

Susceptibilidad a la degradación por Hidrógeno absorbido del acero AISI 1045 sometido a ensayos de tracción lenta y de fatiga estática en un medio hidrogenado

Susceptibility to absorbed hydrogen degradation AISI 1045 steel under tensile slow and static fatigue tests on a hydrogenated medium

¹Optaciano L Vásquez García^a, Perpetua M. Alayo Meregildo^b.

RESUMEN

En este estudio se evalúa la susceptibilidad del acero AISI 1045 a la degradación por hidrógeno. La susceptibilidad del acero a la degradación por hidrógeno fue hecha mediante ensayos mecánicos de tracción lenta y de fatiga estática en un medio hidrogenado. Los ensayos fueron llevados a cabo con muestras cilíndricas entalladas sometidas a carga axial en un medio inerte (aire), y en una disolución de H_2SO_4 0,1N a con 0,25 g/l de arsenito de sodio, usando la técnica de carga catódica con hidrógeno a varias densidades de corriente. Como medidas de la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno fueron escogidas las variaciones relativas de la resistencia mecánica, la reducción en el área y el tiempo de fractura diferida. Finalmente fueron examinados los modos de fractura de las muestras fracturadas con un microscopio. Las comparaciones de los ensayos mecánicos en un medio inerte (aire) y los ensayos mecánicos en un medio hidrogenado, revelan que ambos aceros son susceptibles a la fragilización por hidrógeno. Las muestras de acero esferoidizado presentan menor pérdida de ductilidad y de la resistencia mecánica que las muestras de metal base. Estas variaciones en las propiedades mecánicas presentan una relación directa con la densidad de corriente aplicada. Asimismo, ambos aceros experimentan cambios en el modo de fractura pasando de una morfología dúctil a una frágil en el acero de suministro, mientras que en el acero esferoidizado cambia de una morfología altamente dúctil a una mezcla de fractura frágil con zonas dúctiles. Estas variaciones cambian con el tiempo de permanencia del acero en el medio generador de hidrógeno.

Palabra clave: Fragilización por hidrógeno, fatiga estática, resistencia mecánica, ductilidad, esferoidizado.

ABSTRACT

In this paper is evaluation of susceptibility to hydrogen degradation of AISI steel 1045. Susceptibility of AISI 1045 steel to hydrogen embrittlement has been made by mechanical tensile test a static fatigue in hydrogen generation environments. Test were carried out using round notched specimens subjected to axial tensile load in 0,1N H_2SO_4 solution with to 0,25 g/l arsenite sodium using hydrogen cathodic charging technique at densities current various. Reduction in area, tensile strength and fracture delayed of time were chosen relative changes as measures of susceptibility to hydrogen embrittlement. Fracture modes of failed samples were examined with of microscope. Mechanical test in inert environmental (air) comparisons and mechanical test in hydrogen generating environment show that both steels are susceptibility to hydrogen embrittlement. Samples of esferoidized steel have lower lost of ductility and strength than base metal samples. These variations in mechanical properties display a direct bearing on the current density. Also, both steels undergo changes in the fracture mode from a ductile to a brittle morphology in base metal while esferoidized morphology steel changes from highly ductile to a mixture of brittle fracture with ductile zones. These variations change with permanence time of hydrogen generated environmental steel.

Key words: Hydrogen embrittlement, static fatigue, mechanical resistance, ductility, esferoidized.

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo.

^aFísico, ^bMatemático

INTRODUCCIÓN

La interacción del hidrógeno con los metales, ha sido ampliamente estudiada por científicos e ingenieros motivados por la importancia tecnológica del almacenamiento del hidrógeno como combustible, así como, por el efecto del hidrógeno en las propiedades de los materiales. En este contexto, la fisuración por corrosión tensión y la fragilización por hidrógeno descrito bajo el nombre de fisuración asistida por el medio, permanecen sin ser entendidas desde el punto de vista mecanicista. En consecuencia, la predicción exacta del tiempo de vida útil de los componentes estructurales sometidos a sollicitaciones mecánicas en ambientes que contienen hidrógeno sigue siendo un objetivo difícil de alcanzar. Debido a la naturaleza compleja, han sido propuestos varios mecanismos de fragilización (Ganglof, 1990; Turnbull, 2001; Jones, 2001). Algunos de estos incluyen: clivaje inducido en películas (Sieradzki 1985), movilidad superficial (Galvele, 2000), y variantes de fragilización por hidrógeno (Sofronic, 2001; Birnbaun, 1990). La proliferación de modelos, cada uno consistente con determinado conjunto de datos experimentales de ensayos particulares, sugiere que la fragilización asistida por el medio no puede ser descrita por un mecanismo universal.

En este trabajo, centramos nuestra atención en los sistemas en donde se reconoce que la fuente principal del daño es la fragilización por hidrógeno (FH), tal como ocurre en los aceros de alta resistencia en ambientes hidrogenados (Kerns et al, 1977; Marsh, 1992). En estos sistemas, la FH es descrita como un proceso de tres pasos. En primer lugar, la entrada del hidrógeno en el metal favorecida por procesos electroquímicos (polarización catódica) o mediante exposición directa del metal a hidrógeno en estado gaseoso. En segundo lugar, el transporte de hidrógeno a través de la red metálica, incrementando su concentración en los alrededores del frente de fisuras debido al gradiente en el potencial químico, el cual resulta del gradiente de concentración de hidrógeno en la red cristalina (Fukay, 1993) o de un gradiente en la componente hidrostática de un campo de tensión elástico (Oriani, 1967) o de un gradiente del campo eléctrico o de la temperatura (Manning, 1973). En la ausencia de una fisura, el hidrógeno atómico puede ser transportado e iniciar una fisura en lugares de alta triaxialidad. En tercer lugar, la acción combinada del esfuerzo y la concentración de hidrógeno conduce a una falla del metal en la zona fragilizada.

En general, el hidrógeno absorbido por el metal puede encontrarse en diversas formas, disuelto

intersticialmente en la estructura metálica, atrapado en imperfecciones y/o precipitado como hidrógeno molecular en fisuras y cavidades internas. La forma más simple que adquiere es la intersticial en solución sólida en lugares octaédricos y tetraédricos de la estructura cristalina (Bernstein, 1976). En este caso las evidencias experimentales lo señalan en estado protónico apantallado por los electrones de conducción del metal (Oriani, 1985). Es en esta forma que el hidrógeno tiene la mayor movilidad en la red cristalina y en consecuencia, se presenta como el más nefasto, ya que puede concentrarse por diversos gradientes de difusión o por transporte de dislocaciones, en zonas de alta deformación en donde ocasiona una disminución de la fuerza cohesiva del metal y origina la nucleación de fisuras frágiles (Tien, 1976).

