

EFFECTO DEL CONTENIDO DE Cr EN LA PERMEABILIDAD DE HIDRÓGENO EN ALEACIONES BASE Ni

Oswaldo Flores^{1*}, *Bernardo Campillo*², *Gerardo Arámburo*³, *Gabriel Lara*⁴, *Iván Puentes*⁵,
*Horacio Martínez*⁶

1: Dr. ICF, Universidad Nacional Autónoma de México. Cuernavaca, México

2: Dr. FQ-ICF, Universidad Nacional Autónoma de México. Cuernavaca, México

3: M. en M. FQ, Universidad Nacional Autónoma de México. México, México

4: Dr. IIM, Universidad Nacional Autónoma de México. México, México

5: Téc. Acad. FQ, Universidad Nacional Autónoma de México. México, México

6: Dr. ICF, Universidad Nacional Autónoma de México. Cuernavaca, México

* Contacto: osvaldo@fis.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo, se realizaron pruebas de permeabilidad en aleaciones base Ni con varios contenidos de cromo (10 a 34% en peso) y en Inconeles 600 y 690. Estas composiciones fueron seleccionadas para determinar el efecto del contenido de cromo sobre el coeficiente de difusión efectivo del hidrógeno (D_{ef}). Las membranas de las aleaciones laminadas en caliente fueron cargadas catódicamente empleando un sistema de doble celda. Se determinó un incremento en el valor del D_{ef} como función del incremento en el contenido de Cr, este se asocia con el ligero aumento de las distancias interplanares con el contenido de Cr. En el caso de las aleaciones 600 y 690 el efecto es contrario a estas observaciones (disminución del D_{ef}), este comportamiento no puede ser asociado al contenido de Cr en las aleaciones. Este debe ser relacionado con la interacción del hidrógeno con las características microestructurales y los efectos cooperativos de los elementos de aleación y trazas presentes en los inconeles.

Palabras clave: *Hidrógeno, Permeabilidad, Aleaciones base Ni, Inconeles*

ABSTRACT

In this work, permeability test were performed on base-Ni alloys with several Cr contents (10 a 34 wt%), and in two Inconel alloys (600 and 690). These compositions were selected in order to elucidate the Cr effect through the hydrogen effective diffusion coefficient (D_{ef}). Hydrogen charging was performed using a double cell system. The D_{ef} showed an increase as a function of the Cr content associated with a shallow increment in the lattice parameters. Inconel 600 and 690 showed an inverse behavior, lower D_{ef} not been related with Cr content. This behavior must be related to the hydrogen interaction with microstructural features, the alloy chemical composition and the residuals presents in the Inconel alloys.

Keywords: *Hydrogen permeability, Ni base alloy, Inconel*

1 INTRODUCCIÓN

Hay un gran número de fallas presentes en la las superaleaciones base Ni asociadas con la

presencia y absorción de hidrógeno. Las superaleaciones base Ni son empleadas comúnmente en la fabricación de tuberías y recipientes en las industrias química y nuclear. El hidrógeno atómico es generado durante procesos de corrosión, protección catódica, soldadura y electro-depositación [1]. El hidrógeno atómico tiene una alta facilidad de ser absorbido por la matriz de las aleaciones base Ni y puede inducir la falla prematura de los componentes [2-15]. Se ha reconocido el buen desempeño de estas aleaciones en aplicaciones en generadores de vapor, tuberías y componentes de reactores de agua presurizada, donde la química de las fronteras de grano y la heterogeneidad microestructural son factores clave en el potencial inherente para su degradación por el medio ambiente predominante [16]. El ambiente de los reactores de agua presurizada consiste de vapor supersaturado de hidrógeno. Es esencial revelar el papel del hidrógeno en ambientes de este tipo de medio ambiente, puesto que el hidrógeno es generado y está involucrado durante los procesos de iniciación y crecimiento de grietas en las aleaciones de Inconel empleadas en los reactores de agua presurizada. La evidencia experimental reportada, indica que bajo estas condiciones de operación, existe un incremento de la concentración de hidrógeno en las aleaciones base Ni, superior al límite predicho por la ley de Sievert (>80 ppm de hidrógeno atómico). Esto sugiere la presencia de una cantidad apreciable de trampas de hidrógeno, las cuales juegan un papel importante en el valor del coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno y por lo tanto en la potencial susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de las aleaciones. Las aleaciones 600 y 690 contienen ~ 15 y ~ 29 % Cr en peso respectivamente, la concentración de Cr en el Inconel 690 es el doble del contenido encontrado en el Inconel 600. La primera, muestra mejor resistencia al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de reactores de agua presurizada. La segunda es considerada como reemplazo de la primera. Sin embargo la primera muestra una mayor susceptibilidad al agrietamiento intergranular en corrosión bajo esfuerzo en este mismo medio. La permeabilidad del hidrógeno en las aleaciones base Ni, se espera este fuertemente influenciada por la microestructura, tipo y distribución de los precipitados de carburo y el contenido de Cr en la aleación. Acorde con esto es importante establecer las posibles interacciones entre el hidrógeno atómico absorbido y la microestructura.

