

INCIDENCIA DEL HIDRÓGENO ATRAPADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L TRATADO TÉRMICAMENTE

Mariano N. Inés, Graciela A. Mansilla

Línea de Metalurgia Física, Departamento Metalúrgica/DEYTEMA. Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional. Colón 332, San Nicolás de los Arroyos (2900), Pcia. Buenos Aires. Argentina

* Correo Electrónico (autor de contacto): mines@frsn.utn.edu.ar

En este estudio se presentan los resultados de la investigación para evaluar las posibles interacciones entre un ambiente hidrogenado altamente agresivo y las tensiones uniaxiales aplicadas mediante ensayos mecánicos de tracción en acero inoxidable AISI 316L.

Se desarrollaron tratamientos térmicos en un acero inoxidable AISI 316L (enfriado en aire) y luego sobre un conjunto de estas probetas se llevaron a cabo cargas electrolíticas de hidrógeno, considerando una solución electrolítica de H_2SO_4 1N, con 0,25 g/L de $NaAsO_2$ como agente promotor de hidrógeno, empleando un ánodo de grafito y una densidad de corriente constante de 35 mA/cm^2 durante 3,5h. Para finalizar, se realizaron sobre el total de las muestras ensayos de tracción considerando desplazamiento del cabezal de 0,5 mm/min.

Se concluye que el acero inoxidable AISI 316L, con tratamiento térmico y cargado electrolíticamente con hidrógeno, presentó modo de fractura mixta (dúctil-frágil). Las grietas de naturaleza transgranular e intergranular encontradas están en consonancia con la distribución y morfología de los dimples desarrollados durante los ensayos mecánicos.

Introducción

La exposición de los materiales a determinadas atmósferas de trabajo lleva consigo una posible interacción entre éstos, y como consecuencia, a menudo se observan modificaciones en las características del material, provocando degradación en la superficie de los componentes y estructuras, reduciendo además sus propiedades de resistencia mecánica e integridad estructural. El grado de avance de esta degradación depende de muchos factores, y como tal, muchas veces se desconoce y las consecuencias son inevitables.

El comportamiento de fragilización y fisuración atribuido a la acción conjunta de un ambiente con presencia de cloruros y otras condiciones corrosivas, como así también de los esfuerzos que soporta o posee la pieza de acero inoxidable austenítico, viene siendo un tema de creciente interés en el mundo científico, [1-3].

Debe considerarse que el deterioro de las estructuras metálicas como consecuencia de fragilización por hidrógeno debe ser tenido en cuenta al momento de trabajar en ambientes con presencia de hidrógeno (H). Por ejemplo, para el almacenamiento y transporte de H, se utilizan recipientes metálicos que soporten elevadas presiones internas de hidrógeno gaseoso, y que en consecuencia mantengan las condiciones de servicio por un largo período de tiempo, [4]. Distintos grados de acero suelen emplearse con este propósito, como por ejemplo aceros aleados con cromo, cromo-molibdeno o cromo-molibdeno-vanadio, templados y revenidos, [5]. Pero también, aquellos considerados como inoxidables presentan buenas propiedades frente a la corrosión. Sin embargo, los de tipo AISI 316 son vulnerables a la fragilización por hidrógeno, independientemente del modo que el H ingrese al material, [6].

Las distintas interacciones entre los átomos de H y las partículas de carburos en este tipo de acero inoxidable (AISI 316L), es un tema de creciente interés en la bibliografía [7-10], hallándose consenso de una mayor probabilidad de atrape en defectos de la red tales como bordes de grano, vacancias, dislocaciones y las interfaces entre la matriz/carburos, especialmente los identificados como $M_{23}C_6$.

En el presente trabajo, se llevan a cabo tratamientos térmicos en un acero inoxidable AISI 316L con el fin de lograr una distribución homogénea de carburos de cromo. Luego, a un conjunto de estas probetas, se las somete a condiciones agresivas de ingreso de hidrógeno. Para finalizar, se realizan sobre el total de las muestras ensayos de tracción para evaluar la posible incidencia del medio (hidrógeno) sobre el comportamiento mecánico.