La fragilización por hidrógeno es una forma de falla inducida por el medio, causada por la presencia inicial o la absorción y difusión excesiva de hidrógeno atómico e incorporado a la red cristalina, de forma permanente o temporal, usualmente en combinación con esfuerzos residuales o aplicados, produciendo en la mayoría de casos cambios en el comportamiento plástico y en la fractura de una aleación, dando lugar a una pérdida de la ductilidad y una disminución en la capacidad de carga portante, causando fisuración y fallas frágiles catastróficas a esfuerzos inferiores al de fluencia (Hirth, 1996). Muchas aleaciones metálicas como las de Fe, Ni, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, V, W, Mo y U son susceptibles a la FH y de hecho no existen aleaciones estructurales que sean inmunes a este tipo de daño.

Los principales mecanismos de FH propuestos son: (a) presión interna inducida por H (Zapffe, 1941); (b) decohesión inducida por H (Troiano, 1960); (c) cambios de fase inducida por H (Nelson, 1976; Oriani, 1990), (d) incremento de plasticidad localizada por H (Beachem, 1992; Birnbaun, 1994) y (f) incremento de la plasticidad por corrosión (Eliaz, 2002). Todos estos mecanismos tienen en común, que las zonas para aparición de la FH en el metal, desde un punto mecanicista, son aquellas en que se desarrollan estados triaxiales de tensiones, puesto que en ellas es máxima la deformación volumétrica, y en definitiva esto último favorece la acumulación de hidrógeno, contribuyendo a la propagación de fisuras. No obstante, debe tenerse en cuenta que la aparición de la FH en el interior del metal, afecta solamente las propiedades macroscópicas relacionadas con la fractura, como son la ductilidad, tenacidad, resistencia mecánica, etc., mientras que otras como el esfuerzo de

fluencia, el módulo de elasticidad, la dureza no se ven modificadas significativamente. Por otro lado, las condiciones necesarias para que la FH ocurra (Smith, 2001) son la presencia de: (i) un nivel crítico de hidrógeno, (ii) un esfuerzo de tracción actuante, (iii) un nivel de resistencia y dureza mínima, (iv) una microestructura susceptible y (v) una temperatura.

La presencia del hidrógeno en metales, afecta los tres sistemas básicos de una industria (producción, almacenamiento y transporte), induciendo una variedad de efectos en cada uno de estos procesos, algunos aparentemente inconsistentes con otros. La severidad del deterioro depende entre otros factores de: los esfuerzos mecánicos, la composición química de los aceros, el contenido de impurezas, el nivel de resistencia, la rapidez de deformación, la densidad de corriente aplicada y de la concentración de hidrógeno en los defectos estructurales. Es evidente entonces que el problema de la FH de los aceros reviste una gran importancia industrial y tecnológica; la ruptura del material de las instalaciones representa un alto costo para las empresas. Por ello, se ha ejecutado innumerables investigaciones sobre el tema con la finalidad de esclarecer los mecanismos de fisuración involucrados en la fragilización. No obstante lo anterior, todavía en nuestro medio se denota una falta de claridad en la comprensión del fenómeno.

La investigación fue desarrollada para ayudar a resolver algunas inconsistencias encontradas en otros trabajos, siendo el objetivo principal, evaluar la susceptibilidad a la degradación por hidrógeno del acero AISI 1045, investigando los mecanismos de fragilización actuantes, a efectos de identificar las causas primarias de la degradación de las propiedades mecánicas de probetas cilíndricas de acero sometidas a ensayos mecánicos de tracción lenta y de fatiga estática en un medio hidrogenado de H_2SO_4 0,1 N con pequeñas trazas de arsenito de sodio.

MATERIALES Y MÉTODOS

En la investigación se utilizó el acero AISI 1045, suministrado en forma de varilla de 12 mm de diámetro y 6 m de longitud por la Compañía de aceros BOHELER S.A. del Perú. Este acero fue caracterizado por su composición química mostrada en la Tabla 1,

Tabla 1. Composición química del acero AISI 1045

Elemento	C	Si	Mn	Fe
% peso	0,45	0,30	0,70	resto

Microestructura

Para el estudio de la microestructura, las muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro 10 mm de altura con y sin tratamiento térmico fueron encapsuladas en baquelita, posteriormente pulidas con carburo de silicio. Las fisuras residuales se eliminaron puliéndolas con pasta de diamante de 9 y 3 μm esparcida en un paño fino. Después del pulido, las muestras fueron enjuagadas en alcohol y secadas con un flujo de aire seco. Finalmente las muestras fueron atacadas con una solución de ácido nítrico en metanol 1/15 (Nital). Las muestras fueron sumergidas en la solución por un periodo de 4 a 10 s, después de las cuales fueron lavadas con agua destilada y metanol y posteriormente secadas con un flujo de aire seco. Las fotografías fueron tomadas con un microscopio óptico NEOPHOT 21 el cual tenía una cámara fotográfica incorporada.

Probetas de ensayos mecánicos

Las probetas para ensayos mecánicos en aire y en un medio hidrogenado fueron fabricadas con la geometría mostrada en la Figura 1, y según lo dispuesto por Blanco (1984). En las probetas se hizo una entalladura con la finalidad de convertir el esfuerzo uniaxial proporcionado por la máquina de tracción en un esfuerzo triaxial.

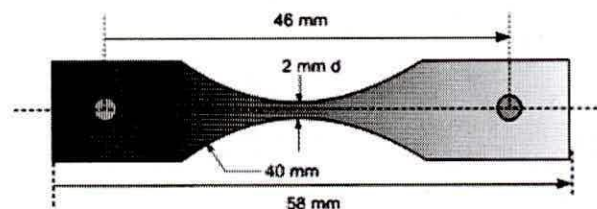


Figura 1. Geometría de las probetas para los ensayos mecánicos (Blanco, 1984)

Ensayos de tratamientos térmicos de esferoidización

Las probetas para ensayos mecánicos, microestructura y dureza fueron colocadas en una cápsula de vacío y utilizando una bomba de vacío se obtuvo presiones del orden de los 300 militorr, posteriormente el sistema cápsula-probeta fue colocado en el interior del horno tubular eléctrico realizándose el siguiente tratamiento térmico: austenización a 930°C por un periodo de 3 horas, un templado en aceite a 15°C, revenido durante 34 horas a una temperatura de 710°C (Cabo, 1982).