En este trabajo se realizaron pruebas de permeabilidad de hidrógeno de acuerdo a la norma de prueba ASTM G-148[16] en muestras de aleaciones base Ni con varios contenidos de Cr (10-34 % en peso) y en las aleaciones Inconel 600 y 690. Los contenidos de Cr fueron seleccionados para elucidar el efecto del contenido de Cr sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) en las aleaciones base Ni. Las pruebas de permeabilidad fueron realizadas en las condiciones de llegada. Las membranas metálicas fueron cargadas catódicamente empleando una doble celda electroquímica. Empleando el método de tiempo de retardo (t_{lag}), se evaluó el flujo de hidrógeno en estado estable (J_{ss}), así como los coeficientes de difusión de hidrógeno y la concentración de hidrógeno en la superficie de cargado (C_0).

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La aleación Inconel 600 empleada en este trabajo fue adquirida en Inco Alloys Int., en forma de placa de una pulgada de espesor; con microestructura equiaxiada con un tamaño de grano promedio de $15.7 \mu\text{m}$. La aleación Inconel 690 en su condición de llegada fue adquirida en Allvac Corporation, en forma de placa de 1 pulgada de espesor, la microestructura es equiaxiada

con tamaño de grano promedio de 29.6 μm . Las membranas metálicas fueron fabricadas por electro-erosión a un espesor de $\sim 1\text{mm}$. Adicionalmente, se prepararon cuatro aleaciones base Ni con varios contenidos de Cr, la fusión se realizó en condiciones de vacío empleando Ni, Cr y Fe con 99.99 % de pureza. Las fusiones fueron coladas en molde metálico en condiciones de vacío. Para retirar la capa de óxido formada durante el enfriamiento se desbastaron previamente al proceso de laminación en caliente. Las placas resultantes de 6 mm de espesor fueron laminadas a 950°C hasta alcanzar 1 mm de espesor. A partir de estas láminas se cortaron las membranas para la prueba de permeabilidad de hidrógeno. La preparación final de la superficie incluye pulido grueso y fino de ambas caras. En la Tabla 1 se muestra la composición química en % en peso de las aleaciones base Ni comerciales y de las preparadas en el laboratorio.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones base Ni.

Alloy	C	Cr	Fe	Mn	Si	Cu	Ti	Ni
600	0.08	15.7	6.9	0.2	0.007	0.05	----	Balance
690	0.05	27.52	9.21	0.19	0.50	0.50	0.37	61.66
10Cr	0.06	10.25	9.32	---	---	---	---	80.43
15Cr	0.07	15.02	9.68	---	---	---	---	75.30
28Cr	0.04	28.28	9.39	---	---	---	---	62.34
34Cr	0.08	34.00	9.35	---	---	---	---	56.65

