

AUMENTO DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA EN PRESENCIA DE HIDRÓGENO DE UN ACERO INOXIDABLE DUPLEX 2205 MEDIANTE EL INCREMENTO DE LA ADICIÓN DE NIQUEL

J. Belzunce, S. Castaño, L.B. Peral, G. Álvarez y C. Rodríguez

Grupo de investigación SIMUMECAMAT (universidad de Oviedo), Escuela Politécnica de Ingeniería, campus universitario, 33203 Gijón

* Persona de contacto: belzunce@uniovi.es

RESUMEN

Los aceros inoxidable dúplex (con una microestructura bifásica ferrita/austenita) muestran una fuerte caída de la tenacidad a la fractura en presencia de hidrógeno. En este trabajo se demuestra la posibilidad de aumentar la tenacidad a la fractura, tanto al aire como en presencia de hidrógeno, incrementando la fracción de austenita presente en la microestructura bifásica de un acero dúplex 2205 (aumento del contenido de níquel), sin que esta modificación modifique sensiblemente el límite elástico del acero. Se han realizado ensayos de tracción y de tenacidad a la fractura, en este caso utilizando probetas tipo SEN(B) (determinación de las curvas J-R), que han sido ensayadas en ausencia de hidrógeno e, igualmente, utilizando probetas precargadas de hidrógeno a alta presión y temperatura. El contenido de hidrógeno introducido simulaba una situación realista de servicio a muy alta presión. Se ha realizado igualmente un amplio estudio microfractográfico de las superficies de fractura con objeto de analizar los micromecanismos de fallo operativos en estos ensayos, con objeto de explicar el efecto que tiene el incremento del contenido de níquel en el comportamiento mecánico del acero dúplex 2205.

PALABRAS CLAVE: Fragilización por hidrógeno, tenacidad a la fractura, aceros inoxidables, acero dúplex 2205.

ABSTRACT

Duplex stainless steels (with a biphasic ferrite/austenite microstructure) experiment a strong fracture toughness decrease in hydrogen environments. The possibility to increase the fracture toughness in air and in the presence of hydrogen of a 2205 duplex steel increasing the austenite volume fraction (higher nickel content), without barely affecting the steel yield strength, was demonstrated in this work. Tensile and fracture toughness tests using SEN(B) specimens (J-R curves determination) were tested in air without hydrogen and using high temperature and high-pressure hydrogen pre-charged specimens. Hydrogen content was selected to simulate a realistic very high-pressure service condition. A wide fractographic analysis of the specimens failed surfaces was also performed to determine the corresponding operative failure micromechanisms to explain how the increase in nickel content modifies the mechanical behaviour of a 2205 duplex stainless steel.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement, fracture toughness, stainless steels, 2205 duplex steel.

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno verde, es decir, el hidrógeno generado por electrolisis del agua utilizando energías renovables, se considera actualmente un elemento fundamental en la transición energética global, en virtud de su potencial para descarbonizar sectores clave como el transporte, la industria y la generación de energía [1]. Se trata de un vector energético limpio que sin duda tendrá un papel singular en la lucha contra el cambio climático [2]. Sin embargo, el uso a media y gran escala del hidrógeno verde necesita superar importantes desafíos tecnológicos, particularmente en lo que respecta a su producción, almacenamiento y transporte, así como a la seguridad exigida a todas estas instalaciones [3].

La forma más eficaz de almacenar y transportar el hidrógeno es en forma gaseosa, bajo altas presiones, por lo que un aspecto fundamental a tener en cuenta a la hora de seleccionar los materiales más adecuados para

construir estas infraestructuras (depósitos, tuberías, compresores, válvulas, etc.) consiste en asegurar un buen comportamiento mecánico durante muchos años (20-30 años) bajo la alta presión de hidrógeno utilizada en cada servicio.

