



Universidad de
Oviedo



ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN.

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

ÁREA DE MECÁNICA DE MEDIOS CONTINUOS Y TEORÍA DE ES- TRUCTURAS

EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS INDUSTRIALES A TRAVÉS DEL ENSAYO SPT

D. LLANEZA BAAMONDE, Miguel

TUTOR: D. ÁLVAREZ DIAZ, Guillermo

FECHA: julio de 2024

Resumen

Con objeto de establecer una base de datos que permita la selección de materiales destinados a prestar servicio bajo presencia de hidrógeno para diversas aplicaciones, se llevaron a cabo ensayos de miniatura de punzonado (SPT) bajo unas condiciones concretas de ensayo. Se establece un ambiente de hidrógeno generado electroquímicamente ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{As}_2\text{O}_3$ g/L + 0.5 mA/cm²) bajo una velocidad de ensayo concreta ($v = 0.02$ mm/min). Los resultados obtenidos revelan la importancia de la microestructura y el método de fabricación del material en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Los materiales austeníticos y ferrito-perlíticos presentan un rendimiento destacado en cuanto a su resistencia al hidrógeno. En concreto el acero austenítico 316L obtenido por fabricación aditiva destaca por su baja fragilización y clara diferencia en el comportamiento con respecto al mismo material producido por medios convencionales. El estudio en detalle del comportamiento de esta aleación ha revelado el rendimiento de la misma ante este tipo de ambientes requiriendo de tiempos de carga muy prolongados y a alta temperatura para obtener una fragilización significativa.

Palabras clave: Hidrógeno, fragilización por hidrógeno, aceros estructurales, fabricación aditiva.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN.....	1
1.2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA.....	6
1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO.....	6
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
2.1. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	8
2.1.1. <i>Influencia de la tensión</i>	10
2.1.2. <i>Influencia del ambiente de hidrógeno</i>	11
2.1.3. <i>Influencia del material</i>	12
2.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA EN LABORATORIO.....	15
2.2.1. <i>Generación de ambiente de hidrógeno</i>	15
2.2.2. <i>Medida del contenido y difusividad del hidrógeno</i>	17
2.2.3. <i>Caracterización mecánica</i>	18
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
3.1. MATERIALES.....	24
3.2. ENSAYO SMALL PUNCH TEST	27
3.3. GENERACIÓN DE AMBIENTE DE HIDRÓGENO.....	32
3.3.1. <i>Método electroquímico</i>	32
3.3.2. <i>Método con hidrógeno gas a presión</i>	34
3.4. ESTUDIO DE INTERACCIÓN HIDRÓGENO-ACERO	35
4. RESULTADOS.....	36
4.1. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS ESTRUCTURALES	36
4.2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN EL ACERO AM316L.....	43
4.2.1. <i>Verificación de la calidad del acero</i>	44
4.2.2. <i>Estudio de la fragilización por hidrógeno</i>	47
5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	52
6. PRESUPUESTO	53
7. BIBLIOGRAFÍA	54

Índice de figuras

FIGURA 1. EVOLUCIÓN DEL CONSUMO ENERGÉTICO PRIMARIO DE LOS DISTINTOS CONTINENTES ENTRE 1990 Y 2022 [2].	1
FIGURA 2. CLASIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE SU FUENTE DE ENERGÍA, PROCESO DE OBTENCIÓN Y EMISIONES ASOCIADAS [3].	2
FIGURA 3. VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DEL HIDRÓGENO CON LA TEMPERATURA Y PRESIÓN A LA QUE ESTÉ SOMETIDO [4].	3
FIGURA 4. ESQUEMA DE LOS FACTORES QUE AFECTAN AL DESARROLLO DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO.	8
FIGURA 5. PROCESO DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO [20].	10
FIGURA 6. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE HIDRÓGENO EN EL MATERIAL EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN Y LA PRESIÓN DE HIDRÓGENO [26].	12
FIGURA 7. DIFERENTES TRAMPAS DE HIDRÓGENO PRESENTES EN EL MATERIAL [28].	13
FIGURA 8. VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DEL HIDRÓGENO A SU PASO A TRAVÉS DE LA MICROESTRUCTURA [21].	13
FIGURA 9. DISPOSITIVO EMPLEADO PARA EL ESTUDIO DEL HIDRÓGENO MEDIANTE GAS A PRESIÓN [34].	16
FIGURA 10. CELDA ELECTROQUÍMICA EMPLEADA PARA LA REALIZACIÓN DE CARGAS DE HIDRÓGENO [35].	16
FIGURA 11. (A) ESQUEMA DE LAS CELDAS EMPLEADAS PARA LA REALIZACIÓN DEL ENSAYO [36]. (B) CURVA DENSIDAD DE CORRIENTE FRENTE A TIEMPO OBTENIDA DEL ENSAYO [37].	17
FIGURA 12. CURVA DE DESORCIÓN DE HIDRÓGENO OBTENIDA DEL ENSAYO [38].	18
FIGURA 13. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA METODOLOGÍA DE ENSAYO A FATIGA POR PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO IN-SITU Y EX-SITU [39].	19
FIGURA 14. ENSAYOS DE TRACCIÓN PARA DOS CALIDADES DE CrMo BAJO PRESENCIA DE HIDRÓGENO [40].	20
FIGURA 15. EFECTO DE LA PRESENCIA DE HIDRÓGENO SOBRE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO DE GRIETA PARA UN ACERO AUSTENÍTICO 304 [41].	21
FIGURA 16. (A) ESQUEMA DEL UTILLAJE EMPLEADO PARA EL ESTUDIO BAJO HIDRÓGENO A PRESIÓN. (B) RESULTADOS OBTENIDOS A 10 MPa DE PRESIÓN DE HIDRÓGENO Y NITRÓGENO A -100°C PARA DIVERSAS VELOCIDADES DE ENSAYO [45].	23
FIGURA 17. (A) ESQUEMA DEL MONTAJE DE LA PROBETA EN EL ENSAYO. (B) CONFIGURACIÓN DEL ENSAYO.	28
FIGURA 18. CURVA CARGA-DESPLAZAMIENTO RESULTANTE DEL ENSAYO SMALL PUNCH TEST [47].	29
FIGURA 19. ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DEL ENSAYO PARA LA REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS SPT BAJO CARGA DE HIDRÓGENO ELECTROQUÍMICO IN-SITU.	30