Procedimiento experimental

Se trabajó con un acero inoxidable austenítico AISI 316L, de procedencia finlandesa, cuya composición química, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero AISI 316L estudiado.

Elemento	Fe	C	Si	Cr	Mn	Ni	Mo
% Masa	Bal.	0,032	0,65	17,2	1,50	10,7	2,57

Inicialmente, se tornearon probetas para ensayos de tracción uniaxial, a partir de chapas de 0,6 mm de espesor, de 90 mm de largo, por 10 mm de ancho, cuyas dimensiones finales se muestran en la Figura 1. Los cortes se realizaron en la dirección paralela a la dirección de laminación.

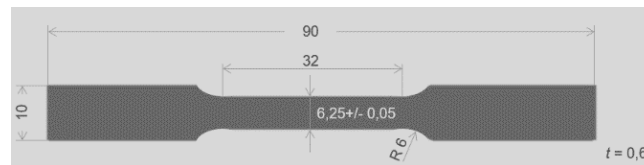


Figura 1. Dimensiones probetas tracción.

Posteriormente, se llevaron a cabo tratamientos térmicos siguiendo los lineamientos expuestos en la Tabla 2, con el fin de lograr un estado de precipitación de partículas de carburos distinto al hallado en el material *as-received*, esto es, promoviendo una marcada precipitación carburos.

Tabla 2. Parámetros de los tratamientos térmicos aplicados.

Muestras	Temp. [°C]	Tiempo [min]	Medio de enfriamiento
B	900	120	Aire

Una vez que el material fue sensibilizado microestructuralmente mediante los tratamientos térmicos, es decir, que el material quedó en un estado susceptible de corroerse (degradarse), se lo expuso a un medio agresivo para evaluar su respuesta. Esto es, se realizaron sobre un conjunto de estas probetas, cargas electrolíticas de hidrógeno, considerando una solución electrolítica de H_2SO_4 1N, con 0,25 g/L de $NaAsO_2$ como agente promotor de hidrógeno, empleando un ánodo de grafito y una densidad de corriente constante de 35 mA/cm^2 durante 3,5h. Está demostrado que las cargas catódicas (electrolíticas) constituyen la forma más eficaz de lograr una cantidad adecuada de hidrógeno en aceros cuando se realizan sobre éstos pruebas contra la susceptibilidad a la fisuración inducida por hidrógeno, asociadas con la corrosión bajo tensión [11]. Posteriormente, se llevaron adelante ensayos mecánicos de tracción uniaxial, considerando para ello desplazamiento del cabezal de 0,5 mm/min.

A continuación, se prepararon las probetas para hacer estudios metalográficos empleando microscopía óptica. Para ello, las muestras fueron inicialmente seccionadas con una cortadora ultralenta, luego de eso, se las incluyó en resina fenólica termoplástica, empleando temperatura y presión. Se realizó desbaste grueso, fino y muy fino en pulidora metalográfica, empleado papeles de SiC de granulometrías correspondientes a: 320, 400, 600, 800, 1000 y 1200. El ataque o revelado de la microestructura se hizo con reactivo de agua regia diluida.

Para finalizar, se realizaron los cortes correspondientes en las muestras ensayadas mecánicamente, para observar las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados y discusión

Caracterización de las muestras tratadas térmicamente

Se examinaron y determinaron mediante microscopía óptica y electrónica de barrido SEM / EDX, las microestructuras resultantes del tratamiento térmico (muestras B) y de aquella en condición *as-received* (AR).