Los aceros inoxidables austeníticos son los materiales metálicos más seguros a la hora de manejar altas presiones de hidrógeno, pero son productos caros y, además, tienen un bajo límite elástico, por lo que exigen el uso de grandes espesores de pared para soportar presiones de hidrógeno altas (hasta 80 MPa) [4]. Por otro lado, el acero inoxidable dúplex 2205 ha sido desarrollado con el fin de lograr una óptima combinación de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, pero su uso seguro en infraestructuras para el manejo de hidrógeno exige aún la ejecución de programas de investigación adicionales. Su microestructura bifásica, compuesta por una mezcla equilibrada de ferrita y austenita, le confiere

propiedades mecánicas superiores en comparación con las de otros aceros inoxidable convencionales, pero su resistencia a la fragilización por hidrógeno es relativamente baja [5].

En este trabajo se ha modificado la composición química de un acero dúplex 2205 para aumentar el contenido de austenita y, de este modo, tratar de conseguir un acero con una tenacidad a la fractura superior, tanto al aire como en presencia de hidrógeno, sin apenas alterar su límite elástico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Fabricación de los aceros

Utilizando un horno de vacío de laboratorio con una capacidad de 10 kg de acero, se fundieron trozos de acero dúplex 2205. Se realizaron adiciones de níquel utilizando gránulos de alta pureza (>99%) y se llevaron a cabo tres coladas sucesivas con contenidos crecientes de este elemento. Los aceros obtenidos se han denominado ACX900-REF, ACX900-C1 y ACX900-C3 y sus composiciones químicas se muestran en la tabla 1. Se pone de manifiesto que la única diferencia entre ellas es el contenido de níquel. El del acero de referencia corresponde a una composición típica de la calidad 2205, habiéndose aumentado progresivamente este contenido en las otras dos calidades.

Tabla 1. Composiciones químicas de los aceros dúplex

	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%N
900-REF	0.02	22.4	5.6	3.3	1.1	0.16
900-C1	0.02	22.4	6.3	3.4	1.3	0.15
900-C3	0.02	23.0	7.5	3.2	1.3	0.15

Tras el moldeo de los tres aceros en lingotes de 60x60 mm y 110 mm de altura, éstos se laminaron en caliente hasta alcanzar un espesor final de 8 mm. Finalmente, se aplicó un tratamiento térmico a 1100°C durante 16 minutos, seguido de un enfriamiento con agua.

2.2. Precarga de hidrógeno

Utilizando las expresiones relativas a la solubilidad del hidrógeno en las dos fases, ferrita, $S_{H\alpha}$, y austenita, $S_{H\gamma}$, recogidas en la bibliografía [6] y aplicando la regla de las mezclas, siendo V_α y V_γ las fracciones volumétricas de estas dos fases (54% y 46% respectivamente en un acero dúplex 2205 típico):

$$S_{H\alpha} = 0.0374 \text{ ppmH} / \text{ats}^{1/2} \quad (1)$$

$$S_{H\gamma} = 2.64 \text{ ppmH} / \text{ats}^{1/2} \quad (2)$$

$$S_H = S_{H\alpha} V_\alpha + S_{H\gamma} V_\gamma \quad (3)$$

se obtiene un contenido de hidrógeno en solución de 35 ppm para una presión de 80 MPa y una temperatura de 55°C, que es la condición de servicio que se pretendía reproducir. A continuación, utilizando pequeñas muestras del acero 2205 de referencia (ACX900-REF)

de 10x10x0.5 mm, se comprobó que este mismo contenido de hidrógeno se conseguía tras un mantenimiento de 24 horas a 300°C bajo una presión de hidrógeno de 19 MPa (las medidas del contenido de hidrógeno se llevaron a cabo en un analizador LECO DH603). De este modo, esta ha sido la condición de precarga de hidrógeno utilizada con todas las probetas utilizadas en este trabajo.

2.3. Ensayos y probetas

El análisis metalográfico de los aceros se llevó a cabo sobre secciones perpendiculares a la dirección de laminación, L (secciones T-N). Estas fueron desbastadas, pulidas y, finalmente, se atacaron electroquímicamente en una disolución de 20 g de NaOH en 100 ml de agua destilada, bajo 6 V, durante 15 segundos. Las fracciones volumétricas de las fases constitutivas se determinaron mediante conteo manual de puntos.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo sobre probetas extraídas en la dirección longitudinal, L, con longitud y diámetro calibrados respectivamente iguales a 5 mm y 25 mm y la deformación se midió con la ayuda de un extensómetro. Cuando se utilizaron probetas sin carga de hidrógeno se empleó una velocidad de desplazamiento estándar de 0.4 mm/min, mientras que con las probetas precargadas se utilizó una velocidad mucho menor, 0.01 mm/min.

