

## EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE POST SOLDADURA SOBRE LA RESISTENCIA AL DAÑO POR HIDRÓGENO DE ACEROS INOXIDABLES "SOFT MARTENSÍTICOS"

A. Hazarabedian<sup>a</sup>, P. Bilmes<sup>b</sup>, C. Llorente<sup>b</sup> y J. Ovejero Garcia<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento Materiales. CNEA. CC 8, Suc. 29B. Bs. As. Argentina. hazarabe@cnea.gov.ar

<sup>b</sup>Facultad de Ingeniería-UNLP. Bilmes@

Evaluamos el efecto del hidrógeno, sobre un cordón de soldadura de un acero inoxidable soft martensítico. Las condiciones estudiadas fueron: como soldado y diversos tratamientos post soldadura que modifican la cantidad y distribución de fases y precipitados. Las muestras se hidrogenaron por carga catódica o exposición en medio acuoso saturado con H<sub>2</sub>S. Observamos que la muestra en estado como soldado tuvo un buen desempeño en H<sub>2</sub>S, mientras que las revenidas presentaron mucha mayor sensibilidad. Bajo carga catódica todas las muestras ensayadas fueron sensibles al daño por H.

Los mecanismos de daño por H fueron los mismos tanto en H<sub>2</sub>S como bajo carga catódica. De acuerdo al contenido de austenita revenida, cuando esta es menor que un 10% la fractura avanza por el borde de grano de la austenita de alta temperatura. A medida que el contenido de austenita aumenta, la fractura pasa a ser transgranular.

**Palabras claves:** Aceros inoxidables martensíticos soldables. Daño por hidrógeno. Tratamientos post-soldadura.

### 1. INTRODUCCIÓN

La sensibilidad a la fisuración en frío de los aceros inoxidables martensíticos y la baja tenacidad de sus juntas soldadas, condujo al desarrollo de los aceros inoxidables soft martensíticos [1]. Estos últimos tienen contenidos de carbono por debajo de 0,03% y adiciones de níquel y molibdeno, con lo cual tanto su soldabilidad como su resistencia a la corrosión y tenacidad, mejoran notablemente. Las aplicaciones de estos aceros incluyen tuberías y componentes para la industria petroquímica, donde en muchos casos debe asegurarse cierta resistencia al daño por hidrógeno. El empleo de soldadura en estos materiales es hoy día relevante, y la aplicación de tratamientos térmicos postsoldadura es un requerimiento necesario para cumplir con las exigencias del servicio [2].

Con el objeto de evaluar el efecto del hidrógeno sobre depósitos de soldadura de aceros inoxidables soft martensíticos, se empleó la técnica de ensayo de tracción uniaxial a baja velocidad de carga sobre probetas de metales de soldadura con diferentes microestructuras producto de distintos tratamientos térmicos postsoldadura aplicados. Los ensayos se realizaron en un medio que le incorpora hidrógeno al material y al aire, comparándose ambas condiciones y evaluándose la pérdida de propiedades mecánicas por efecto del hidrógeno.

### 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 2.1 Obtención del material

Se realizaron cupones de metales de soldadura multipasada mediante proceso GMAW. Como placa base se utilizó un acero AISI 410 y como consumible un alambre macizo de 1,2 mm de diámetro de acero 13Cr-4NiMo (C<0,03%-13%Cr-4,7%Ni-0,5%Mo-0,7%Mn-

0,7%Si) de acuerdo con AWS A5.22. Los parámetros de soldadura utilizados fueron: 20-22 V, 200-210 A, 20 l/min de caudal de gas de protección (Ar), 15 cm/min de velocidad de soldadura y una temperatura interpasada menor a 140°C. Los cupones de soldadura fueron cortados en cinco partes para aplicación de diferentes tratamientos térmicos postsoldadura que se detallan en la Tabla I:

A	Como soldado		
	Solubilizado	Revenido	Revenido
B	950 °C 1h	550°C 2h	
C	950 °C 1h	600°C 2h	
D	950 °C 1h	670°C 2h	600°C 2h
E	950 °C 1h	670°C 2h	600°C 8h

Tabla I: Nomenclatura y detalle de los tratamientos térmicos.

