



Universidad de
Oviedo



ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN

**MÁSTER EN INTEGRIDAD Y DURABILIDAD DE
MATERIALES, COMPONENTES Y ESTRUCTURAS**

ÁREA DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**ANÁLISIS DE LA FRAGILIZACIÓN DE LOS ACEROS BAJO CARGA
ELECTROQUÍMICA IN SITU DE HIDRÓGENO**

AUTOR: D. SUÁREZ BLANCO, Alejandro

TUTOR: D. Francisco Javier Belzunce Varela

FECHA: Julio de 2022

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	4
2.	ESTADO DE CONOCIMIENTO	5
2.1.-	FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	5
2.2.-	MECANISMOS DE FRACTURA	6
2.2.1.-	<i>La teoría de la presión interna</i>	6
2.2.2.-	<i>La teoría de la plasticidad localizada.</i>	6
2.2.3.-	<i>La teoría de la descohesión inducida por hidrógeno.</i>	7
2.3.-	VARIABLES INFLUYENTES EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	7
2.4.-	INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS	8
2.5.-	HIDRÓGENO EN LA RED MICROESTRUCTURAL	9
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	10
3.1.-	OBJETO	10
3.2.-	ENSAYOS DE TRACCIÓN	11
3.3.-	ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO	13
4.	RESULTADOS	14
4.1.-	PROBETAS LISAS SIN ENTALLA	14
4.1.1.-	<i>Tratamiento de 600 °C /3 minutos</i>	14
4.1.2.-	<i>Tratamiento de 600 °C / 30 minutos</i>	17
4.1.3.-	<i>Tratamiento de 600 °C /2 horas</i>	18
4.1.4.-	<i>Tratamiento de 600°C/24 horas</i>	20
4.1.5.-	<i>Tratamiento de 725°C/4 horas</i>	22
4.1.6.-	<i>Comparativa de las probetas de tracción lisas</i>	24
4.2.-	PROBETAS DE TRACCIÓN CON ENTALLA	29
4.2.1.-	<i>Tratamiento de 600°C/3min</i>	29
4.2.2.-	<i>Tratamiento de 600°C/30 min.</i>	31
4.2.3.-	<i>Tratamiento de 600°C/2 horas.</i>	33
4.2.4.-	<i>Tratamiento de 600°C/24 horas.</i>	35
4.2.5.-	<i>Tratamiento de 725°C/4 horas.</i>	36
4.2.6.-	<i>Comparativa de los ensayos de tracción sobre probeta entallada</i>	38

5.	CONCLUSIONES	40
6.	PRESUPUESTO	42
7.	BIBLIOGRAFIA	44

1.INTRODUCCIÓN

El hidrógeno (H) es el elemento químico con número atómico 1, siendo el elemento más ligero de la tabla periódica de los elementos. Normalmente se presenta en su forma molecular, formando un gas diatómico, H_2 . El hidrógeno molecular es inflamable, incoloro, inodoro, no metálico e insoluble en agua.

Es el elemento más abundante, ya que constituye aproximadamente el 75 % de la materia del Universo. En la Tierra aparece combinado con otros elementos, como el oxígeno formando moléculas de agua, o al carbono, formando compuestos orgánicos. Por tanto, no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza. [1]

El hidrógeno es una fuente de energía limpia que se puede extraer a partir de los compuestos de los que forma parte: agua, gas natural, alcohol, hidrocarburos, biogas, bioalcohol y biomasa, entre otros, pero la separación del hidrógeno de estos compuestos no es un proceso sencillo.

Las ventajas del hidrógeno como fuente de energía son: es una fuente de energía renovable y limpia, no es tóxico y es muy eficiente, con un poder calorífico por cada kilogramo de combustible 3 veces superior al de la mayoría de las fuentes de combustible fósiles. [2]

Este trabajo consiste en el estudio de la susceptibilidad de un acero estructural a la fragilización por hidrógeno. Se ha analizado la entrada, difusión y acumulación del hidrógeno en entallas y grietas del acero y su efecto fragilizador. Para llevar a cabo este trabajo se han realizado tratamientos térmicos de temple y revenido (distintas duraciones y temperaturas) sobre probetas del acero de media aleación 42CrMo4. Posteriormente se llevaron a cabo ensayos de tracción al aire y ensayos de tracción cargando las probetas 'in situ' con hidrógeno.

2.ESTADO DE CONOCIMIENTO

2.1.- FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La fragilización por hidrógeno (FH) es un mecanismo de deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales, relacionado a menudo con los procesos de corrosión, y afecta especialmente en el caso de los aceros de alta resistencia. En estos casos, el hidrógeno atómico que se genera en diferentes situaciones prácticas difunde a través del material y se acumula en detalles microestructurales específicos en los que facilita descohesiones internas y el material se agrieta o se rompe bajo tensiones externas menores que las que producirían su rotura en ausencia de hidrógeno.

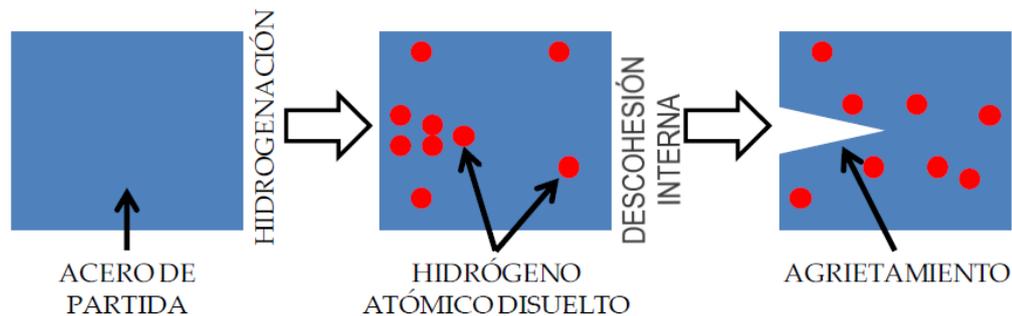


Figura 2.1. Proceso de fragilización por hidrógeno.

Este proceso de fragilización se ha estudiado desde hace muchos años. Sin embargo, no hay un único mecanismo que permita explicar todos los fenómenos de fragilización por hidrógeno. Aunque se trata de un proceso sencillo, la correcta descripción de los mecanismos que dan lugar a la pérdida de propiedades mecánicas genera diferentes opiniones entre los expertos científicos en la materia.

Esto es debido a que el tipo de fractura puede variar dependiendo de la unidad microestructural que interacciona con el hidrógeno. A modo de ejemplo, cuando el hidrógeno se concentra en las juntas de grano, produce una reducción de la energía entre los enlaces atómicos de estas intercaras y promueve la fractura intergranular. En el caso

de segregación del hidrógeno en las intercaras entre precipitados incoherentes con la matriz, puede dar lugar a roturas dúctiles que se inician en las intercaras citadas

2.2.- MECANISMOS DE FRACTURA

Como se mencionó anteriormente, no existe una única teoría para explicar este fenómeno. Existen diferentes teorías para explicar la fragilización por hidrógeno. Las principales se citan a continuación.

2.2.1.- La teoría de la presión interna

Una de las teorías más conocidas durante los primeros años de estudio de la fragilización por hidrógeno, es la teoría de la presión interna. Esta teoría fue propuesta por Zapffe [9] en 1941. Consiste en un modelo de presurización interna del material debido a la formación de moléculas de hidrógeno (H_2) en su interior. Según esta teoría, los átomos de hidrógeno pueden reaccionar para formar moléculas diatómicas en los defectos internos existentes en el metal, dando así lugar a un aumento local de volumen. La presión interna local desarrollada sumada a la tensión aplicada resulta en una reducción de la tensión de fractura aparente. Este modelo es el precursor de las teorías de formación de ampollas observadas en servicios en medios que contienen hidrógeno.

2.2.2.- La teoría de la plasticidad localizada.

Este modelo de plasticidad localizada fue propuesto en 1972 por Beachem [10], debido a que en sus análisis fractográficos apreciaron zonas dúctiles en probetas fragilizadas por hidrógeno. El hidrógeno presente en la microestructura reduce la energía de interacción entre las dislocaciones existentes, aumentando la movilidad de las dislocaciones, lo que favorece la deformación previa a la de fractura.

2.2.3.- La teoría de la descohesión inducida por hidrógeno.

El modelo de Zapffe evidenciaba limitaciones para explicar algunos comportamientos, por lo que el ejército estadounidense financió trabajos para mejorar el modelo, con el objetivo de utilizar mejor estos aceros en los sectores naval y aeronáutico. Se abrió el camino a nuevas teorías, como la reducción de la energía superficial por adsorción de hidrógeno, de Frohberg y Troiano [10]. Esta teoría se basa en la disminución de la resistencia cohesiva de determinadas intercaras debido a la acumulación de hidrógeno, de tal manera que cuando se alcanza cierta concentración de hidrógeno junto a un determinado esfuerzo local se produce la nucleación de una grieta.

2.3.- VARIABLES INFLUYENTES EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Existen muchos parámetros que influyen en el proceso de fragilización por hidrógeno. Algunos de las principales variables que hay que tener en cuenta son:

Variables intrínsecas del material	Variables externas al material
Composición química Microestructura Difusión del hidrógeno Resistencia mecánica	Tensión
	Temperatura
	Velocidad de deformación
	Estado de carga y deformación
	Acabado superficial
	Presión
	Acidez del medio (pH)

Tabla 2.1. Variables influyentes en la fragilización por hidrógeno.

La microestructura del material es un factor muy importante en la fragilización por hidrógeno, siendo los aceros templados y revenidos (estructuras martensíticas revenidas) los que menor sensibilidad presentan frente a la fragilización por hidrógeno.

Por otro lado, las estructuras más susceptibles a la fragilización por hidrógeno son las martensíticas no revenidas.

Otro de los factores más importantes a tener en cuenta es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material que puede variar varios órdenes de magnitud entre uno y otro material.

La velocidad de deformación también es un factor que hay que tener en cuenta, ya que cuanto menor sea ésta, estamos dando más tiempo para que el hidrógeno difunda y se acumule en las regiones en las que promoverá la fragilización.

En cuanto a la temperatura, la fragilización por hidrógeno es más probable que se produzca a temperaturas próximas a la temperatura ambiente.

La resistencia mecánica del acero es otro de los factores más influyentes en la fragilización por hidrógeno. A medida que aumenta el valor de la resistencia a la tracción del material, la sensibilidad a fragilización aumenta significativamente.

2.4.- INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS

La fragilización por hidrógeno se traduce en un deterioro notable de la mayoría de las propiedades mecánicas del material pudiendo dar lugar a la rotura catastrófica del mismo bajo cargas muy pequeñas. La presencia de hidrógeno reduce considerablemente la ductilidad y la tensión a rotura a tracción, especialmente en presencia de entallas y grietas. También disminuye la tenacidad a la fractura del material y aumenta considerablemente la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga.

El hidrógeno tiene una influencia significativa en la iniciación de grietas y en su crecimiento, particularmente cuando existen defectos razonablemente grandes en un material susceptible expuesto a un ambiente rico en hidrógeno.

2.5.- HIDRÓGENO EN LA RED MICROESTRUCTURAL

El origen del hidrógeno que aparece en la superficie de un metal puede variar, sin embargo, la reducción catódica del hidrógeno del agua en soluciones acuosas es una forma muy común, que tiene lugar del modo como se puede ver en las siguientes ecuaciones:



Este hidrógeno puede recombinarse y desprenderse como hidrógeno molecular, o entrar en acero. Por otro lado, hay una serie de venenos que afectan la conversión del hidrógeno atómico en molecular, retrasándolo y manteniendo así el hidrógeno más tiempo en la superficie del metal, lo que facilitará el daño por hidrógeno. Es el caso del fósforo, el arsénico, el antimonio y el azufre.

Estas reacciones normalmente tienen lugar en procesos corrosivos ordinarios. El hidrógeno atómico formado después de la disociación de la molécula H_2 es absorbido y entra en el material, para a continuación difundir a través de la red cristalina del metal, interactuando con los defectos presentes en ella, bordes de grano, inclusiones metálicas, dislocaciones, etc. El hidrógeno presente en el interior del material también es atraído, hacia regiones en las que existe una alta triaxialidad, como ocurre en los alrededores del frente de una entalla o en los frentes de grieta, donde su solubilidad es mayor.