Los ensayos para la determinación de la tenacidad a la fractura se llevaron a cabo sobre probetas de flexión en tres puntos entalladas lateralmente, SEN(B), mecanizadas con la orientación L-T. El espesor de todas estas probetas coincidía con el espesor de las chapas (dirección normal, N). Las probetas de fractura se prefatigaron bajo una ratio de carga de 0.1 y una frecuencia de 10 Hz hasta alcanzar una relación del cociente tamaño de grieta frente al ancho, a/W , igual a 0.5 y, a continuación, se mecanizaron sendas entallas laterales para favorecer un estado de deformación plana durante el ensayo. El crecimiento de la grieta en el ensayo se determinó utilizando un extensómetro COD colocado en la boca de la entalla para medir la flexibilidad en las descargas parciales, que se ejecutaron de un modo uniformemente repartido a lo largo del ensayo. Tras el ensayo, se midió la longitud inicial y final de la grieta en un microscopio electrónico de barrido y con todos los datos recogidos se determinó la curva $J-\Delta a$ y la tenacidad a la fractura para el inicio del crecimiento de la grieta, $J_{0.2}$, utilizando las expresiones que se recogen en la norma ASTM E1820. Los ensayos de fractura sin precarga se realizaron utilizando una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min, mientras que cuando se utilizaron las probetas precargadas de hidrógeno se utilizó una velocidad 100 veces inferior, 0.01 mm/min, con objeto de dar tiempo para el movimiento del hidrógeno interno y favorecer de este modo la fragilización del acero. Se ensayaron dos probetas idénticas en cada condición para asegurar la repetitividad. Por último, las superficies de fractura

generadas en todas estas probetas se observaron en un microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos para determinar los micromecanismos de fallo operativos.

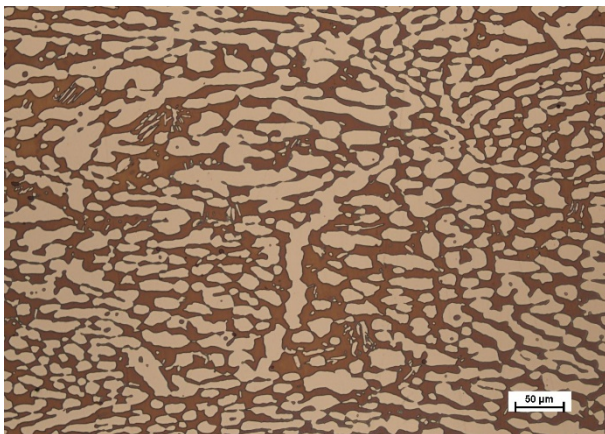
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructuras

La figura 1 recoge las microestructuras de los aceros ACX900-REF y ACX900-C3 (menor y mayor contenido de níquel respectivamente). Los tres aceros tienen microestructuras bifásicas, en las que la ferrita (con una coloración más oscura) es el constituyente continuo, mientras que la austenita es el disperso. La principal diferencia entre estas microestructuras es la fracción volumétrica de las dos fases: la fracción de austenita aumenta progresivamente desde la calidad 900-REF hasta la 900-C3, es decir se incrementa a medida que lo hace el contenido de níquel del acero.



(a)



(b)

Figura 1. Microestructuras de los aceros, (a) ACX900-REF, b) ACX900-C3.

La tabla 2 muestra la fracción volumétrica de austenita, V_γ , y la dimensión media de las bandas de austenita en la dirección transversal, d_T y normal, d_N . Como se desprende de estos resultados, tanto el ancho como el

grosor de las bandas de austenita también aumentan desde la composición de referencia a la 900-C3.

Tabla 2. Fracción volumétrica de austenita y dimensiones medias de esta fase.