FIGURA 20. DIAGRAMA CARGA-DESPLAZAMIENTO TÍPICO PARA LOS ENSAYOS REALIZADOS AL AIRE (NEGRO) Y BAJO CARGA DE HIDRÓGENO (AZUL) JUNTO CON SUS RESPECTIVAS SUPERFICIES DE FRACTURA Y ENERGÍAS DE FRACTURA (ÁREA ENCERRADA BAJO LA CURVA).	31
FIGURA 21. A) ESQUEMA DEL CONEXIONADO DEL ENSAYO. B) CONFIGURACIÓN DEL ENSAYO.	33
FIGURA 22 REACTOR A PRESIÓN DISPONIBLE EN CENTRO TECNOLÓGICO IDONIAL.....	34
FIGURA 23. EQUIPO EMPLEADO PARA MEDIR LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓGENO EN EL MATERIAL	35
FIGURA 24. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS VALORES OBTENIDOS Y SU AJUSTE CON LA CORRELACIÓN EMPLEADA EN EL ESTUDIO PARA ESTIMAR (A) EL LÍMITE ELÁSTICO Y (B) LA TENSIÓN ÚLTIMA.	37
FIGURA 25. CURVAS SPT CARGA-DESPLAZAMIENTO DE LOS DIFERENTES ACEROS AL AIRE (CURVAS NEGRAS CONTINUAS) Y EN PRESENCIA DE HIDRÓGENO (CURVAS AZULES DISCONTINUAS).....	38
FIGURA 26. SUPERFICIE DE FRACTURA DEL ENSAYO SPT DEL ACERO 42CrMo4-700. (A) AL AIRE; (B) EN HIDRÓGENO.....	39
FIGURA 27 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS RESULTADOS DEL ÍNDICE DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO FUNCIÓN DEL LÍMITE ELÁSTICO.	40
FIGURA 28. MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS DÚPLEX; (A) DP2205; (B) DÚPLEX 2205.	42
FIGURA 29. ESQUEMA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN ADITIVA POR CAMA DE POLVO.	44
FIGURA 30. ESQUEMA DE LAS ZONAS DE ESTUDIO DEL MATERIAL.	45
FIGURA 31. CURVAS CARGA-DESPLAZAMIENTO DE LOS ENSAYOS SPT AL AIRE PARA (A) LA ZONA INFERIOR Y (B) LA ZONA SUPERIOR DE ESTUDIO.....	46
FIGURA 32. MAPAS DE CALOR DE LOS RESULTADOS DE LÍMITE ELÁSTICO Y TENSIÓN A ROTURA.	46
FIGURA 33. CURVAS CARGA-DESPLAZAMIENTO PARA UNO DE LOS ENSAYOS AL AIRE (CURVA NEGRA CONSTANTE), Y LOS REALIZADOS CON HIDRÓGENO A TEMPERATURA AMBIENTE (VERDE), CON PRECARGAS DE 80°C (NARANJA) Y PRECARGAS A 350°C BAJO UNA PRESIÓN DE 195 BARES (AZUL).48	48
FIGURA 34. ÍNDICES DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO Y CONCENTRACIONES DE HIDRÓGENO PARA LAS DISTINTAS PRUEBAS EFECTUADAS.....	49
FIGURA 35. PERFILES DE CONCENTRACIÓN DE HIDRÓGENO SEGÚN LA EXPRESIÓN DE CRANK.....	50

Índice de tablas

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS (% PESO).....	24
TABLA 2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS.	25
TABLA 3. VALORES CARACTERÍSTICOS OBTENIDOS DE LOS ENSAYOS SPT AL AIRE.....	36

1. Introducción

1.1. MOTIVACIÓN

En junio de 1972 tiene lugar en Estocolmo la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano. Esto supone un punto de inflexión en la historia reciente, al ser la primera vez que se pone de manifiesto el posible impacto del cambio climático en el futuro y la propuesta de un plan de acción frente al mismo [1]. Pasados más de 50 años desde aquella primera reunión, el cambio climático sigue siendo un problema de actualidad para el cual no hay un plan de actuación definido.

Uno de los principales sectores responsables de esta problemática es el sector energético. Diferentes estudios muestran como la demanda de energía a nivel mundial se ve incrementada exponencialmente según transcurre el tiempo. En la Figura 1 puede apreciarse la evolución ascendente del consumo energético primario en megatoneladas equivalentes de petróleo (MTOE) para los distintos continentes entre 1990 y 2022 [2].