Respecto de las muestras tratadas térmicamente (B), las mismas presentaron una microestructura típica de granos austeníticos con carburos de cromo, de geometría tipo placa, en bordes de grano austenítico y de manera aislada dentro de los granos, diferencia fundamental con la muestra *as-received* (AR), que presentó una distribución homogénea de carburos. El análisis EDX llevado a cabo permitió identificar la presencia de diferentes elementos como Fe, Cr, Ni, C y Mo, todos ellos formadores de carburos en la microestructura. La mayoría de ellos fueron clasificados como carburos tipo $M_{23}C_6$, que serían los más estables según simulación termodinámica realizada empleando FactSage 8.0, [10, 12, 13]. Esta determinación es un resultado importante debido a que los carburos $M_{23}C_6$ podrían presentar otra morfología (por ejemplo, triangular) en otros tipos de aceros inoxidable austeníticos, sin embargo, en los del tipo AISI 316 se genera un dentado característico en los bordes de grano que es único para este tipo de aceros, y cuando esto sucede se asocia con carburos $M_{23}C_6$ tipo planar.

Empleando software analizador de imágenes se estimó la densidad de carburos considerando micrografías de sectores superficiales, medio e interno de las muestras, todas ellas tomadas a 500X. Un aumento del 48% en la cantidad de carburos para las muestras enfriadas en aire (esto es, tratadas térmicamente) con relación a las *as-received*, comportamiento relacionado con la cinética de enfriamiento de las muestras. Estudios realizados previamente sobre AISI 316L [14] tratados a la misma temperatura que en este estudio, pero con enfriamiento en agua, han demostrado que las mayores cinéticas de enfriamiento generan carburos de cromo en menor cantidad y menor tamaño comparado con condiciones de enfriamiento en aire. Este mismo autor estableció que muestras enfriadas en agua, con menor cantidad de carburos y sometidas a una atmósfera clorada, poseían un grado de ataque por corrosión (generalizada y por picadura) levemente inferior a sus pares que habían sido enfriadas en aire [15].

En cuanto al desarrollo de carburos se refiere, el tamaño medio osciló en $1\ \mu\text{m}$ - $4\ \mu\text{m}$, tamaño idéntico al determinado para las muestras condición *as-received*, no obstante, para las muestras tratadas térmicamente se apreció una mayor densidad, respecto de aquellas en condiciones AR. Así, para el acero tratado se estableció una formación masiva de carburos en bordes de grano, dejando un área empobrecida en cromo (fenómeno de sensitización) en las cercanías a los bordes de grano que fue corroborada con análisis SEM/EDX, que induce a una mayor probabilidad de que el acero sea atacado microestructuralmente bajo ciertas condiciones de exposición.

Propiedades mecánicas

Se apreciaron leves diferencias relacionadas con la resistencia a la tracción al comparar la muestra en estado *as-received* (sin contenido de H – muestra AR) – 631 MPa, con la que posee tratamiento térmico y carga electrolítica de H (muestra B) – 647 MPa. El valor de la resistencia a la tracción ligeramente más alto que presenta esta última podría estar asociado con interacciones entre las dislocaciones y el hidrógeno, debido al efecto combinado de la deformación plástica (defectos lineales) junto con los átomos de hidrógeno, [16]. En contraposición, se halló un leve incremento de 2,5% de elongación total para la muestra con contenido de H frente a aquellas sin carga, presentando superficies de fractura del tipo mixto, esto es, dúctil-frágil y desarrollos significativos

de grietas por coalescencia de microvoids generados en la interface carburos/matriz. De acuerdo con la literatura consultada [17], existe en aceros inoxidable austeníticos una fuerte correlación entre el espaciado de las inclusiones y el tamaño de los dimples generados, lo que influiría en el comportamiento mecánico del material. El tamaño de los voids en las muestras tratadas térmicamente y con carga electrolítica de H fue hasta un 24% menor en comparación con aquella en condición *as-received*.

Análisis de las superficies de fractura

Luego de los ensayos de tracción, se estudiaron las superficies de fractura del material con y sin tratamiento mediante microscopía electrónica de barrido - SEM.

