

Fragilización por hidrógeno del acero inoxidable dúplex 2205: influencia de la microestructura en el proceso de daño

L.B. Peral^{1*}, A. Díaz², R. Rodríguez-Aparicio², V. Arniella², M. Bueno¹, J.M. Alegre², I.I. Cuesta²

¹Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón.
C/Wifredo Ricart s/n. Edificio de Energía. Campus de Gijón, 33203, Gijón

²Departamento de Ingeniería Civil. Escuela Politécnica Superior. Avda. de Cantabria s/n. Campus Vena, 09006, Burgos

* Persona de contacto: luisborja@uniovi.es (L.B. Peral)

RESUMEN

El acero inoxidable dúplex 2205 se utiliza ampliamente en la industria petroquímica debido a su elevada resistencia mecánica, buena soldabilidad y excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, este material es sensible a la fragilización por hidrógeno, lo que ha limitado su uso en aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno gaseoso. Por ello, es necesario comprender con mayor profundidad la interacción que tiene lugar entre el hidrógeno y la microestructura del acero. En este estudio, se ha evaluado la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del acero dúplex 2205 mediante ensayos mecánicos realizados en un reactor de hidrógeno a alta presión. El análisis se ha llevado a cabo mediante ensayos de tracción in-situ a baja velocidad de deformación (ASTM G142). Se han empleado probetas lisas y entalladas, que se han ensayado bajo presiones de 70 y 140 bar. El daño inducido por el hidrógeno a nivel mecánico se ha correlacionado con la cinética de difusión y atrapamiento de hidrógeno, estudiada mediante ensayos de desorción térmica y permeación electroquímica. Los resultados muestran un fuerte grado de fragilización, especialmente, bajo una presión de 140 bar, donde se han apreciado fuertes descohesiones entre las intercaras austeno/ferríticas, como consecuencia del efecto del hidrógeno.

PALABRAS CLAVE: dúplex 2205, fragilización por hidrógeno, SSRT, trampas de hidrógeno, intercara γ/α

ABSTRACT

Duplex stainless steel 2205 is widely used in the petrochemical industry due to its high mechanical strength, good weldability, and excellent corrosion resistance. However, this material is susceptible to hydrogen embrittlement, which has limited its use in hydrogen gas storage applications. Therefore, a deeper understanding of the interaction between hydrogen and the steel microstructure is required. In this study, the susceptibility of duplex 2205 steel to hydrogen embrittlement was evaluated through mechanical testing carried out in a high-pressure hydrogen reactor. The analysis was performed using in-situ slow strain rate tensile tests (ASTM G142). Both smooth and notched specimens were tested under pressures of 70 and 140 bar. The hydrogen-induced mechanical damage was correlated with hydrogen diffusion and trapping kinetics, studied by means of thermal desorption analysis (TDA) and electrochemical permeation tests. The results show a high degree of embrittlement, particularly at a pressure of 140 bar, where significant decohesion at the austenite/ferrite interfaces was observed as a consequence of hydrogen effects.

KEYWORDS: DSS2205, hydrogen embrittlement, SSRT, hydrogen trapping sites, γ/α interfaces

1. INTRODUCCIÓN

Se espera que la transición energética en la Unión Europea requiera que el hidrógeno represente el 24% de la demanda energética total en 2050. Uno de los principales desafíos en la optimización del transporte y almacenamiento de hidrógeno radica en la selección de materiales que puedan operar con hidrógeno a alta

presión en condiciones seguras, manteniendo al mismo tiempo un coste razonable por kilogramo de hidrógeno almacenado. En este contexto, el uso de aceros inoxidables dúplex (DSS) representa una alternativa viable para controlar la susceptibilidad al hidrógeno. En comparación con los aceros ferríticos de baja aleación, los DSS ofrecen un rendimiento optimizado tanto en términos de resistencia mecánica (debido a la fase