Ensayos mecánicos de tracción lenta en medio inerte (aire) y en medio hidrogenado

En la máquina de tracción constante, se instalaron

las probetas de los aceros AISI 1045 de suministro y con tratamiento térmico, expuestas a ambiente inerte (aire) y se procedió a determinar el esfuerzo de ruptura (σ_{max}) agregando la carga externa a razón de 0,16 N/s, para evitar la deformación súbita del material. Para evaluar la susceptibilidad del acero a la fragilización por hidrógeno en un ambiente dado fueron realizados ensayos de tracción lenta (ASTM, 1996). Las muestras fueron instaladas en una celda electroquímica como parte de un circuito en la que la muestra es el cátodo y el ánodo es la espiral de platino tal como se muestra en la Figura 2. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente en una solución de ácido sulfúrico diluido (0,1 N H_2SO_4) a la cual se añadió 0,25 g/l de arsenito de sodio (Na_2AsO_4). El hidrógeno fue introducido a través de la superficie del entalle de las probetas mediante polarización catódica y a una densidad de corriente de 10 mA/cm². Los ensayos mecánicos de tracción lenta fueron conducidos hasta la ruptura utilizando una velocidad de imposición de carga de 0,16 N/s. En estas condiciones se procedió a

determinar el esfuerzo de ruptura de los aceros de suministro y esferoidizado en el medio hidrogenado. Como información de salida se utilizó: **la resistencia mecánica (σ)**, **la reducción de área (%RA)** y **el tipo de fractura (t)**. Para determinar la pérdida de ductilidad se procedió a medir los diámetros de las muestras antes y después de la ruptura y a partir de ellos se calculó la variación en la reducción de área (índice de fragilización) mediante la ecuación:

$$\Delta RA\% = \left(\frac{E_0 - E_h}{E_0} \right) \times 100$$

Donde: $\Delta RA\%$ = pérdida de ductilidad; E_0 = valor de la estricción en una probeta en ambiente inerte; E_h = valor de la estricción en el medio hidrogenado. Finalmente fueron investigadas las superficies de fractura de las muestras falladas en un ambiente hidrogenado utilizando microscopios para determinar el modo de fractura de las muestras de acero.

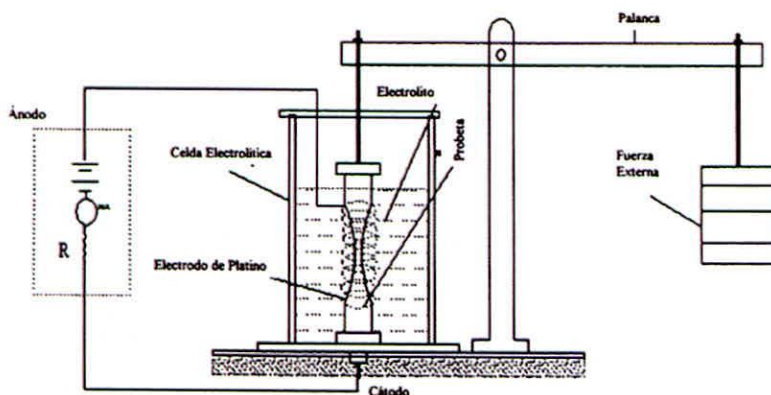


Figura 2. Instalación de las probetas para estudiar el efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas del acero AISI 1045.

Ensayos mecánicos de fatiga estática en un medio hidrogenado

Para estos ensayos se siguió lo propuesto por Groenevel (1972). Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y siguiendo la secuencia anterior, es decir, el hidrógeno fue introducido a través de la superficie de entalle de las muestras instaladas en la celda electroquímica mediante polarización catódica con varias densidades de corriente que van desde 0 mA/cm² hasta 20 mA/cm². Los ensayos de fatiga estática para cada muestra fueron realizados disminuyendo el nivel de

esfuerzos en porcentajes de 5% respecto al de ruptura sin hidrógeno, procediendo a monitorear el tiempo que demoran en fracturar las muestras. El porcentaje de esfuerzos fue disminuyendo hasta alcanzar un valor en el cual a pesar de haber transcurrido más de 40 horas de exposición simultánea de carga externa y carga catódica con hidrógeno las muestras no fracturaron. Este porcentaje define el límite de fatiga estática (σ_{cn}). Finalmente se determinó el tiempo de falla, la reducción de área y el modo de fractura para cada uno de los porcentajes de esfuerzos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MICROESTRUCTURA

Las figuras 3a, y 3b muestran la microestructura del acero AISI 1045 en estado de suministro y con tratamiento de esferoidización subcrítico.

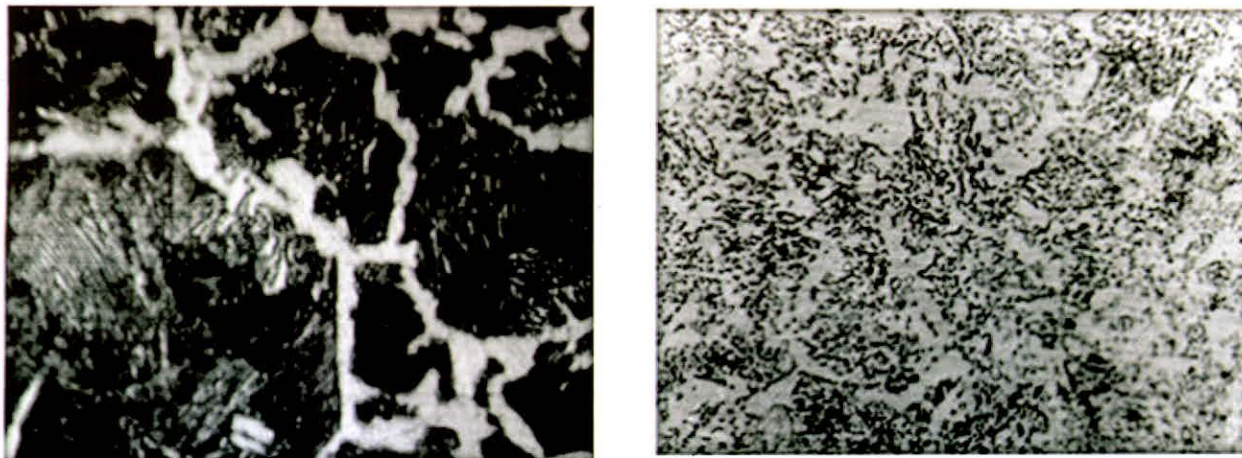


Figura 3 (a) Fotomicrografía MO del acero 1045 de suministro x500; (b) Fotomicrografía MO del acero 1045 con TT de esferoidización durante 34 horas x 250.

RESULTADOS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y DUREZA

En la Tabla 2, se muestra los resultados de los diferentes tratamientos térmicos de recocido de esferoidización realizados hasta obtener la microestructura esferoidal ideal para nuestro experimento. Así mismo se muestra los valores de la dureza RB para el material.

