados por Pressouyre se puede decir que cada tipo de ensayo es una combinación de: a) origen del H (FPHE o FPFI) y b) modo de transporte (por difusión o por dislocaciones; no se considera el cortocircuito a la difusión que representan los bordes de grano, caso muy particular). Esta combinación permite clasificar los ensayos en 4 grupos, como muestra el CUADRO III. Es importante destacar que los resultados obtenidos mediante un ensayo escogido de un grupo, no son necesariamente coincidentes con los obtenidos mediante otro ensayo del mismo grupo. Por ejemplo, a menudo resulta injustificado comparar dos aceros (susceptibilidad a la FPH), cuando uno fue caracterizado mediante el ensayo de discos standard y el otro mediante el ensayo de tracción de probetas cargadas con H.

El CUADRO III permite al lector con ciertos conocimientos básicos tener una idea de casi todos los ensayos empleados actualmente, a excepción del de discos standard; por esta razón lo describiré brevemente a continuación, pero en todos los casos sugiero consultar la referencia (11).

Las probetas tienen 57 mm de diámetro y 0.75 mm de espesor

CUADRO III - CLASIFICACION DE ENSAYOS Y ROTURAS SEGUN LOS PARAMETROS DEL MODELO DINAMICO (7)

GRUPO DE PARAMETROS	EJEMPLOS DE ENSAYOS CORRESPONDIENTES	EJEMPLOS DONDE HAY ROTURAS EN LAS QUE INTERVIENE ESTE GRUPO DE PARAMETROS
FPHE; transporte por dislocaciones	Ensayo de disco standard Ens. de tracción en atmósfera H <sub>2</sub> Fractomecánica bajo H <sub>2</sub> (K <sub>1CH</sub> )	Dispositivos que trabajan bajo tensión y bajo presión de H <sub>2</sub> , en los cuales el límite elástico puede ser sobrepasado
FPHI; transporte por dislocaciones	Ensayos de discos, de tracción, de fractomecánica, con probetas cargadas previamente con H	Dispositivos que trabajan bajo tensión, donde el límite elástico puede ser sobrepasado y cuyas paredes hacen contención de H <sub>2</sub> (después de soldadura o tratam. superficial, p.ej.)
FPHE; transp. por difusión	Ensayo de rotura diferida en atmósfera de H <sub>2</sub> (σ >>σ <sub>y</sub> ) Ensayo de amollado	.Paredes en presencia de SH <sub>2</sub> , que dan lugar a amollado .Dispositivos en presencia de H <sub>2</sub> , con tensión aplicada σ >>σ <sub>y</sub> (ten. de fluencia)
FPHI; transp. por difusión	Ensayo de rotura diferida con probetas precargadas	Dispositivos donde las paredes hacen contención de H <sub>2</sub> (después de soldadura o tratam. superficial, p.ej.), con tensión aplicada σ >>σ <sub>y</sub>

Se montan en un dispositivo que permite someter el disco a la presión del fluido cuya influencia se desea estudiar, actuando sobre una de sus caras. Si se trata de  $H_2$ , en un ensayo se eleva la presión a razón de 60 bar/min hasta el estallido del disco (600 a 800 bar para aceros). El ensayo se repite con otro disco análogo, esta vez con He como fluido comprimido. Si el cociente de las presiones de estallido  $P_{He}/P_{H_2}$  es mayor que 1, existe FPH. Se suele tomar el valor 2 como límite superior de aceptación. El dispositivo permite realizar ensayos a distintas temperaturas y otros de rotura diferida. Creo que es el ensayo más significativo para materiales empleados en recipientes de presión y cañerías porque el disco está sometido, durante la deformación previa al estallido, en la cúpula, al régimen biaxial de esfuerzos que caracteriza a dichos componentes. El equipo, en su desarrollo actual, permite unos 20 ensayos diarios.

Para ensayos específicos en solución acuosa de  $SH_2$ , que interesan a la industria del petróleo y a la CNEA, conviene consultar la referencia (21) (norma NACE para pruebas a tensión constante y uniforme; rotura diferida) y la ref. (22), que es la norma de ensayo para probetas dobladas en U,  $180^\circ$  sometidas a tensiones no uniformes.

Por último, pero de ningún modo menos importante, los ensayos de fractomecánica en atmósfera de hidrógeno (hasta 400 bar) permiten calcular  $K_H$  (umbral del factor de intensidad de tensión), velocidad de crecimiento de fisura,  $da/dN$ , comportamiento cinético de la fisura bajo carga cíclica

da/dN, esfuerzos permisibles y longitudes de fisura permisibles (23).

## 8.2 - Métodos de estudio

Veamos en qué medida las técnicas actuales permiten la caracterización de un acero desde el punto de vista del a trapado de hidrógeno, la concentración crítica y la susceptibilidad a la FPH. Creo conveniente por lo menos mencionar qué experimentos se realizan para sustentar los modelos presentados. Primeramente me referiré a los métodos experimentales que ponen en evidencia la existencia de trampas de hidrógeno.