3.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- OBJETO

El principal objetivo de este proyecto ha sido estudiar y analizar la susceptibilidad de un determinado acero estructural al fenómeno de fragilización por hidrógeno. El material utilizado para el estudio ha sido el acero de media aleación 42CrMo4 (AISI 4140) templado y revenido a 600°C durante diferentes tiempos: 3 minutos, 30 minutos, 2 horas y 24 horas. También se estudió el efecto de un revenido a una temperatura más alta, 725°C durante 4 horas. La composición química del acero se muestra en la Tabla 3.1. Todos los tratamientos térmicos se realizaron en el laboratorio de Ciencia de Materiales de la Escuela Politécnica de Gijón.

Elemento	C	Mn	Si	Cu	V	Cr	Mo
%	0,42	0,62	0,18	0,02	0,01	0,98	0,22

Tabla 3.1. Composición química del acero de media aleación 42CrMO4 (AISI 4140).

La fragilización por hidrógeno se ha medido mediante ensayos de tracción con carga electroquímica simultánea de hidrógeno., utilizando tanto probetas lisas como probetas entalladas. Se realizaron tres series de ensayos diferentes, todos a temperatura ambiente:

- Ensayos de tracción al aire.
- Ensayos de tracción con carga in situ de hidrógeno desde una disolución 1MSO₄H₂ bajo una densidad de corriente de 1mA/cm².
- Ensayos de tracción con carga in situ de hidrógeno desde una disolución 1MSO₄H₂+0.25gAs₂O₃/l bajo una densidad de corriente de 0.5mA/cm².

El electrolito sin óxido de arsénico bajo la densidad de corriente de 1 mA/cm² introduce en estos aceros una cantidad de hidrógeno pequeña mientras que, al utilizar el

electrolito con óxido de arsénico, aunque se ha empleado una densidad de corriente inferior, la cantidad de hidrógeno introducida en los aceros es mucho mayor.

3.2.- ENSAYOS DE TRACCIÓN

Para obtener una caracterización de los materiales estudiados, se realizaron ensayos de tracción. Como ya se indicó, se utilizaron probetas lisas y probetas entalladas. La Figura 3.1 muestra la geometría y dimensiones de ambos tipos de probetas. El factor concentrador de tensión de la probeta entallada era $k_t = 4.24$. Ambas probetas tenían un diámetro de 5 mm en la sección calibrada.

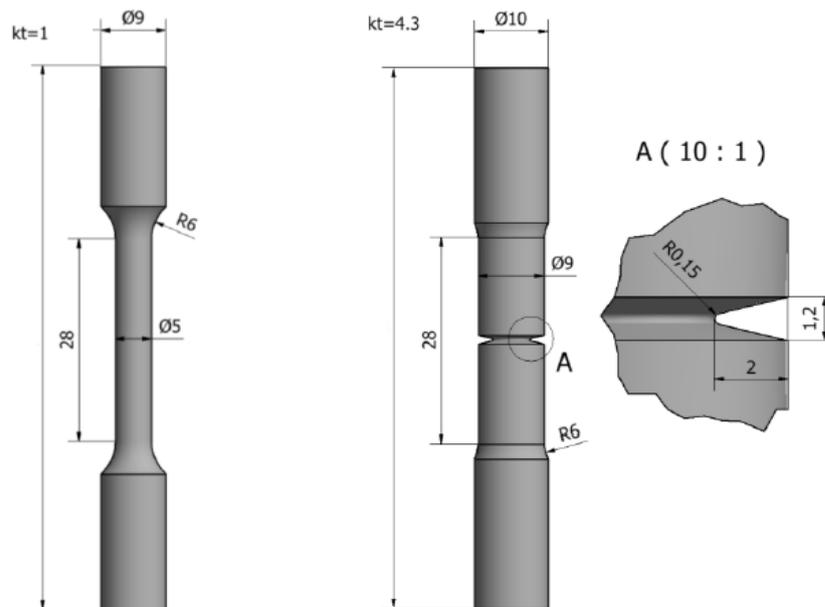


Figura 3.1. Probetas de tracción. a) Probetas lisas, b) probetas entalladas.

Todos estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente en una máquina Instron 5582.

Las probetas sin hidrógeno (sin entalla y con entalla) se ensayaron a 0.4 mm/min mientras que los ensayos con carga in situ de hidrógeno se llevaron a cabo a velocidades

inferiores para dar tiempo a que el hidrógeno generado en la superficie de la probeta penetrara en su interior.

El ensayo de tracción consiste en someter estas probetas a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura.

En los ensayos de tracción realizados sobre probetas lisas se obtuvieron el límite elástico (al 0.2% de deformación), la resistencia a la tracción, el alargamiento y la estricción. Por otro lado, en los ensayos realizados sobre las probetas entalladas se obtuvieron la resistencia a la tracción entallada y la estricción. Se han utilizado las expresiones que se detallan a continuación.

- Resistencia a tracción (σ)

$$\sigma [MPa] = \frac{P}{S_0} \frac{[N]}{[mm^2]} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde P, es la carga máxima y S_0 , la sección inicial en la región calibrada de la probeta.

- Alargamiento [A]

$$A [\%] = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde L, es la longitud final de la probeta tras el ensayo y L_0 la longitud inicial de la misma

- Estricción [Z]

$$Z [\%] = \frac{S_0 - S}{S_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde S_0 , es la sección inicial y S la sección final de rotura.

- Resistencia a la tracción probeta entallada [σ_{uN}]

$$\sigma_{uN} [MPa] = \frac{P}{S_{entalla}} \frac{[N]}{[mm^2]} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

En el caso de las probetas precargadas con hidrógeno, el índice de fragilización por hidrógeno (IF) se ha calculado utilizando la expresión siguiente:

$$FH [\%] = \frac{X - X_H}{X} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde X y XH representan la propiedad del material (σ o Z) medida sin y con hidrógeno respectivamente. Se hace notar que un índice de fragilización igual a cero significa que el hidrógeno no tiene ningún efecto en la propiedad considerada, mientras que un índice igual a 1 corresponde a una fragilización total (la propiedad se anula).

3.3.- ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

Las superficies de rotura de todas las probetas ensayadas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM5600 con objeto de determinar los micromecanismos de fallo operativos en cada caso.

4.RESULTADOS

En este capítulo se resumen y discuten los resultados obtenidos, tanto propiedades mecánicas medidas como observaciones fractográficas realizadas.

4.1.- PROBETAS LISAS SIN ENTALLA

Los ensayos al aire (sin hidrogeno) fueron realizados a una velocidad de desplazamiento de 0.4 mm/min, mientras que los realizados con carga in situ de hidrógeno se ejecutaron a una velocidad de 0.01 mm/min, con objeto de facilitar la movilidad del hidrógeno y propiciar la posible fragilización.

4.1.1.- Tratamiento de 600 °C /3 minutos

El tratamiento realizado a esta probeta ha sido un temple y un posterior revenido a 600°C durante 3 minutos. Posteriormente a los tratamientos térmicos, se han medido 4 veces las dimensiones geométricas de la probeta y se han utilizado los valores medios para los cálculos. Después se realizaron los ensayos de tracción y, tras la rotura, se volvieron a tomar medidas de las dimensiones geométricas un total de 4 veces, y se calcularon los valores medios. Este procedimiento se repitió en todos los ensayos.

Los resultados finales obtenidos en base a las curva tensión-deformación proporcionadas por el equipo se exponen en la Tabla 4.1. Se ha recogido la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo y la duración del mismo, además de las propiedades evaluadas, límite elástico, σ_{ys} , resistencia a la tracción, σ_{ut} , alargamiento, A, y estricción, Z.

Probeta lisa sin entallas 600°C / 3 minutos	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ys} (MPa)	σ_{ut} (MPa)	A (%)	Z (%)
Sin H	0.4	9	1585	1770	7	36
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0.01	174	---	865	2.2	0
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0.01	53	---	365	1.1	0

Tabla 4.1. Resultados de los ensayos de tracción sobre probeta lisa sin entalla, templada en agua y revenida a 600°C durante 3 minutos, con y sin hidrógeno.

En la Figura 4.1 se presentan las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos realizados con este acero al aire y con carga in situ de hidrógeno, en el electrolito con y sin arsénico. Se observa una elevada fragilización por hidrógeno. Sin hidrógeno, este acero presenta una tensión de rotura de 1770 MPa y un alargamiento del 7%, reduciéndose hasta 865 MPa y 2,2% con presencia de hidrógeno sin arsénico. Añadiendo óxido de arsénico al electrolito, se ve que la tensión de rotura disminuye más de un 50% respecto al caso anterior (365 MPa) y casi un 80% respecto al ensayo sin hidrógeno. En los ensayos con hidrógeno, la rotura tuvo lugar siempre en la región elástica, antes de alcanzar el límite elástico.

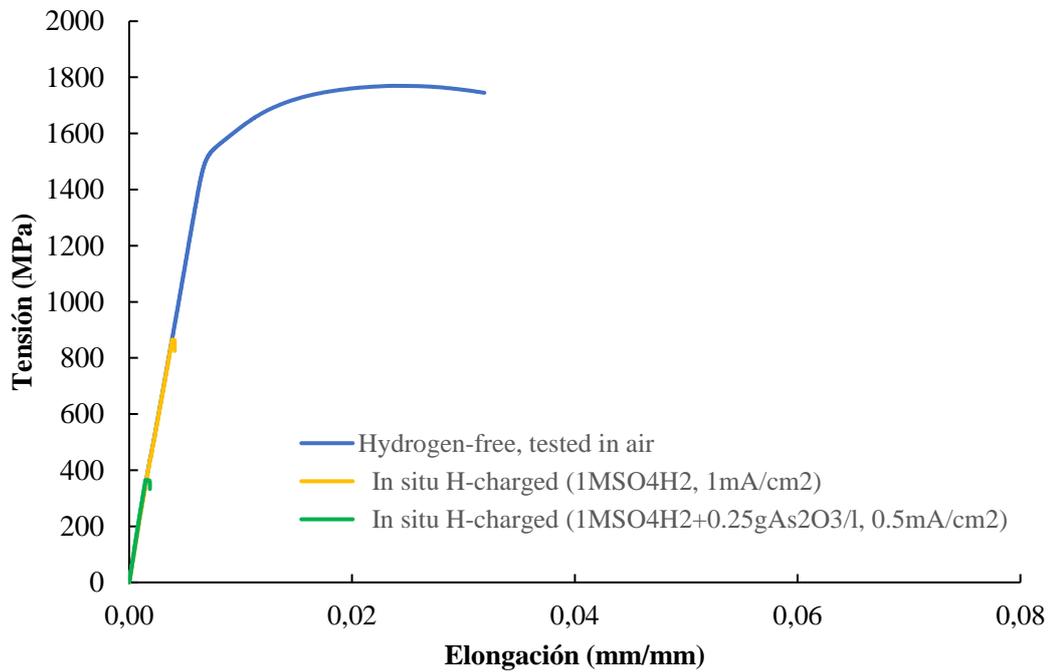


Figura 4.1. Curvas tensión-deformación probetas de tracción lisas. Acero 42CrMo4 600°C/ 3min. Ensayos al aire y bajo carga in situ de hidrógeno.

En la superficie de rotura mostrada en la Figura 4.2, que corresponde al ensayo realizado al aire, sin hidrógeno, se observa un micromecanismo de fractura dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos. Además, se trataría de la probeta en la que, por su dureza, podría tener el comportamiento más frágil.