ferrítica) como de resistencia a la corrosión (gracias a la fase austenítica). El equilibrio entre resistencia y susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno puede optimizarse mediante el control del contenido de austenita/ferrita y de sus características microestructurales, como el tamaño de grano o el espaciamiento entre bandas [1]. La degradación inducida por hidrógeno en los DSS ha atraído la atención de numerosos investigadores. V. Arniella et al. [2] estudiaron el efecto del hidrógeno en el acero inoxidable dúplex 2205 mediante ensayos de tracción con carga electroquímica de hidrógeno in situ. La susceptibilidad a la fragilización aumentó al incrementarse la densidad de corriente, debido a la mayor actividad de hidrógeno proporcionada por el medio electrolítico acuoso. Además, el daño por hidrógeno también aumentó al disminuir la velocidad de desplazamiento en los ensayos mecánicos. Por su parte, L. Claeys et al. [3] también evaluaron el agrietamiento asistido por hidrógeno en un acero dúplex 2205 mediante ensayos de tracción con carga electroquímica in situ. La sensibilidad a la fragilización aumentó con el tiempo de carga electroquímica, observándose propagación de grietas a través de la austenita, la ferrita y su interfase. Por otro lado, una complicación adicional en el estudio del agrietamiento asistido por hidrógeno en los DSS es la formación de martensita como consecuencia de la deformación plástica. A este respecto, todavía se requieren más estudios para comprender el papel de la formación de martensita inducida por deformación en el daño por hidrógeno [3]. Adicionalmente, resulta necesario estudiar el comportamiento de este acero bajo atmósferas gaseosas mediante ensayos específicos, ya que la mayoría de los antecedentes experimentales se han limitado a condiciones electroquímicas, lo que restringe la extrapolación de los resultados a entornos gaseosos.

En el presente trabajo, la fragilización por hidrógeno de un acero dúplex 2205 se evaluó mediante ensayos de tracción in situ a 70 y 140 bar de presión de hidrógeno. Las propiedades mecánicas se estudiaron en probetas lisas y entalladas ($K_t = 5.6$), siguiendo la norma ASTM G142-98 (2022). El efecto del hidrógeno a las diferentes presiones de trabajo se analiza en términos de los micromecanismos de fragilización por hidrógeno operativos. El trabajo se completa con el análisis de la interacción que tiene lugar entre el hidrógeno y la microestructura del acero dúplex.

2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se ha utilizado un acero dúplex 2205 laminado en caliente, posteriormente, recocido a 1050°C (1h) y finalmente templado en agua. La composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química (wt. %)

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
0.02	17	10	2	2	0.25

2.1. Energías de activación y curva de desorción de hidrógeno

Para estudiar la interacción que tiene lugar entre el hidrógeno y la microestructura del acero dúplex se ha determinado la energía de activación (E_a) de las trampas de hidrógeno y el coeficiente de difusividad aparente (D_{app}). Para ello, se emplearon probetas de 10 mm de lado y 1 mm de espesor, que fueron precargadas en un reactor de hidrógeno a 195 bar, 300°C durante 24 horas, hasta alcanzar la saturación de hidrógeno.

Las energías de activación se determinaron siguiendo la metodología propuesta por Kissinger [4] con ayuda de un analizador de hidrógeno LECO DH 603. Para ello, se emplearon tres rampas de calentamiento (Φ): 20, 30 y 40°C/min. Por otro lado, para determinar el coeficiente de difusión del hidrógeno en la microestructura del acero, las muestras previamente cargadas con hidrógeno a alta presión se mantuvieron a temperatura ambiente durante distintos intervalos de tiempo. Posteriormente, se midió de manera progresiva el contenido de hidrógeno remanente en cada muestra mediante la técnica de extracción en caliente a 1100°C.

2.2. Permeación electroquímica de hidrógeno

Los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM G148-97 (2018). Se emplearon probetas con un espesor de 73 μm y un área expuesta entre ambas celdas de 0.78 cm^2 . En la celda de detección de hidrógeno se utilizó un electrolito compuesto por una disolución 0.1 M de NaOH ($\text{pH} = 12$). Con la ayuda de un potenciostato Gamry 1010E, la muestra se polarizó a un potencial constante de +0.34V vs. Ag/AgCl (electrodo de referencia) hasta que la corriente anódica de fondo disminuyó por debajo de 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Alcanzada esta condición, se procedió a rellenar la celda de generación de hidrógeno con la misma disolución. Debido al bajo coeficiente de difusión característico de los aceros dúplex, la disolución de la celda de carga se calentó hasta 85°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se inició la generación de hidrógeno aplicando una densidad de corriente de -1 mA/cm^2 , empleando para ello, un segundo potenciostato Gamry Interface 1010E.