	V_γ (%)	d_T (μm)	d_N (μm)
900-REF	41.5±1	26±11	11±3
900-C1	44.5±1	31±10	12±3
900-C3	56±1.5	40±10	14±3

3.2. Propiedades a tracción

La figura 2 recoge las curvas tensión-deformación a tracción obtenidas con los tres aceros en los ensayos realizados sin carga de hidrógeno. Se han obtenido resultados muy parecidos con los tres aceros.

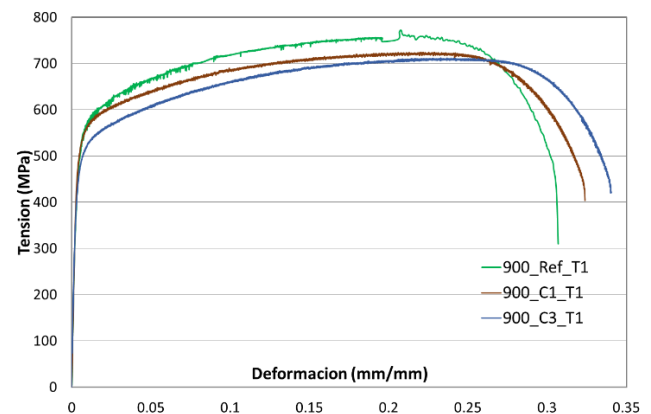


Figura 2. Curvas tensión-deformación a tracción. Aceros 900-REF, 900-C1 y 900-C3

La tabla 3 recoge las propiedades medidas en los ensayos de tracción realizados al aire con los tres aceros, tanto en ausencia de hidrógeno como utilizando probetas precargadas de hidrógeno. Se muestra el límite elástico, σ_{ys} , la resistencia a la tracción, σ_u , el alargamiento, A y la estricción Z. Se destaca que la presencia de hidrógeno afecta muy poco a las propiedades a tracción de los aceros dúplex analizados. Solo se constata que al aumentar el contenido de níquel (mayor fracción de austenita), las propiedades resistentes del acero disminuyen ligeramente, mientras que aumenta la ductilidad.

Tabla 3. Propiedades a tracción medidas en probetas con y sin hidrógeno

Material	σ_{ys} (MPa)	σ_u (MPa)	A (%)	Z (%)
900-REF	502±2	769±4	37±1	71±0.5
	Prec. H 490±6	743±6	36±3	70±2
900-C1	512±4	747±8	42±5	73±1
	Prec. H 500±8	725±6	36±9	63±5
900-C3	463±2	738±5	43±1	70±0.5
	Prec. H 460±4	712±7	44±2	70±2

3.3. Tenacidad a la fractura

La figura 3 presenta las curvas carga-COD de dos probetas del acero 2205 de referencia, con unas dimensiones similares, pero una ensayada sin precarga y la otra precargada de hidrógeno. Si se tiene en cuenta que el inicio del crecimiento de grieta suele estar próximo al correspondiente a la carga máxima, se advierte la drástica caída de tenacidad que ha inducido la precarga de hidrógeno.

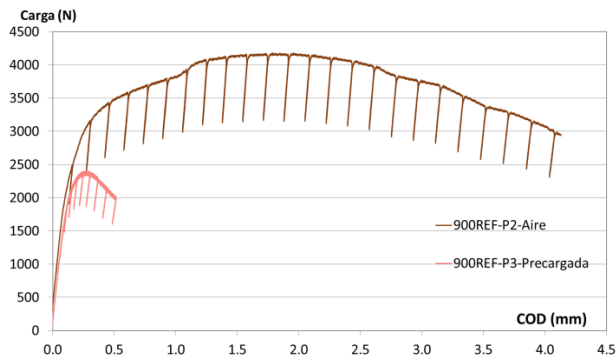


Figura 3. Curvas Fuerza-Apertura extensómetro del acero dúplex 900-REF sin precarga y con precarga de hidrógeno a presión.