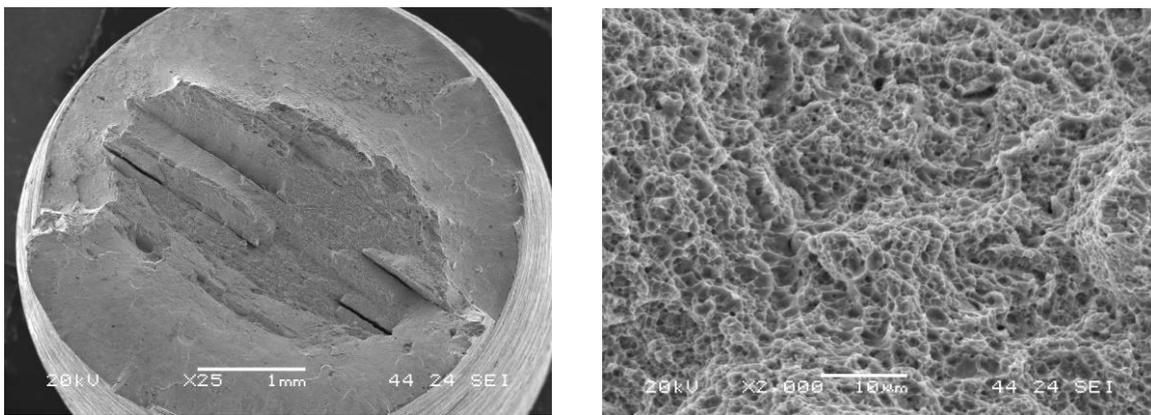


Figura 4.2. Macrofractografía y microfractografía de la superficie de rotura de la probeta lisa del acero 42CrMo4 600°C/ 3min.

Las fracturas de todas las probetas lisas ensayadas al aire fueron iguales que esta, rotura 100% dúctil por lo que no se muestran en los siguientes apartados.

4.1.2.- Tratamiento de 600 °C / 30 minutos

El tratamiento realizado a esta probeta ha sido un temple con un posterior revenido a 600°C durante 30 minutos.

Los resultados finales obtenidos en base a las curvas tensión-deformación proporcionadas por el equipo se presentan en la Tabla 4.2.

Probeta lisa sin entallas 600°C / 30 minutos	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ys} (MPa)	σ_{ut} (MPa)	A (%)	Z (%)
Sin H	0.4	9	1119	1204	7	36
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0.01	250	1094	1094	5.3	12.6
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0.01	239	1079	1079	1.2	10.7

Tabla 4.2. Resultados ensayos de tracción sobre probeta lisa sin entalla, templada en agua y revenida a 600°C durante 30 minutos, con y sin hidrógeno.

En la Figura 4.3 se presentan las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos realizados con este acero ensayado al aire y con carga in situ de hidrógeno, en electrolito con y sin arsénico. En este acero, la rotura bajo cargas de hidrógeno tuvo lugar al final de la región elástica, sin una deformación plástica apreciable. Se han obtenido resultados aparentemente muy parecidos en los dos medios hidrogenados, aunque de acuerdo con la Tabla 4.2, el alargamiento y la estricción se han reducido al utilizar el electrolito con arsénico.

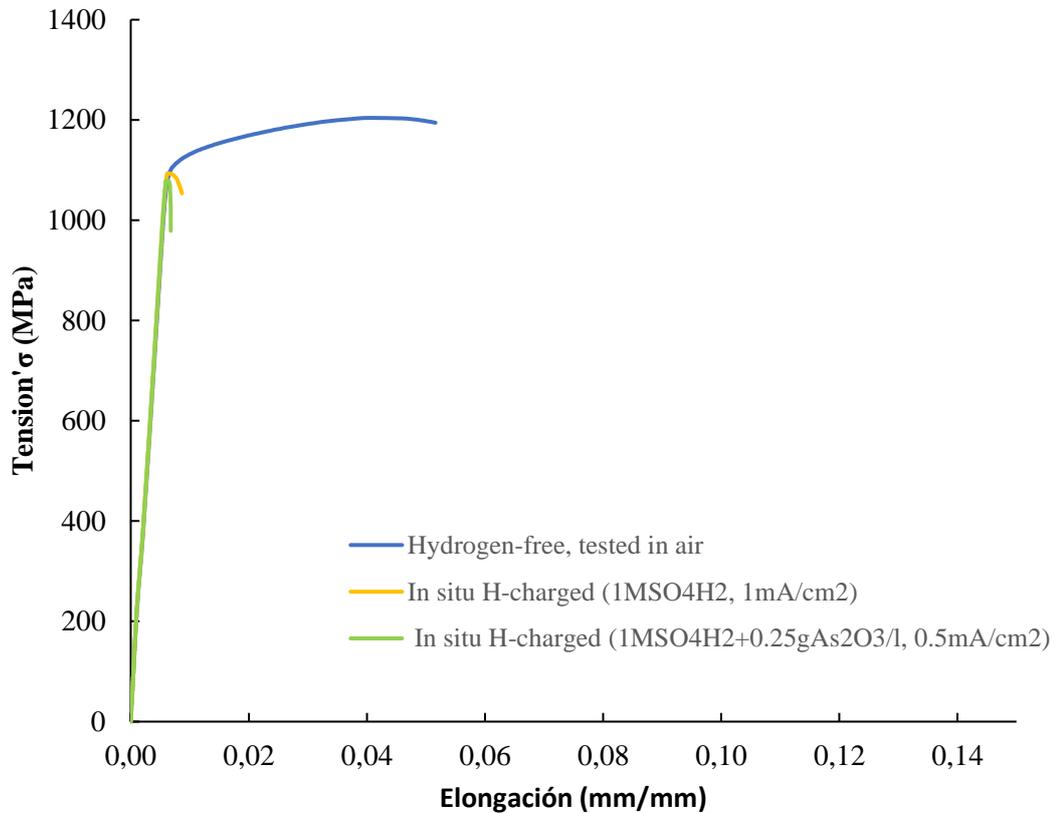


Figura 4.3. Curvas tensión-deformación. Probetas de tracción lisas del acero 42CrMo4 600°C/ 30min. Ensayos al aire y bajo carga in situ de hidrógeno.

4.1.3.- Tratamiento de 600 °C /2 horas

El tratamiento realizado a esta probeta ha sido un temple y un posterior revenido a 600°C durante 2 horas.

Los resultados finales obtenidos en base a las curvas tensión-deformación proporcionadas por el equipo se recogen en la Tabla 4.3.

Probeta lisa sin entallas 600°C / 2 horas	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ys} (MPa)	σ_{ut} (MPa)	A (%)	Z (%)
Sin H	0.4	15	910	1002	15	60
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0.01	394	923	956	12.4	18.3
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0.01	330	842	919	3.6	12

Tabla 4.3. Resultados ensayos de tracción sobre probetas de tracción lisas. Acero templado en agua y revenido a 600°C durante 2 horas, con y sin hidrógeno.

En la Figura 4.4 se presentan las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos realizados con este acero ensayado al aire y con carga in situ de hidrógeno, con y sin arsénico. En este caso la rotura en las dos condiciones hidrogenadas tuvo lugar tras una cierta deformación plástica. Se sigue observando un ligero descenso de la tensión de rotura y una disminución mucho mayor del alargamiento y de la estricción en los ensayos con hidrógeno, tanto más acusados cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno introducida (electrolito con arsénico).

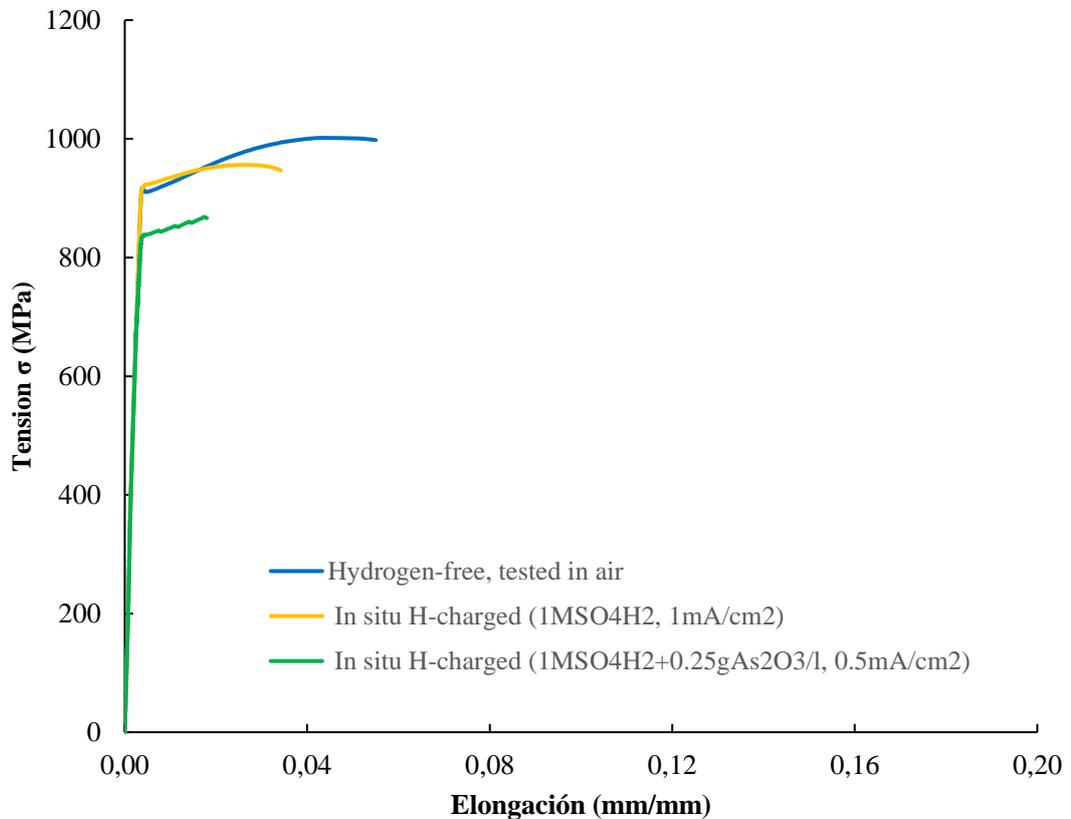


Figura 4.4. Curvas tensión-deformación probetas de tracción lisas de acero 42CrMo4 600°C/2 horas. Ensayos al aire y bajo carga in situ de hidrógeno.

4.1.4.- Tratamiento de 600°C/24 horas

El tratamiento realizado a esta probeta ha sido un temple y un posterior revenido a 600°C durante 24 horas.

Los resultados finales obtenidos en base a las curvas tensión-deformación proporcionadas por el equipo se recogen en la Tabla 4.4.

Probeta lisa sin entallas 600°C / 24 horas	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ys} (MPa)	σ_{ut} (MPa)	A (%)	Z (%)
Sin H	0.4	14	796	884	12.5	53
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0.01	438	780	866	6.8	13.8
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0.01	482	765	844	3.6	10.6

Tabla 4.4. Resultados ensayos de tracción sobre probeta lisa sin entalla, templada en agua y revenida a 600°C durante 24 horas, con y sin hidrógeno.

En la Figura 4.5 se presentan las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos realizados con este acero ensayado al aire y con carga in situ de hidrógeno, con y sin arsénico. Se observa un ligero descenso del límite elástico y de la tensión de rotura en los ensayos con hidrógeno, pero un fuerte descenso del alargamiento y de la estricción, que igualmente es más apreciable en el ensayo con más hidrógeno (electrolito con arsénico).