8.2.1 - Técnica de desgasado: Se toma una probeta cargada previamente con hidrógeno y luego se la hace desgasar a temperaturas crecientes, pasando de una temperatura a la siguiente sólo cuando el desgasado en la anterior ha cesado.

En la FIG. 8 se muestra una curva típica de desgasado. Entre  $T_1$  y  $T_2$  no se produce desgasado. A  $T_2$  desgasan las trampas que eran irreversibles hasta esa temperatura. Si se hace variar la densidad de defectos que se supone funcionan como trampas irreversibles se los puede identificar, siempre que la cantidad de hidrógeno extraído cambie consecuentemente.

## 8.2.2 - Técnicas de permeación

La mayoría de ellas consiste en la exposición de la cara de la probeta (disco p.ej.) al hidrógeno y en la medición del flujo que la atraviesa. Esta es la primera permeación y corresponde a la difusión a través del material, que tiene todas las trampas de hidrógeno vacías; es la más

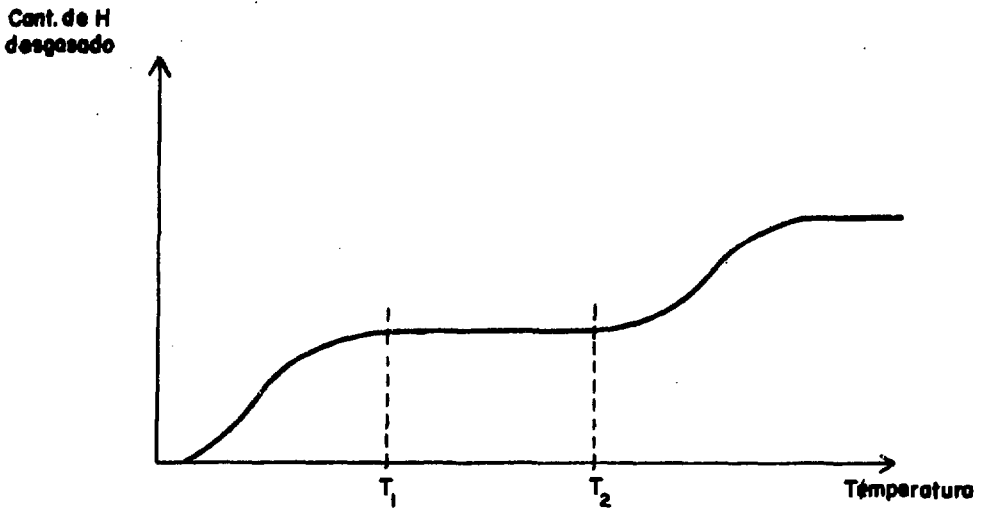


FIG.8 Curva típica de desgasado

lenta. Luego se desgasa la probeta, proceso en el cual las trampas irreversibles no intervienen y se realiza una segunda permeación. Habiendo determinado previamente el coeficiente de difusión ( $D_0$ ) del hidrógeno al principio del desgasado, de las curvas obtenidas, se puede extraer información sobre:

- Fuerza de atrapado (trampas rev. e irrev.)
- Cantidad de hidrógeno atrapado (rev. e irrev.)

Como en el caso del desgasado, es difícil la identificación precisa de las trampas, a menos que se disponga de varias coladas del acero, en las cuales sea variable uno solo de los defectos a los que se atribuye la función de trampa.

### 8.2.3 - Microscopía electrónica de transmisión

Hay observaciones directas e indirectas. Entre las primeras, se ve el nacimiento de dislocaciones sobre defectos de red identificados como trampas fuertes: p.ej., los carburos de titanio o los bordes de grano de un acero con titanio.

### 8.2.4 - Fricción interna

La ley de Hooke expresa que dentro del rango elástico las deformaciones son proporcionales a las tensiones:

$$\epsilon = \frac{1}{E} \sigma \quad (8.1)$$

Donde E = módulo de Young

$\epsilon$  = deformación específica

$\sigma$  = carga específica (=esfuerzo = tensión aplicada)



El rango elástico está definido por el campo de variación de  $\sigma$  dentro del cual la anulaci3n de  $\sigma$  conduce a la anulaci3n de  $\epsilon$  (no hay deformaci3n residual).

En el caso de esfuerzos peri3dicos, podemos expresar  $\sigma$  como

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } \omega t \quad (8.2)$$

Si la variaci3n de la deformaci3n  $\epsilon$  est3n en fase con  $\sigma$  se expresa como

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{ sen } \omega t \quad (8.3)$$

y en este caso no hay disipaci3n de energa dentro del s3lido, que vibra con frecuencia  $v = \frac{\omega}{2\pi}$ , sin amortiguaci3n.

Pero si esa disipaci3n existe porque el esfuerzo aplicado induce alg3n proceso que consume energa (p.ej. movimiento de 3tomos como podr3an ser los de H en soluci3n en el metal, propagaci3n de fisura, etc.), la deformaci3n deja de estar en fase con el esfuerzo y podemos expresarla como

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{ sen } (\omega t - \phi) \quad (8.4)$$

Donde  $\phi$  es el 3ngulo de fase.