La composición química de los metales de soldadura fue evaluada espectrométricamente y por análisis por combustión para C, S, N y O. Las microestructuras resultantes fueron analizadas por MEB y difracción de rayos X aplicando análisis de Rietveld para cuantificar contenidos de austenita retenida.

#### 2.2 Caracterización microestructural

Los resultados de los análisis de composición química fueron coincidentes para todas las condiciones: 0,029-0,031% C / 0,40-0,46% Si / 0,48-0,51% Mn / 12,1-12,3% Cr / 4,37-4,40% Ni / 0,49-0,50% Mo / 170-180 ppm de P / 70-80 ppm de S / 170-180 ppm de O / 225-240 ppm de N.

En la condición "A" la microestructura resultó ser martensita con 5,7% vol. de austenita retenida y 5-10% vol de ferrita  $\delta$  producto de la incompleta transformación en alta temperatura de ferrita delta a austenita. En la

condición “B” con revenido a 550°C, la microestructura está compuesta por ferrita y carbonitruros M2(CN) junto con 4,8% vol de austenita formada durante el revenido (no transformada durante su posterior enfriamiento). En la condición “C” la microestructura es similar a “B” pero con mayor contenido de austenita, 8,5% vol. En la condición “D”, por efecto del doble revenido el contenido de austenita se incrementó hasta 19,2%, mientras que en la condición “E” el doble revenido más prolongado brindó contenidos de austenita de 25% vol.

La presencia de Ni en estos aceros deprime en gran medida la temperatura crítica inferior, con lo cual durante los revenidos ocurre una parcial reaustenización del acero aunque sin posterior transformación a martensita durante el enfriamiento. De esta manera, diferentes contenidos de austenita metaestable son retenidos en la estructura por efecto de diferentes condiciones de tratamiento térmico postsoldadura. Mayores detalles del análisis microestructural pueden ser encontrados en [3].

Respecto a la localización de la precipitación de austenita y carburos en el revenido, observamos que primero se ubican en el borde de grano de la austenita de alta temperatura y luego, a medida que aumenta el contenido de precipitados, estos se forma en el interior de aquellos granos.

**2.3 Ensayos de tracción**

Empleamos la técnica de ensayo a baja velocidad de imposición de carga en una máquina blanda, sometiendo a las probetas a medios que provocan el ingreso de hidrógeno al material, durante el ensayo. Este dura unas 3 horas. Los medios empleados fueron:

- Inmersión en una solución acuosa de 5% de NaCl y 0,5% de ácido acético, saturada con sulfuro de hidrógeno a 1 atmósfera de presión.
- Carga catódica en una solución acuosa 1 N de ácido sulfúrico bajo una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Las probetas son de sección cilíndrica, de un diámetro nominal de 2,38 mm y una longitud uniforme de 16 mm. Se pulieron con papel de carburo de silicio malla 600, minutos antes de iniciar el ensayo.

De estos ensayos se cuantifica la variación de los parámetros de la ductilidad: la elongación total y la reducción de área a la fractura. El valor porcentual de la pérdida se usa como índice de fragilización por hidrógeno. Se estudió la superficie de fractura de las probetas ensayadas y realizamos cortes metalográficos para obtener la información del camino de la fisuración. Como se observa en la Tabla II y en la Figura 1, bajo H<sub>2</sub>S el material como soldada no pierde ductilidad, mientras que los materiales que fueron revenidos, pre

Material	Medio	Elongación	pérdida	R.A:	Pérdida
A	Aire	8,6%		58%	
	H <sub>2</sub> S	8,4%	2%	55%	6%
	CC	4,4%	49%	20%	66%