Lo mismo ocurre con los otros dos aceros, cuyas curvas representativas se recogen, conjuntamente, en la figura 4 (todas las probetas tenían un tamaño similar). Se puede advertir que el acero dúplex 900-C1 (curvas verdes) alcanza la carga máxima en el ensayo realizado al aire a un menor desplazamiento que el 900-C3, la que indica una menor tenacidad inicial. Además, tras alcanzar dicha carga, la caída de la curva del 900-C1 es mucho más pronunciada, indicando, asimismo, un crecimiento más rápido del daño. Este comportamiento se repite, pero para valores de carga y desplazamiento mucho más pequeños, cuando se trata de las probetas precargadas con hidrógeno de ambos materiales.

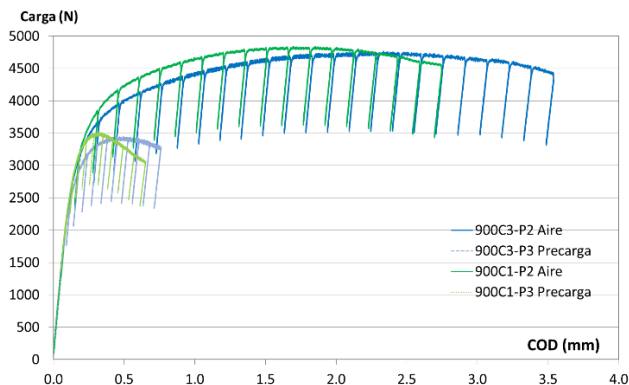


Figura 4. Curvas Fuerza-Apertura extensómetro. Ensayos con y sin hidrógeno de los aceros dúplex 900-C1 y 900-C3.

De cualquier modo, el comportamiento a fractura de todos estos aceros se aprecia mucho mejor en la figura

5, que recoge las curvas de resistencia J-R o J- Δa obtenidas en todos los casos. Las curvas continuas corresponden a los ensayos realizados sobre probetas sin precarga de hidrógeno y las discontinuas a los ensayos de las probetas precargadas con hidrógeno a presión. Aunque el efecto fragilizador del hidrógeno es evidente en los tres casos, la figura muestra el superior comportamiento exhibido por el acero dúplex de la calidad 900-C3, tanto en los ensayos realizados sin precarga como cuando se utilizaron probetas precargadas con hidrógeno a presión. Por su parte, en la figura 5, por simplicidad, únicamente se ha representado una línea de enrocamiento. Se trata de la propuesta por la norma ASTM E1820 ($J/\Delta a=2(\sigma_{ys}+\sigma_u)/2$), con los valores de resistencia correspondientes al acero de referencia (900-REF).

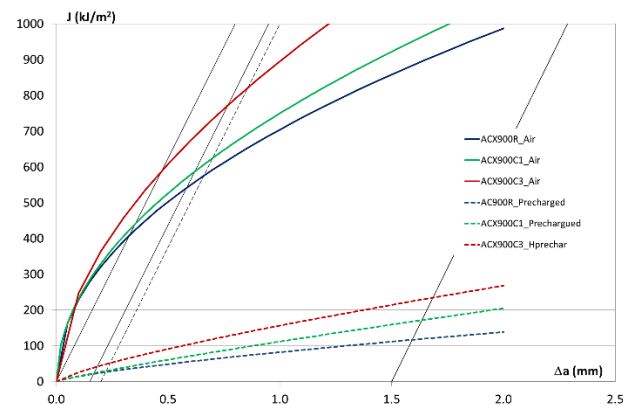


Figura 5. Curvas J- Δa . Aceros 900-REF, 900-C1 y 900-C3. Ensayos con y sin hidrógeno.