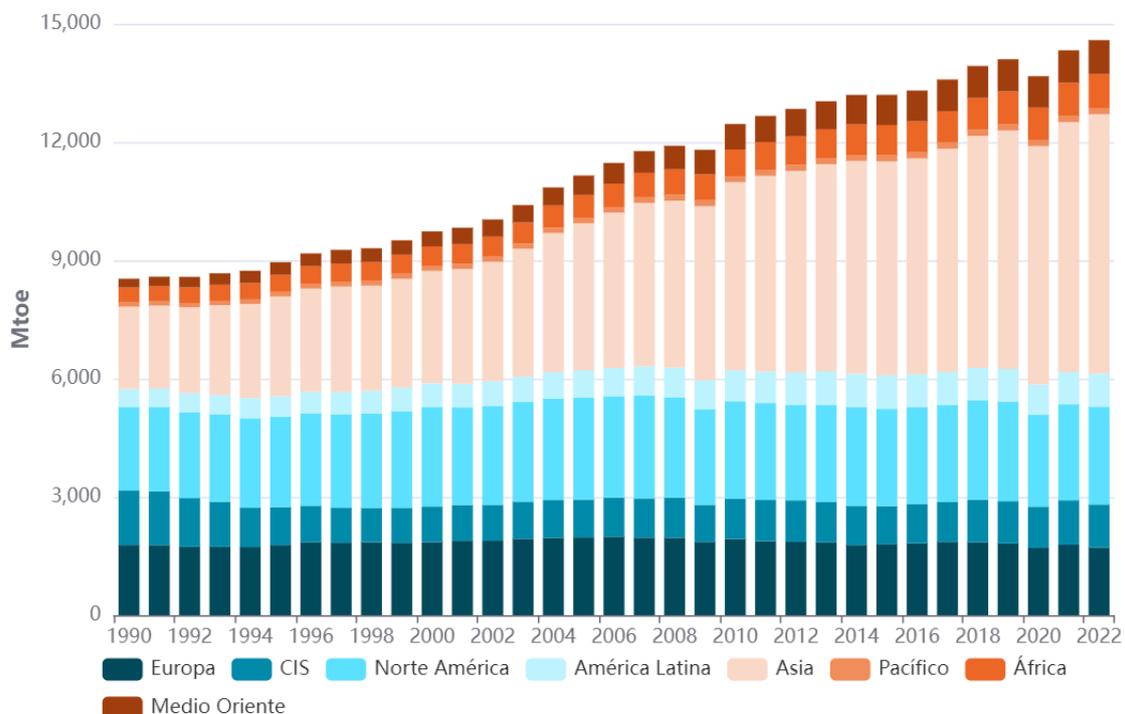


Figura 1. Evolución del consumo energético primario de los distintos continentes entre 1990 y 2022 [2].

Las energías renovables se han establecido como la principal solución ante esta situación. Esto se debe a la capacidad de este sistema de producir energía sin emisión de agentes contaminantes. Sin embargo, también muestran ciertos inconvenientes al ser una fuente de energía intermitente que tiene una dependencia directa de las condiciones ambientales y climáticas. Por otro lado, el almacenamiento de esta energía acarrea un gran problema al ser necesario desarrollar baterías de gran eficiencia con este propósito. Además, la fabricación de las mismas también da lugar a un aumento de la contaminación durante este proceso siendo contraproducente.

En los últimos años, el hidrógeno se ha impuesto como una de las principales soluciones para afrontar esta situación. Además de no emitir gases de efecto invernadero, este elemento dispone de un poder calorífico de 121 kJ/mol, el cual es aproximadamente 2,4 veces el del metano y 3 veces el de la gasolina. Estas características lo convierten en uno de los mejores candidatos para afrontar el reto de la descarbonización en diversas aplicaciones, incluidas las industriales. Por otro lado, el uso de este elemento podría ser ventajoso al poder utilizar los mismos sistemas que usan combustibles fósiles sin apenas modificaciones, al tener un funcionamiento base similar. Sin embargo, el principal inconveniente del uso de hidrógeno hoy en día es su extracción o producción. En función del proceso empleado en esta fase, se identifican diversos tipos de hidrógeno según una escala de color. De todos ellos, los más factibles para su desarrollo a medio plazo, en base a su baja contaminación, son el hidrógeno rosa, verde, amarillo y blanco. Sin embargo, sus elevados costes hacen que no sean una alternativa rentable en la actualidad. La Figura 2 muestra esta clasificación junto con la principal fuente energética empleada, proceso de producción y emisiones asociadas [3].



Figura 2. Clasificación de los principales tipos de hidrógeno en función de su fuente de energía, proceso de obtención y emisiones asociadas [3].

Otros de los grandes inconvenientes, y en los que se centra el presente proyecto, son el transporte y almacenamiento del hidrógeno desde los puntos de producción hasta los de consumo. Este elemento posee una densidad muy baja con un valor de 0,090 kg/m³ a presión y temperatura ambiental. En otras palabras, una baja cantidad de hidrógeno ocupa un gran volumen, lo que da lugar a una reducción de su eficiencia en términos de transporte y almacenamiento. De acuerdo con este concepto, el desarrollo de esta tecnología se centra en reducir su densidad aumentando la presión y/o reduciendo la temperatura. La Figura 3 muestra un esquema de la variación de la densidad del hidrógeno con la temperatura y presión a la que esté sometido [4].

