

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NIOBIO SOBRE LA DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO EN ACEROS 9%Cr-1%Mo

C. Hurtado Noreña ⁽¹⁾, P. Bruzzoni ⁽²⁾

- (1) Universidad de San Martín, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, ARGENTINA.
(2) Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, ARGENTINA.

E-mail (autor de contacto): hurtado@cnea.gov.ar

RESUMEN

Los aceros 9%Cr-1%Mo han sido ampliamente usados para la fabricación de componentes de plantas de generación de energía eléctrica gracias a su buen comportamiento a altas temperaturas, comportamiento que ha sido atribuido a la presencia de pequeños carburos submicrónicos de Nb y V en la microestructura del material. Estos aceros se utilizan generalmente en condición de normalizado y revenido. El tratamiento de normalizado produce la transformación por enfriamiento rápido de austenita en martensita, y el tratamiento de revenido normalmente realizado a 780°C conduce a la precipitación de los carbonitruros de Nb y V del tipo MX junto con los carbonitruros ricos en Cr de los tipos M_2X y $M_{23}C_6$.

En este trabajo se estudia el comportamiento de dos aceros 9%Cr-1%Mo frente al hidrógeno, evaluando específicamente la presencia de carburos de Nb que actúan como trampas que afectan la difusión del hidrógeno en el material. Estos aceros han sido sometidos a diferentes tratamientos térmicos con el fin de variar su microestructura y obtener diferentes tipos de precipitados. Los dos materiales se caracterizaron microestructuralmente por técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica y difracción de rayos X, y luego se sometieron a ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa con detección electroquímica para calcular el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno.

Los resultados obtenidos, sugieren un retardo en el proceso de difusión del hidrógeno en el acero P91 al compararlo con el acero P9 en iguales condiciones metalúrgicas y de ensayo; este retardo puede ser atribuido a la presencia de Nb en la composición del acero P91.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras Clave: hidrógeno, carbonitruros, difusión, difracción de rayos X.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros 9%Cr-1%Mo (conocidos como T9 y P9) han sido ampliamente empleados en plantas de generación de energía eléctrica, para la fabricación de diversos componentes, tales como: generadores de vapor, cañerías de conducción de vapor, calderas, entre otros, debido a que presentan muy buenas propiedades mecánicas a temperaturas de servicio, especialmente muy buena resistencia al creep; excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura, bajo coeficiente de expansión térmica y alta conductividad térmica. Estas propiedades son aún mejores en el caso de los aceros 9%Cr-1%Mo modificados (conocidos como T91 y P91), los cuales contienen pequeñas cantidades de Nb y V en su composición. La adición de estos elementos como microaleantes a la aleación 9%Cr-1%Mo convencional favorece la formación de carburos y carbonitruros submicrónicos (0.1 μm) de Nb y V del tipo MX durante tratamientos de revenido [1]. La precipitación de estos carbonitruros mejora la resistencia al creep.

Estos aceros son empleados normalmente en condición de normalizado y revenido. A partir de este tratamiento, se obtiene una microestructura final que corresponde a una martensita revenida con una distribución de carburos globulares del tipo $M_{23}C_6$ a lo largo de los límites de listón y una distribución de precipitados del tipo M_2X dentro de los listones de ferrita [2]. Esta microestructura es muy estable a temperaturas de servicio y le confiere al acero las propiedades ya mencionadas. En el caso de los aceros de grado P91, además de encontrar este tipo de

carburos, también precipitan los carbonitruros de Nb y V ya mencionados. El tratamiento de normalizado habitualmente consiste en una austenización a temperaturas entre 1040°C y 1060°C durante 30 minutos, seguida de un enfriamiento al aire. El posterior tratamiento de revenido es llevado a cabo a 780°C durante 40 minutos, seguido asimismo de un enfriamiento al aire. A pesar de que la microestructura obtenida es muy estable, ésta puede experimentar cambios ocasionados por exposición prolongada a elevada temperatura o calentamiento local excesivo de los tubos causados por fallas en las condiciones de operación de la planta, llevando a la degradación de las propiedades mecánicas y de la resistencia a la corrosión [3,4]. La fragilización por hidrógeno (FPH) no es relevante en las condiciones de servicio, ya que a estas temperaturas el hidrógeno presenta alta difusividad, sin embargo, a temperatura ambiente estos aceros pueden presentar FPH luego de procesos de fabricación que involucren soldaduras, como consecuencia de almacenamiento en atmósferas corrosivas o por las paradas de la planta para mantenimiento.