En una escala macroscópica, las muestras en condición *as-received* evidenciaron fractura del tipo copa y cono. Por otro lado, las muestras cargadas de hidrógeno mostraron un perfil con indicios de fractura frágil, además de zonas con presencia de deformación plástica. Este patrón podría estar relacionado con una disminución de la ductilidad provocada por la presencia del H, como lo explicaron [18].

La morfología de fractura de la muestra con carga de hidrogeno presentó áreas planas localizadas con crestas irregulares, denotando una fractura de cuasi-clivaje, exhibiendo así un comportamiento mixto, es decir, dúctil-frágil, desde la presencia de fragilidad en zonas de la superficie y regiones subsuperficiales de la muestra, hasta zonas del centro de ésta completamente dúctil, Figura 2b. En contraposición, la muestra sin carga de H presentó una superficie de fractura mayormente dúctil (Figura 2a). Las superficies de las muestras sin carga de H presentaron alto número de microvoids, que habrían nucleado en las partículas de carburos, y luego crecieron por aplicación de la tensión.

Además, las muestras con H presentaron grietas (con finos carburos de cromo asociados) originadas como producto de la coalescencia de dimples al aplicar la tensión, ver Figura 2b. La longitud media de las grietas en la muestra hidrogenada, que presentó fractura dúctil-frágil, se determinó en $30\mu\text{m}$, en cambio en aquella en estado *as-received* (mayormente dúctil), en $40\mu\text{m}$, comportamiento asociado a la mayor cantidad de dimples que presentó esta muestra.

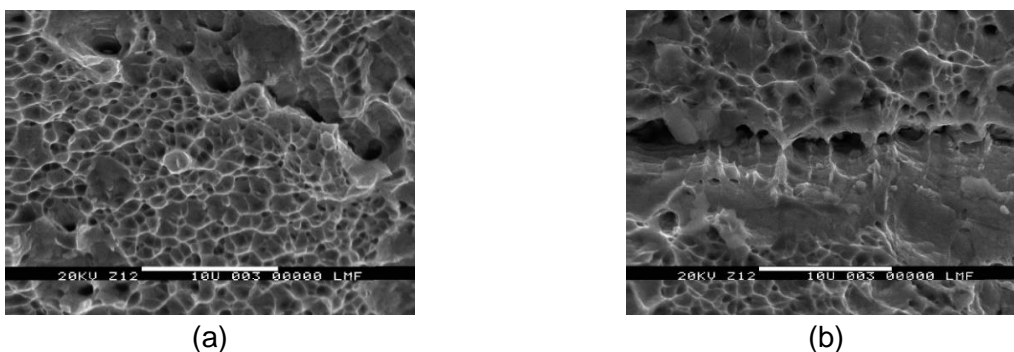


Figura 2. Superficie de fractura en: (a) muestra *as-received* (AR), y (b) muestra tratada térmicamente y cargada con H (muestra B).

Se determinó con software analizador de imágenes, una disminución en el tamaño de los dimples en la muestra con H (diámetro de $5,45\mu\text{m}$) en comparación con la que no tenía H (diámetro de $6,30\mu\text{m}$). El modo de fractura dúctil en las muestras *as-received* contrasta con la fractura mixta en muestras cargadas electrolíticamente con H. En ambos casos las fracturas fueron provocadas por la coalescencia de microhuecos asociados con carburos, constituyendo éstos los posibles sitios de iniciación de las grietas. A su vez, como señalaron otros autores [19], las superficies de cuasi-clivaje podrían ser consecuencia de la propagación de una grieta dúctil, donde su desarrollo producto de la coalescencia de microvoids, originaría facetas frágiles, controladas por la acumulación de H, que intensifica y localiza la deformación plástica en este acero, denotando el comportamiento de fragilización de las muestras con H con relación a las del tipo *as-received*.

De acuerdo con lo expuesto en párrafos anteriores, la mayor cantidad de carburos inducida por el tratamiento térmico se correspondería con el menor tamaño (diámetro) de los voids determinados para las muestras hidrogenadas [17], así mismo, este espécimen mostró zonas con aparente fragilidad. Notar las marcas de clivaje en las zonas entorno a las grietas (Figura 2b).