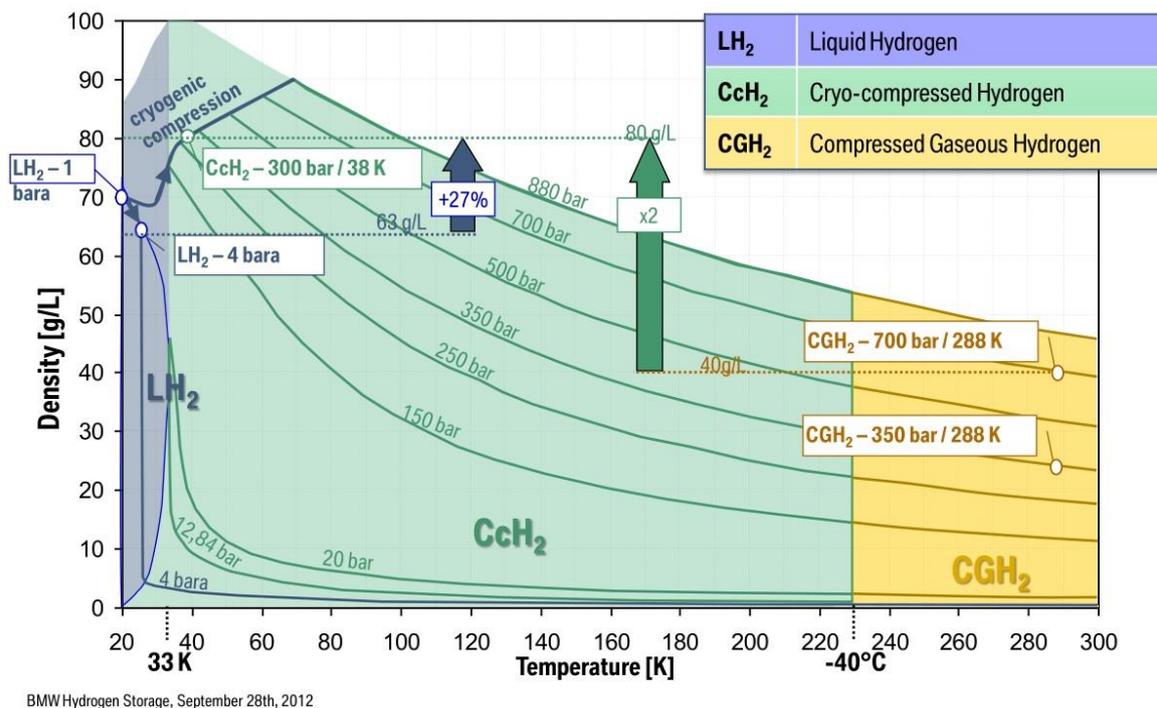


Figura 3. Variación de la densidad del hidrógeno con la temperatura y presión a la que esté sometido [4].

En ciertas aplicaciones, como es el transporte [5], se está investigando utilizar el hidrógeno crio-comprimido (CcH₂) o incluso líquido (LH₂) disminuyendo la temperatura de este a -240°C (33K). Sin embargo, a temperatura ambiente se dispone de hidrógeno en estado gaseoso y se puede observar que la principal solución para aumentar la densidad de este es la presurización (CGH₂). Así, a temperatura ambiente y una presión de 700 bares, se consigue aumentar la densidad hasta un valor superior a 40 g/L. Esta solución conlleva la necesidad de mejora de la infraestructura actual de transporte y almacenamiento al no estar diseñada para dichas presiones, ni para el transporte de este elemento.

Los gaseoductos actuales están fabricados con aceros estructurales (bajo límite elástico), sin embargo, en el caso del hidrógeno es necesaria la utilización de otra clase aceros que den lugar a estructuras seguras y duraderas (alto límite elástico). En este sentido se presenta otro inconveniente el cual es el objeto de estudio principal en este trabajo: la fragilización por hidrógeno (HE, de sus siglas en inglés).

Este fenómeno se produce durante la interacción del hidrógeno con los materiales metálicos, dando lugar a una reducción o degradación de las propiedades mecánicas [6] [7] [8]. Además, de acuerdo con diferentes investigaciones a un mayor límite elástico la susceptibilidad a este fenómeno se ve incrementada [7] [9] [10] [11]. Esto repercute negativamente a la vida útil de las estructuras que se encuentren en contacto con una atmósfera rica en hidrógeno, al producirse la rotura a tensiones inferiores a las de diseño. Debido a ello, es de vital importancia analizar y caracterizar el comportamiento de los materiales metálicos ante el hidrógeno, con el objeto de efectuar una correcta selección para cada aplicación en función de la carga mecánica que vaya a soportar, así como la susceptibilidad del acero empleado.

Existen un elevado número de investigaciones donde se puede observar el grado de fragilización para una gran variedad de aceros, en función de su microestructura, tipo de ensayo, concentración de hidrógeno etc. Sin embargo, la comparación entre los diferentes estudios es complicada al no realizarse bajo condiciones similares de ensayo o análisis. Por tanto, la realización de un procedimiento de ensayo en condiciones de hidrógeno en una gran variedad de aceros con diferentes resistencias y microestructuras podría ser de gran utilidad para la selección del material, al igual que para el diseño y fabricación de los componentes.