2.3. Ensayos de tracción a baja velocidad de deformación (SSRT)

Los ensayos de tracción se han realizado al aire (en ausencia de hidrógeno) y en atmósfera de hidrógeno gaseoso, in-situ, bajo presiones de 70 y 140 bares. Los ensayos se realizaron conforme a la norma ASTM G142. Se utilizó una velocidad de desplazamiento de 0.002 mm/s. En la Figura 1, se muestra la geometría de las probetas empleadas en los ensayos. La susceptibilidad al daño por hidrógeno se evaluó mediante el índice de fragilización, que compara la propiedad mecánica en aire con la obtenida en atmósfera de hidrógeno.

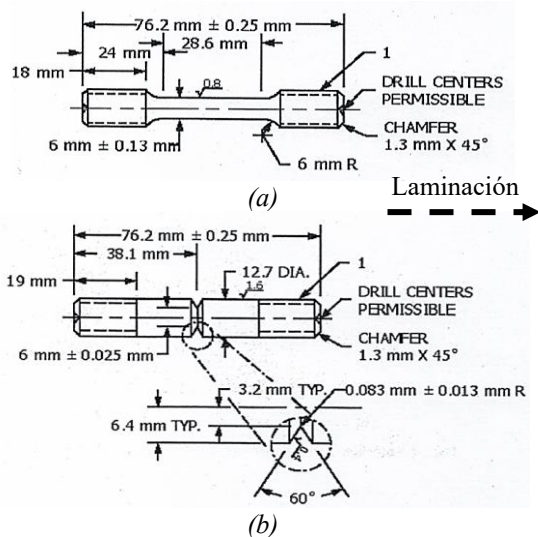


Figura 1. (a) Probeta lisa. (b) Probeta entallada

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura

En la Figura 2 se muestra la microestructura del acero dúplex 2205, que está compuesta por ferrita (52%) y austenita (48%).

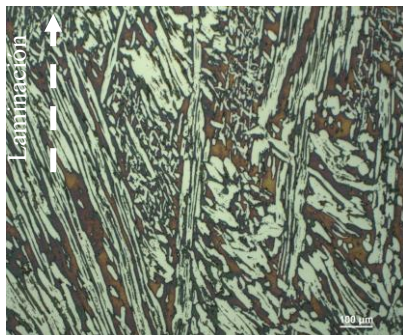


Figura 2. Microestructura del acero dúplex 2205. Reactivo: 20g de NaOH en 100 ml H₂O aplicando 10V durante 30s

3.2. Energías de activación y desorción de hidrógeno

En la Figura 3 se muestra, como ejemplo, el perfil de desorción de hidrógeno obtenido tras calentar la muestra precargada (195 bar – 300°C – 24) a una velocidad de 30°C/min. Se identifican dos picos de desorción, que se relacionan con el atrapamiento de hidrógeno en dos singularidades microestructurales diferentes. El ajuste de datos (Figura 4) encontrado haciendo uso de la metodología propuesta por Kissinger, permite calcular las energías de activación de las trampas de hidrógeno. El primer pico con una energía de activación de 25 kJ/mol se relaciona con la desorción de hidrógeno desde las dislocaciones y las fronteras de grano del acero [5]. El segundo pico, con una energía mayor, de 46 kJ/mol, se atribuye a la desorción de hidrógeno desde las intercaras austeno/ferríticas [5,6].

Estas singularidades microestructurales denotan un carácter de atrapamiento principalmente reversible [7].