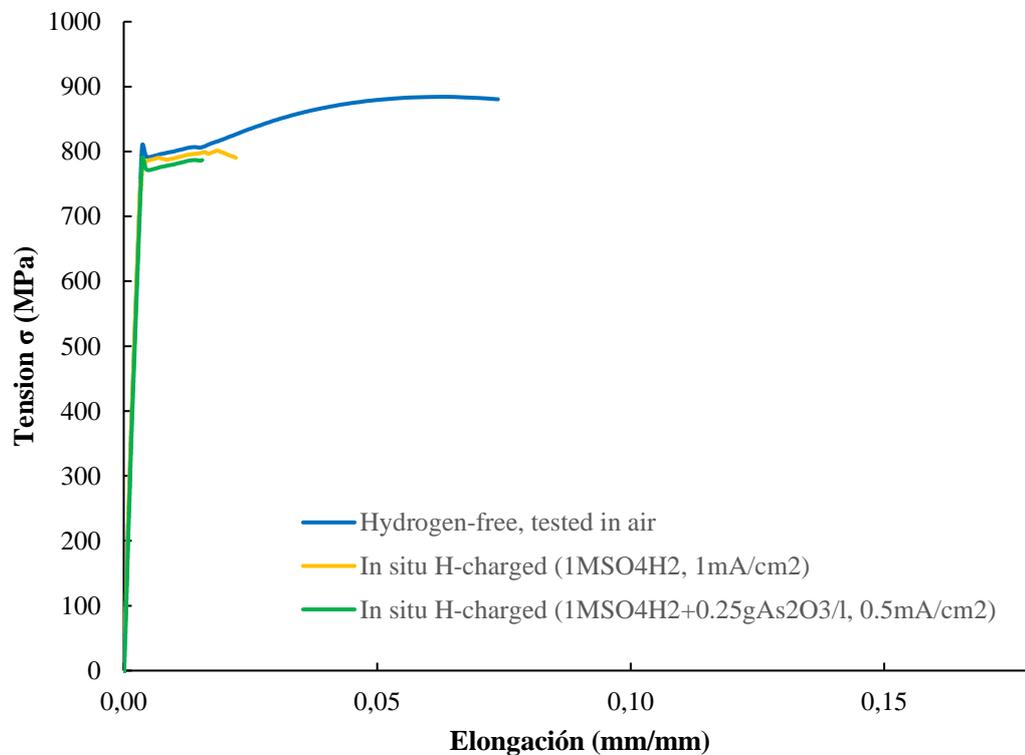


Figura 4.5. Curvas tensión-deformación probetas de tracción lisas. Acero 42CrMo4 600°C/ 24 horas. Ensayos al aire y bajo carga in situ de hidrógeno.

4.1.5.- Tratamiento de 725°C/4 horas

El tratamiento realizado a esta probeta ha sido un temple y un posterior revenido a 725°C durante 4 horas.

Los resultados finales obtenidos en base a las curvas tensión-deformación proporcionadas por el equipo se recogen en la Tabla 4.5.

Probeta lisa sin entallas 725°C / 4 horas	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ys} (MPa)	σ_{ut} (MPa)	A (%)	Z (%)
Sin H	0.4	19	526	607	21.9	70.1
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0.01	471	564	608	15	25.6
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0.01	318	598	644	10.8	11.7

Tabla 4.5. Resultados ensayos de tracción sobre probeta lisa sin entalla, templada en agua y revenida a 725°C durante 4 horas, con y sin hidrógeno.

En la Figura 4.6 se presentan las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos realizados con este acero ensayado al aire y con carga in situ de hidrógeno, con y sin arsénico. En este caso, se han obtenido valores del límite elástico y de la resistencia a la tracción mayores en los ensayos con hidrógeno, aunque se ha seguido observando una significativa reducción tanto del alargamiento como, especialmente, de la estricción.

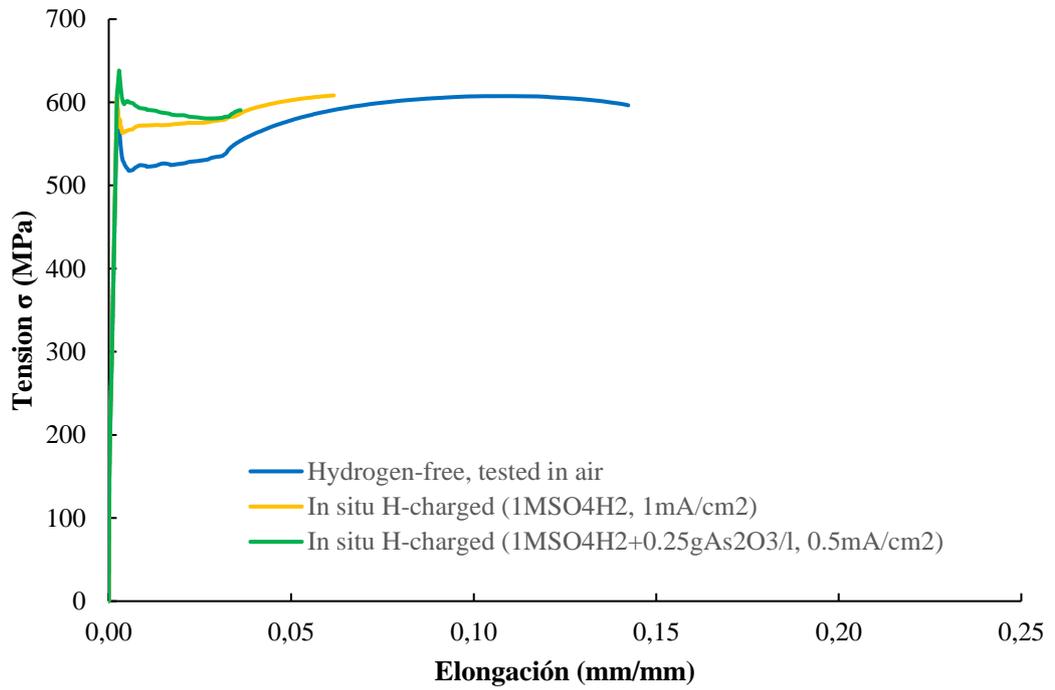


Figura 4.6. Curvas tensión-deformación probetas de tracción lisas del acero 42CrMo4 725°C/ 4 horas. Ensayos al aire y bajo carga in situ de hidrógeno.

4.1.6.- Comparativa de las probetas de tracción lisas

La Figura 4.7 compara las curvas tensión-deformación al aire obtenidas en todos los tratamientos efectuados.

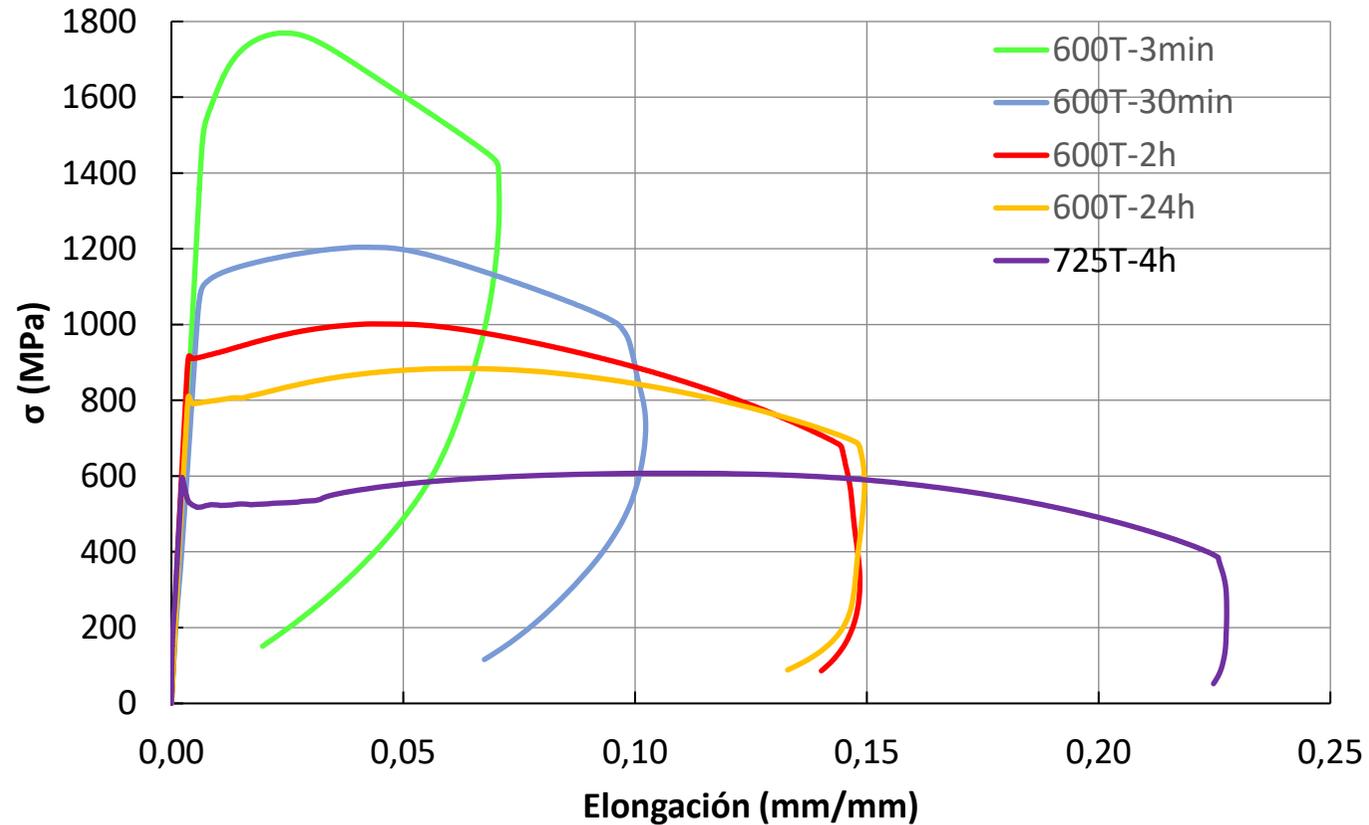


Figura 4.7. Curvas de tensión-deformación. Probetas de tracción lisas ensayadas al aire.

Para comparar mejor los resultados obtenidos se ha utilizado el parámetro de revenido, que tiene en cuenta el efecto de la temperatura y del tiempo de revenido. Se expresa del modo siguiente:

$$P = T \cdot (20 + \log t) \quad (\text{Ec 4.1})$$

La temperatura (T) se expresa en grados Kelvin y el tiempo (t) en horas.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores del parámetro de revenido, P, correspondiente a los diferentes tratamientos térmicos realizados.

Tratamiento térmico	P (K, h)
600°C - 3 min	16327
600°C - 30 min	17200
600°C - 2 horas	17726
600°C - 24 horas	18668
725°C - 4 horas	20564

Tabla 4.6. Parámetro de revenido para cada tratamiento térmico.

A continuación, en la Figura 4.8, se ha representado la evolución de la resistencia a la tracción medida al aire con el parámetro de revenido. Se hace notar el significativo descenso de la resistencia a la tracción del acero que se observa al aumentar el parámetro de revenido (mayor tiempo y/o mayor temperatura).

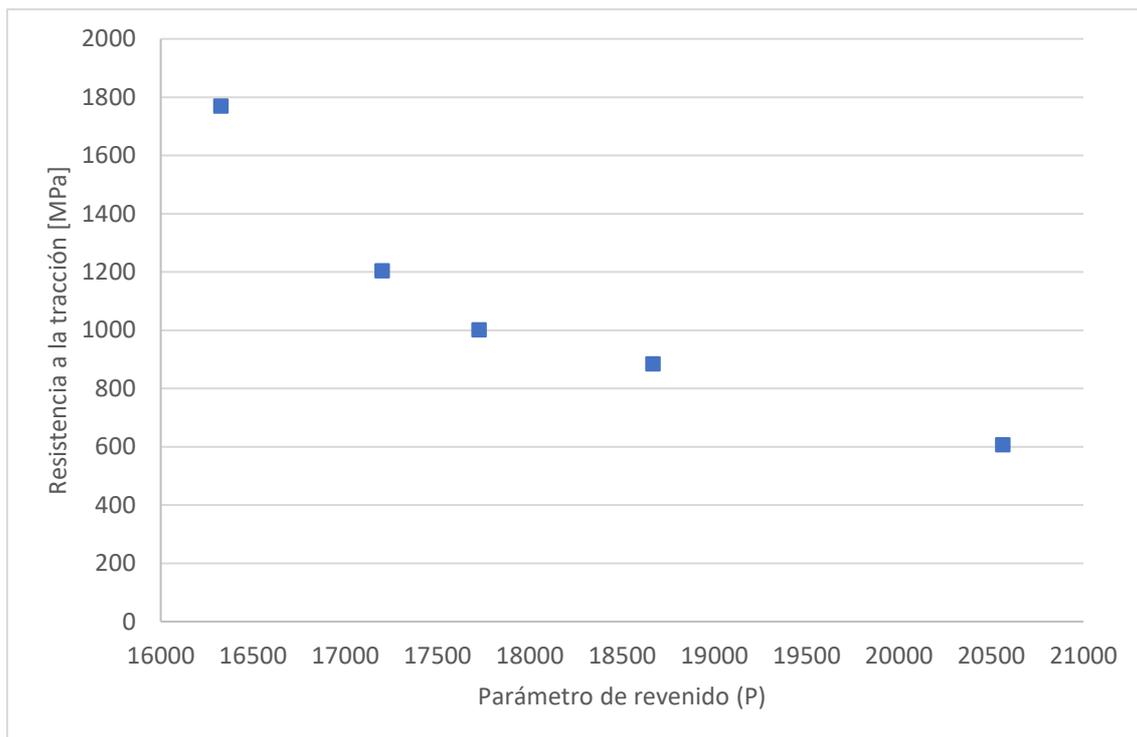


Figura 4.8. Resistencia a la tracción frente al parámetro de revenido.