La fragilización por hidrógeno es uno de los efectos más comunes del hidrógeno en aceros a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Este tipo de fenómeno altera la mayoría de las propiedades mecánicas del material y puede llevar a la rotura catastrófica del componente. La FPH está determinada por el contenido de hidrógeno, la presencia de tensiones (internas o externas) y la microestructura del material. Esta última es de gran importancia ya que el hidrógeno, debido a su alta movilidad, puede acumularse en trampas reversibles y desde allí difundir hacia la punta de una fisura sometida a tensión, favoreciendo su avance. Las trampas son sitios que retienen átomos de hidrógeno y retrasan el proceso difusivo que ocurre por saltos de dichos átomos entre intersticios de la red. Las trampas pueden tener carácter reversible o irreversible según liberen o no el hidrógeno atrapado en ellas. Distintos defectos de la microestructura tales como dislocaciones, bordes de listones, bordes de grano, interfases matriz-precipitado, defectos puntuales o cualquier otro elemento que introduzca deformación en la red, pueden comportarse como trampas para el hidrógeno.

En este trabajo se estudia el comportamiento de los aceros 9%Cr-1%Mo frente al hidrógeno, estudiando específicamente la presencia de los carburos de Nb y observando su efecto sobre la difusión del hidrógeno. Para poder llevar a cabo la investigación, se emplearon dos aceros diferentes, ambos pertenecientes a la familia de los 9%Cr-1%Mo: uno convencional y otro modificado (contiene Nb y V en su composición). Estos aceros fueron sometidos a tratamientos térmicos con el fin de variar su microestructura y obtener diferentes tipos de precipitados. Los dos materiales se caracterizaron microestructuralmente por técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, y luego se sometieron a ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa con detección electroquímica para calcular el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno en el material.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo, se emplearon dos aleaciones de tipo comercial, correspondientes a un Acero P9 y un Acero P91, cuya composición química se reporta en la Tabla 1. La diferencia principal entre estos dos aceros radica en los porcentajes de Nb y V presentes en la composición química de cada uno. La norma ASTM A213 indica cantidades de Nb entre 0.06 y 0.10, y de V entre 0.18 y 0.25 para el acero P91, pero no establece intervalos de valores de Nb y V para el acero P9.

Tabla 1. Composición Química de los aceros P9 y P91.

MATERIAL	ELEMENTOS (%)									
	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Cu	Sn	Al	Nb
Acero P9	0.130	0.530	0.300	8.060	0.910	0.068	0.080	-	-	0.009
Acero P91	0.110	0.360	0.260	8.210	0.900	0.213	0.150	0.009	0.011	0.085

A partir de un tramo de una tubería sin costura de Acero P91, con un espesor de pared de aproximadamente 32 mm y 219 mm de diámetro externo, en estado "As Received", se obtuvieron discos de 35 mm de diámetro y un espesor entre 150 y 300 µm destinados a los ensayos de permeación y muestras para análisis metalográfico. El material "As Received" (condición de servicio) había sido sometido, de acuerdo a información del fabricante, a un tratamiento de normalizado a 1060°C y un posterior tratamiento de revenido a 780°C durante 40 min.

En cuanto a los especímenes del Acero P9, éstos se obtuvieron a partir de un tramo de tubería con un espesor de pared de 5.08 mm y 48.30 mm de diámetro externo. El material fue cortado y laminado en frío hasta obtener una

lámina de 2.00 mm de espesor, a partir de la cual se mecanizaron discos para ensayos de permeación de hidrógeno de 30.00 mm de diámetro y 0.50 mm de espesor.

Los especímenes de ambos materiales fueron sometidos a tratamientos térmicos de temple y revenido. Para esto, se austenizaron a 1050°C durante 30 minutos, seguido de un enfriamiento al aire; y luego se sometieron a un tratamiento de revenido a 300°C durante 1 hora y posterior enfriamiento al aire (R300).