La fricci3n interna es la amortiguaci3n de las oscilaciones de un s3lido debida a la disipaci3n de energa en su seno. Esta amortiguaci3n se puede medir de varias maneras. Una de ellas es por el decremento logar3mico  $\delta$ , definido en relaci3n con los par3metros de la FIG. 9, mediante la expresi3n:

$$\delta = \ln \frac{\mu a}{\mu b} \quad (8.5)$$

Amplitud de  
oscilación.

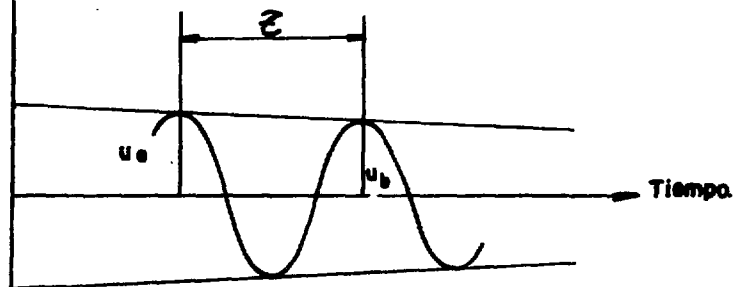


FIG. 9: Amortiguación de la oscilación de una muestra que exhibe fricción interna.

Otra manera de medir la fricción interna es la siguiente: se tiene una probeta en forma de lengüeta p.ej., excitada exteriormente, que responde vibrando con la máxima amplitud a su frecuencia propia  $\omega_0$  (resonancia) y con menor amplitud fuera de ella. Su calidad resonante se suele medir por el factor Q:

$$Q = \frac{\omega_0}{\omega_1 - \omega_2} \quad (8.6)$$

$\omega_1$  y  $\omega_2$  son las frecuencias a ambos lados de la resonante  $\omega_0$ , para las cuales la amplitud es  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  de la amplitud en resonancia. Q califica la agudeza del pico de resonancia. La relación entre los distintos parámetros está dada por:

$$Q^{-1} = \text{tg } \varphi = \frac{\delta}{\pi} \quad (8.7)$$

Véase la referencia (24) para mayores detalles.

Varios máximos de fricción interna pueden ser asociados a la presencia de hidrógeno en el Fe. Partiendo de mediciones de fricción interna y mediante expresiones matemáticas basadas en razonamientos físicos, se pueden calcular las energías de interacción hidrógeno-dislocación o hidrógeno-átomo de impureza, pero la identificación de la impureza todavía no es directa.

#### 8.2.5 - Autorradiografía de alto poder de resolución

Se efectúa sobre probetas cargados con el isótopo  $H^3$  (tritio).

#### 8.2.6 - Microimpresión de hidrógeno (27).

El método fue desarrollado dentro del Capítulo Metalurgia del Programa de estudios de FPH de la CNEA (ver punto 11). Las probetas, previamente pulidas y cargadas catódicamente con hidrógeno, se recubren con una emulsión fotográfica nuclear de BrAg, de alta resolución.

Al cabo de cierto tiempo (necesario para que el hidrógeno abandone parcialmente la muestra) se la sumerge en fijador fotográfico para eliminar los cristales de BrAg que no reaccionaron con el hidrógeno naciente proveniente del metal. Luego de lavada y secada, la muestra se observa con el microscopio electrónico de barrido.

El desgasado, apreciable por las manchas circulares de Ag, revela la distribución del hidrógeno. De este modo se puede estudiar su relación con la microestructura.

#### 8.2.7 - Otros métodos de estudio

Me limito simplemente a mencionarlos; son más complejos y menos empleados en forma corriente:

- Medición de resistividad a baja temperatura. Permite detectar uniones H-impureza.
- Microanálisis nuclear. Permite localizar el H en la red, mediante los productos de su reacción nuclear con un haz de iones incidentes.

Para calcular la concentración crítica de hidrógeno,  $C_K$ , se cuenta hasta ahora con una metodología experimental más reducida, sobre la cual se da una idea a continuación.

#### 8.2.8 - Permeación

Se emplean técnicas electroquímicas; se carga catódica-

mente en forma violenta una de las caras de la probeta, para lograr en ella fisuras durante este proceso. En algunas experiencias se puede calcular la  $C_K$  global; en otras, la  $C_K$  correspondiente a la fisura más profunda.

#### 8.2.9 - Desgasado

Se mide la cantidad de hidrógeno introducido que corresponde a la aparición de las primeras fisuras. Se obtiene  $C_K$  global.

#### 8.2.10 - Fisuración progresiva

Se carga una probeta cilíndrica con un cargamento no homogéneo, tal que sea máximo en el manto y nulo en el eje y se observa a qué distancia de éste aparecen las fisuras más profundas.

El defecto de concentración crítica más baja que esté presente en cantidad significativa, es el responsable de esas fisuras. Conocido el perfil de concentración de H en función del radio de la probeta, se calcula el valor de concentración crítica global que activa ese defecto. Para individualizarlo, se complementa el estudio con micrografía. Para estudiar un tipo de defecto es preciso preparar probetas en las cuales sea muy bajo el contenido relativo de los restantes.