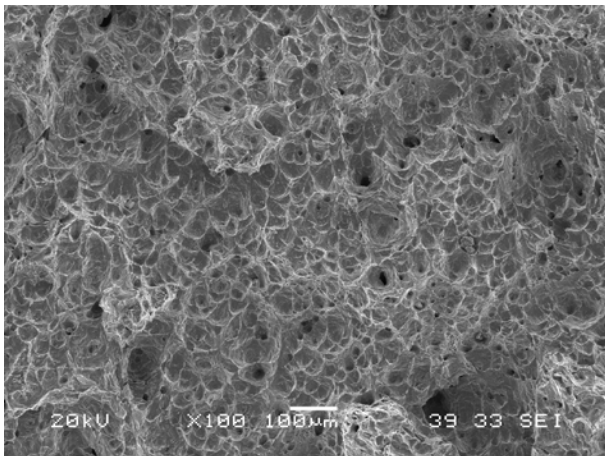
En base a las curvas representadas en la Figura 5, se han calculado los valores de tenacidad J necesarios para el inicio del crecimiento de la grieta, $J_{0,2}$ y $J_{0,2H}$ (crecimiento real de 0.2 mm) en estos ensayos. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4. Como puede observarse, la calidad 900-C3 en estado de recepción (sin hidrógeno) presenta una tenacidad un 40% superior a la de referencia. Por su parte, la presencia de hidrógeno interno produce en todos los aceros una caída drástica de la tenacidad, si bien la calidad 900C-3 sigue exhibiendo el doble de la tenacidad medida en la calidad de referencia.

Calidad	Condición	$J_{0,2}/J_{0,2H}$ (kJ/m ²)
900-REF		582
	Precarga H	25
900-C1		628
	Precarga H	30
900-C3		830
	Precarga H	50

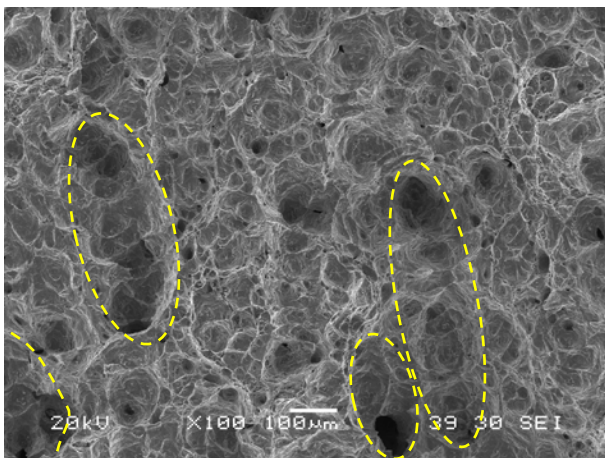
Tabla 4. Valores de la tenacidad para el inicio del crecimiento de la grieta, $J_{0,2}$ y $J_{0,2H}$. Ensayos con y sin hidrógeno.

3.4. Análisis microfractográfico

La figura 6 muestra imágenes representativas de las superficies de fractura obtenidas en los ensayos realizados sin hidrógeno con las calidades de referencia 900-REF y 900-C3. Los dos aceros exhiben un micromecanismo de fallo 100% dúctil, consistente en la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades, que explica los altos valores de la tenacidad que se habían medido en esta condición. No obstante, debe destacarse el hecho de que, mientras que en el acero 900-REF los microhuecos son uniformes, en el acero 900-C3 se ven regiones con microhuecos de mucho mayor tamaño (zonas delineadas en la imagen con línea discontinua amarilla), que por su forma y disposición parecerían pertenecer a la rotura mayoritaria de la fase austenita que, al ser más dúctil, posibilita un mayor crecimiento de los microhuecos antes de la coalescencia final. Este hecho explicaría el aumento de la tenacidad exhibido por el material 900-C3, con una mayor fracción de austenita que los otros dos.



(a)

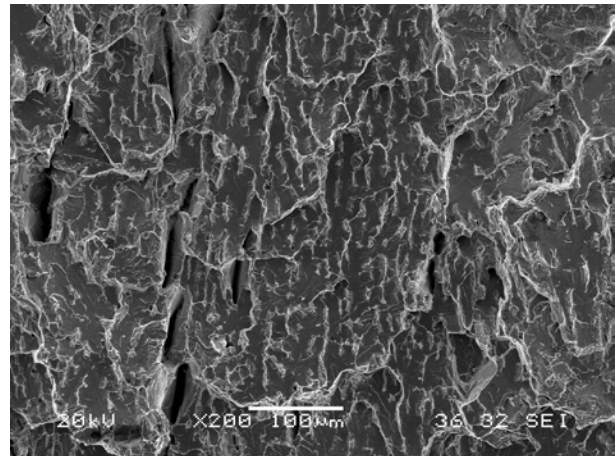


(b)