Después de realizar el tratamiento R300, las muestras fueron preparadas mediante la técnica metalográfica convencional, a fin de observar su microestructura. Fueron pulidas con papel de SiC hasta malla N° 600 y luego con paño, empleando como abrasivo pasta de diamante de 1µm de tamaño de partícula. Para revelar la microestructura, se empleó una mezcla de 50% Nital 4% - 50% Vilella, con un tiempo de ataque de 40 segundos aproximadamente; luego se caracterizó la microestructura empleando las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Adicionalmente se realizaron ensayos de difracción de rayos X; inicialmente se realizó un barrido empleando un difractómetro convencional; en este barrido sólo fue posible identificar la presencia de fase α . Posteriormente se realizaron barridos adicionales en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil, donde se empleó una radiación de 7,0 keV y $\lambda = 1,771\text{Å}$. Estos barridos fueron realizados con intervalos de 2θ pequeños, seleccionados de acuerdo a lo observado en el difractograma inicial y de acuerdo a las posiciones teóricas de los picos de las fases que podían estar presentes en la muestra. Estas fases eran básicamente ferrita, austenita retenida y los diferentes tipos de carburos y/o carbonitruros que podían precipitar en estos aceros, a saber, MX, M_2X y $M_{23}C_6$.

La preparación de los discos para los ensayos de permeación de hidrógeno se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: 1. pulido mecánico hasta papel de SiC N°600; 2. electropulido de ambas caras del disco en una solución de HClO₄ 10% en Butil Cellosolve a una temperatura inferior a 5°C, para eliminar toda la deformación generada durante el pulido mecánico, debido a que ésta puede alterar los resultados de los ensayos de permeación; 3. electrodeposición de una fina película de paladio de aproximadamente 10nm de espesor sobre ambas caras de la probeta, con el fin de permitir el ingreso de hidrógeno al material y la detección cuantitativa de éste en la superficie de salida.

Los ensayos de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa y detección electroquímica se realizaron empleando un dispositivo consistente en una celda de carga y una celda de detección separadas por la membrana de permeación. En la celda de carga se hace circular el hidrógeno gaseoso que será absorbido por el material y en la celda de detección se detecta el hidrógeno que sale de la membrana por un método electroquímico. La celda de detección se llena con una solución de NaOH 0.1M, que está en contacto directo con la superficie de salida y es empleada como electrolito para la detección de la corriente. Se emplea un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Pd/H₂. El potencial electroquímico en la celda de detección se mantiene a +0.200 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno, a fin de oxidar cuantitativamente el hidrógeno que emerge [5] y medir la densidad de corriente i_H , como el equivalente faradaico del flujo de hidrógeno J_H en la superficie de salida, de acuerdo a: $J_H = i_H F$, siendo F la constante de Faraday. Los ensayos de permeación se realizaron a 30°C, 50°C y 70°C para 2 discos de cada material en condición metalúrgica R300, obteniendo transitorios de crecimiento y de decaimiento para cada temperatura, y realizando dos secuencias sucesivas crecimiento-decaimiento a la temperatura de 30°C.

3. RESULTADOS

El análisis microestructural de los dos materiales estudiados, fue realizado empleando técnicas de microscopía óptica y de microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 1 corresponde a las micrografías de ambos materiales en la condición R300. En la figura 1(a), que corresponde al acero P9 en la condición metalúrgica R300, se observa una matriz ferrítico-martensítica, los antiguos bordes de grano austenítico y carburos precipitados intra e intergranularmente. En la micrografía 1(b), que corresponde a la muestra de acero P91 R300, se apreciaron las mismas fases y precipitados que en el P9; sin embargo, la cantidad de carburos precipitados en este acero es mucho mayor que la observada para el P9 en la figura 1(a). En ambas muestras se apreció que el tamaño de grano austenítico es heterogéneo.

Empleando la técnica de difracción de rayos X se pudieron identificar diferentes fases minoritarias presentes, a pesar de que el pico principal de la fase mayoritaria (ferrita) enmascara picos importantes de varios carbonitruros

candidatos a estar presentes. La figura 2 muestra los difractogramas generales obtenidos para ambas muestras en el LNLS, correspondientes a un barrido amplio en un intervalo $25^\circ \leq 2\theta \leq 125^\circ$.