Mayores detalles sobre los puntos 8.2.1, 8.2.2, 8.2.8, 8.2.9 y 8.2.10 pueden hallarse en la referencia (25).

Conviene destacar que el conocimiento de la concentración crítica de un acero tiene importancia práctica: si hay que soldarlo, es preciso asegurarse que el fun-

dente no introduzca  $C_H > C_K$  o proceder al tratamiento térmico posterior para evitar la fisuración en frío. En otro caso se podrá escoger un acero cuyo  $C_K$  sea su perior al  $C_H$  que se alcanzará eventualmente en servicio.

## 9 - ACCIONES PARA ATENUAR LA FPH

La concepción simple del modelo dinámico permite esquematizar dos aproximaciones al problema de atenuar la FPH: aumentar el valor de la concentración crítica de hidrógeno,  $C_K$ , y/o disminuir el valor de la concentración  $C_H$  del hidrógeno atrapado en los defectos peligrosos (Ver FIG.6). En cada caso es necesario obrar adecuadamente sobre los parámetros indicados en la FIG. 7, que inciden en dichas concentraciones.

### 9.1 - Aumento de la concentración crítica $C_K$

#### 9.1.1 - Estructura.

Su estabilidad, obtenida *por tratamiento térmico*, va unida a la resistencia a la FPH. Pero el tratamiento puede ser ineficaz si la estructura contiene inhomogeneidades provenientes de la colada; p.ej.: zonas segregadas de dureza elevada (bainita-martensita), alto tenor de carbono y manganeso, presencia de sulfuros, etc. Las inhomogeneidades están en relación con la composición química del lingote, su tamaño, su conicidad, etc.

Conviene controlar la colada y evitar estructuras de temple.

#### 9.1.2 - Inclusiones

Las más nocivas son sulfuros y óxidos. Además de su composición, es importante controlar: coherencia con la red

(la incoherencia de la interfase es peligrosa), tamaño (una inclusión grande tiende a establecerse en zona de cohesión más débil), forma (las ahusadas son más peligrosas que las esféricas), densidad, distribución.

Conviene reducir el tamaño de las inclusiones (reducción de impurezas) y tratar de mantener su forma esférica. En cuanto a su densidad conviene mantenerla baja; pero hay algunos casos particulares que son excepción a esta regla, especialmente en la FPFI.

La distribución debe ser homogénea.

#### 9.1.3 - Composición química

Elementos nocivos: C y Mn. Elementos que tienen influencia mixta: Ni, Cr y Ti. El Ni es nefasto hasta el 2%, su acción es despreciable entre 4 y 9% y benéfica de allí en adelante.

Elementos generalmente benéficos: Mo, Co y Si.

#### 9.1.4 - Bordos de grano.

Las soluciones que tienden a aumentar el valor de  $C_K$  son aquellas que inciden sobre la coherencia y la cohesión en el borde de grano.

Conviene evitar la presencia de O, Sn, Sb y P, en tanto que el Ti y el C, mientras impidan la presencia de oxígeno, son beneficiosos.

#### 9.1.5 - Esfuerzos

Pueden ser externos o residuales, como vimos. Interesa considerar en cada caso su intensidad y su dirección.

Es necesario un diseño adecuado de las piezas que deben trabajar en presencia de hidrógeno, para evitar concentración de tensiones y/o esfuerzos inconvenientes.

Ejemplo de este último caso: una chapa laminada, con impurezas aplastadas, no debe tener solicitaciones importantes perpendiculares a su superficie (Ver FIG. 5).

## 9.2 - Disminución de la concentración del hidrógeno atrapado en los defectos, $C_H$

9.2.1 - La solución obvia para mantener el valor  $C_H$  bajo es impedir la entrada de H al material. Esto puede lograrse por medio de:

- Desgasado (hay que determinar temperatura y tiempo)
- Adición de inhibidores al medio hidrogenado
- Formación de barreras superficiales para el hidrógeno (aluminizado, endurecimiento superficial por granallado, shot peening).

Estas acciones requieren el conocimiento previo de  $C_K$  para estimar el valor máximo tolerable de  $C_H$ .

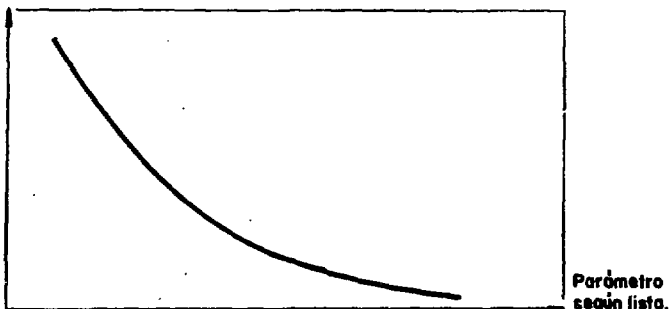
9.2.2 - Adición de trampas benéficas. La solución más promisoriosa consiste en lograr una distribución homogénea de trampas con  $C_K$  elevado, de tamaño atómico si es posible. Un ejemplo típico lo constituye el carburo de titanio finamente disperso en la ferrita.