El efecto del hidrógeno en todos estos productos se observa mejor graficando el índice de fragilización por hidrógeno, IFH, frente al parámetro de revenido, P. La Figura 4.9, Figura 4.10 y Figura 4.11, muestran respectivamente el índice de fragilización obtenido en relación a la resistencia a la tracción, al alargamiento y a la estricción en los diferentes tratamientos evaluados para los dos medios hidrogenados (electrolito sin y con óxido de arsénico).

Se destaca que el índice de fragilización por hidrógeno relativo a la resistencia mecánica solo es importante en el acero más resistente, revenido durante un tiempo muy corto (3 minutos a 600°C), siendo ya inferior al 10% en el resto de los casos y para los dos medios hidrogenados. Por otro lado, los índices de fragilización relativos al alargamiento y a la estricción son ya muy elevados, especialmente en el caso de la estricción (no bajan del 65%), siendo siempre algo mayores en el medio más hidrogenante (electrolito con óxido de arsénico).

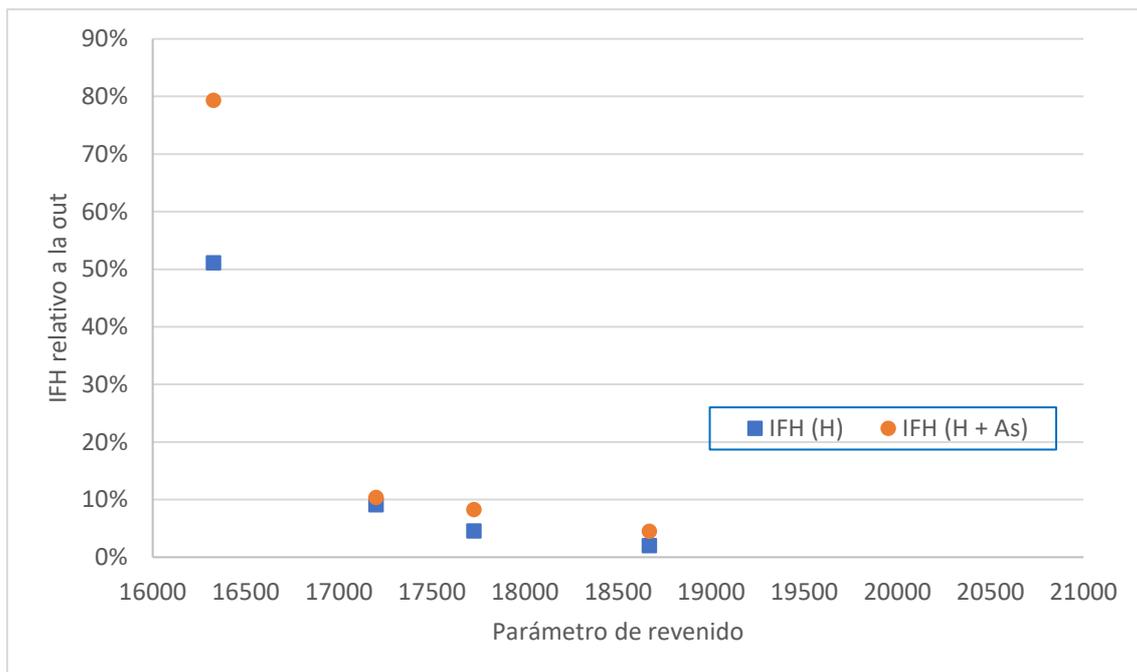


Figura 4.9. Índice de fragilización relativo a la resistencia a la tracción frente al parámetro de revenido para los dos medios hidrogenados.

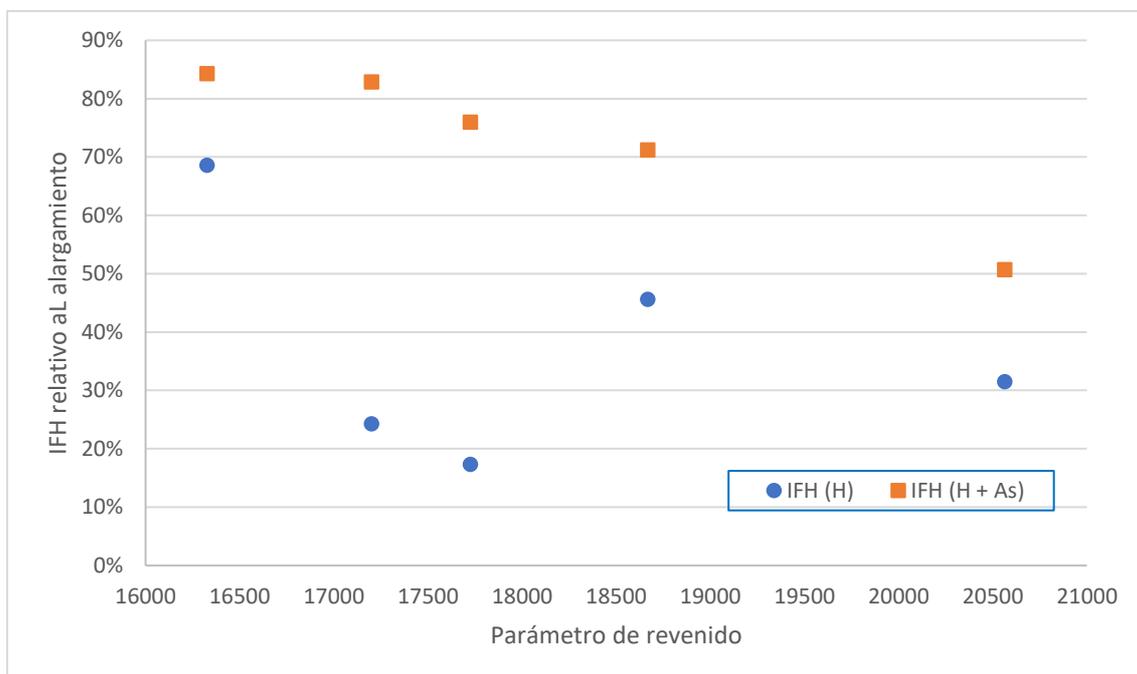


Figura 4.10. Índice de fragilización relativo al alargamiento frente al parámetro de revenido para los dos medios hidrogenados.

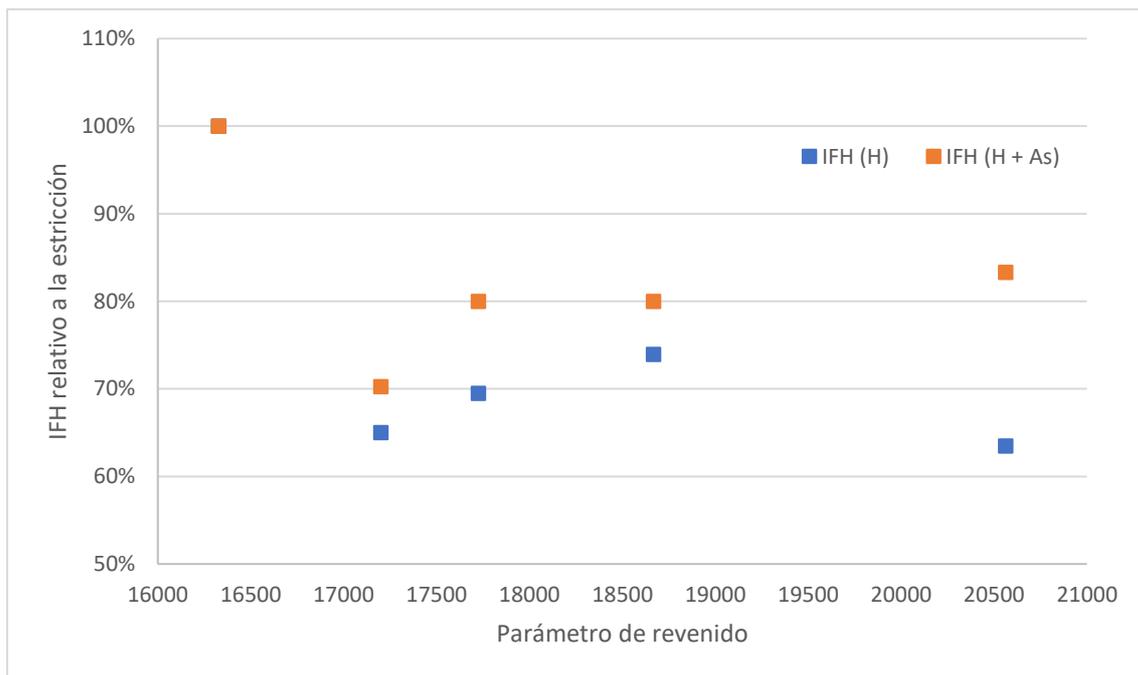


Figura 4.11. Índice de fragilización relativo a la estricción frente al parámetro de revenido para los dos medios hidrogenados.

4.2.- PROBETAS DE TRACCIÓN CON ENTALLA

En este apartado se analiza el efecto producido por la presencia de hidrógeno en las propiedades mecánicas a tracción de las probetas entalladas. Al igual que para las probetas lisas sin entalla, los ensayos al aire (sin hidrógeno) fueron realizados a una velocidad de desplazamiento de 0.4 mm/min, mientras que los realizados con carga in situ de hidrógeno se ejecutaron a una velocidad de 0.01 mm/min con objeto de dar tiempo a la difusión del hidrógeno hasta la región de máxima tensión situada delante de la entalla y promover así la posible fragilización.

4.2.1.- Tratamiento de 600°C/ 3min

En la Figura 4.12 se presentan las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos realizados con este acero ensayado al aire y con carga 'in situ' de hidrógeno, con y sin arsénico. Se observa un descenso muy fuerte de la tensión de rotura en los ensayos con hidrógeno y resultados muy similares en los dos ambientes hidrogenados.