Realizando una breve revisión bibliográfica se pueden encontrar diferentes estudios que evalúan la susceptibilidad de diferentes aceros estructurales. En este sentido, A. Zafra et al [12] muestra la influencia de diferentes tratamientos térmicos en un acero CrMo templado y revenido a distintas temperaturas. La microestructura del mismo (martensita revenida) da lugar a que su límite elástico sea suficientemente alto como para estar sometido a las presiones mencionadas sin tener una alta susceptibilidad. Sin embargo, existe en cierta medida un consenso en que los aceros inoxidables austeníticos tienen un gran potencial al no permitir al hidrógeno prácticamente difundir por su interior [13]. De igual manera, la susceptibilidad de estos a este fenómeno es muy baja y por tanto podría ser un candidato ideal. El inconveniente sería su límite elástico el cual es

considerablemente bajo para las presiones de servicio que se pretenden alcanzar. Por ello otras investigaciones analizan el mismo material, pero con un proceso de fabricación diferente al anterior proporcionando límites elásticos superiores e incluso susceptibilidades inferiores. Para ello estos investigadores utilizan fabricación aditiva abriendo un campo de posibilidades a su vez a la fabricación de piezas con geometrías complejas [14] [15]. Por tanto, existen una gran variedad de materiales y procedimientos de fabricación que deben ser analizados para poder determinar su uso correcto en este tipo de atmósferas.

Aunque parece que gradualmente se van conociendo las características necesarias de los aceros para mostrar un buen comportamiento frente al hidrógeno, desde el punto de vista del método de caracterización mecánica existe una gran discrepancia para determinar la susceptibilidad a este fenómeno. En la mayoría de los estudios se utilizan ensayos experimentales estandarizados, siendo los mismos, función de la propiedad que se desee estudiar [16] [17] (tracción, tracción entallada, crecimiento de grieta por fatiga, etc.). Estos ensayos siguen sin tener definido aún los parámetros a utilizar, siendo el más relevante la velocidad o frecuencia de ensayo utilizada. Además, para su realización se requiere de una gran cantidad de material de acuerdo con la normativa, pero no siempre es posible disponer de este si se quiere analizar una zona específica o pequeños componentes. Con el fin de resolver estos problemas, algunos estudios proponen la utilización de ensayos miniatura como es el Small Punch Test (SPT), al ser necesaria únicamente una pequeña cantidad de material [18] [19]. Esta solución abre la posibilidad incluso de ensayar en un futuro materiales que se encuentren en servicio en la propia tubería o depósito sin afectar a la integridad estructural de la misma.

En resumen, aunque existen una gran variedad de estudios en diferentes aceros, la comparación entre ellos es muy complicada impidiendo conocer la susceptibilidad de los aceros bajo unas condiciones de hidrógeno similares. Además, no existe un método de ensayo estandarizado, por lo que la utilización de ensayos miniatura podría ser una solución óptima con el fin de poder aplicarlo en un futuro a estructuras en servicio con el fin de conocer la evolución de las propiedades mecánicas. Por todo ello, este trabajo se centra en la creación de una base de datos donde se analicen diferentes aceros en condiciones de hidrógeno identificando el mejor candidato. Además, se pretende proponer una metodología de análisis basada en ensayos miniatura para la caracterización del acero frente al hidrógeno y su correcta selección en función de la aplicación.

1.2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

En el presente proyecto el objetivo principal es el análisis del comportamiento de diferentes aceros frente al fenómeno de fragilización por hidrógeno mediante el ensayo SPT. Además, este mismo objetivo se subdivide en dos:

1. *Análisis de la fragilización por hidrógeno en aceros estructurales:* se realizan ensayos SPT para una gran cantidad de aceros en ambiente de hidrógeno. El análisis de estos resultados permitirá definir qué aleación presenta un mejor comportamiento ante estas condiciones.
2. *Análisis exhaustivo de un acero con buenas cualidades frente al hidrógeno:* Partiendo de la aleación seleccionada en el apartado anterior, se realiza un estudio exhaustivo de su comportamiento ante condiciones de hidrógeno muy agresivas.

Para alcanzar estos dos objetivos principales será necesario además llevar a cabo los siguientes objetivos secundarios:

- Análisis de la microestructura de los diferentes aceros estructurales.
- Determinación de los parámetros de ensayo SPT.
- Análisis de las propiedades mecánicas y susceptibilidad de los aceros con el ensayo SPT.
- Correlación de la susceptibilidad de los aceros a la fragilización por hidrógeno con su microestructura.

1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

El presente trabajo se estructura en siete apartados como se enumeran a continuación:

1. Introducción: apartado actual en el que se presenta la problemática relativa al presente proyecto y se exponen los objetivos del mismo.
2. Fundamento teórico: se presentan los principios científicos relevantes para la comprensión del fenómeno de la fragilización por hidrógeno y la influencia de diferentes parámetros en el mismo.
3. Materiales y metodología experimental: se realiza una descripción de los materiales a estudiar tratando su composición química, propiedades

mecánicas y principales aplicaciones. Adicionalmente, se describe el procedimiento experimental implementado para la realización del proyecto.

4. Resultados: se presentan los principales resultados obtenidos de las tareas llevadas a cabo:
 - a. Fragilización por hidrógeno en aceros estructurales
 - b. Fragilización por hidrógeno en un acero AM316L
5. Conclusiones y trabajos futuros: se da respuesta a los objetivos planteados con los resultados obtenidos.
6. Presupuesto: se realiza una estimación de los costes del proyecto.
7. Bibliografía: Recopila las referencias de la información empleada para la realización del proyecto.

2. Fundamentos teóricos

2.1. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La fragilización por hidrógeno se produce por la interacción de los átomos de hidrógeno con la red cristalina del material metálico. Si la concentración de hidrógeno es lo suficientemente alta y se dan las condiciones necesarias, se puede dar lugar al fallo repentino en unas circunstancias que no deberían de ser críticas en ausencia de este elemento. En otras palabras, el material se vuelve más frágil debido a una pérdida de ductilidad y resistencia debido a la acumulación de átomos de hidrógeno en su microestructura.