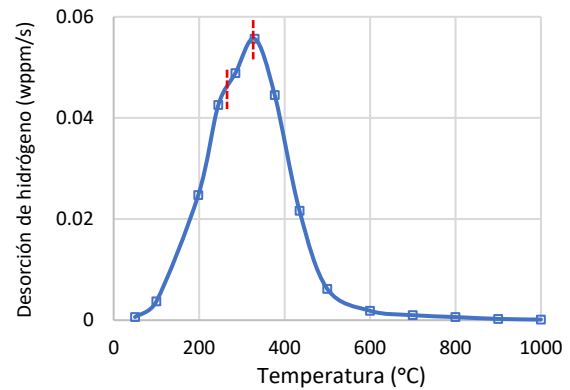


Figura 3. Perfil de desorción de hidrógeno a 30°C/min

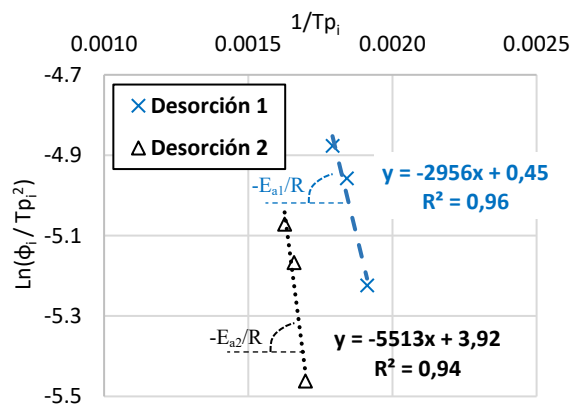


Figura 4. Determinación de las energías de activación siguiendo la metodología de Kissinger. Dúplex 2205

Las muestras previamente precargadas con hidrógeno a alta presión y temperatura (195 bar – 300°C – 24h) fueron utilizadas para estimar el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno (D_{app}). El coeficiente de difusión se determinó mediante el ajuste numérico de la curva de desorción (Figura 5), empleando la relación $J = -D_{app} \nabla C_L$, donde J es el flujo de hidrógeno, D_{app} es el coeficiente de difusión aparente y C_L representa la concentración de hidrógeno en la red cristalina.

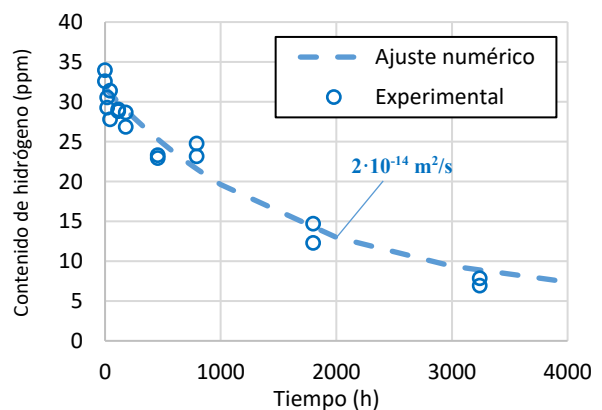


Figura 5. Desorción de hidrógeno a TA. Dúplex 2205

A la vista de los resultados, se ha determinado un contenido inicial de hidrógeno de 34 wppm que disminuye progresivamente conforme se exponen las muestras a temperatura ambiente (TA). El coeficiente de difusión aparente de hidrógeno determinado a partir del ajuste numérico (Figura 5) de los datos experimentales es de $2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, muy similar al reportado en [8].

3.3. Permeación electroquímica de hidrógeno

Con el objetivo de validar el coeficiente de difusión de hidrógeno previamente determinado, se realizaron ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno. En la Figura 6, se muestra el transitorio de permeación obtenido sobre una muestra de 73 μm de espesor y un área expuesta de 0.78 cm^2 .

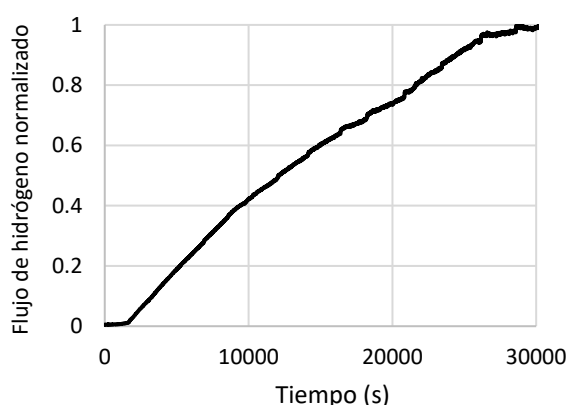


Figura 6. Transitorio de permeación de hidrógeno a 85°C y $-1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en 0.1 M NaOH ($\text{pH}=12$)

El coeficiente de difusión aparente y la concentración aparente de hidrógeno se han calculado conforme a la norma ASTM G148-97 (2018). Se ha determinado un coeficiente de $5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ (a 85°C), ligeramente superior al calculado previamente mediante el ajuste numérico de la curva de desorción de hidrógeno a TA. La concentración subsuperficial de hidrógeno aparente (C_{app}) determinada en el lado de generación de hidrógeno ha sido de 240 wppm.