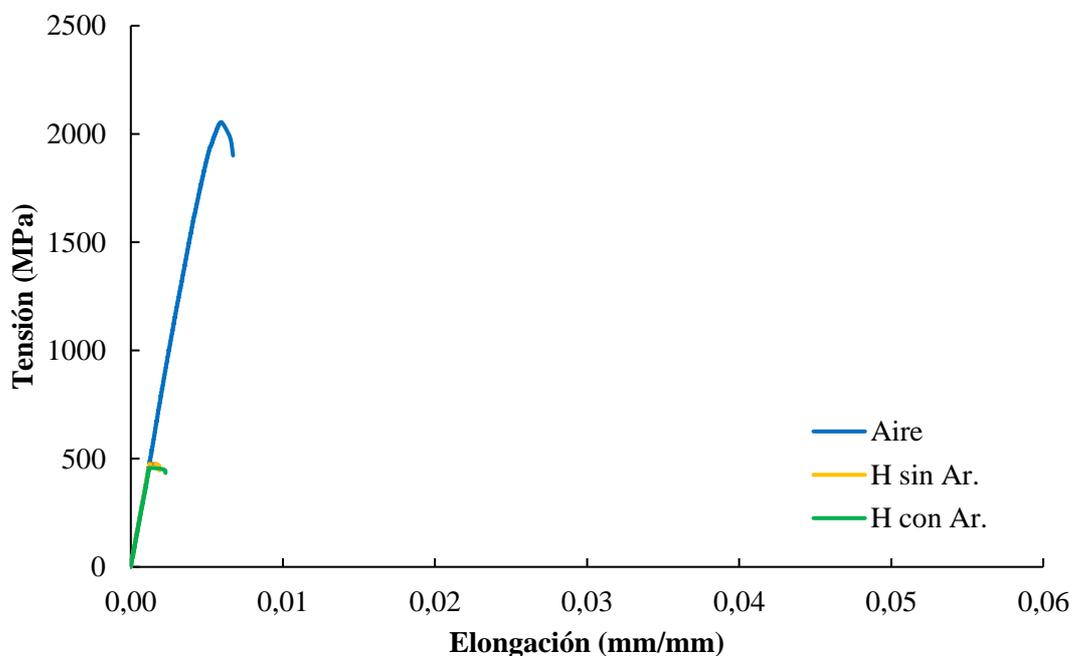


Figura 4.12. Curvas tensión-deformación de probetas entalladas. Acero 42CrMo4 600°C/ 3min. Ensayos al aire y bajo carga in situ de hidrógeno.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.7, donde se recoge también la velocidad de desplazamiento utilizada en cada ensayo, la duración del ensayo y el índice de fragilización correspondiente.

Probeta entallada 600°C / 3 minutos	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ut} (MPa)	IFH (%)
Sin H	0,4	7	2055	---
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0,01	116	476	77
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0,01	156	457	78

Tabla 4.7. Resultados ensayos de tracción sobre probeta entallada, templada en agua y revenida a 600°C durante 3 minutos, con y sin hidrógeno.

En la Tabla 4.7 se observa que la resistencia mecánica medida en los ensayos de tracción realizados utilizando una carga ‘in situ’ de hidrógeno es muy inferior a la obtenida en el ensayo de tracción al aire, con descensos de la tensión de rotura de 77-78% (índice de fragilización, IFH).

En la superficie de rotura del ensayo al aire, mostrada en la Figura 4.13, se observa un micromecanismo de fractura 100% dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos.

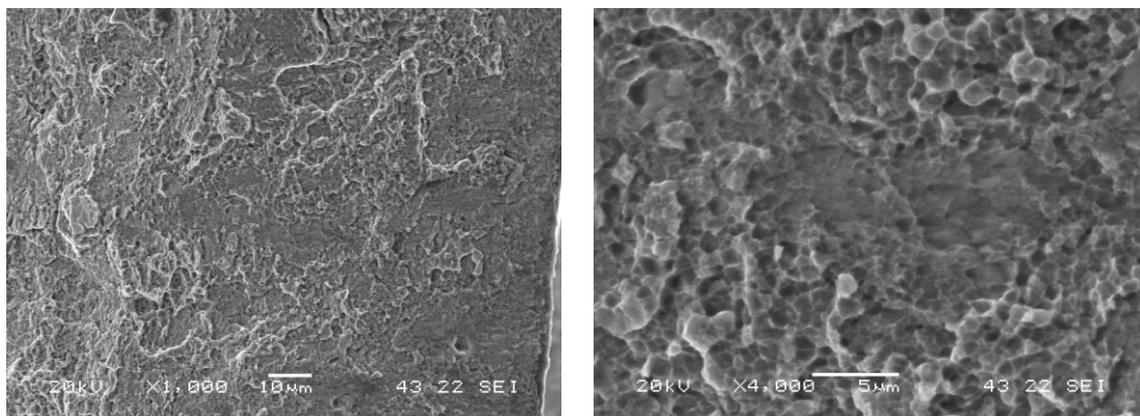


Figura 4.13. Microfractografías (1000x y 4000x) de la superficie de rotura de la probeta entallada ensayada al aire. Acero 42CrMo4 600°C/ 3min.

Las fracturas de todas las probetas entalladas ensayadas al aire fueron iguales que esta, rotura 100% dúctil, por lo que no se muestran en los siguientes apartados.

La Figura 4.14 muestra el aspecto de la región superficial (próxima a la entalla) observada en los dos ensayos con hidrógeno. En ambos casos, la fractura es fundamentalmente intergranular (descohesión de los antiguos bordes de grano austeníticos).

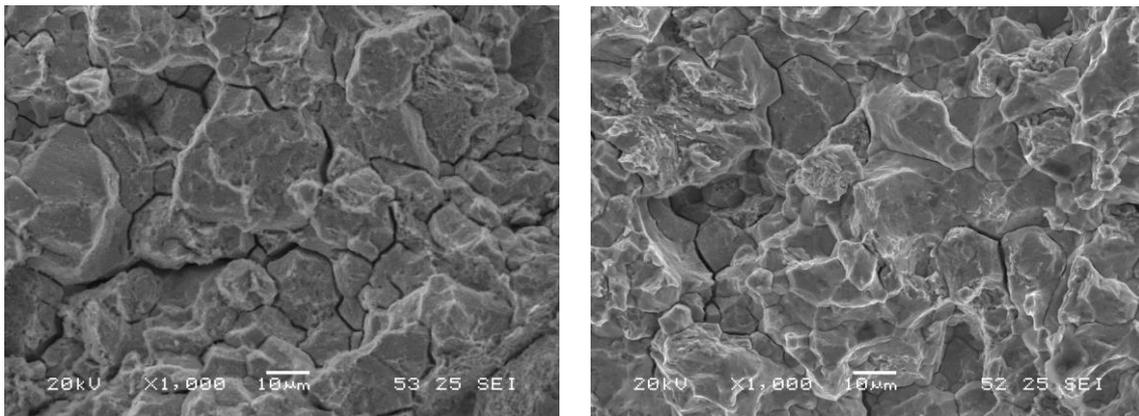


Figura 4.14. Fractografías de la región superficial (600°C-3 min) de los ensayos con hidrógeno (a) electrolito sin arsénico, b) electrolito con arsénico.

4.2.2.- Tratamiento de 600°C/ 30 min.

La Figura 4.15 muestra los resultados obtenidos en los ensayos efectuados al aire y en las dos condiciones hidrogenadas. Se observa un descenso muy fuerte de la tensión de rotura en los ensayos con hidrógeno, alcanzando el 50% de fragilización en ambos casos, y resultados relativamente similares en los dos ambientes hidrogenados (con óxido de arsénico y sin arsénico).

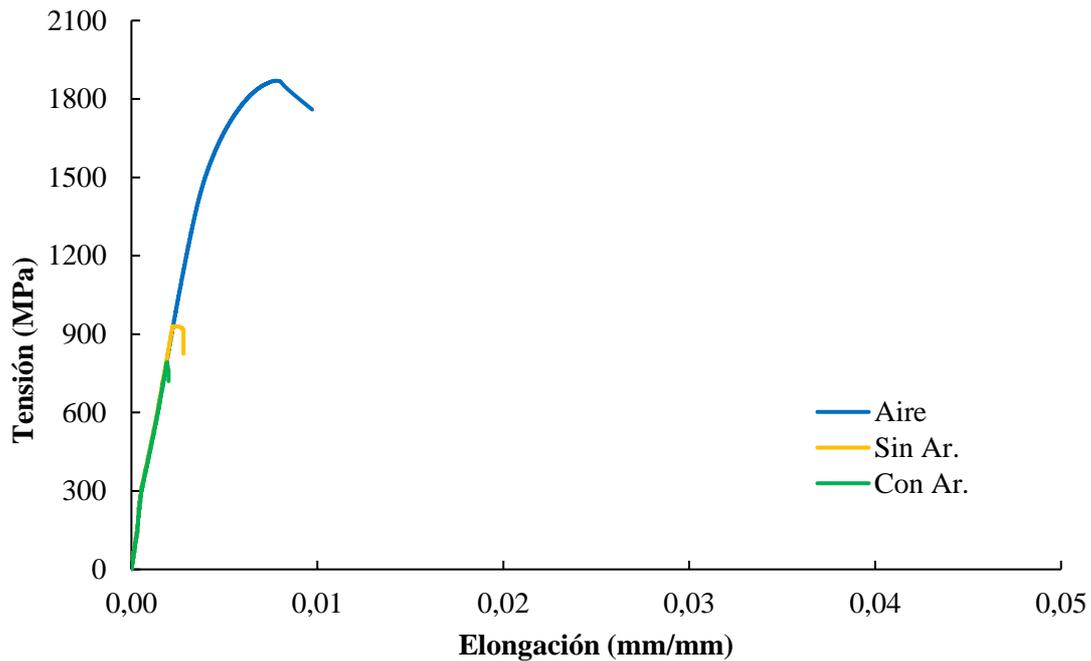


Figura 4.15. Curvas tensión-deformación. Probetas entalladas de 42CrMo4 600°C/ 30 min con y sin hidrógeno.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.8.

Probeta entallada 600°C / 30 minutos	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ut} (MPa)	IFH (%)
Sin H	0,4	8	1870	---
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0,01	340	930	50
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0,01	245	792	58

Tabla 4.8. Resultados ensayos de tracción sobre probeta entallada, templada en agua y revenida a 600°C durante 30 minutos, con y sin hidrógeno.

La Figura 4.16 muestra una microfractografía de la región más superficial (adyacente al frente de la entalla). Se observa la actuación de un micromecanismo de fallo intergranular, aunque con un grado de plastificación mayor que en el caso anterior.

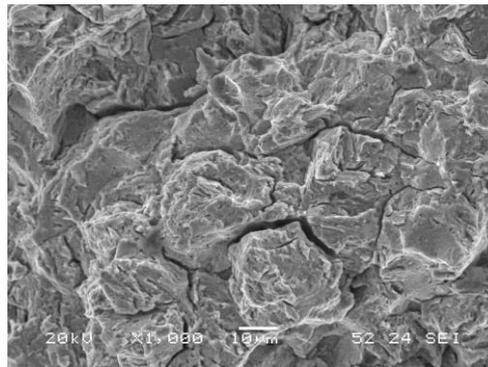


Figura 4.16. Fractografía de la región superficial (600°C-30 min) del ensayo con hidrógeno realizado en el electrolito con arsénico.

4.2.3.- Tratamiento de 600°C/ 2 horas.

En este caso, en la Figura 4.17 se observa un descenso más suavizado de la tensión de rotura en los ensayos con hidrógeno, sin alcanzar el 50% de fragilización en ninguno de los dos ambientes hidrogenados. Como en los casos anteriores, se observa un mayor índice de fragilización en el ensayo realizado con el electrolito con arsénico.

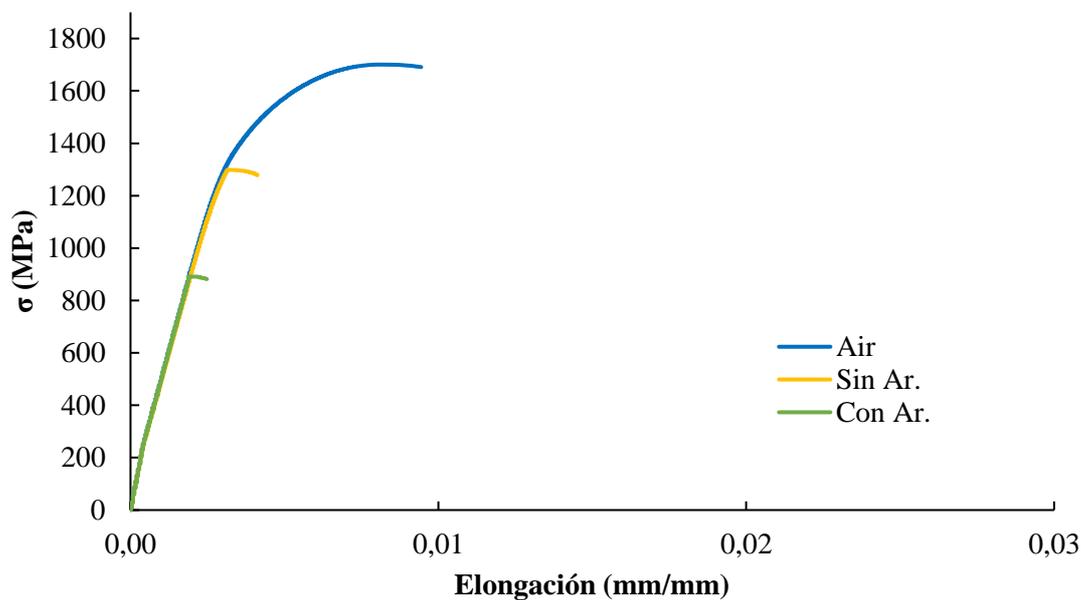


Figura 4.17. Curva tensión-deformación probeta entallada 42CrMo4 600°C/ 2 horas con y sin hidrógeno.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.9.