Las condiciones que deben darse para que suceda este fenómeno radican en tres factores principales:

1. Ambiente agresivo: debe de haber presencia de hidrógeno en contacto con el material.
2. Cargas mecánicas: es necesaria una carga que dé lugar a la generación de daño.
3. Susceptibilidad del material: el material debe ser susceptible a este fenómeno.

La Figura 4 muestra un esquema que ilustra la necesidad de que se desarrollen estos tres factores para que tenga lugar la fragilización por hidrógeno.

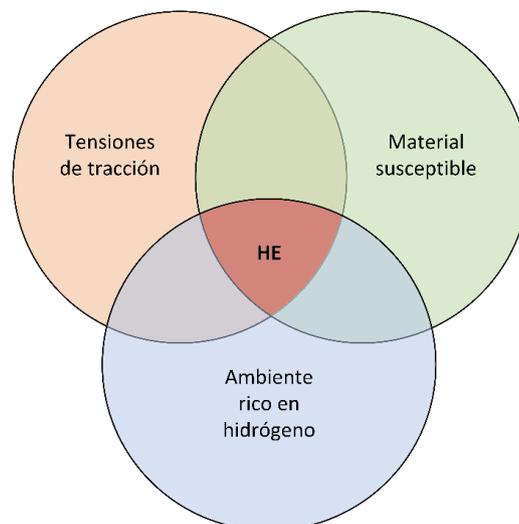


Figura 4. Esquema de los factores que afectan al desarrollo de la fragilización por hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno se produce por tanto en función del nivel de cada uno de estos parámetros mencionados. Además, estos están relacionados entre sí, lo que da lugar a que si uno de ellos es muy alto los otros dos podrían no serlo para que se produjera el fenómeno. A modo de ejemplo, si el ambiente de hidrógeno es muy agresivo, la susceptibilidad de la microestructura o la tensión no tendrían por qué ser muy altas para que se diera dicha fragilización.

Además, este fenómeno no se produce únicamente en el transporte de hidrógeno gas a presión. Existen diferentes situaciones en las que el hidrógeno puede introducirse en el material y producir dicha fragilización. En términos generales se pueden diferenciar dos situaciones: fragilización por hidrógeno interno o externo.

En la fragilización por hidrógeno interno, el hidrógeno se introduce dentro del material y no tiene por qué encontrarse posteriormente en contacto con un ambiente externo hidrogenado. Estos casos suelen suceder durante la fabricación y la producción del acero. Mientras se cuele el metal líquido, la solubilidad del hidrógeno es elevada pudiendo dar lugar a una alta concentración de hidrógeno en el material. Procesos posteriores como decapado, aplicación de recubrimientos o soldaduras son procesos que también pueden incrementar el contenido de hidrógeno en el componente.

En el caso de la fragilización por hidrógeno externo, la estructura metálica está en contacto durante su servicio con un ambiente de hidrógeno. Tal y como se ha comentado, una de las fuentes principales puede ser hidrógeno gas a presión al ser transportado o almacenado. Aunque también existen situaciones donde se puede dar debido a reacciones electroquímicas (defecto en una estructura off-shore con protección catódica).

En ambos casos, los átomos de hidrógeno al introducirse en el material tenderán a acumularse en unas zonas determinadas de la microestructura denominadas "trampas de hidrógeno". Estas partículas irán progresivamente acumulándose en el material aumentando así la concentración de hidrógeno hasta que se alcance una concentración crítica que dará lugar al micromecanismo de fallo correspondiente. La Figura 5, describe el proceso de la fragilización por hidrógeno desde la entrada del elemento en el material hasta su acumulación en el mismo. El primer paso para que se produzca la fragilización por hidrógeno es que las moléculas de H_2 se disocien en los dos átomos que la componen. Estos átomos tenderán a ser adsorbidos por la superficie del material. Su bajo tamaño facilita su absorción y entrada en el componente. Una vez dentro, los átomos de hidrógeno difunden a través de la microestructura del material para acumularse en zonas concretas del mismo (trampas de hidrógeno). Debido a su pequeño tamaño son capaces de

desplazarse a través de los intersticios de la microestructura o junto con las dislocaciones en el caso de que el material esté sufriendo una deformación plástica que permita este movimiento.

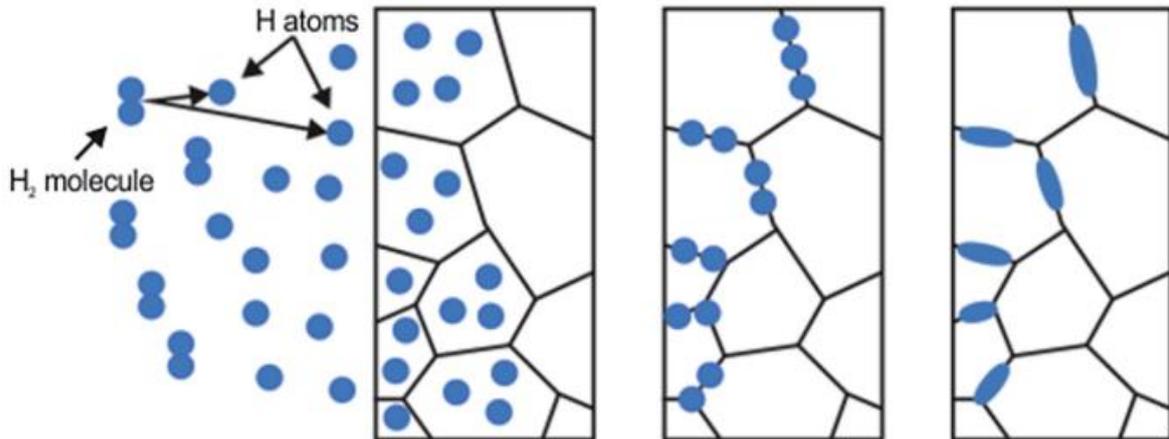


Figura 5. Proceso de fragilización por hidrógeno [20].