2.2 Prueba de permeabilidad de hidrógeno.

El cálculo fue realizado empleando el método aceptado de tiempo de retardo (time-lag). Los resultados experimentales se discuten en términos del efecto del contenido de Cr tan alto como el de la aleación Inconel 690, comparado con el contenido de Cr del Inconel 600. La permeabilidad de hidrógeno fue medida electroquímicamente empleando la doble celda. Las celdas se encuentran separadas por la membrana de aleación base Ni. Esta técnica fue desarrollada por Devanathan and Stachurski [17], de acuerdo con la norma de prueba ASTM G 148. Las membranas metálicas fueron cargadas catódicamente con hidrógeno, se empleó como electrolito una solución 0.1 mol/l H_2SO_4 y 5×10^{-5} mol/l As_2O_3 en la celda de cargado (lado catódico) a una densidad de corriente de $i_c = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, establecida con una fuente regulada Extech DC. La reacción de recombinación del hidrógeno atómico es retardada por la presencia del arsenato [18], permitiendo una mayor actividad del hidrógeno atómico sobre la superficie metálica incrementando la absorción de hidrogeno. La superficie de salida (lado anódico) fue polarizada a un potencial de oxidación de +0.3V referido a un electrodo de referencia de Calomel (SCE) empleando un electrodo auxiliar de grafito en una solución 0.1 M NaOH y un potenciostato ACM Instruments Gill-AC modelo 953. En estas condiciones, la corriente anódica correspondiente a la oxidación del hidrógeno es una medida de la permeabilidad del hidrógeno a través de la membrana metálica. El área expuesta de la membrana metálica al electrolito es de 1.860 cm^2 .

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Microestructuras.

Las microestructuras de las aleaciones Inconel 600 y 690 se muestran en la Figura 1, son heterogéneas en la distribución de tamaño de grano. Adicionalmente, se observan maclas y precipitados identificados como $M_{23}C_6$ en la frontera de grano en ambas aleaciones. En el caso de la aleación 690 se identificaron precipitados gruesos de TiN de entre 2 y 3 μm . Aparentemente estos precipitados se desarrollan durante el proceso de fusión de la aleación, estos precipitados son fácilmente reconocibles por microscopía óptica debido a su color dorado. Los contenidos de Cr en porcentaje en peso y tamaños de grano promedio de las aleaciones base Ni coladas y laminadas en caliente son: 10%Cr ($26.8 \pm 13.9 \mu\text{m}$), 15%Cr ($26.6 \pm 13.8 \mu\text{m}$), 28% ($28 \pm 13.3 \mu\text{m}$) y 34% ($9.1 \pm 3.4 \mu\text{m}$). Las microestructuras se muestran en la Figura 2, la microestructura es heterogénea con presencia de maclas y precipitación en frontera de grano. En el caso de la aleación 34% Cr, muestra segunda fase con morfologías y composición química diferente, redondeadas (67.63 %Cr, 5.07 %Fe, 27.3 %Ni); cuadradas (60.81 %Cr, 5.89 %Fe, 33.3 %Ni). Los análisis de difracción de rayos X de las aleaciones base Ni se muestran en la Tabla 2. En general se observa un ligero incremento en las distancias interplanares como función del contenido de Cr.

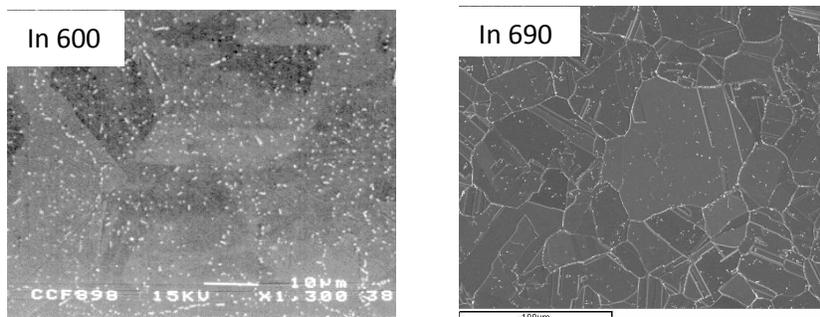


Figura 1. Microestructuras de las aleaciones Inconel 600 y 690.