Tabla 2. Resultados de los tratamientos térmicos y de dureza del acero AISI 1045

Muestra N°	Tipo de Tratamiento	Temperatura Tratamiento (°C)	Tiempo de Calentamiento (horas)	Tipo de microestructura	Tipo de enfriamiento	Dureza (RB)	Presión de vacío (mTorr)
1	Sin TT	-----	Per-ferr	92,5
2	Esferoidal	710	34	Esferoidal	Horno	74,9	300

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS

Resultados de los ensayos de Tracción lenta

Las tablas 3 y 4 muestran los resultados de los ensayos de tracción lenta de las muestras de acero en estado de suministro realizados en ambiente inerte (aire) y en un medio hidrogenado.

Tabla 3. Resultados de los ensayos mecánicos de tracción lenta para el acero AISI 1045 de suministro en aire y en un medio hidrogenado cuando la densidad de corriente es $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

N°	Medio	Resistencia Mecánica σ_m (MPa)	Resistencia Mecánica (Promedio) (MPa)	Reducción de área (%RA)	(%RA) Promedio	Variación reduc. Área (Δ RA)%
1	Aire	758,31		31,72		
2	Aire	749,18	747	34,80	33	
3	Aire	734,28		32,96		
4	H ₂ SO ₄ 0,1N	628,82		5,20		
5	H ₂ SO ₄ 0,1N	621,17	634	6,19	6	82
6	H ₂ SO ₄ 0,1N	651,68		6,31		

Tabla 4. Resultados de los ensayos mecánicos de tracción lenta para el acero esferoidizado en aire y en un medio hidrogenado cuando la densidad de corriente es $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

N°	Medio	Resistencia Mecánica σ_m (MPa)	Resistencia Mecánica (Promedio) (MPa)	Reducción De área (%RA)	(%RA) Promedi o	Variación Reduc. Área (Δ RA)%
1	Aire	477,87		61,40		
2	Aire	434,29		59,30		
3	Aire	447,14	460	60,90	61	
4	Aire	481,89		62,40		72
5	H ₂ SO ₄ 0,1N	423,46		17,80		
6	H ₂ SO ₄ 0,1N	415,23	412	16,94	17	
7	H ₂ SO ₄ 0,1N	397,59		16,73		

Resultados de los ensayos de fatiga estática

En las Tablas N° 5, 6 y 7 se muestra los resultados de los diferentes ensayos mecánicos de fatiga estática con hidrógeno de las muestras de acero en estado de suministros y esferoidizados.

Tabla 5. Resultados de los ensayos de fractura diferida para el acero AISI 1045 de suministro en un medio hidrogenado 0,1N H₂SO₄ para $j = 10 \text{ mA/cm}^2$.

N°	Tensión de fractura σ (MPa)	% σ	Tiempo de fractura promedio T_f (min)	Reducción de Area Promedio (% RA)	Variación de reduc. de área (Δ RA)%	Modo de Fractura
1	598	80	10	4,93	85,09	Frágil
2	560	75	18	4,13	86,48	Frágil
3	523	70	27	3,67	98,88	Frágil
4	486	65	76	2,85	92,67	Frágil
5	448	60	138	2,46	92,58	Frágil
6	411	55	577	2,47	92,53	Frágil
7	374	50	$t > 2880$	-----	-----	No Frac.

Tabla 6. Resultados de los ensayos mecánicos de fractura diferida con hidrógeno del acero esferoidizado en medio hidrogenado 0,1N H₂SO₄ para $j = 10 \text{ mA/cm}^2$

N°	Tensión de fractura σ (MPa)	% σ	Tiempo de fractura promedio T_f (min)	Reducción de Area Promedio (% RA)	Variación de reduc. de área (Δ RA)%	Modo de Fractura
1	391	85	54	14,08	76,92	Duc. Fra
2	368	80	88	12,60	78,88	Duc. Fra
3	345	75	111	10,20	83,27	Duc-fra
4	322	70	163	7,80	87,16	Duc. Fra
5	299	65	258	6,21	87,38	Duc. Fra
6	276	60	744	4,99	91,81	Frágil
7	253	55	$t > 2400$	-----	-----	No Frac.

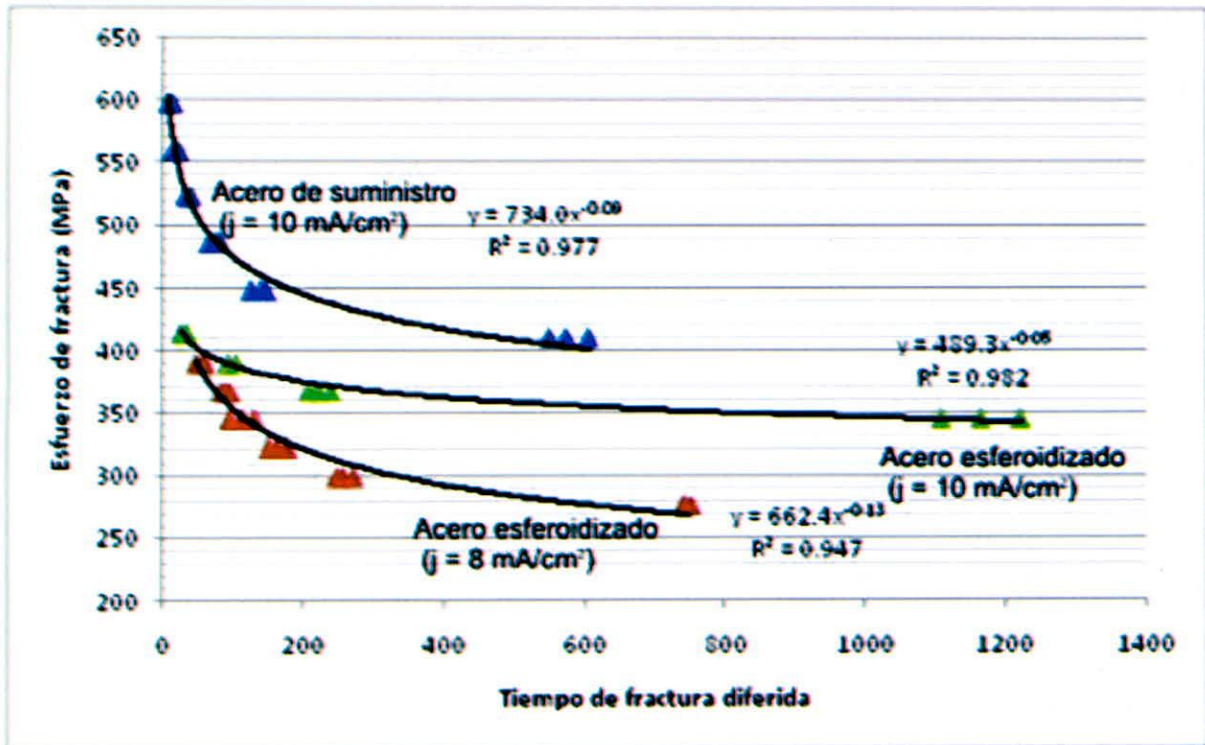


Figura 4. Relación esfuerzo de fractura - tiempo de fractura diferida para el acero AISI 1045 en estado de suministro y esferoidizado