Estos carburos de cromo formados representarían eventuales sitios de captura de H de acuerdo con la bibliografía consultada. Las trampas de H típicas para aceros inoxidable del tipo austenítico son defectos tales como bordes de grano, vacancias, dislocaciones y las interfaces entre la matriz/carburos, especialmente los identificados como $M_{23}C_6$ coincidentes éstos con los desarrollados en los tratamientos térmicos.

Identificación de hidrógeno

Para poder determinar la presencia del H, particularmente los eventuales sitios de oclusión, se empleó la técnica metalográfica de Decoración con Plata, [20]. Su presencia se corroboró a partir de la precipitación de partículas de plata en los límites de los granos, así como en las proximidades de partículas de carburos de cromo. Los puntos brillantes (blancos) que se muestran en la Figura 3a son depósitos de cristales de Ag que resaltan los sitios de oclusión de hidrógeno, mientras que en la Figura 3b se muestra el espectro realizado con EDS que identifica justamente los cristales de Ag.

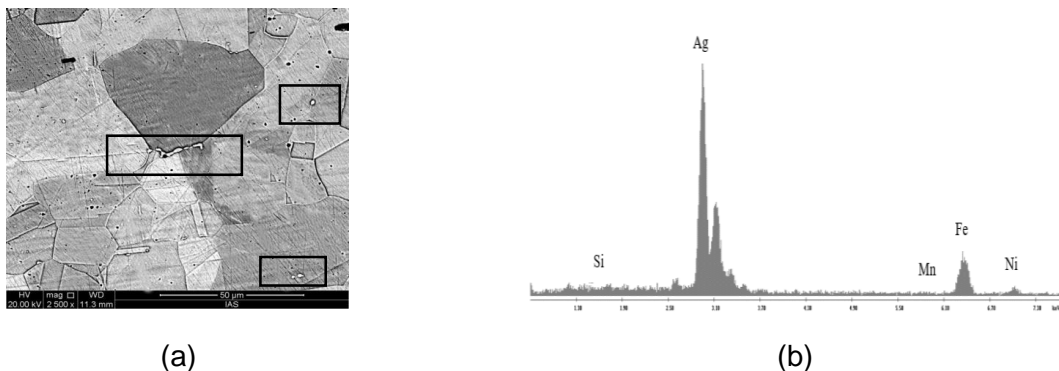


Figura 3. (a) Imagen SEM de muestra tratada térmicamente y cargada con hidrógeno, mostrando partículas blancas de Ag asociadas con carburos de cromo y límites de grano, (b) análisis EDS de Ag asociada con trampa.

Mediante el análisis fractográfico combinado con esta técnica metalográfica se evidenció la presencia de H en AISI 316 L, para las muestras cargadas con H, incluso cuando la respuesta mecánica mostró leves diferencias con relación al material AR (sin carga de H). Bajo las condiciones experimentadas se dejó en evidencia la ubicación preferencial de hidrógeno en los límites de grano y en menor grado atrapado en partículas de carburos.

Conclusiones

Se concluye que el acero inoxidable AISI 316L tratado térmicamente y cargado electroquímicamente con hidrógeno, presentó un modo de fractura mixta (dúctil-frágil). Las grietas de naturaleza transgranular e intergranular encontradas están en consonancia con la distribución y morfología de los dimples desarrollados durante los ensayos mecánicos.

Se identificaron a las partículas de carburo de cromo y a los bordes de granos austeníticos como las principales trampas de hidrógeno.

Se presume que la interacción del hidrógeno, procedente de la carga electroquímica, atrapado en los carburos y bordes de grano con la deformación impuesta dio paso a un mecanismo de fisuración promovido por la tensión aplicada.