En la práctica esta solución está sujeta a consideraciones cuidadosas, que deben incluir los procesos de soldadura y que escapen al alcance introductorio de este trabajo.

En la FIG. 10 se han agrupado algunas soluciones para atenuar la FPH conocidas actualmente. En general aquellas que tienden al aumento de  $C_K$  son las más seguras, mientras que aquellas orientadas a la disminución de  $C_H$  son provisorias.

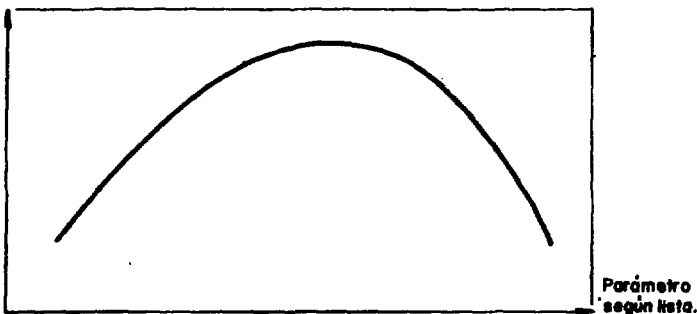


Susceptibilidad  
a la FPH.



- 1 - Microestructura; p.ej. aumento temp. rev. del acero templado; ( $C_K$ )
- 2 - Velocidad creciente de deformación; ( $C_H$ )
- 3 -  $\sigma$  de tracción (aplicado o residual)  $H$  decreciente; ( $C_K$ ,  $C_H$ )
- 4 - Tamaño de trano decreciente; ( $C_H$ )
- 5 - Adiciones crecientes de  $O_2$ ,  $H_2O$ , ... en  $H_2$ ; ( $C_H$ )
- 6 - Adiciones crecientes de trampas benéficas; ( $C_H$ )
- 7 - Forma del defecto (barra  $\rightarrow$  esfera  $\rightarrow$  disco); ( $C_H$ )
- 8 - Tenor decreciente de C ó Mn; ( $C_K$ )
- 9 - Tenor creciente de Mo, Si, Co; ( $C_K$ )

Susceptibilidad  
a la FPH.



- 1 - Tenor creciente de S; ( $C_H$ ,  $C_K$ )
- 2 - Temperatura creciente; ( $C_H$ ,  $C_K$ )
- 3 - Velocidad de deformación; ( $C_H$ )
- 4 - Tenores crecientes o decrecientes en Ni, Cr, Ti.

FIG. 10 - Ref. (7). Síntesis de cómo varía la susceptibilidad a la FPH en aceros, en función de algunos parámetros. ( $C_K$ ) ó ( $C_H$ ) indica el parámetro de influencia predominante.

## 10 - ACTIVIDAD LOCAL EN EL TEMA

Fuera de las que realiza la C.N.E.A., no tengo conocimiento acerca de otras actividades sistemáticas de investigación y desarrollo en FPH. Ello no implica desconocimiento del problema por parte de los industriales y empresarios de los sectores público y privado, cuyas instalaciones al macenan o manipulan sustancias que aportan hidrógeno.

Se emplean criterios de prevención (curvas de Nelson) y mé todos de detección (inspección directa o asistida por algu na técnica: ultrasonido, tintas, etc.).

La C.N.E.A., frente a la posible FPH en sus reactores nucleares y plantas de agua pesada, está iniciando actividades de I. y D. para evaluación, control y prevención del problema. La responsabilidad ha sido asumida por la Dirección de Proyectos de Agua Pesada, que ha establecido un programa de trabajo integrado ahora por cuatro capítulos. En su desarrollo interviene la Dirección de I. y D. (Dptos. Química y Metalurgia) y el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Laboratorio de Fractomecánica), conocido por su sigla S.E.N.I.D. Los capítulos mencionados son:

### 10.1 - Pasivación

Apunta a determinar el procedimiento para formar capas protectoras de  $Fe S_x$  sobre aceros al carbono. El objeto es impedir, o cuando menos dificultar, el ingreso de hidrógeno al metal de los grandes componentes de la Planta Experimental de Agua Pesada.

### 10.2 - Metalurgia

Las tareas se orientan a la evaluación de aceros y a la de

su soldadura, mediante ensayos (uniaxiales y bajo tensión compuesta) de probetas cargadas catódicamente (FPHI) y de otras en baño de soluciones que aportan hidrógeno (FPHE). También se realizan estudios sobre susceptibilidad estructural a la FPH, destacándose aquellos vinculados con el contenido de azufre. Se ha desarrollado una técnica propia para observar con el microscópio electrónico de barrido la evolución de hidrógeno adsorbido (27) y se está desarrollando una variante mecánica para el ensayo de discos standard (28).