3.4. Ensayos de tracción a baja velocidad de deformación (SSRT)

Los ensayos de tracción sobre probeta lisa (Figura 7) y entallada (Figura 9) se han realizado al aire y bajo dos condiciones de carga in-situ de hidrógeno: 70 y 140 bar. Los ensayos se han realizado bajo una velocidad de desplazamiento de $0.002 \text{ mm}/\text{s}$ ($0.12 \text{ mm}/\text{min}$). En los ensayos realizados sobre probetas lisas se ha constatado una disminución del límite elástico (σ_{ys}) del material en presencia de hidrógeno, lo que se relaciona directamente con el mecanismo HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity). Este hecho se justifica en virtud de que en presencia de hidrógeno, las dislocaciones se pueden mover bajo esfuerzos menores [2]. Además, el hidrógeno ha inducido una ligera disminución en la carga de rotura del material (σ_{UTS}).

Finalmente, cabe destacar que se ha apreciado una disminución considerable de la ductilidad, especialmente, en cuanto a la reducción de área (RA) experimentada por las probetas (Tabla 2).

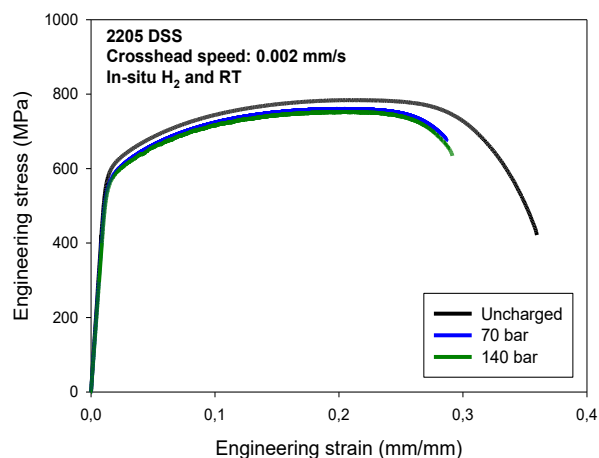


Figura 7. Probetas lisas. Curvas de tracción al aire y en atmósfera de hidrógeno gaseoso

En la Figura 8 se muestra la superficie general de fractura de las probetas lisas, ensayadas al aire, a 70 bar y finalmente, a 140 bares de presión de hidrógeno. La morfología observada en la superficie general de fractura resulta consistente con el deterioro mecánico previamente comentado.

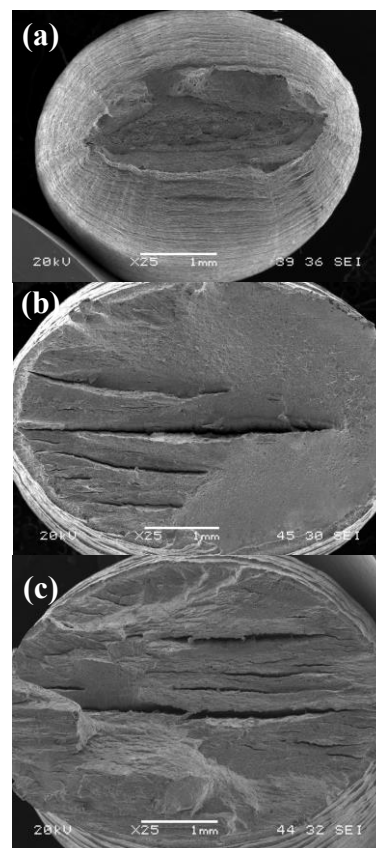


Figura 8. Superficies de fractura de las probetas lisas. (a) Aire. (b) 70 bar y (c) 140 bar

Tabla 2. Propiedades mecánicas sobre probeta lisa

	σ_{ys} (MPa)	σ_{uts} (MPa)	A (%)	RA (%)
Aire	574	784	36	89
70 bar	565	760	29	49
140 bar	560	752	29	48

En cuanto a los ensayos realizados sobre las probetas entalladas, se ha apreciado un efecto muy notable de la presión de hidrógeno en las propiedades mecánicas, especialmente, en los ensayos realizados a 140 bares (Figura 9). En la Tabla 3, se recogen las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras entalladas. En la propia tabla, se muestra además, el tiempo de ensayo hasta rotura. Se muestran también las propiedades mecánicas en una probeta ensayada a 70 bar, que fue previamente precarga a la misma presión durante un tiempo de 2 horas.