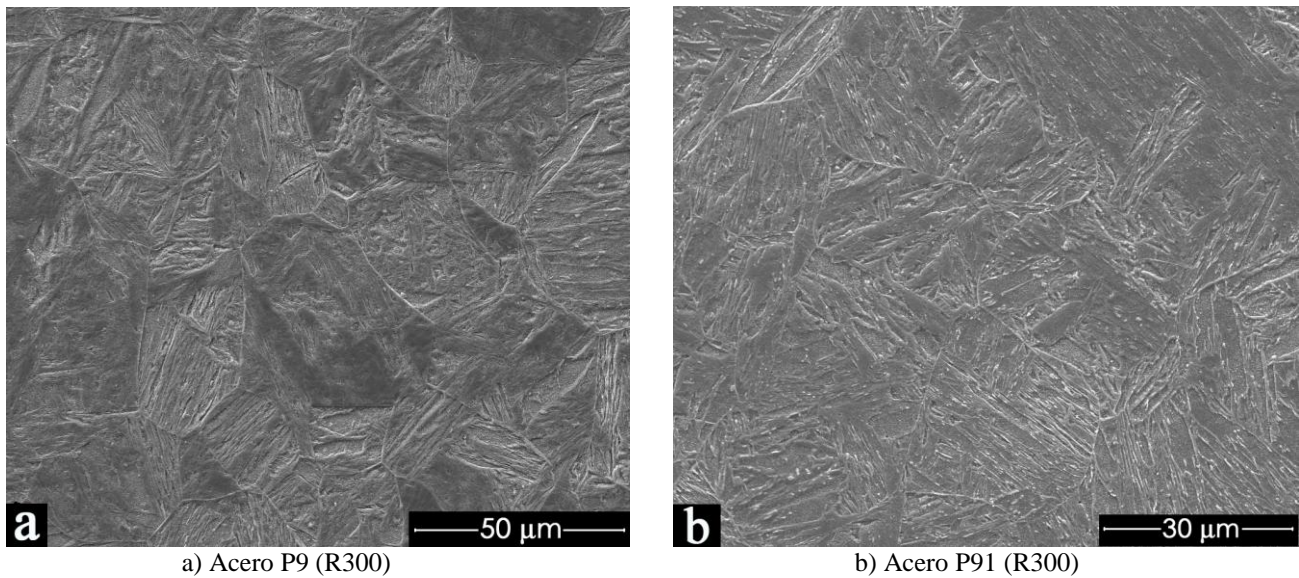


Figura 1. Microestructuras obtenidas de los aceros P9 y P91 en condición R300.

En la figura 2 a), se ilustra el difractograma general obtenido para la muestra de Acero P9. Además de la fase α mayoritaria se detectó fase γ , lo cual indica la presencia de austenita retenida. El pico ubicado en $2\theta = 51,65^\circ$ corresponde al pico mas intenso de la fase α ; a la izquierda de este pico se presenta un pico de menor intensidad, que se observa como un pequeño hombro, en la posición $2\theta = 50,40^\circ$, este pico corresponde al pico principal de la fase γ . Los picos restantes corresponden a picos de las dos fases mencionadas pero que tienen menor intensidad respecto a los ya mencionados. La figura 2 b), corresponde al difractograma de la muestra de Acero P91 R300; este difractograma arrojó como resultado la presencia de las mismas fases que las mencionadas anteriormente para el Acero P9, estando el pico mas intenso de la fase α en $2\theta = 51,70^\circ$ y el de la fase γ en $2\theta = 50,40^\circ$.

Con algunos barridos adicionales realizados en intervalos de 2θ más estrechos, se procuró detectar la presencia de otras fases no detectadas claramente en el difractograma general. De esta manera se verificó la presencia de una fase adicional en la muestra de P91; los picos encontrados corresponden a un nitruro de Nb del tipo MX (NNb), cuyas posiciones se encuentran en $2\theta = 40,95^\circ$, $2\theta = 47,60^\circ$, $2\theta = 69,55^\circ$, $2\theta = 84,00^\circ$, los cuales son ilustrados en la figura 3. Esta fase no se encontró en la muestra del Acero P9.