#### 10.3 - Fractomecánica

Se desarrollará mediante un convenio con el S.E.N.I.D. El objeto es hacer determinaciones de temperatura de transición frágil-dúctil y de coeficiente de intensificación de tensión  $K_1$  en probetas con daño por hidrógeno. Se pondrán a punto las técnicas necesarias que complementan los ensayos normalizados, para los cuales existe equipamiento (cargamento catódico, p.ej.). Asimismo el S.E.N.I.D. se propone adquirir y poner a punto los dispositivos para el ensayo de discos standard. Realizará con él varios ensayos que serán comparados con los anteriores y con otros tomados de industrias estadounidenses. Al cabo de dos años, la tarea del S.E.N.I.D. será continuada por la C.N.E.A.

#### 10.4 - Metalurgia física

Este capítulo tiende a desarrollar la participación de físicos del estado sólido en el estudio de aspectos básicos de la interacción metal-hidrógeno. Se ha previsto rea-

lizar:

- Ensayos de fricción interna para controlar el dosaje del hidrógeno en acero y también para estudiar el efecto de tratamientos termomecánicos,
- Medición de propiedades mecánicas macroscópicas.
- Estudio de la influencia de las inclusiones sobre la FPH.

AGRADECIMIENTOS

- Al Señor Presidente de la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Señor Director de Proyectos Agua Pesada por su comprensión y apoyo.
- Al Señor Director de Centrales Nucleares y al Señor Gerente de la Planta Experimental de Agua Pesada por su aliento.
- Al Dr. Ovejero García por sus oportunas observaciones.

Buenos Aires, febrero de 1982

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - HYDROGEN RELATED PROBLEMS IN AN ELECTRIC UTILITY, D.P. Dautovich y colaboradores, ASM/CIM Symposium, Hydrogen in metals II. Applications related problems, Montreal, August 29, (1978).
- 2 - Comunicación privada Subgerencia de Investigación y Desarrollo de SEGBA (1981).
- 3 - HYDROGENATION PLANT STEELS, George A. Nelson, Proc. of the American Petroleum Institute, Div. of Refining, Vol. 29 M, (1949).
- 4 - Am.Petr. Inst. (API), Publication 941, 2nd. ed. (1977).
- 5 - FRAGILIZACION POR HIDROGENO DE SOLDADURAS DE ACEROS FERRITICOS E INOXIDABLES AUSTENITICOS, J. Ovejero García, M. Solari y T.Pérez, Informe Etapa I, C.N.E.A., pág. 6, (1981).
- 6 - THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN, Japan Pres.Vessel Res. Committee, JPVRC Report N°2, Tabla 3.2.1, 25, (1979).
- 7 - BLAST HITS HEAVY WATER PLANT, Buenos Aires Herald, Diciembre 4, y Diciembre 5, (1977).
- 8 - EVOLUTION DES CONNAISSANCES CONCERNANT LA FRAGILISATION DES ACIERS PAR L'HYDROGENE, G.M. Pressouyre y colaboradores, Recent Publications of the Hydrogen Embrittlement Group, Centre de Recherches du Creusot, Francia, (1981).
- 9 - ON SOME REMARKABLE CHANGES PRODUCED IN IRON AND STEEL BY THE ACTION OF HYDROGEN AND ACIDS. Proc. Royal Society, Vol.23, (1875).
- 10 - ANALYSIS OF WELDED STRUCTURES, Koichi Masubuchi, Cap. 12, Pergamon Press, Vol.33, (1980).
- 11 - HYDROGEN EMBRITTEMENT TESTING, ASTM Special Technical Publication (STP) 543, (1974). Incluye 18 trabajos, más la introducción. El número de citas es, en conjunto, alrededor de 260. La indefinición toma en cuenta la repetición de algunas citas.
- 12 - Ver ref. (11). OPENING REMARKS, H. R. Gray, pág. 3.
- 13 - Ver ref. (11). TESTING FOR H.ENVMT. EMBRITTEMENT: EXPERIMENTAL VARIABLES, H.R. Gray, pág. 133.
- 14 - Ver ref. (11). CLOSING COMMENTARY - IHE/HEE : ARE THEY THE SAME?, J.P. Fidelle, pág. 267.
- 15 - Ver ref. (11), mismo título que (13), H.G. Nelson, pág. 273.
- 16 - Ver ref. (11), TESTING FOR HEE: PRIMARY AND SECONDARY INFLUENCES, H.G. Nelson, pág. 152.
- 17 - HYDROGEN DAMAGE, editado por Cedric D. Beachem, Am.Soc. for Metals, (1977).
- 18 - Ver ref. (17). HYDROGEN, OXYGEN AND SUBCRITICAL CRACK GROWTH IN A HIGH STRENGTH STEEL, G.G. Hancock y H.H. Johnson, pág. 209, (1966)