Probeta entallada 600°C / 2 horas	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ut} (MPa)	IFH (%)
Sin H	0,4	7	1701	---
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0,01	292	1299	31
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0,01	357	891	48

Tabla 4.9. Resultados ensayos de tracción sobre probeta entallada, templada en agua y revenida a 600°C durante 2 horas, con y sin hidrógeno.

La Figura 4.18 recoge sendas fractografías de la región más superficial en la que se inició el fallo en las probetas ensayadas en los dos electrolitos. En este caso, aunque parece intuirse una cierta tendencia al fallo intergranular, el micromecanismo de fallo más característico es un fallo por clivaje, con una cierta plasticidad.

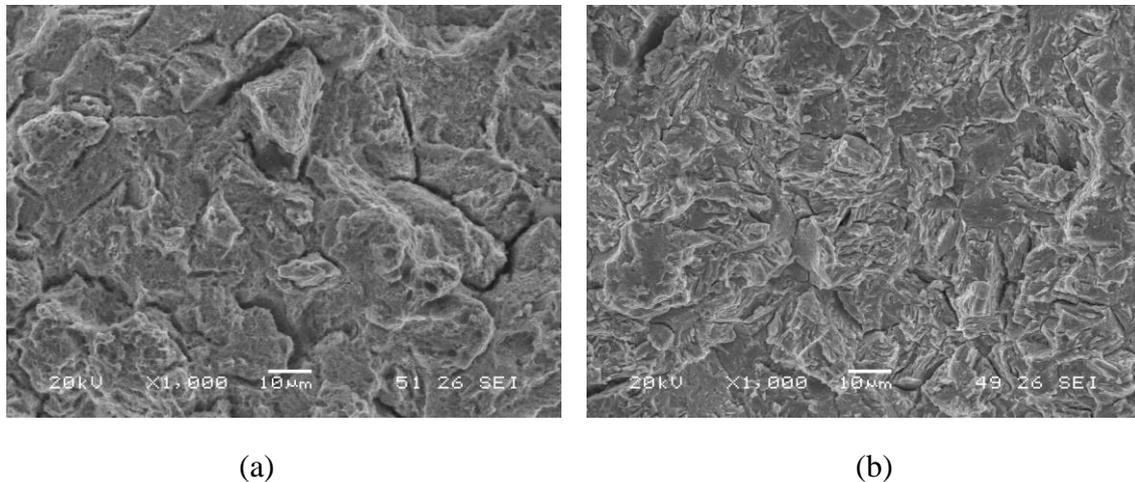


Figura 4.18. Fractografías de la región superficial (600°C-2h) de los ensayos con hidrógeno (a) electrolito sin arsénico, b) electrolito con arsénico.

4.2.4.- Tratamiento de 600°C/ 24 horas.

La Figura 4.19 agrupa los gráficos tensión-deformación de los ensayos de tracción sobre probeta entallada realizado al aire y bajo carga in situ de hidrogeno de este acero revenido a 600°C durante 24 horas.

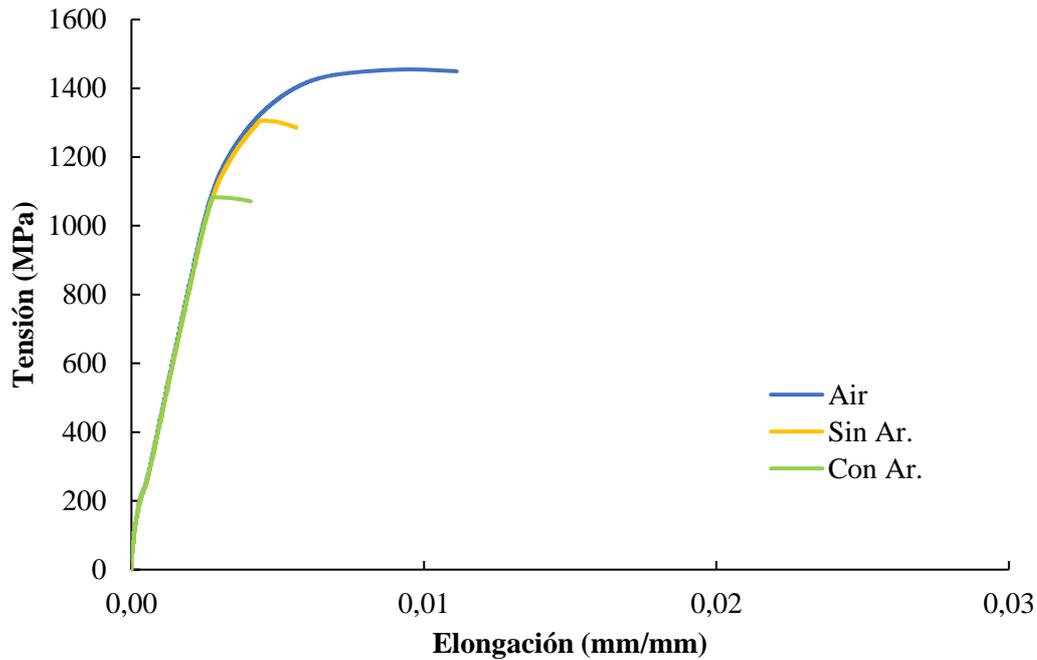


Figura 4.19. Curva tensión-deformación probeta entallada 42CrMo4 600°C/ 24 horas con y sin hidrógeno.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.10. Se sigue observando un descenso significativo de la tensión de rotura (aunque inferior al medido en los casos anteriores), que es mayor en el medio más hidrogenado (electrolito con óxido de arsénico).

Probeta entallada 600°C / 24 horas	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ut} (MPa)	IFH (%)
Sin H	0,4	8	1455	---
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0,01	340	1183	19
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0,01	395	1083	26

Tabla 4.10. Resultados ensayos de tracción sobre probeta entallada, templada en agua y revenida a 600°C durante 24 horas, con y sin hidrógeno.

En la Figura 4.20 se presentan la microfractografía de la superficie de la probeta ensayada en el medio hidrogenado con arsénico. El mecanismo de fallo principal es frágil, por clivaje.

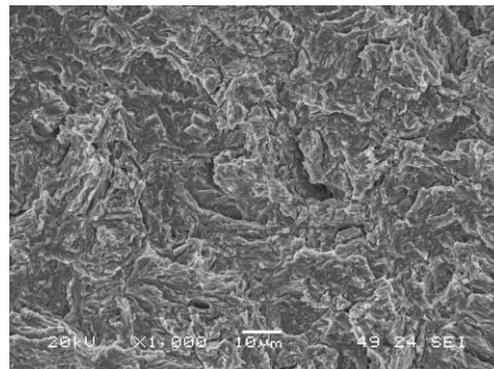


Figura 4.20. Fractografía de la región superficial (600°C-24h) del ensayo con hidrógeno en el electrolito con arsénico.

4.2.5.- Tratamiento de 725°C/ 4 horas.

Los resultados obtenidos con este acero se presentan en la Figura 4.21 y en la Tabla 4.11. En este caso se han obtenido los menores índices de fragilización, aunque el descenso de la tensión de rotura ha sido significativo.

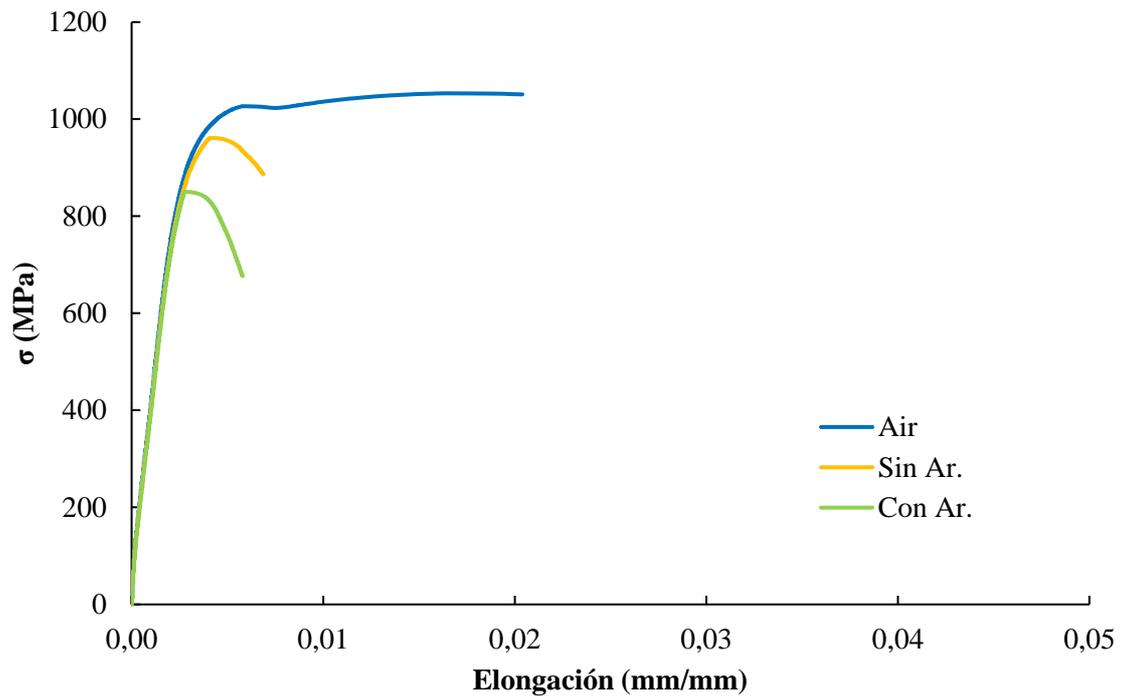


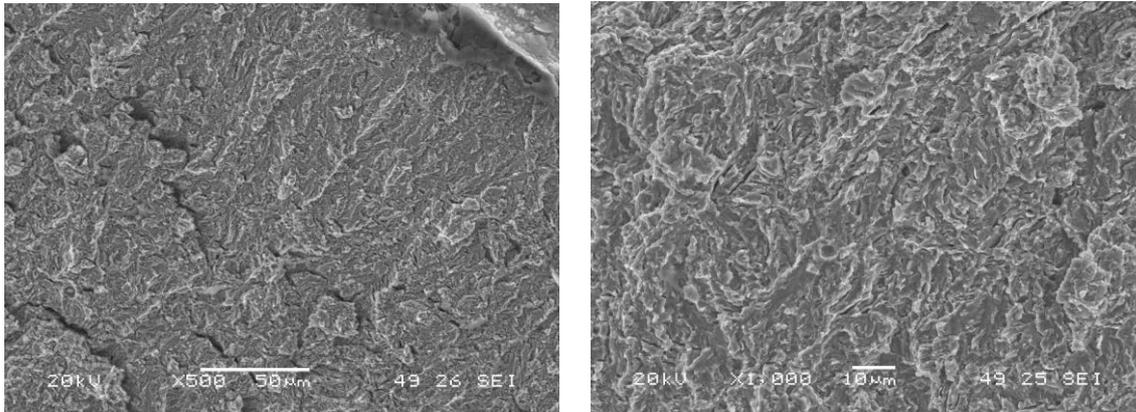
Figura 4.21. Curvas tensión-deformación. Probetas de tracción entalladas del acero 42CrMo4 725°C/ 4 horas con y sin hidrógeno.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla:

Probeta entallada 725°C / 4 horas	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ut} (MPa)	S (%)	IFH (%)
Sin H	0,4	8	1053	24,1	---
Con H (electrolito sin As ₂ O ₃)	0,01	274	961	3,8	9
Con H (electrolito con As ₂ O ₃)	0,01	212	851	10,2	19

Tabla 4.11. Resultados ensayos de tracción sobre probeta entallada, templada en agua y revenida a 725°C durante 4 horas, con y sin hidrógeno.