B	Aire	10,7%		65%	
	H <sub>2</sub> S	2,5%	77%	14%	78%
	CC	5,5%	48%	41%	37%
C	Aire	14,4%		65%	
	H <sub>2</sub> S	5,6%	66%	17%	75%
D	Aire	14,8%		67%	
	H <sub>2</sub> S	5,6%	61%	17%	75%
E	Aire	14,8%		66%	
	H <sub>2</sub> S	4,7%	68%	9%	87%

Tabla II: Efecto del medio de ensayo sobre la ductilidad.

sentaron una apreciable pérdida de ductilidad. La magnitud de esta pérdida de ductilidad, expresada en el índice de fragilización por hidrógeno no tiene una clara dependencia con la duración o temperatura de los tratamientos térmicos de revenido ni el contenido de austenita que de estos resulta.

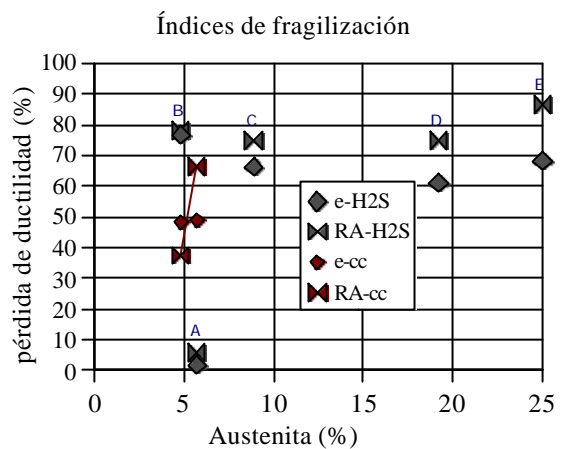
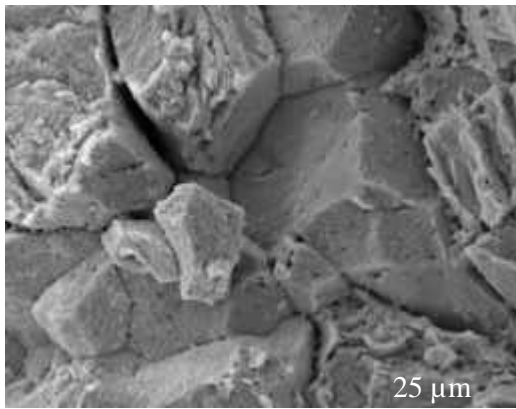


Figura 1: Índices de fragilización como función del tratamiento térmico y el medio de ensayo.

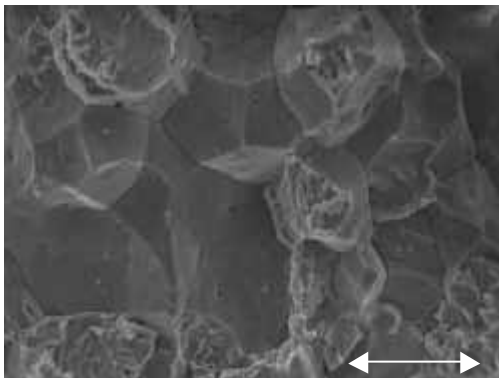
Además, observamos que las probetas A tampoco mostraron efecto del medio de ensayo sobre su superficie. Contrariamente, las otras presentaban una ligera pérdida del brillo del pulido, y fisuración en la superficie. Como el H que entra en el material durante el ensayo en este medio proviene de la corrosión del material[4], la ausencia de corrosión implica que no ingresa H al material y entonces este ensayo no detecta la potencial sensibilidad del material al hidrógeno.

La superficie de fractura de todos las probetas ensayadas mostraron características dúctiles.

En cambio, las probetas ensayadas en H<sub>2</sub>S o bajo carga catódica evidenciaron regiones donde la fractura fue frágil (figuras 2 – 5). Debido a que el H ingresa al material simultáneamente al ensayo, su concentración es mayor en la superficie de la probeta. Por ello la fractura siempre comienza sobre la superficie de la probeta Esta es una característica de los ensayos de fisuración inducida por el ambiente. El inicio de la fisuración fue siempre transgranular. La propagación siguió diferentes



a)



b)

Figura 2: Superficie de fractura de material B. a) ensayado en H<sub>2</sub>S b) ensayado bajo carga catódica.