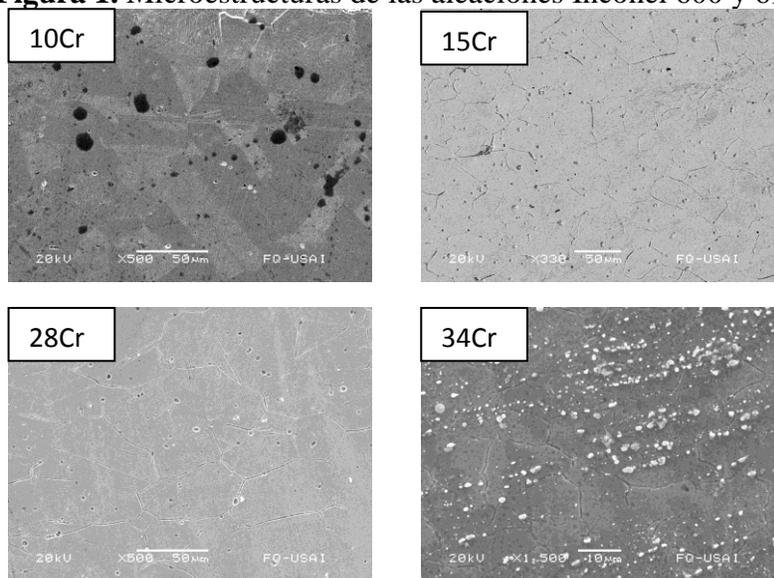


Figura 2. Microestructuras de las aleaciones base Ni.

3.2 Permeabilidad de hidrógeno.

Una vez alcanzado el estado estable, se calcularon de las curvas de polarización obtenidas los valores de J_{ss} , D_{ef} y C_0 . La Tabla 3 resume estos resultados del primer y segundo transientes. El segundo transiente de la prueba está relacionado con la concentración de trampas reversibles presentes en la membrana. Se espera que durante el primer transiente las trampas irreversibles se saturan y ya no contribuyan en el segundo transiente, evidenciado por el incremento del valor de D_{ef} del segundo transiente. En tanto las fronteras de grano son trampas irreversibles de baja energía ($E_b=12-20$ kJ/mol), conforme se saturan de hidrógeno durante el primer transiente, la difusividad global a lo largo de las fronteras de grano se incrementa.

Tabla 2. Distancias interplanares de las aleaciones base Ni obtenidas por difracción de rayos X.

d(Å)	10Cr	15Cr	27Cr	34Cr
(1 1 1)	2.0492	2.0483	2.0634	2.0660
(2 0 0)	1.7743	1.7743	1.7879	1.7892
(2 2 0)	1.2545	1.2545	1.2627	1.2639
(3 1 1)	1.0696	1.0699	1.0777	1.0770
(2 2 2)	1.0239	1.0252	1.0310	1.0321

Tabla 3. Resultados experimentales de las pruebas de permeabilidad de hidrógeno.

Aleación	Primer transiente			Segundo transiente		
	J_{ss}^* (mol/s×cm ²)	D_{ef}^* (cm ² /s)	C_0^* (mol/cm ³)	J_{ss} (mol/s×cm ²)	D_{ef} (cm ² /s)	C_0 (mol/cm ³)
600	3.15×10^{-3}	9.61×10^{-7}	--	3.01×10^{-3}	5.12×10^{-6}	--
690	2.9×10^{-6}	1.15×10^{-7}	0.63	1.54×10^{-7}	6.9×10^{-7}	0.0124
10Cr	1.42×10^{-3}	1.45×10^{-4}	1.16	8.04×10^{-4}	7.03×10^{-5}	1.35
15Cr	2.72×10^{-4}	8.26×10^{-6}	3.45	1.38×10^{-4}	4.13×10^{-6}	3.5
28Cr	1.04×10^{-4}	8.90×10^{-6}	12.95	8.12×10^{-5}	8.29×10^{-6}	1.17
34Cr	1.40×10^{-4}	9.98×10^{-6}	17.21	8.04×10^{-5}	1.77×10^{-5}	0.53

* Parámetros definidos previamente en la Introducción.

3 CONCLUSIONES

Los cambios en el valor del D_{ef} en las aleaciones obtenidas en el laboratorio, puede ser asociado a el contenido de Cr. El valor más alto del D_{ef} corresponde a la aleación con 10 %Cr, disminuyendo en dos órdenes de magnitud al aumentar el contenido de Cr a 15 % en peso. Para las aleaciones con contenidos de 15 %Cr y mayores, se presenta un ligero incremento en el valor del D_{ef} , este comportamiento se asocia con el ligero aumento de las distancias interplanares en función del contenido de Cr (ver tabla 2).