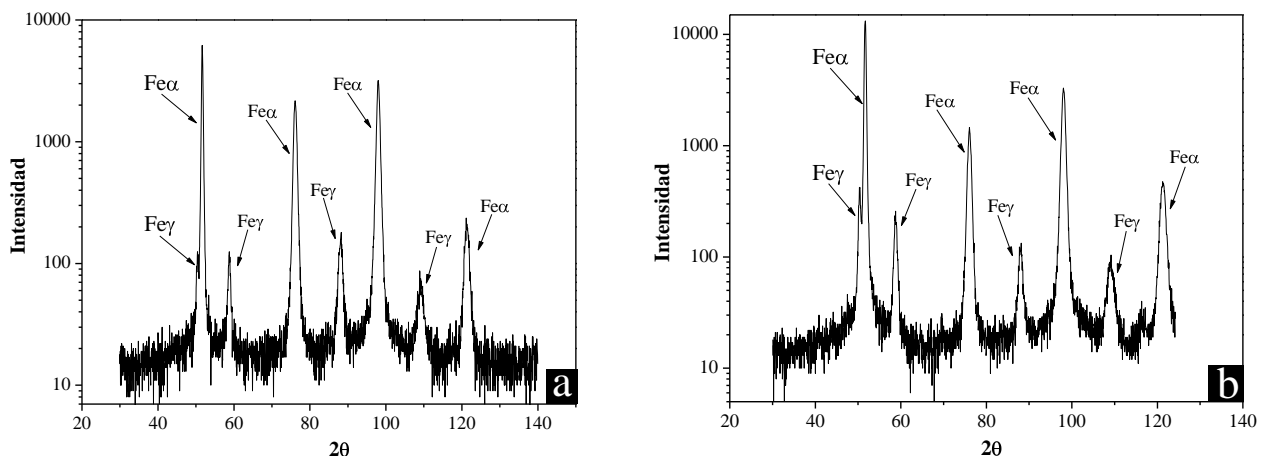


Figura 2. Difractogramas generales de las muestras de Acero P9 R300 (a) y P91 R300 (b).