Referencias

- [1] P. Rozenak, D. Eliezer, "Precipitation behaviour of a sensitized AISI type 316 austenitic stainless steel in hydrogen", *Journal of Materials Science*, Vol. 21, 3065-3070, (1986).
- [2] O. M. Alyousif, R. Nishimura, "On the stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement behavior of austenitic stainless steels in boiling saturated magnesium chloride solutions", *Review Article, International Journal of Corrosion*. Article ID 462945, 11 pages, (2012).
- [3] J. Jeong, M. Lee, Y. Kim, P. Lam, A. Duncan, "Chloride-induced stress corrosion cracking tester for austenitic stainless steel", *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 49, no. 2, 1326-1338. <https://doi.org/10.1520/JTE20200115>, (2021).
- [4] L. B. Peral et al., "Effect of internal hydrogen on the tensile properties of different CrMo(V) steel grades: Influence of vanadium addition on hydrogen trapping and diffusion", *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.05.228>, (2020).
- [5] R. P. Gangloff, B. P. Sommerday, "Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. The problem, its characterization and effects on particular alloy classes", Vol. 1. Woodhead Publishing, (2012).
- [6] O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T. D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katarov, J. R. Kermod, C. Liverani, M. Stopher, F. Sweeney, "Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum", *Journal of Materials Science*, (2018).
- [7] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Hydrogen trapping sites in aisi 316l and aisi 446 stainless steels", 7^o Edition of International Conference on Emerging Trends in Materials Science and Nanotechnology, Rome, Italy, (2018).
- [8] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Efecto del hidrógeno y los tratamientos térmicos sobre la respuesta en tracción en aceros inoxidable aisi 316l y aisi 446", 19^o Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, Valdivia-Chile, (2019).
- [9] K. Kyung-Shik, K. Jee-Hyun, K. Sung-Joon, "Effect of grain boundary carbide on hydrogen embrittlement in stable austenitic stainless steels", *ISIJ International*, Vol. 59, No. 6, pp. 1136 – 1144, (2019).
- [10] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Estudio de la precipitación de fases en aceros inoxidable y su interacción con el hidrógeno", 6^o Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, (2017).
- [11] M. Truschner, J. Deutsch, G. Mori, A. Keplinger, "Cathodic and anodic stress corrosion cracking of a new high-strength CrNiMnMoN austenitic stainless steel", *Metals* 2020,10,1541;doi:10.3390/met10111541, (2020).
- [12] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Efecto de los Tratamientos Térmicos en la Estabilidad de Carburos en Aceros Inoxidables AISI 316 y AISI 446", 17^o Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, Copiapó-Chile, (2018).
- [13] M. Murata, H. Tanaka, F. Abe, H. Irie, *Key Eng. Mater.* 171-174, 513-520, (2000).
- [14] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Salt spray test on aisi 316l stainless steel", *Journal of Metallurgy Engineering and Technology (JMET)*. Vol. 1, número 1, pág. 1 a 6, (2020).
- [15] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Corrosión acelerada de acero inoxidable aisi 316", 7^{mo} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Rosario, Santa Fe. Argentina, (2019).
- [16] Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine, "Hydrogen effect against hydrogen embrittlement", *Metall Mater Trans A*; Vol. 41 (10): 2548-62. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0275-6>, (2010).
- [17] A. Das, S. Tarafder, "Geometry of dimples and its correlation with mechanical properties in austenitic stainless steel", *Scripta Materialia*, Vol. 59, 1014-1017, (2008).
- [18] G. R. Jr. Caskey. *Microstructural Science*, Vol. 9, 413-419, (1981).
- [19] E. D. Merson, V. A. Poluyanov, D. L. Merson, A. Y. Vinogradov, "About the Nature of Quasi-Cleavage in Low-Carbon Steel Embrittled with Hydrogen", *Metal Science and Heat Treatment* Vol. 61, 191-195, (2019).
- [20] T. Schober, C. Dieker, "Observation of Local Hydrogen on Nickel Surfaces", *Metallurgical Transactions A*, Vol.14A, 2440-2442, (1983).