En el caso de las aleaciones comerciales, Inconeles 600 (15.7 %Cr) y 690 (27.52 %Cr), se observa la disminución del valor del D_{ef} al incrementar el contenido de Cr. Este comportamiento del D_{ef} es contrario al mostrado por las aleaciones preparadas en el laboratorio y no puede ser asociado exclusivamente al contenido de Cr. El comportamiento debe ser relacionado con la interacción del hidrógeno con las características microestructurales y los efectos cooperativos de los elementos de aleación y trazas presentes en las aleaciones comerciales.

4 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo técnico de la Q. Ma. Luisa Ramón, M. Ciro Márquez y del Dr. Fermín Castillo. Esta investigación fue financiada a través de los proyectos PAPIIT IG 101313 y CONACyT 128714.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W. H. Johnson. "On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids", Proc Manchester Lit Phil Soc, Vol.13, pp. 60, 1874.
2. C. A. Zappf. "Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement", J. Iron and Steel Inst. Vol.154, pp.123-131, 1946.
3. N. J. Petch, P. "Stables. Delayed Fracture of Metals under Static Load", Nature, Vol.169, pp. 842-843, 17 May 1952.
4. F. D. Kazinczy. "A Theory of Hydrogen Embrittlement", J. Iron and Steel Inst. Vol.177, pp. 85- 92, 1954
5. A. R. Troiano. "The Role of Hydrogen and other Interstitials in Mechanical Behavior of Metals", Trans ASM, vol.52, pp. 54-80, 1960.
6. P. Cotterill. "The Hydrogen Embrittlement of Metals", Prog. Mat. Sci., 9, 4, 205-250 IN1-IN2, 251-266, IN3-IN4, pp. 267-301, 1961.
7. D. N. Williams. "The Hydrogen Embrittlement of Titanium alloys", J. Inst. Metals, Vol.91, pp. 147-152, 1963.
8. C. D. Beachem. "A new Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement)", Met Trans. A, Vol. 3, pp. 437-451, 1972.
9. R. A. Oriani, P. H. Josephic. "Hydrogen-Enhanced Load Relaxation in a Deformed Medium Carbon Steel", Acta Metall, Vol.27, pp. 997-1005, 1979.
10. G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein. "A Kinetic Trapping Model for Hydrogen-Induced Cracking", Acta Metall, Vol.27, pp. 89-100, 1979.
11. K. Van Gelder, J. G. Erlings, J. W.M. "Damen and A. Visser. The Stress Corrosion

- Cracking of Duplex Stainless Steel in $H_2S/CO_2/Cl^-$ Environments”, Corrosion Sci, Vol.27, pp. 10-11, 1271-1279, 1987.
12. R. D. Merrick. “An Overview of Hydrogen Damage to Steels at Low Temperatures”, Mater. Performance, 28: 2, pp. 53-55, February 1, 1988.
 13. B. Craig. “Limitations of Alloying to Improve the Threshold for Hydrogen Stress Cracking of Steel”. “Proceedings of the Conference on Hydrogen Effects on Material Behavior”, WY, USA. Ed. by: N. R. Moody, A. W. Thompson.: TMS-AIME Warrendale, PA; p. 955, 1990.
 14. H. K. Birnbaum. “Mechanics of hydrogen related fracture of metals in Hydrogen Effects on Material Behavior”, Conf. Proc, N. R. Moody and A.W., Thompson ed’s., TMS-AIME, Moran WY, pp. 2539-660, 1990.
 15. S. Lynch. “Progress Towards Understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking”, NACE International, Corrosion 2007, March 11-15, Nashville, Tennessee, Paper 07493, 2007.
 16. ASTM G-148. “Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique”, United States, Copyright © ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959.
 17. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski. “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Paladium. Proceedings of Royal Society”, A270, pp. 90–102, 1962.
 18. H. Jürgen and E. R. Grabke. “Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels”, Mater. Technol, 34 (6), pp. 331-346, 2000.