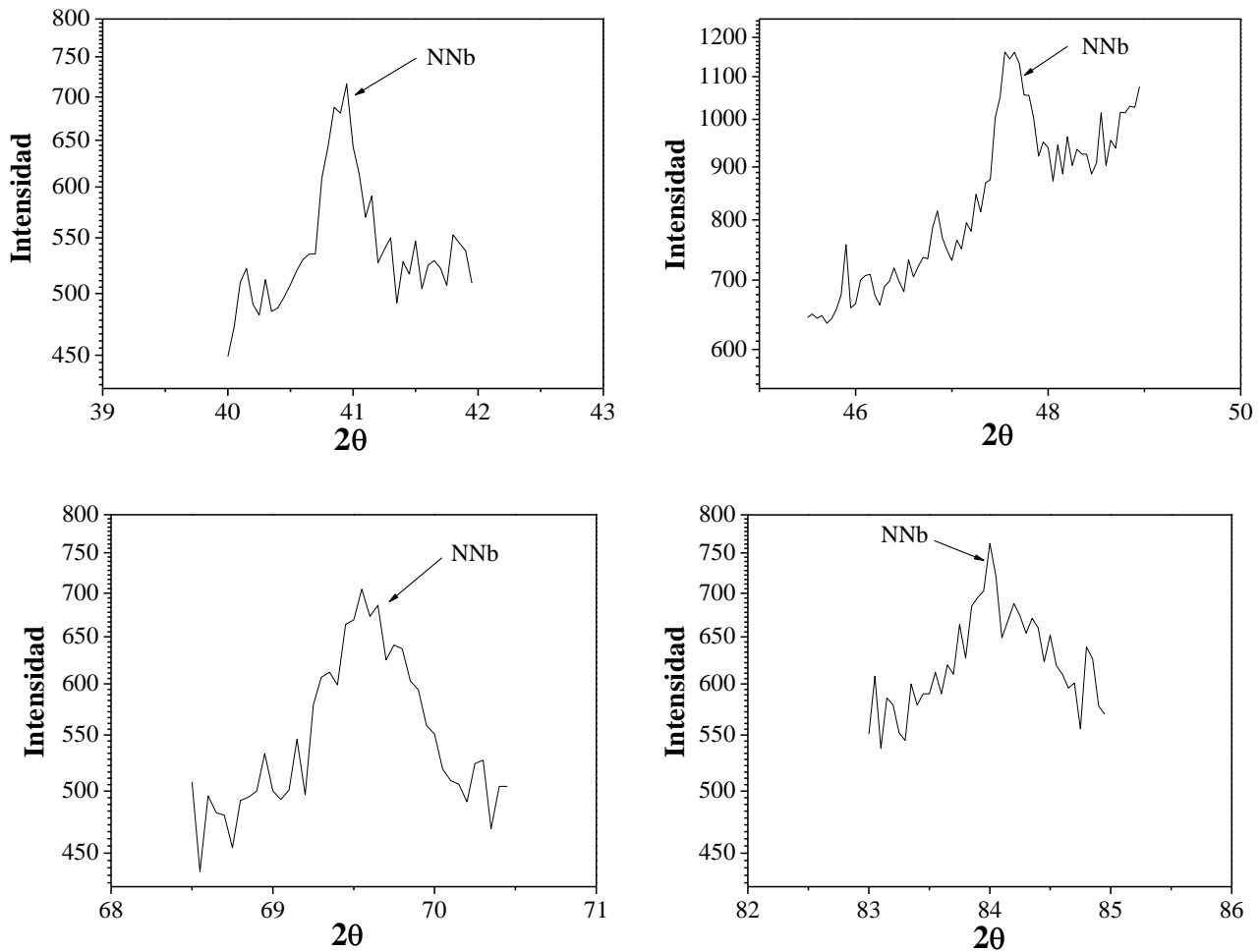


Figura 3. Difractogramas de P91 R300, que evidencian la presencia de NNb.

A partir de los ensayos de permeación de hidrógeno se obtuvieron transitorios de crecimiento y decaimiento. Estos transitorios fueron analizados a fin de calcular el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) para cada una de las muestras a cada temperatura de ensayo. El coeficiente de difusión aparente fue calculado el método del “time lag” mediante la ecuación $Dlag = L^2/(6t_{lag})$ [6], donde L es el espesor de la membrana de permeación; “ t_{lag} ” es el tiempo en el cual la recta asíntota a la curva $\int i_H(t) dt$ interseca el eje del tiempo t [6], después de que se cambian las condiciones impuestas en la superficie de entrada repentinamente.

Con referencia al efecto de la temperatura, pudo observarse que el tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio de permeación de hidrógeno disminuye conforme aumenta la temperatura de ensayo. En las figuras 4 y 5 puede apreciarse este comportamiento para ambos materiales.

En la figura 6 se muestran los transitorios de crecimiento del flujo de hidrógeno adimensional $i_H/i_{H\infty}$, en función del tiempo normalizado tL^2 para ambas muestras a 50°C, donde i_H es la densidad de corriente del hidrógeno una vez deducida la corriente de fondo e $i_{H\infty}$ es la densidad de corriente del hidrógeno en el estado estacionario. En este gráfico puede apreciarse que existe un evidente retraso en el proceso de difusión de hidrógeno en el material P91 respecto al material P9, al evaluarse en iguales condiciones metalúrgicas y de ensayo. La tabla 2 indica los valores de D_{ap} promedio de los transitorios de crecimiento y decaimiento, para cada material y a cada temperatura, así como los valores de la relación entre los coeficientes de difusión aparente de ambos materiales. Se observa que el coeficiente de difusión del acero P9 es 3 a 5 veces más alto que el coeficiente de difusión del acero P91, dependiendo esta relación de la temperatura de ensayo.

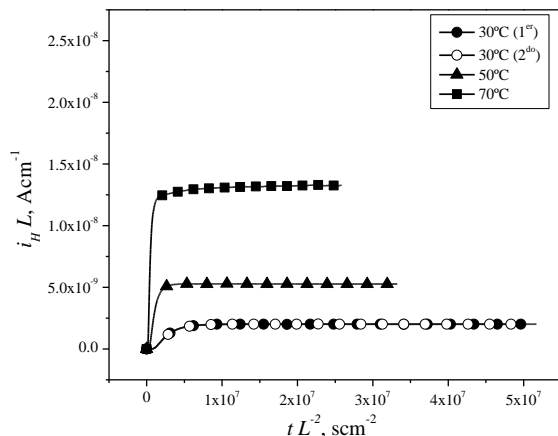


Figura 4. Transitorios de crecimiento de permeación de Hidrógeno de una muestra de Acero P9 en condición R300, a diferentes temperaturas de ensayo.