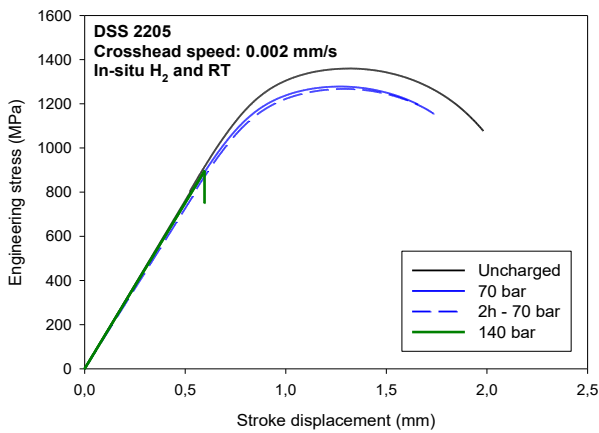


Figura 9. Probetas entalladas. Curvas de tracción al aire y en atmósfera de hidrógeno gaseoso

Tabla 3. Propiedades mecánicas sobre probeta entallada. NTS: notch tensile strength y RA: reducción de área

	NTS (MPa)	RA (%)	tiempo (min)
Aire	1360	34	20
70 bar	1278	15	10
2h + 70 bar	1267	15	10
140 bar	896	3	8

En cuanto a los micromecanismos de fractura operativos, el comportamiento en la muestra ensayada al aire fue completamente dúctil, caracterizado por la nucleación, coalescencia y crecimiento de microhuecos (Figura 10a). Sin embargo, en los ensayos realizados a 70 bar se observa una fuerte fisuración secundaria, que ocurre principalmente a lo largo de las intercaras entre la austenita y la ferrita como consecuencia del efecto del fragilizador que induce el hidrógeno.

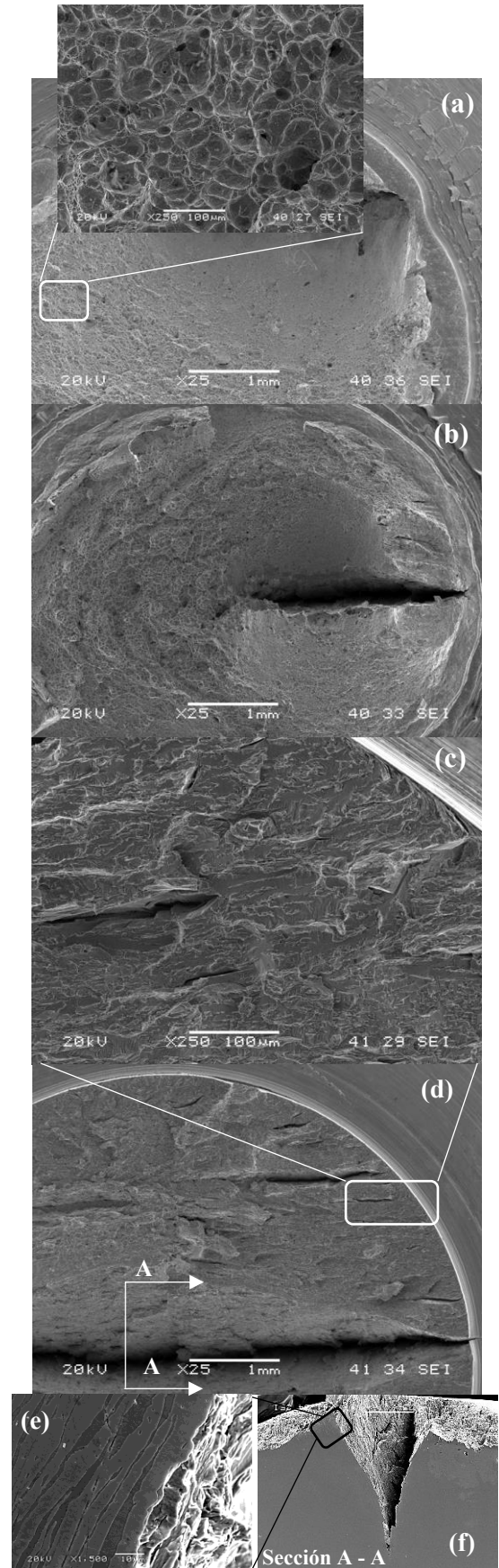


Figura 10. Superficies de fractura de las probetas entalladas. (a) Aire. (b) 70 bar y (c,d,e,f) 140 bar.