2.1.1. Influencia de la tensión

Los componentes estructurales metálicos normalmente se calculan utilizando el límite elástico del material como valor límite de diseño. En el caso de la fragilización por hidrógeno, esta propiedad no se ve afectada excepto en situaciones en las que el material sea muy susceptible o las condiciones de hidrógeno muy agresivas. Sin embargo, la aparición de una grieta o defectos durante la producción o montaje genera un concentrador de tensiones. En este sentido, aunque el componente esté diseñado con cierto margen de seguridad, la tensión donde se encuentren estos defectos (concentrador de tensiones) será mucho más alta pudiendo producirse la rotura de este. En muchas situaciones la aparición de dichos defectos son tenidas en cuenta durante los cálculos. Sin embargo, cuando existe una atmósfera de hidrógeno, de acuerdo con la ley definida por Oriani [21], la concentración que se tendrá en diferentes puntos del material será función de la tensión hidrostática, σ_H .

$$C_{Heq} = C_{Hdif} \cdot e^{\frac{\sigma_H V_H}{RT}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde C_{Heq} es la cantidad de hidrógeno en equilibrio en un punto cualquiera de la muestra, C_{Hdif} es la cantidad de hidrógeno que difunde por dentro del material y V_H el volumen molar parcial del hidrógeno. Esta expresión revela cómo, conforme crece la tensión hidrostática (fuertemente influenciada por la presencia de la grieta), también lo hará

la concentración de hidrógeno de manera exponencial y, con ello, la fragilización producida en el acero.

2.1.2. Influencia del ambiente de hidrógeno

Las condiciones del ambiente de hidrógeno también tienen un fuerte papel en el análisis de los resultados de susceptibilidad de los aceros. Como se pudo observar en la Figura 3, los gaseoductos y vasijas deberán soportar una gran presión con el fin de reducir la densidad de este elemento.

En este sentido, un aumento de la presión de hidrógeno en contacto con el acero da lugar a una mayor concentración de hidrógeno que generará una mayor reducción de las propiedades del componente [22]. La concentración de hidrógeno en el mismo sigue la ley de Sievert (Ecuación 2) en la que C_H es el contenido de hidrógeno disuelto en el metal, S su solubilidad y f la fugacidad [23]:

$$C_H = S \cdot (f)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

La fugacidad por su parte es un parámetro dependiente de las condiciones de servicio (presión y temperatura), mientras que la solubilidad depende del material, siendo diferente para cada tipo de acero. En el caso de la fugacidad es posible calcularla y dependerá de la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius mostrada a continuación (Ecuación 3):

$$f = P \cdot e^{\frac{bP}{RT}} \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde P es la presión, b una constante que toma un valor igual a 15.84 si expresamos la presión en MPa, R es la constante de los gases (8.314 J/molK) y T la temperatura (K).

Analizando las dos ecuaciones anteriores es posible observar que a una mayor presión el contenido de hidrógeno que tendremos en el material se verá aumentado, como ha sido estudiado y confirmado en la literatura [24] [25]. En la Figura 6 se muestra los resultados del estudio de Z. Sun et. al. [26] donde se analiza el proceso de adsorción de hidrógeno para el almacenamiento de hidrógeno en nanoporos. Se puede observar cómo, a medida que se aumenta presión de hidrógeno, la cantidad de hidrógeno introducido en el interior del material aumenta.

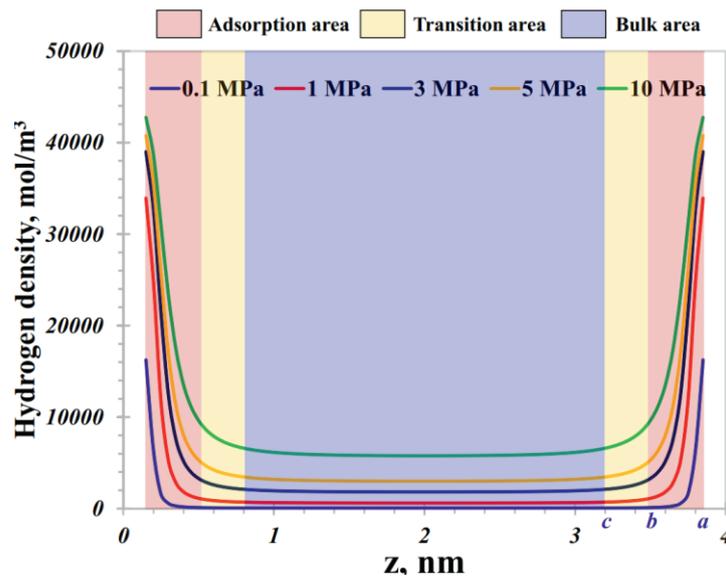


Figura 6. Evolución de la densidad de hidrógeno en el material en función de la posición y la presión de hidrógeno [26].