Las fractografías que se incluyen en la Figura 4.22 muestran la actuación de mecanismos de fallo por clivaje en la superficie de las probetas ensayadas en los dos medios con hidrógeno.



(a)

(b)

Figura 4.22. Fractografías de la región superficial (725°C-4h) de los ensayos con hidrógeno (a) electrolito sin arsénico, b) electrolito con arsénico.

4.2.6.- Comparativa de los ensayos de tracción sobre probeta entallada

En la Figura 4.23 se ha representado el índice de fragilización por hidrógeno medido en los dos medios hidrogenados (sin y con óxido de arsénico) con las probetas de tracción entalladas frente al parámetro de revenido. Se destaca el fuerte incremento que experimenta el índice de fragilización por hidrógeno al disminuir el parámetro de revenido (mayor dureza, debido al uso de menores tiempos y/o temperaturas de revenido). Este índice es también ligeramente superior cuando el ensayo se hace en presencia del medio más hidrogenante (electrolito con óxido de arsénico).

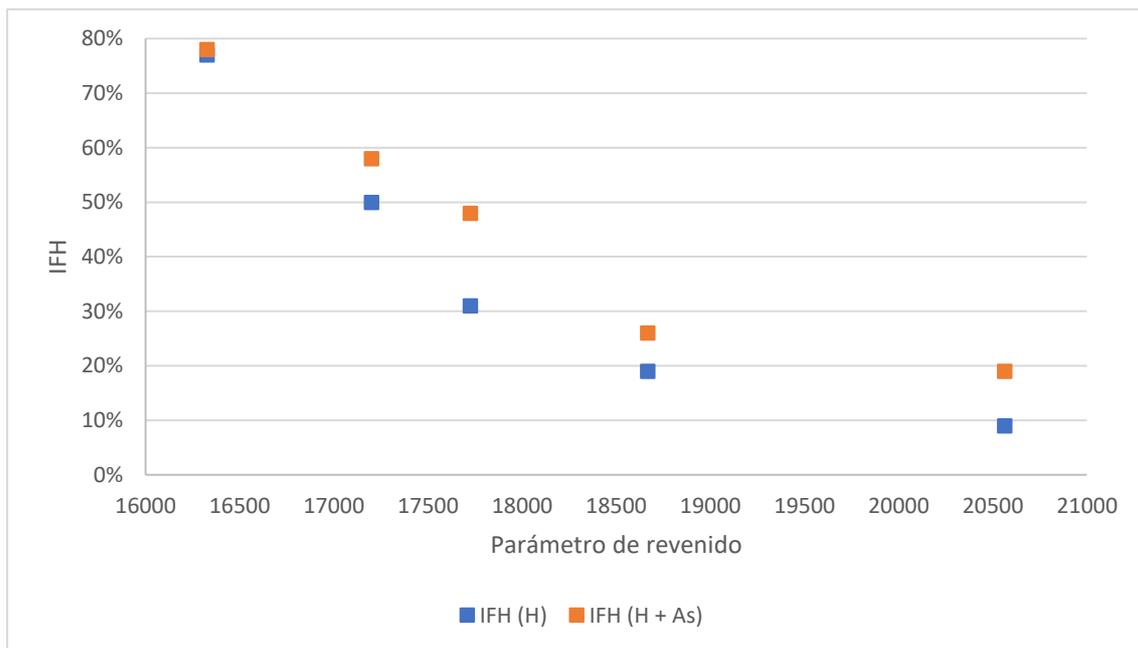


Figura 4.23. Índice de fragilización frente al parámetro de revenido para los dos medios hidrogenados.

5.CONCLUSIONES

Este Trabajo Fin de Máster ha consistido en el estudio de la influencia del hidrógeno en la fragilización del acero de media aleación 42CrMo4 (AISI 4140). Este estudio se ha analizado mediante la realización de ensayos de tracción con probetas lisas y con probetas entalladas, tras la aplicación de tratamientos de temple y revenido, en los que se ha variado el tiempo de revenido. Se realizaron ensayos sobre probetas al aire, sin aplicar ninguna carga de hidrógeno y también ensayos bajo cargas catódicas de hidrógeno ‘in situ’ en dos medios hidrogenados diferentes, utilizando para ello electrolitos acuosos ácidos con y sin óxido de arsénico. Se han analizado también las superficies de rotura de las probetas de tracción entalladas para determinar los micromecanismos de fallo operativos en cada caso mediante el uso de microscopía electrónica de barrido.

Las principales conclusiones obtenidas en este TFM son:

- Para una misma temperatura de revenido tras el temple del acero, al aumentar la duración del tratamiento de revenido, el material se ablanda y su resistencia a la tracción disminuye. La resistencia a la tracción también disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento de revenido, habiéndose observado una buena correspondencia entre la pérdida de resistencia en todos estos grados con el parámetro de revenido, que tiene en cuenta tanto el efecto del tiempo como de la temperatura.
- Al utilizar las probetas de tracción convencionales (lisas) se han obtenido índices de fragilización muy bajos (menores del 10%), excepto en el grado de muy alta resistencia con el que se había utilizado un tiempo de revenido mínimo (solo 3 minutos). Sin embargo, los índices de fragilización relativos al alargamiento y a la estricción fueron siempre muy altos, incluso en los grados de menor resistencia (revenidos a alta temperatura o durante largos periodos de tiempo). A este respecto el índice de fragilización relativo a la estricción fue siempre mayor del 65%.

- En el caso de las probetas de tracción entalladas, se han obtenido índices de fragilización relativos a la resistencia de la probeta entallada importantes y tanto mayores cuanto mayor era la resistencia del acero (aceros revenidos a baja temperatura o durante tiempos menores). En estos ensayos se ha constatado también un cambio en el mecanismo iniciador del fallo que siendo dúctil (coalescencia de microhuecos) en los ensayos al aire, pasaba a ser frágil en todos los ensayos con carga “in situ” de hidrógeno, de tipo intergranular en los grados de mayor resistencia mecánica y rotura por clivaje en los grados de menor resistencia (revenidos durante tiempos más largos o mayor temperatura).
- Como cabría esperar, se han obtenido siempre índices de fragilización mayores al utilizar la condición de ensayo con la que se introducía más hidrógeno (electrolito con óxido de arsénico).

6.PRESUPUESTO

El presente proyecto se ha realizado durante 4 meses en el laboratorio de Ciencia de Materiales de la Escuela Politécnica de Gijón. En este proyecto han participado un tutor y un ingeniero junior (estudiante de Máster). Se han realizado las siguientes tareas:

- Estudio del estado del arte de la fragilización por hidrógeno en aceros estructurales.
- Caracterización mecánica y microestructural del acero 42CrMo4, templado en agua y revenido durante diferentes periodos de tiempo y a diferentes temperaturas.
- Preparación metalográfica de probetas para los posteriores ensayos.
- Ensayos de tracción al aire y ensayos de tracción aplicando una carga de hidrógeno ‘in situ’.
- Análisis y discusión de los resultados obtenidos.

Para hacer una estimación del coste de realización de este proyecto, se ha dividido el presupuesto en tres conceptos: el coste de preparación de las probetas, el coste de los ensayos realizados y el coste de la mano de obra.

El trabajo de seguimiento de un tutor se ha valorado con un coste de 100 €/ hora, mientras que el coste del ingeniero junior se valoró en 30 €/ hora. En la

Concepto	Unidad	Cantidad	Coste unitario	Coste total
Preparación de las probetas				
Mecanizado probetas de tracción lisas	uds	15	30 €	450 €
Mecanizado probetas de tracción entalladas	uds	15	35 €	525 €
Tratamiento térmico probetas de acero 42CrMo4	uds	5	50 €	250 €
			SUBTOTAL	1.225 €
Ensayos				

Ensayo de tracción (con y sin entalla)	uds	10	50 €	500 €
Ensayo de tracción (con y sin entalla) con carga de hidrógeno 'in situ'	uds	20	120 €	2.400 €
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	horas	6	100 €	600 €
			SUBTOTAL	3.500 €
Personal				
Tutor	horas	12	100 €	1.200 €
Ingeniero junior	horas	150	30 €	4.500 €
			SUBTOTAL	5.700 €
Presupuesto				10.425 €
15% Gastos generales				1.564 €
			TOTAL	11.989 €
21% IVA				2.518 €
TOTAL TRABAJO FIN DE MÁSTER				14.506 €

Tabla 6.1 se resume el coste del proyecto completo por conceptos y tareas, que asciende a un total de catorce mil quinientos seis euros.

Concepto	Unidad	Cantidad	Coste unitario	Coste total
Preparación de las probetas				
Mecanizado probetas de tracción lisas	uds	15	30 €	450 €

Mecanizado probetas de tracción entalladas	uds	15	35 €	525 €
Tratamiento térmico probetas de acero 42CrMo4	uds	5	50 €	250 €
			SUBTOTAL	1.225 €
Ensayos				
Ensayo de tracción (con y sin entalla)	uds	10	50 €	500 €
Ensayo de tracción (con y sin entalla) con carga de hidrógeno 'in situ'	uds	20	120 €	2.400 €
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	horas	6	100 €	600 €
			SUBTOTAL	3.500 €
Personal				
Tutor	horas	12	100 €	1.200 €
Ingeniero junior	horas	150	30 €	4.500 €
			SUBTOTAL	5.700 €
Presupuesto				10.425 €
15% Gastos generales				1.564 €
			TOTAL	11.989 €
21% IVA				2.518 €
TOTAL TRABAJO FIN DE MÁSTER				14.506 €

Tabla 6.1. Coste total del Trabajo Fin de Máster.

7.BIBLIOGRAFIA

[1] “El Hidrógeno”. Centro Nacional del Hidrógeno. Disponible online en “<https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/>”.

[2] Sergi Alcalde. “Ventajas e inconvenientes del hidrógeno como combustible alternativo”. Disponible online en “https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/ventajas-e-inconvenientes-hidrogeno-como-combustible-alternativo_14897”.

[3] A. Zafra, L.B. Peral, J. Belzunce, C. Rodríguez. Effect of hydrogen on the tensile properties of 42CrMo4 steel quenched and tempered at different temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, 2018, 9068-9082.

[4] Maoqiu Wang, Eiji Akiyama, Kaneaki Tsuzaki. “Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test”. *Corrosion Science* 49, 2007, 4081–4097.

[5] Thanh Tuan Nguyen, Hyeong Min Heo, Jaeyeong Park, Seung Hoon Nahm, Un Bong Beak. Damage assessment and mechanical performance of Cr-Mo steel used in hydrogen storage vessels”. *Engineering Failure Analysis* 120, 1-15, 2021, 105031.

[6] Osamu Takakuwa, Junichiro Yamabe, Hisao Matsunaga, Yoshiyuki Furuya, and Saburo Matsuoka. “Comprehensive Understanding of Ductility Loss Mechanisms in Various Steels with External and Internal Hydrogen”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48A, 2017, 5717-5732.

[7] L. Briottet, I. Moro, P. Lemoine. “Quantifying the hydrogen embrittlement of pipeline steels for safety considerations”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2012, 17616-17623.

[8] Yuhei Ogawa, Masaki Hino, Masami Nakamura, Hisao Matsunaga. “Pearlite-driven surface-cracking and associated loss of tensile ductility in plain-carbon steels under exposure to high-pressure gaseous hydrogen”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 2021, 6945-6959.

[9] C. A. Zapffe, C. E. Sims. “Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel”. *Trans. AIME*, 145, 1941, 225–261.

[10] C. D. Beachem, “A new model for hydrogen-assisted cracking (Hydrogen ‘Embrittlement’)”. Metall. Trans., 3, no. 2, 1972, 437–451.

[11] A. R. Troiano. “The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals”. Trans. ASM, 52, 1960, 54-80.