Este efecto fragilizador se aprecia con mayor claridad a la presión de 140 bar, donde la carga de rotura y la reducción de área disminuyeron un 34% y un 91%, respectivamente. Cerca de la zona entallada (Figura 10c), se aprecian fuertes descohesiones de las intercaras entre la ferrita y la austenita, y también se aprecia, a nivel muy local, la presencia de fractura intergranular. La preparación metalográfica de la sección transversal de la probeta (Figura 10d y Figura 10f) reveló la existencia de las ya mencionadas descohesiones a lo largo de las intercaras (Figura 10e).

Debido a la naturaleza reversible de los sitios de atrapamiento en la microestructura del material, el hidrógeno puede redistribuirse con mayor facilidad hacia el frente de grieta, proceso que se ve impulsado por la elevada tensión hidrostática desarrollada localmente en las muestras con entalla. El hidrógeno difunde preferentemente a través de la ferrita y se acumula en la intercara con la austenita, caracterizada por tener mayor solubilidad y menor difusividad. En este contexto, el control del tamaño de las bandas de austenita y ferrita, así como de la tortuosidad microestructural, resulta crítico para minimizar la acumulación de hidrógeno en regiones sometidas a altos estados tensionales, donde puede alcanzarse una concentración crítica de hidrógeno capaz de activar los mecanismos de fragilización (HELP/HEDE).

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que:

El acero dúplex 2205 presenta una solubilidad aparente de 34 wppm (tras la carga gaseosa) y un coeficiente de difusión aparente de hidrógeno de $5 \cdot 10^{-14}$ m²/s (permeación electroquímica). Se han encontrado dos sitios de atrapamiento preferenciales, con carácter reversible: el primero con una energía de 25 kJ/mol y el segundo con una energía de 46 kJ/mol.

En cuanto a las probetas lisas se han observado tanto mecanismos de tipo HELP como HEDE. Este hecho justifica la pérdida de propiedades mecánicas, especialmente, en términos de ductilidad. Sin embargo, el incremento de la presión de 70 a 140 bar no ha incrementado la susceptibilidad a la fragilización.

En presencia de hidrógeno, la existencia de un concentrador de tensiones ($K_t=5.6$) posibilita que el hidrógeno se acumule en el frente de la entalla, donde existen fuertes gradientes tensionales. Este hecho desencadena la rotura a lo largo de las intercaras austeno-ferríticas (trampas reversibles), especialmente, a 140 bares de presión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia Estatal de Investigación (AEI) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por la financiación recibida a través del proyecto PID2024-159217OB-C21, en el marco del Plan Estatal de Investigación Científica, Técnica y de Innovación 2024-2027.

REFERENCIAS

- [1] Wu W, Liu S, Li W, Li J. Identification of microstructure factors affecting hydrogen embrittlement of a 2205 duplex stainless steel. *Corros Sci* 2022;208:110643.
- [2] Arniella V, Álvarez G, Belzunce J, Rodríguez C. Hydrogen embrittlement of 2205 duplex stainless steel in in-situ tensile tests. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 2023;124:103794.
- [3] Claeyls L, De Graeve I, Depover T, Verbeke K. Hydrogen-assisted cracking in 2205 duplex stainless steel: Initiation, propagation and interaction with deformation-induced martensite. *Materials Science and Engineering: A* 2020;797:140079.
- [4] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem* 1957;29:1702–6.
- [5] Silverstein R, Sobol O, Boellinghaus Th, Unger W, Eliezer D. Hydrogen behavior in SAF 2205 duplex stainless steel. *J Alloys Compd* 2017;695:2689–95.
- [6] Claeyls L, Cnockaert V, Depover T, De Graeve I, Verbeke K. Critical assessment of the evaluation of thermal desorption spectroscopy data for duplex stainless steels: A combined experimental and numerical approach. *Acta Mater* 2020;186:190–8.
- [7] Peral LB, Amghouz Z, Colombo C, Fernández-Pariente I. Evaluation of hydrogen trapping and diffusion in two cold worked CrMo(V) steel grades by means of the electrochemical hydrogen permeation technique. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 2020;110:102771.
- [8] Iacoviello F, Galland J, Habashi M. A thermal outgassing method (t.o.m.) To measure the hydrogen diffusion coefficients in austenitic, austeno-ferritic and ferritic-perlitic steels. *Corros Sci* 1998;40:1281–93.