- 19 - Ver ref. (17). A NEW MODEL FOR HYDROGEN-ASSISTED CRACKING (H-EMBRITTEMENT), C.D. Beachem, pág. 272 (1972).
- 20 - A KINETIC TRAPPING MODEL FOR HYDROGEN-INDUCED CRACKING, Pressouyre y Berstein, Acta Met. 27, 89 (1979).
- 21 - TESTING OF METALS FOR RESISTANCE TO SULPHIDE STRESS CRACKING AT AMBIENT TEMPERATURES, Nat.Assn. of Corrosion Eng. Standard TM-01-77, (1977).
- 22 - MAKING AND USING U-BEND STRESS CORROSION TEST SPECIMENS, ASTM Std. G30-79, (1979).
- 23 - FRACTURE MECHANICS OF STEELS IN HYDROGEN ENVMT., Pressouyre y Gauthier, 5th. Intl. Conference on Fracture, ICF 5, (1981).
- 24 - THE MECHANICAL PROPERTIES OF MATTER, A.H. Cottrell, Ed. Wiley & Sons, Cáp. 6, Waves and Vibrations in Solids. (1964).
- 25 - LES TECHNIQUES DE PERMEATION ET DE FISSURATION PROGRESSIVE. APPLIQUEES A L'ETUDE DE LA FPH, G.M. Pressouyre, Met-Corr. et Industrie, N°665, 11 (1981).
- 26 - PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS, Bruzzoni, Burkart, Garavaglia, C.N.E.A. - PQ/Q/FQ -66, Nov. 1981.
- 27 - DIRECT OBSERVATION OF HYDROGEN EVOLUTION IN THE ELECTRON MICROSCOPE, J. Ovejero García y T.E. Pérez, Scripta Met., Vol.16, N°2 (1982).
- 28 - FRAGILIZACION POR HIDROGENO DE ACEROS FERRITICOS E INOXIDABLES AUSTENITICOS, J. Ovejero García, T. Pérez, G. Merlone, Informe Etapa II, CNEA, (Feb. 1982).





## Referencias y Notas

## References:

1. Shell Oil Co.\*
2. *Timken Roller Bearing Co.\**
3. F.K. Naumann, "Influence of Alloy Additions to Steel upon Resistance to Hydrogen Under High Pressure," *Tech. Mitt. Krupp*, **1** [12], pp. 223-34, 1938.
4. H.P. Inglis and W. Andrews, "The Effect on Various Steels of Hydrogen at High Pressure and Temperature," *J. Iron Steel Inst.*, **128** [2], pp. 383-97, 1933.
5. J.L. Cox, "What Steel to Use at High Pressures and Temperatures," *Chem. Met. Eng.*, **40**, pp. 405-9, 1933.
6. R.J. Sarjant and I.H. Middleham, "Steels for Autoclaves," World Power Conf., *Chem. Eng. Cong. Trans.*, London, **1**, pp. 66-110, June, 1936.
7. Standard Oil Co. of California.\*
8. F.L. du Pont de Nemours and Co., Inc.\*
9. Ammoniakwerk Merseberg, 1938.\*
10. Hercules Powder Co.\*
11. C.A. Zapffe, "Boiler Embrittlement," *Trans. ASME*, **66**, pp. 81-126, Feb., 1944.
12. The M.W. Kellogg Co.\*
13. German operating experience, 1946.\*
14. Vanadium Corp. of America.\*
15. Imperial Chemical Industries, Billingham, England.\*
16. T.C. Evans, "Hydrogen Attack on Carbon Steels," *Mech. Eng.*, **70**, pp. 414-16, 1948.
17. Norweg. Hydroelectric, Oslo, Norway.\*
18. J.J. Hur, J.K. Deichler, and G.R. Worrell, "Building a Catalytic Reformer?" *Oil Gas J.*, **54** [78], pp. 103-7, Oct. 29, 1956.
19. A.R. Ciuffreda and W.D. Rowland, "Hydrogen Attack of Steel in Reformer Service," *Proc. API*, **37** [III], pp. 116-28, 1957.
20. API Refinery Corrosion Comm. survey, 1957.
21. Air Products, Inc., Mar. 1960.\*
22. G.D. Gardner and J.F. Donovan, "Corrosion and Erosion in the Synthetic Fuels Demonstration Plants," *Trans ASME*, pp. 525-33, 1953.
23. AMOCO Oil Co., 1960.\*
24. E.W. Comings, *High Pressure Technology*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1956.
25. M. Hasegawa and S. Fujinaga, "Attack of Hydrogen on Oil Refinery Steels," *Tetsu To Hagane*, **46** [10], pp. 1349-52, 1960.
26. K.L. Moore and D.B. Bird, "How to Reduce Hydrogen Plant Corrosion," *Hydrocarbon Process*, **44** [5], pp. 179-84, May, 1965.
27. Union Oil Co. of California, 1976 data.\*

28. AMOCO Oil Co., 1976 data.\*
29. Standard Oil Co. of California, 1976 data.\*
30. Exxon Corp., 1976 data.\*
31. Shell Oil Co., 1976 data.\*
32. Cities Service Oil Co., 1976 data.\*
33. Gulf Oil Corp., 1976 data.\*