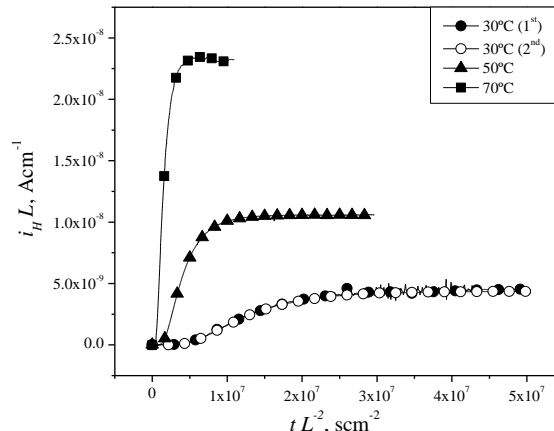


Figura 5. Transitorios de crecimiento de permeación de Hidrógeno de una muestra de Acero P91 en condición R300, a diferentes temperaturas de ensayo.

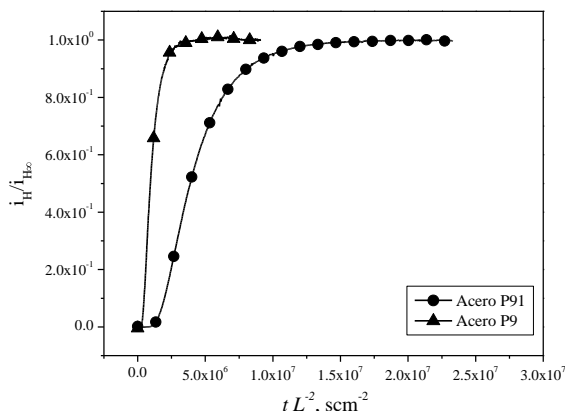


Figura 6. Transitorios de crecimiento del flujo de Hidrógeno adimensional i_H/i_{H0} a 50°C para los aceros P9 y P91 en condición R300.

Tabla 2. Valores de D_{ap} (método del “time lag”, promedio de transitorios creciente y decreciente), para las muestras de Acero P9 y P91 en condición R300.

T (°C)	Promedio $D_{ap,c}$ y $D_{ap,d}$ [$10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]		Relación $D_{ap,P9} : D_{ap,P91}$
	P9	P91	
30 (1st)	5.51	1.05	5.3
30 (2nd)	5.67	1.12	5.1
50	14.8	3.18	4.6
70	27.7	8.84	3.1

4. DISCUSIÓN

En los aceros 9%Cr-1%Mo, la martensita se forma a una temperatura relativamente alta ($M_s \approx 400^\circ\text{C}$). Se trata de una martensita en listones debido al bajo contenido de carbono, la cual presenta una alta densidad de dislocaciones [2]. Al realizar el tratamiento de revenido, se van aniquilando parte de las dislocaciones formadas durante el temple; esto lleva a una disminución de los sitios que actúan como posibles trampas para el hidrógeno en el material; pero, a la par de este proceso, precipitan carbonitruros que también actúan como trampas y retardan el proceso difusivo del hidrógeno. Para el caso de los materiales estudiados en este trabajo y de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de difracción de rayos X, durante el tratamiento de revenido a 300°C precipita el nitruro de niobio (NNb) en el acero P91, fase que no se encuentra presente en el acero P9. Algunos autores, han reportado la presencia de esta fase en aceros P91 revenidos a temperaturas superiores a 500°C [1, 7, 8], pero no se ha encontrado información de estudios realizados a temperaturas inferiores a la indicada. Por otro lado, el hecho de que se hayan encontrado precipitados de Nb y no de V, a pesar de que ambos elementos son formadores de carbonitruros, se puede deber principalmente a que la precipitación del vanadio es mucho más lenta que la del niobio [7].