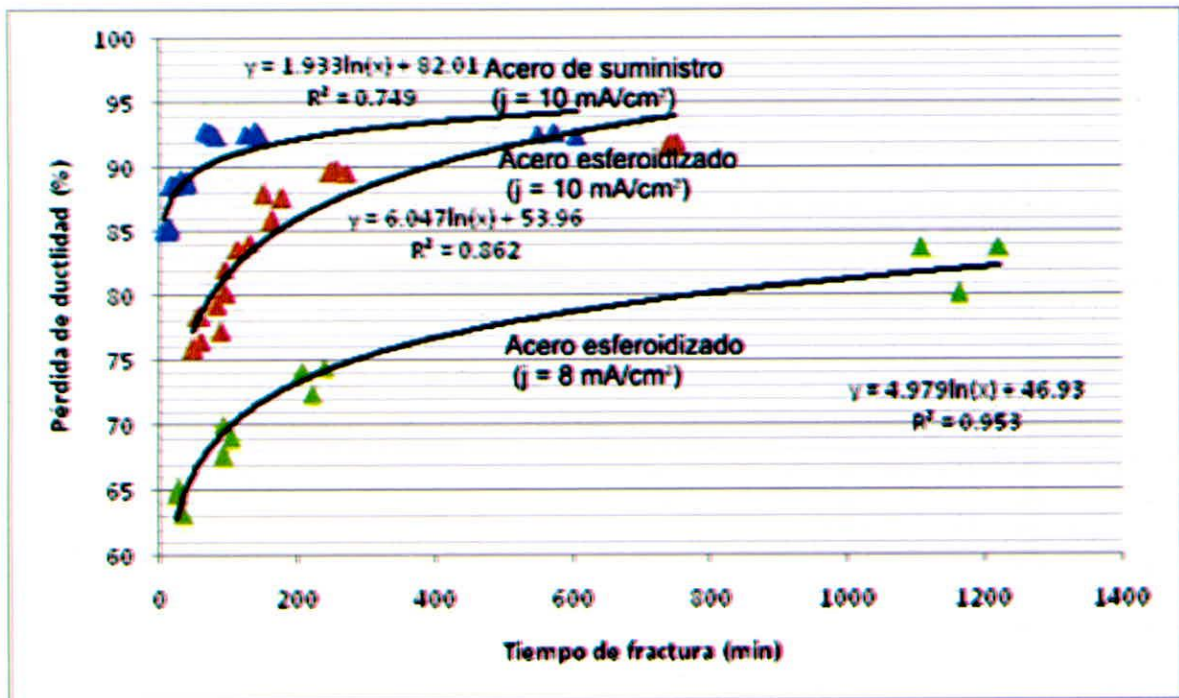


Figura 5. Relación pérdida de ductilidad - tiempo de fractura diferida para el acero AISI 1045 de suministro y esferoidizado

Tabla 7. Efecto de la densidad de corriente en el tiempo de fractura diferida en muestras hidrogenadas del acero AISI 1045 esferoidizado en un medio hidrogenado 0,1N H₂SO₄

N°	Tensión de fractura σ (MPa)	% σ_R	Densidad de Corriente j (mA/cm ²)	Tiempo de Fractura T_f (min)	Reducción de Área (%RA)	Variación Reduc. Área (Δ RA)%	Modo de Fractura
1	460	80	-----	-----	61,00	-----	Dúctil
2	368	80	8	224	16,07	73,66	Duc. Fra.
3	368	80	10	91	12,60	78,84	Duc. Fra.
4	368	80	12	68	9,81	83,92	Duc. Fra.
5	368	80	14	57	8,65	85,82	Duc. Fra.
6	368	80	16	47	6,98	88,55	Duc. Fra.
7	368	80	18	39	4,99	91,81	Frágil
8	368	80	20	24	3,75	93,86	Frágil

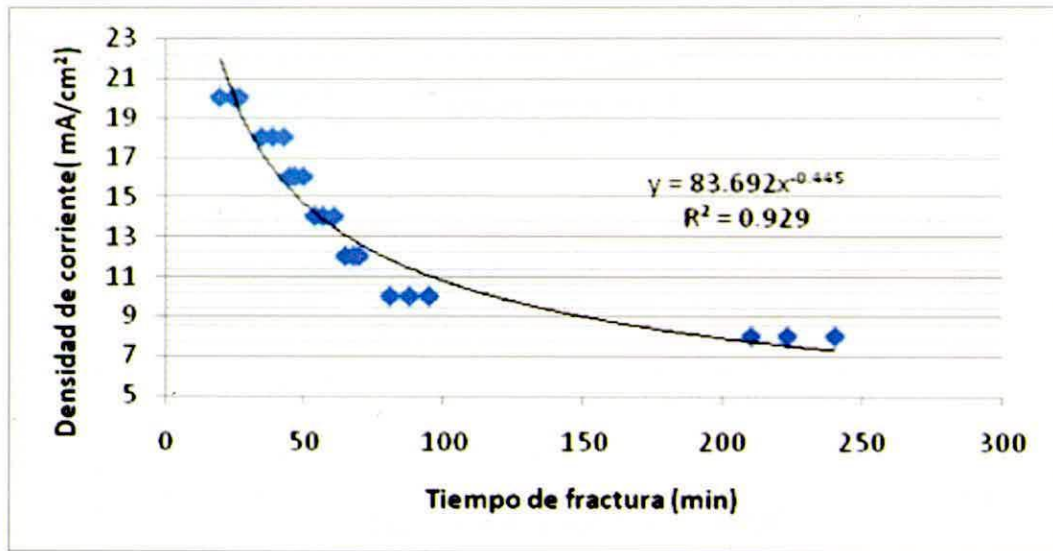


Figura 6. Relación densidad de corriente - tiempo de fractura diferida para el acero AISI 1045 esferoidizado (Esfuerzo = 0,8 σ_m)