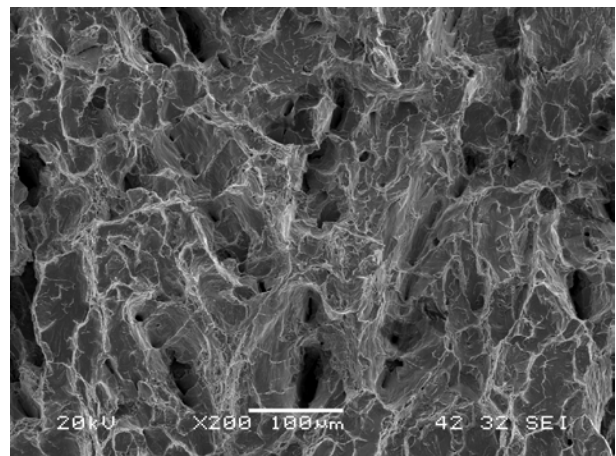
Figura 6. Superficies de fractura. Ensayos sin hidrógeno. (a) 900-REF, b) 900-C3.

Por su parte, la figura 7 recoge a las microfractografías correspondientes a los ensayos realizados utilizando las probetas precargadas de hidrógeno. El micromecanismo operativo en el acero dúplex de referencia es ya esencialmente frágil (zonas planas de clivaje en la

ferrita con regiones más rugosas, que denotan una cierta plasticidad antes de la rotura final, en la austenita). En el caso del acero con un mayor contenido de austenita (calidad 900-C3), el micromecanismo de fallo, aun siendo mayoritariamente frágil, muestra una mayor evidencia de deformación plástica previa, que estará vinculada a la mayor presencia de austenita en esta calidad.



(a)



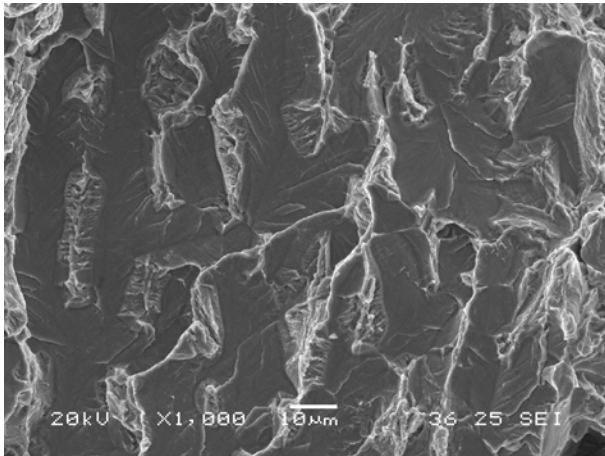
(b)

Figura 7. Superficies de fractura. Ensayos con probetas precargadas de hidrógeno. (a) 900-REF, b) 900-C3.

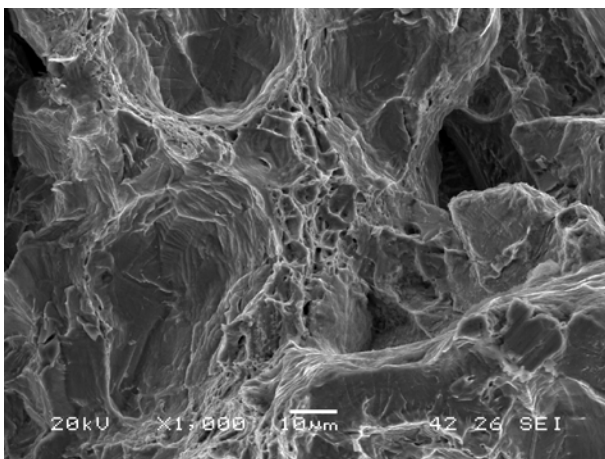
Las diferencias entre estas superficies de fractura se aprecian todavía mejor en los detalles recogidos en la figura 8, en la que se observa una fractura esencialmente frágil en el acero dúplex de referencia y pequeñas zonas con microhuecos en las regiones donde existe una cierta acumulación de austenita en la calidad 900-C3. Señalar en este punto, que en trabajos previos [7] se había comprobado que el micromecanismo de fallo operativo en las microestructuras 100% austeníticas en presencia de hidrógeno era la coalescencia de microcavidades.