## Footnotes:

- A. A section made of A106 pipe was found to be attacked to 27 percent of its thickness after 5,745 hours. Other pieces of pipe in the same line where unaffected.
- B. The attack was concentrated in the overheated section of a hot bent steel elbow. The unheated straight portions of the elbow were not attacked.
- C. In a series of 29 steel samples, 12 were attacked while 17 were not.
- D. After 2-years exposure, 5 out of 6 pieces of carbon steel pipe were attacked. One piece of pipe was unaffected.
- E. Attack was concentrated in the weld and heat-affected sections of A106 pipe. Metal on each side of this zone was unaffected.
- F. After 11-years service, attack was found in the hot bend section of A106 pipe. Unheated straight sections were not affected.
- G. After 2-years service, all parts of carbon steel pipe, including weld and heat-affected zones, were satisfactory.
- H. After 4-years service, weld and heat-affected zones of A106 pipe showed cracks.
- J. After 31-years service, a steel forging containing 0.3 percent C, 1.3 percent Cr, and 0.25 percent Mo showed cracks 0.007 inch deep.
- K. 1.25 percent Cr-0.5 percent Mo steel pipes.
- L. After 4-years service, a steel forging containing 0.3 percent C, 1.3 percent Cr, 0.25 percent Mo was unaffected.
- M. After 4-years service, a steel forging containing 0.2 percent C, 1.2 percent Cr, 0.35 percent Mo showed cracks 0.032 inch deep.
- N. After 7-years service, a steel forging containing 0.3 percent C, 1.52 percent Cr, 0.50 percent Mo showed cracks 0.050 inch deep.
- P. After 30-years service, a steel forging containing 0.30 percent C, 0.74 percent Cr, 0.43 percent Ni was unaffected.
- Q. After 15-years in ammonia service, a pipe containing 0.15 percent C, 2.25 percent Cr, 1.00 percent Mo showed no hydrogen cracks but was nitrified to a depth of 0.012 inch.
- R. Stainless steel cladding on 0.5 Mo steel. No known hydrogen attack.
- S. After 8 years carbon steel cracked.

\*Private communication to Subcommittee on Corrosion

## APENDICE II

### EXPERIENCIA DE DAÑO POR HIDROGENO A ALTA TEMPERATURA EN EQUIPOS DE REFINERIAS DE PETROLEO (6)

No.	Equipment	Material	Operating Temperature (°C)	Hydrogen Partial Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		Duration in Service (year)	Damage*4 (position)*5	PWHT Reported
				Operating	Limit*3			
1	Pipe for Thermo-Couple in Ammonia Plant	5Cr-0.3Mo	450-500	50-60	More than 300	2.5-3	C, DC, N (BM)	-
2	Catalysis-Cooling Pipe in Ammonia Plant	Carbon Steel	490	60	11	About 5	C, DC (BM)	-
3		1Cr-0.4Mo	490	48	40	2.5	C, N (BM)	- 1955(2)
4		Carbon Steel	490	48	11	2.5	C, DC (BM)	-
5		1Cr-0.2Mo	490	48	40 (for 1Cr-0.5Mo)	0.8	C, N, DC (BM)	-
6	Pipes in Hydroformer Plant	ASTM A 106 B (C-Si)	368*1 (321-332)*2	12.1	7	4	C (W)	No. 1960(2)
7			374*1 (343-388)*2	8.2	7			
8	Methanol Converter	C-Si + SUS 201 Lining	+10-430	11.4	7	4	C (BM)	- 1962(4)
9	Ammonia Converter	1% Ni-0.85Cr	+80-580	300 (total)	3-50 (for 1.0Cr-0.5Mo)	10	B, C (BM)	- 1964(5)
10	G. Ammonia Conversion Furnace	4.3Cr-0.2Mo	400-500	150	More than 300	0.5	C (W)	No. 1963(6)
		0.7Cr-0.2Mo					DC (BM)	
No.	Equipment	Material	Operating Temperature (°C)	Hydrogen Partial Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		Duration in Service (year)	Damage*4 (position)*5	PWHT Reported
				Operating	Limit*3			
11	Liner of Ammonia Converter	C-Si	150-200	120-160	170	40	B (BM)	- 1968(7)
12	Combined Feed Exchanger in HOS PL	ASTM A201A (0.5Mo)	315-338°C	32	110	10	B (BM)	- 1970(8)
13	Pipes in Platformer Plant	C-Si	Normal 54.4 Maximum 340	20	8	12	C, DC (BM, W)	No 1972(9)
14	Heat Exchanger in Ammonia Plant	0.5Mo	270-300	80-100	180	2	C, DC (W)	YES
15		0.5Mo	350	18.4	95	4.6	C (W)	No 1973(10)
16		0.5Mo	520	9.7	10.5	4.2	C (W)	No
17		0.5Mo	410-450	10.4	18	1.3	C (W)	No
18	Pipes in platformer plant	1.1Cr-0.5Mo (Spec. 1.25Cr-0.5Mo)	545	26.2	56 (for 1.25Cr-0.5Mo) 20 (for 1.0Cr-0.5Mo)	9	DC (BM)	- 1978(11)

Remarks) \*1 Design temperature, \*2 Operating temperature, \*3 Estimated from Nelson Curves (1977), \*4 C: Cracked, B: Brittered, DC: Decarburization, N: Nitritation, \*5 BM: Base Metal, W: Welds.