Figura 3: Sector de la superficie de fractura del material A, ensayado bajo carga catódica donde se observan varios mecanismos de fractura.

mecanismos dependiendo de la condición del material. La rotura final, por sobrecarga es catastrófica en las máquinas blandas. Su elevada velocidad no da tiempo a que los mecanismos de daño por H se manifiesten y por ello, el último sector en fracturar lo hace en forma dúctil.

El material como soldado ensayado en carga catódica presentó zonas frágiles algunas evidenciado clivaje en algunos sectores e interfases en otras. Esto se debe a lo heterogéneo de su microestructura.

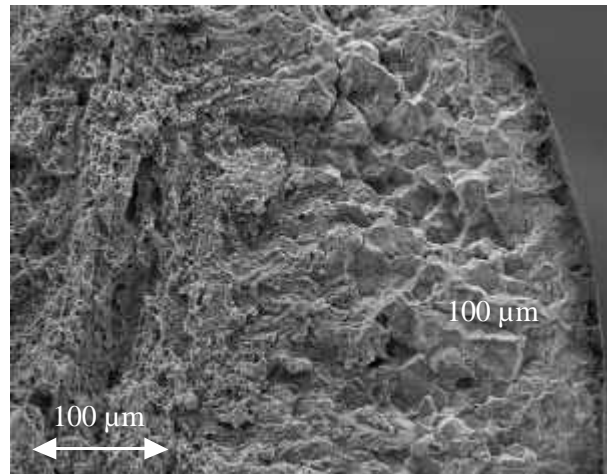


Figura 4: Sector de la superficie de fractura del material C, ensayado en H<sub>2</sub>S donde se observan varios mecanismos de fractura.

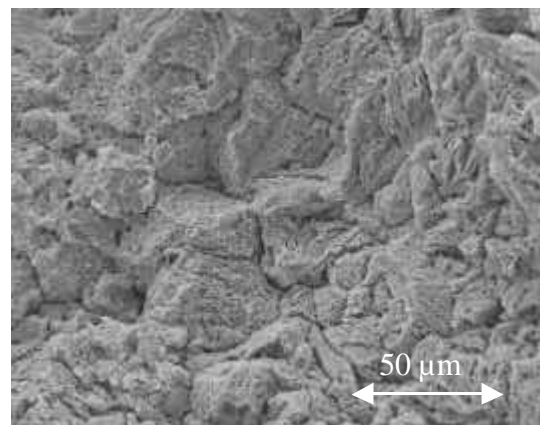


Figura 5: Sector de fractura frágil de una probeta de tratamiento térmico E ensayada en H<sub>2</sub>S.

Se observó que en los materiales con menor contenido de austenita revenida (B y C) (que fueron solubilizadas y revenidas) la propagación de la fractura tiene una apariencia intergranular, con vestigios de propagación transgranular (figuras 3 y 4). Por el contrario, las probetas con doble revenido y mayor contenido de austenita (D y E) la mayoría de la zona frágil es transgranular, con algunas indicaciones de fractura intergranular.

También observamos que las características de la fractura son las mismas para los ensayos realizados en tanto en H<sub>2</sub>S como por carga catódica, en el caso donde se logró afectar la ductilidad del material, o sea, para el caso de las probetas en estado B (figura 5).

Para revelar a qué características microestructurales corresponden las observaciones sobre la superficie de fractura, realizamos estudios metalográficos de cortes longitudinales de las probetas ensayadas.



Figura 6: Corte longitudinal de una probeta B, ensayada en  $H_2S$ .