Por último, y a modo de comparación, en la figura 9 se han representado los valores de la tenacidad determinados con las probetas precargadas de hidrógeno medidos en estos aceros frente a la fracción volumétrica de austenita (círculos). Además, se ha incluido un dato

adicional que corresponde a un acero con una microestructura 100% austenítica (316L), con el que se había utilizado una precarga de hidrógeno idéntica (cuadrado). Se constata así mejor la posibilidad de incrementar significativamente la tenacidad a la fractura de un acero dúplex en presencia de hidrógeno con el aumento de la fracción de austenita.



(a)



(b)

Figura 8. Detalles de las fracturas. Ensayos con probetas precargadas de hidrógeno. (a) 900-REF, b) 900-C3.

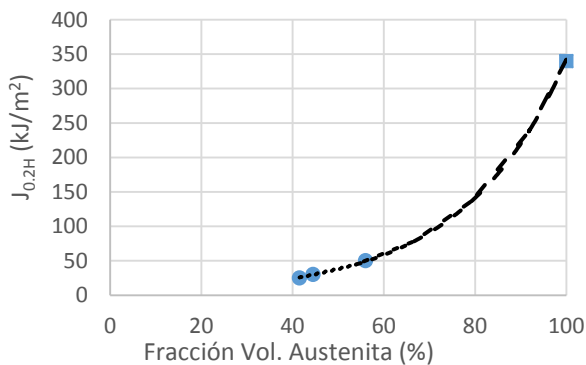


Figura 9. Relación entre la tenacidad a la fractura con hidrogeno, $J_{0.2H}$, y la fracción de austenita.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado la posibilidad de incrementar la tenacidad a la fractura de un acero inoxidable dúplex 2205, sin apenas modificar su comportamiento a tracción, mediante el aumento del contenido de níquel, cuyo efecto principal consiste en el aumento de la fracción de austenita. Este aumento de la tenacidad es especialmente significativo en el caso de servicios bajo alta presión de hidrógeno.

El aumento de la fracción de austenita en las microestructuras bifásicas de los aceros dúplex, modifica el micromecanismo de fallo operativo en presencia de hidrógeno, que pasa del predominio del clivaje en un acero 2205 convencional, a un mecanismo mixto, en el que se desarrollan regiones dúctiles en aquellas localizaciones en las que la presencia de austenita es mayor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración de Acerinox, Tecnalía y universidad de Cádiz en el proyecto de generación del conocimiento MICINN-23-CPP-008986 financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (2023-2025). También a los servicios comunes de MEB de la Universidad de Oviedo.

REFERENCIAS

- [1] Hassan, Q., Algburi, S., Sameen, A. Z., Salman, H. M., & Jaszczur, M. (2024). International Journal of Hydrogen Energy, 50, 310–333. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.321>
- [2] Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Khalilpour, K. R. (2020). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 120, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- [3] Rasul, M. G., Hazrat, M. A., Sattar, M. A., Jahirul, M. I., & Shearer, M. J. (2022). Energy Conversion and Management, 272, 116326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116326>
- [4] Okayasu, M. & Fujiwara, T. (2021). Materials Science & Engineering A, 807, 140851. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140851>
- [5] Castaño, S., Arniella, V., Belzunce, J. & Rodríguez, C. Influencia de la orientación microestructural en la fragilización por hidrógeno de un acero inoxidable dúplex 2205 laminado en caliente, 41 Congreso del Grupo de Fractura, Vitoria.
- [6] Wu W., Zhang, X., Li, W., Fu, H., Liu, S., Wang, Y. & Li, J. (2022). Corrosion Science, 2022, 110332. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2022.110332>
- [7] S. Castaño, M. Llera, A. Nuñez, J. Almagro, J. Belzunce, C. Rodríguez., Revista de Mecánica de la Fractura, Vol. 8. (2024) 27-32