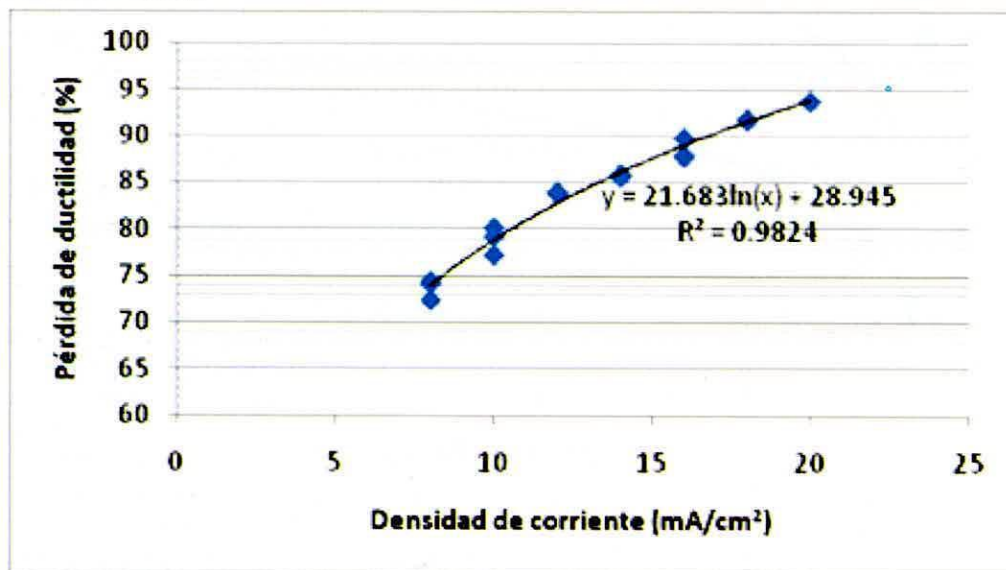


Figura 7. Relación pérdida de ductilidad - densidad de corriente para el acero AISI 1045 esferoidizado (Esfuerzo = 0,8 σ_m).

DISCUSIÓN

Los resultados de los ensayos mecánicos de tracción lenta y de dureza, en un medio inerte indican que las muestras de acero de suministro y esferoidizado exhiben una extensa ductilidad, especialmente después de ocurrir el encuellamiento. Además, el acero esferoidizado muestra una mejor ductilidad ($RA = 61\%$) que el acero de suministro ($RA = 33\%$). Esto confirma la hipótesis de que bajo condiciones experimentales la *estricción* se forma por inestabilidad plástica; los materiales dúctiles contienen muchas dislocaciones, al deformar su población aumenta y se enredan, aumentando su resistencia mecánica; se dice que endurecen por deformación. Al mismo tiempo, la sección de la probeta se reduce pues el volumen se mantiene constante. La *estricción* se origina debido a que el endurecimiento del material no compensa la reducción de la sección y se crea un estado de tensiones triaxiales que favorecen la aparición y crecimiento de cavidades (Meizoso, 2005).

Aun cuando la mayoría de los estudios realizados sobre el efecto del hidrógeno en aceros han sido realizados con muestras pre-cargadas sometidas a ensayos de deformación lenta, los resultados del presente estudio indican en general que el hidrógeno degrada las propiedades mecánicas de resistencia y ductilidad del acero AISI 1045. Ello se ve reflejado en la pérdida de la ductilidad, la disminución en la resistencia mecánica y un cambio en el modo de fractura. Este hecho muestra algunas coincidencias y discrepancias con otras investigaciones desarrolladas por (Serebrinsky, 2004; Stroe, 2006; Cialone, 1979).

Durante la exposición de los resultados de los ensayos de *tracción lenta* mediante polarización catódica hemos sido conscientes de que de alguna manera, el ingreso de hidrógeno en la red metálica ha producido efectos permanentes en ambas microestructuras. La consecuencia más directa y probada del fenómeno de fragilización por hidrógeno es el deterioro catastrófico de la ductilidad reflejada en la disminución de la *estricción*, deterioro que depende del tipo de microestructura; del esfuerzo aplicado y de la densidad de corriente impuesta, notándose que la pérdida de ductilidad es mucho más acentuada en el acero de suministro que en el acero esferoidizado. Este efecto también fue observado por otros investigadores (Chang, 1985; Cayon, 2003), justificando que el hidrógeno difusible, por un lado, interactúa con dislocaciones e incrementa su

movilidad y al mismo tiempo el hidrógeno es transportado por dislocaciones móviles dificultando de este modo el inicio de la deformación plástica y, por otro, como ya se expuso, el hidrógeno absorbido y ubicado en los defectos estructurales favorece la nucleación de las cavidades internas dando lugar a la decohesión de las intercaras inclusión-matriz, la que ocurre a menores niveles de carga.

Los datos de la Tabla 3, correspondientes a los ensayos de *tracción lenta* del acero de suministro muestran que el nivel de degradación fue dependiente del tipo de parámetro. Uno de ellos, la *estricción* en las muestras de acero han sufrido una disminución de un 82% respecto al valor en ambiente inerte, después de aplicarle una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 . El otro parámetro menos sensible fue la resistencia mecánica, los datos muestran que ha habido una disminución de 15% tras aplicar la carga electrolítica. Estas variaciones en las propiedades mecánicas son indicativos de que el material ha sufrido una fragilización por demás evidente. En consecuencia, entre todos los criterios examinados es propuesto el uso de la variación en la reducción de área (índice de fragilización), como el criterio que mejor describe la susceptibilidad de un material al hidrógeno. La tendencia fue observada previamente y la variación en la reducción de área llega a ser de hecho una medida directa de la plasticidad de un material. La variación en la reducción de área fue también observada por otros autores (Kim, 2003; Ziobrowski, 2001). Esto confirma la hipótesis de que bajo condiciones experimentales el acero es sensible a la fragilización por hidrógeno.

El acero AISI 1045 esferoidizado también ha reaccionado frente al hidrógeno cuando es expuesto a un medio hidrogenado y simultáneamente deformado a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 . La Tabla 4 muestra que este acero ha sufrido al igual que el acero de suministro una pérdida de la ductilidad de 72% y una disminución de 10% en la resistencia. Estas variaciones producidas en las propiedades mecánicas son indicativos de que este material también ha sufrido una fragilización pero en menor grado que el acero de suministro. Estos resultados, son semejantes a los obtenidos por Albístur (2005), quienes trabajando con muestras de acero Micro 1000 y Formax sometidas a ensayos de tracción en un medio hidrogenado obtuvieron resultados similares al obtenido en el presente trabajo.

Durante esta discusión hemos observado como la disminución en la estricción ha sido más acusada para el acero de suministro que en el acero esferoidizado. Estos resultados confirman las teorías (Eliaz, 2002; Daoming Li, 2004), de que los aceros de alta resistencia experimentan mayor pérdida de ductilidad que los aceros de mediana resistencia. En nuestro caso el acero de suministro de mayor resistencia mecánica a la tracción (747 MPa) experimenta un deterioro más acusado en la ductilidad, mientras que el acero esferoidizado de menor resistencia a la tracción (460 MPa) es el que en menor medida acusa el efecto del hidrógeno.