Por otra parte los presentes resultados muestran un evidente retraso en la evolución del transitorio de permeación de hidrógeno en el acero P91 en relación con el acero P9; esto lleva a una disminución del coeficiente de difusión en un factor entre 3 y 5 aproximadamente, según la temperatura de ensayo. Se observa entonces que existe una correlación entre el contenido de Nb del material y su comportamiento frente al hidrógeno: a mayor

contenido de Nb, mayor retraso en el proceso difusivo. Este comportamiento se explica por la precipitación de la fase NNb durante el revenido en el caso del acero que contiene Nb (P91). Estos resultados indicarían entonces que los carbonitruros del tipo MX precipitados en estos materiales, actúan como trampas e influyen marcadamente en el proceso difusivo del hidrógeno.

En un trabajo previo Hurtado Noreña y Bruzzoni [9] sugieren, a partir de mediciones de permeación de hidrógeno en un acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas, que el rol de las dislocaciones en el atrapamiento del hidrógeno es secundario en comparación con el rol de los precipitados de carbonitruros. Los presentes resultados ponen de relieve la influencia de un carbonitrúro en particular, y son compatibles con aquella hipótesis [9]. En efecto, las pequeñas cantidades de la fase NNb detectadas sólo por una técnica de muy alta sensibilidad, son suficientes para aumentar entre 3 y 5 veces el tiempo de desarrollo del transitorio de permeación. Esta observación corresponde a un material revenido a una temperatura relativamente baja (300°C) cuya densidad de dislocaciones es extremadamente elevada, prácticamente tan alta como aquella de la martensita sin revenir [9], del orden de $4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [10], mostrando la influencia preponderante de los carbonitruros sobre el proceso difusivo del hidrógeno en los aceros 9Cr1Mo.

También es importante mencionar que ninguno de los dos materiales estudiados presentó diferencias notables entre la primera y segunda permeación a 30°C, lo cual indica que la cantidad de trampas que permanecen ocupadas después del primer transitorio es poco significativa.

5. CONCLUSIONES

Los presentes resultados sugieren que los finos carbonitruros precipitados juegan un papel más importante que el dado por las dislocaciones en el atrapamiento de hidrógeno en aceros grado P91.

Los resultados obtenidos muestran un retardo en el proceso de difusión del hidrógeno en el acero P91 al compararlo con el P9 en iguales condiciones metalúrgicas. Esto puede atribuirse a la presencia de Nb en la composición del acero P91.

6. REFERENCIAS

1. W.B. Jones, C.R. Hills and D.H. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel"; Metallurgical Transactions, Vol. 22A (1991), p. 1049-1058.
2. M. Vijayalakshmi and B. Raj, "Phase Evolution Diagrams, a new approach to mean metal temperature of ferritic components"; 2006, Universities Press.
3. N. Parvathavarthini, R. K. Dayal and J. B. Gnanamoorthy, "Effect of microstructure on corrosion behavior of 9% chromium-1% molybdenum steel"; Corrosion Science. 52 (1996), p. 540-551.
4. S. Saroja, M. Vijayalakshmi and V.S. Raghunathan, "Effect of prolonged exposures of 9Cr-1Mo-0.07C steel to elevated temperatures"; Materials Transactions, JIM. 34 (1993), p. 901-906.
5. P. Bruzzoni, "Permeación de hidrógeno en aceros"; HYFUSEN 2005, 2005, p. 1-15.
6. N. Boes, and H. Züchner, "Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals"; Journal of the less-common metals, Vol. 49 (1976), p. 223-240.
7. M. Taneike, K. Sawada and F. Abe, "Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr Steel during heat treatment"; Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35A (2004), p. 1255-1262.
8. J.M. Vitek and R.L. Klueh, "Precipitation reactions during the heat treatment of ferritic steels"; Metallurgical Transactions A, Vol. 14A (1983), p. 1047-1055.
9. C. Hurtado Noreña, and P. Bruzzoni, "Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr-1%Mo steel"; Mat. Sci. and Eng. A, 527, 3 (2010), p. 410-416.
10. J. Pešiča, R. Kužel, A. Dronhofer and G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels"; Acta Materialia Vol. 51 (2003), p. 4847-4862.