La Figura 6 muestra el avance de una fisura en el material con 4,9 % de austenita y que llegó hasta un cuarto del diámetro de la probeta. El avance no sigue una dirección normal a la tensión aplicada y sufre bifurcaciones. El ataque metalográfico reveló que el camino es intergranular principalmente y algo transgranular.

Las probetas con mayor contenido de austenita mostraron una propagación de fisura normal a la tensión aplicada, y fundamentalmente por el interior de los granos austeníticos de alta temperatura, como se ve en la figura 8.

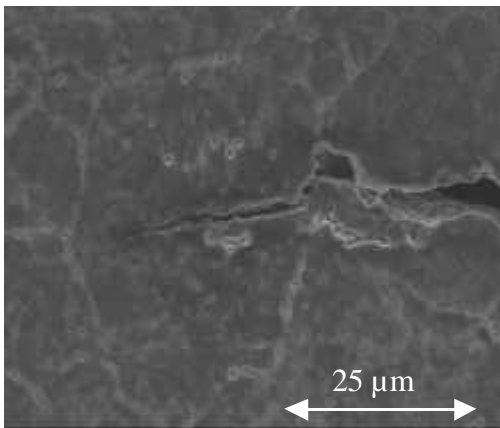


Figura 7: Corte longitudinal de una probeta de material D, ensayada en  $H_2S$ . La fisura avanza por el interior del grano austenítico primario, normal a la tensión aplicada. Ataque que revela el borde de grano austenítico primario

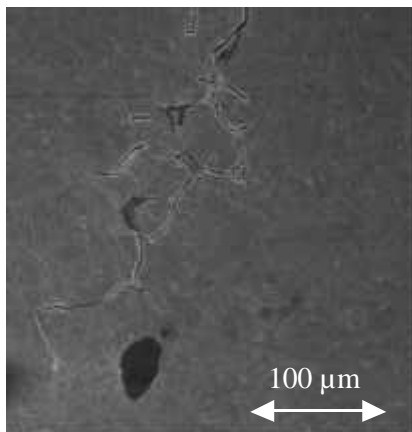


Figura 8: Corte longitudinal de una probeta B, ensayada en  $H_2S$ . Ataque Vilella.

Respecto del mecanismo de fractura, si bien estos resultados son compatibles con el daño por hidrógeno, y el medio  $H_2S$  se usa para estudiar daño por hidrógeno en aceros al carbono e inoxidables, estos experimentos no delimitaron cuanto puede haber intervenido sobre el mecanismo de fractura la corrosión bajo tensión.

### 3. CONCLUSIONES

- No hay manifestaciones de daño por hidrógeno en las probetas en estado como soldado ensayadas en  $H_2S$ .
- La fragilización por hidrogeno no depende fuertemente del tratamiento térmico post-soldadura en medio  $H_2S$ .
- La fractura germina sobre la superficie de las probetas con aspecto transgranular.
- Cuando el contenido de austenita es menor al 10% (probetas con revenido simple) la fractura avanza mayoritariamente por el borde de la austenita de alta temperatura.
- Por el contrario, si la austenita es mayor al 10%, (probetas con revenido doble) la fractura avanza preferentemente por el interior del grano de austenita primaria.
- Con carga catódica también se fragiliza el material como soldado y el material B. El estudio del resto de los TTPW está en curso.
- Falta determinar el alcance del fenómeno de corrosión bajo tensión en estos ensayos.

### 4. REFERENCIAS

- [1] H. Niederau, Stahl u. Eisen **98** (8), 1978, pp. 385-392.
- [2] T.G.Gooch, Weld. Journal, **74**, 1995, pp 213s-223s.
- [3] P.Bilmes, C. Llorente y M.Solari, "Proc. The 20th ASM Heat Treating International Conference and Exposition", organizado por ASM, St. Louis, EEUU, october 2000, Session 5, paper RA 5.2, pp 1-5.
- [4] T. Zakrocymski en "Hydrogen degradation of Ferrous alloys", Noyes Publications, Nueva Jersey, 1982, pp. 215-250. Capítulo 11.