Los resultados de los ensayos de *fatiga estática* (Tablas 5 y 6), muestran que el otro parámetro, el *tiempo de fractura diferida*, para diferentes niveles de esfuerzos y para una misma densidad de corriente siguen en general una forma muy simple, a menor nivel de esfuerzo mayor tiempo para la fractura diferida (figura 4). El análisis estadístico muestra que la relación entre estas variables, es de *tipo potencial*. En todas las curvas se puede observar una tendencia al comportamiento *tipo fatiga*, esto significa tiempos infinitamente grandes para valores de esfuerzo relativamente bajos. En las curvas existen: (a) el esfuerzo crítico superior por encima del cual la falla es inmediata; (b) el esfuerzo crítico inferior denominado *límite de fatiga estático*, esfuerzo debajo del cual el hidrógeno es inocuo y la falla no ocurre o por lo menos el material resistirá al ambiente agresivo sin fracturarse durante un tiempo indeterminado y (c) a niveles de esfuerzo intermedios, la falla ocurre después de cierto tiempo el cual se hace más corto para niveles de esfuerzo mayores. Las curvas siguen la misma tendencia que las reportadas (Rajan, 1998), aún cuando este autor trabajó con muestras de acero de diferente composición química pre-cargadas con hidrógeno.

Los ensayos de *fatiga estática* muestran además que la *degradación de la ductilidad* depende de: (i) del tipo de microestructura del acero; (ii) la densidad de corriente aplicada; y (iii) el porcentaje de esfuerzo aplicado. Así por ejemplo, para el acero esferoidizado, sometido a un porcentaje de esfuerzo de $0,8\sigma_m$, la pérdida de ductilidad es de 74% si la densidad de corriente es 8 mA/cm^2 , mientras que el mismo acero sometido a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 experimenta un deterioro mayor en la ductilidad de 79%. El análisis estadístico muestra que la relación que mejor ajusta los datos experimentales es de *tipo logarítmica*, la curva *pérdida de ductilidad - densidad de corriente*, indica pérdidas de ductilidad grandes para densidades de corriente grandes. Por otro lado, se

observa que el tiempo de fractura depende de la densidad de corriente. El análisis estadístico muestra que la relación que mejor ajusta los datos es de *tipo potencial* (figura 6), la curva *densidad de corriente - tiempo de fractura*, indica tiempos de fractura infinitamente grandes para densidades de corriente pequeñas debido a que, una disminución en la densidad de corriente produce una disminución en la actividad del hidrógeno en el medio que rodea al acero, disminuyendo de este modo la cantidad de hidrógeno atómico absorbido en la superficie del acero y como tal menor cantidad de hidrógeno absorbido por la estructura cristalina.

Los resultados de los ensayos de *fatiga estática* muestran directamente (reducción de área) o indirectamente (tiempo de fractura) la pérdida de plasticidad. Esta suposición es confirmada también por el examen mediante microscopía de las superficies de fractura. Todas las muestras ensayadas en *aire* exhiben un modo de fractura dúctil con coalescencia de microcavidades y fractura cuasi clivaje. En estas superficies se puede apreciar dos zonas claramente diferenciadas. En primer lugar tenemos la zona central, de apariencia fibrosa, donde la tensión hidrostática es más alta y donde se halla la mayor concentración de poros. Luego está la zona exterior que forma aproximadamente un ángulo de 45° con el eje de la muestra y es de apariencia más suave, donde la tensión hidrostática es menor que en la zona central y también la concentración de poros es menor que en la zona central (Sofronis, 2001).

Por otro lado, las muestras ensayadas con hidrógeno, muestran un comportamiento diferente a la fractura. En esta situación el hidrógeno difunde y se acumula en proporciones importantes en la región sometida a altas tensiones y las deformaciones locales, que existen justo delante de la entalla, las dislocaciones resultan inmovilizadas y la plasticidad resulta restringida en esta zona, de tal manera que se alcanza la tensión de clivaje antes de que se realice la fractura dúctil, que precisa de una fuerte deformación plástica previa y como consecuencia de ello, tiene lugar un mecanismo de fractura frágil, por clivaje (Talsbot, 1982). La elevada concentración de hidrógeno existente en la zona del proceso también justifica la aparición de abundantes grietas secundarias que se observan en la superficie de fractura de las probetas. Un signo del comportamiento diferente a la fractura que presentan los aceros es la desaparición completa de la fractura cono-copa que resultaba ser un indicio de la fractura dúctil en el acero de suministro, mientras que el acero esferoidizado muestra una superficie

compuesta por zonas frágiles y zonas dúctiles desapareciendo estas últimas progresivamente.

CONCLUSIONES

Del análisis de las discusiones que tienen como objetivo el estudio de la susceptibilidad del acero AISI 1045 a la fragilización por hidrógeno, se puede extraer las siguientes conclusiones:

1. Los aceros AISI 1045 en estado de suministro y con tratamiento térmico de esferoidización son susceptibles a la fragilización por hidrógeno cuando son evaluados mediante ensayos de tracción lenta y ensayos de fatiga estática en un medio hidrogenado. La pérdida de plasticidad es mucho más significativa en el acero en estado de suministro que en el acero esferoidizado.
2. Los *ensayos de tracción lenta* en un medio hidrogenado muestran que ambas microestructuras del acero experimentan un deterioro en la resistencia mecánica respecto a la resistencia a la tracción en un ambiente inerte (aire) y por tanto una fragilización evidente aunque en el acero de suministro es mucho más acusada ya que esta disminución es de 15%, mientras que en el acero esferoidizado es de 10% para una densidad de corriente de 10 mA/cm². Asimismo, ambos aceros experimentan significativos cambios en la ductilidad, siendo más acusada en el acero de suministro el cual experimenta una pérdida de ductilidad de 82%, mientras que la pérdida de ductilidad del acero esferoidizado es de 72% para una densidad de corriente de 10 mA/cm². Estos valores disminuyen si la densidad de corriente decrece.
3. Los *ensayos de fatiga estática* muestran que el tiempo de fractura diferida depende de la densidad de corriente, del porcentaje de esfuerzo y del tipo de microestructura del acero. Los datos experimentales muestran que la relación entre la densidad de corriente y el tiempo de fractura diferida se ajustan a una *regresión de tipo potencial*. Asimismo, muestran que la pérdida de la ductilidad depende de la densidad de corriente aplicada. Los datos experimentales se ajustan mejor a una *regresión logarítmica*.
4. La observación de la superficie de fractura hace evidente la fragilización por hidrógeno de ambos materiales aunque de forma más acusada en el acero de referencia, debido a la falta total de deformación plástica reflejada por la ausencia completa de la fractura cono-copa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albistur, A., Fernandez, J. 2005. Influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros Micro 1000 y Formax. Anales de Mecánica de Fractura. Vol 22. pp 155-160.
- ASTM G129-95. 1996. Slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking.
- Beachem, C.D. 1972. A new model for hydrogen-assisted cracking. *Metalls Trans.*; 3(2) pp 437-451.
- Bernstein, I.M., and Thompson, A.W. 1976. Effect of metallurgical variables on environmental fracture of steels. *Intl. Metall. Rev.*, 21, pp269-287.
- Birnbaum, J.K., Sofronis, P. 1994. Hydrogen-enhanced localized plasticity-A mechanism for hydrogen related fracture. *Mater. Sci. Eng. A-Struc. Mater. Prop.* 176A(1-2) 191-202.
- Birnbaum, H.K. (1990). Mechanism of Hydrogen-Related Fracture of Metals. In: Gangloff, R.P, Ives, M.B (eds), First International Conference on Environmental-induced Cracking of Metals, NACE, Houston, TX, pp. 21-27.
- Blanco, E., y Andreone, C., 1984. Tesis Doctoral CNEA. Argentina
- Cabo, A. 1982. Tecnología de tratamientos térmicos, CNEA. Argentina 1982 pp.74-80.
- Cayón, A., Alvarez, J., 2003. Gutierrez, F. Influencia de la microestructura y de los estados triaxiales de tensión en fenómenos fisuración inducida por el ambiente. *Anales de Mecánica de la Fractura*. Vol 10, pp 273-278.
- Chang, S.C. and Hirth, J.P. 1985. Hydrogen Degradation of Spheroidized AISI 1090 Steels. *Metall. Transac.* Vol 16A pp 1417-1425.
- Cialone, H., and Asaro, R. J. 1981. *Metalls trans.* Vol 12A, pp 1981-1373.
- Daoming Li, D. Gangloff, R.P., Scully, J.R. 2004. *Hydrogen trap states in ultrahigh-strength aermet 100 steel*. *Metall. and Mater. Transf.* Vol 35A. pp 849-864.
- Eliaz, N., Shachar, A., Tal., B., Eliezer, D. 2002. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. *Eng Failure Analysis* 9 pp 167-184.
- Fukai, Y., 1993. *The Metal-Hydrogen System*. Basic Bulk Properties. Springer, Berlin.

- Galvele, J.R., 2000. Recent developments in the surface-mobility. *Corrosion Science*. 27(1) p 1-33.
- Gangloff, R.P., Ives, M.V. 1990. First International Conference on Environmental-induced Cracking of Metals, NACE-10, Houston, TX.
- Groenevel, T.P., and ELSEA, A.R., 1972. Hydrogen Embrittlement Testing, ASTM STP 543, pp 11.
- Hirth, J.P. 1996. in *Hydrogen effects in metals*, Eds., A.W.Thompson and N.R. Moody, The minerals, Metals. Materials Society pp 507-522
- Jones, R.H., (ed), 2001. *Chemistry and electrochemistry of corrosion and Stress Corrosion Cracking: Symposium Honoring the Contributions of R.W Staehle*. TMS, Warrendale. PA.
- Kerns, G.E., Wang, M.T., Staehle., 1977. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in High Strength Steels. In: Staehle, R.W, R.W., Hochman (eds). NACE, Houston, TX, pp 700-735
- Kim, J.S., Park, K., Lee, D., Lee, C.S. 2003. Effect of Intergranular Ferrite on Hydrogen Delayed Fracture Resistance of High Strength boron-added Steel. National Research Laboratory Program of the Korea Ministry of Science and Tecnology. Pp 1-9.
- Manning, J. R., 1973. Theory of diffusion. *Difussion ASM* 1-24.
- Marsh, P., Gerberech, W, 1992. Stress corrosion cracking of high-strength steels. In: Jone, R.H. (Ed.). *Stress- corrosion Cracking*. ASM International, Materials Park, OH, pp. 63-90
- Meizoso, A. M., y Martinez, J.M. 2005. Propagación catastrófica de grietas. Cap 3. "Micromecanismos de Fractura".
- Nelson, H.G., 1976., Film-rupture of hydrogen-induced, slow crack growth in acicular alpha-beta titanium. *Metall. Trans, A Phys. Metall. Mater. Sci.* 7A(5), 621-627.
- Oriani, R. A. 1990. Hydrogen Effects in High-strength Steels. In Gangloff, R.P., Ives, M.B. (EDS). *First Internacional Conference on Environmental.induced Cracking of Metals, NACE-10*. NACE, Houston, TX pp. 439-447.
- Oriani, R.A. 1967. Hydrogen in metals. *Proc. Conf. Fundamental Aspects of SCC*, (eds) R. W Staeh, A. J Forty D Van Roogen (NACE). Pp 32-50.
- Oriani, R.A., Hirth, J.P., Smialowsky, M., 1985. *Hydrogen degradation of ferrous alloys*. Notyes p Publ. Park, Ridge. USA.
- Rajan, N., and Howard, W., 1988. A mechanical analysis of hydrogen into metals during cathodic hydrogen chargin. *Scripta Metallurgica*. Vol 22, pp 911-916
- Serebrinsky, S., Carter, E.A., Ortiz, M. 2004. A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement. *Journal of the Mechanics and Physics of Solid*. Vol 32. Pp 2403-2430.
- Sieradzki, K., Newman, R. C., 1985. Brittle behavior of ductile metals during stress-corrosion cracking. *Philos. Mag.* A 51 (1), p 95-132.
- Smith, R.D., Landys, G.P., Moroef, I., Olson, D.L. y Wildeman, T.R. 2001. The determination of Hydrogen Dstribution in High-Strength Steel Welments. *Welding Research*.
- Sofronis, P., 2001. Recent advances in the engineering aspects of hydrogen embrittlement. Special number. *Eng. Frac. Mech.* 68 (6), p 617- 837.
- Stroe, M. E. 2006. *Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials*. Doctoral Thesis.
- Talsbot - Besnard, S., 1982. *International Conference Proceedings on Hydrogen problems en steel*. PP 37-42.
- Tien, J.K., Thompson, A.W., Bernstein, I.M, Richard,R.J. 1976. Hydrogen transport by dislocations. *Metals Trans. A*; 7A pp 821-900.
- Troiano, A.R., 1960. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. *Trans. ASM* 52, pp 54-80.
- Turnbull, A., 2001. Modeling of environmental assisted cracking. *Corrosion Science*. 34(6), p 921-960.
- Zapffe, C.A and Sims C.E., 1941. Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, No.1307, pp.1-37.
- Ziobrowski, C., Bruzoni, P., Hazarabedian, A., Ovejero, J. 2001. Influencia de los óxidos en el daño por hidrógeno de un acero microaleado. *Jornadas SAM-CONAMET-AS*. pp 299-306.

Correspondencia

Optaciano Vásquez García
 Pje. Coral Vega 572-Dto.401-Huaraz
 943953850
 optacianovas@hotmail.com