2.1.3. Influencia del material

Por lo general, la fragilización por hidrógeno tiene una relación directa con la dureza y el límite elástico del material. Los materiales con alta dureza o límite elástico tienden a ser más susceptibles a este fenómeno [7] [9] [10] [11]. Esta tendencia está estrechamente relacionada con la microestructura del material ya que no todos los aceros tienen la misma microestructura. En función de la composición química, el ciclo térmico y el procesamiento al que se le haya sometido al material se obtendrá un tipo de microestructura u otro. Además, también es posible encontrar un mayor o menor número de precipitados, grietas o dislocaciones entre otros [27]. Desde un punto de vista de caracterización de la concentración y difusión del hidrógeno, a todas estas particularidades en el material se las conoce como trampas de hidrógeno. La Figura 7 muestra algunas de las trampas que pueden presentarse dentro de un acero.

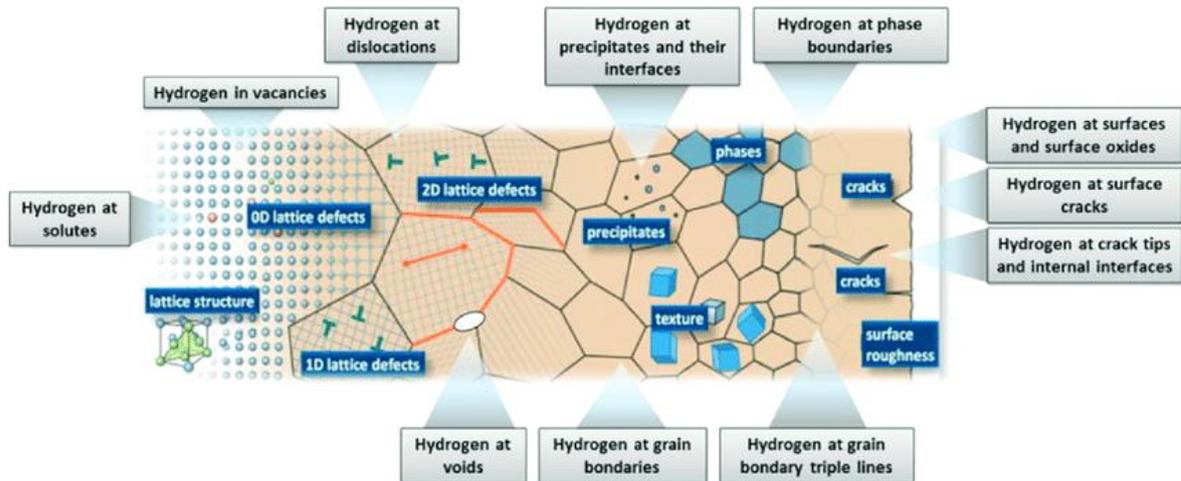


Figura 7. Diferentes trampas de hidrógeno presentes en el material [28].

No todas las trampas influyen de igual manera, si no que cada una de ellas en función de su naturaleza tendrá una mayor o menor capacidad para retener el hidrógeno en ellas. Oriani desarrolló un modelo en 1970 [21] con el fin de explicar la entrada y salida del hidrógeno en las trampas desde un punto de vista termodinámico. Este modelo define las trampas como puntos de la microestructura en los que la energía libre para la ocupación de hidrógeno es inferior a la correspondiente en los intersticios de la red cristalina. La Figura 8 muestra esta variación de energía con los saltos del hidrógeno en la red cristalina, siendo λ la distancia del salto, E_a la energía necesaria para realizar los saltos entre intersticios, E' la energía de atrapamiento de la trampa y ΔE_x la diferencia de energía entre la trampa y los intersticios.

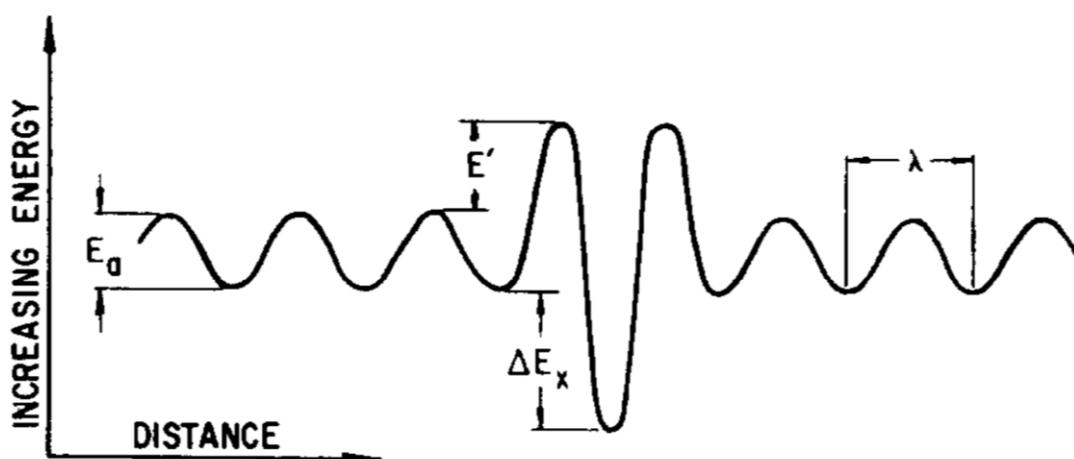


Figura 8. Variación de la energía de interacción del hidrógeno a su paso a través de la microestructura [21].

En función de la energía de activación requerida para que los átomos de hidrógeno se puedan seguir moviendo se puede clasificar estas trampas como reversibles o irreversibles. Se considera que una trampa es reversible cuando la energía de activación es menor de 60 kJ/mol (aproximadamente 0,6 eV) e irreversibles cuando sea mayor [29]. La baja energía necesaria en las trampas reversibles facilita la salida del hidrógeno al permanecer en esta durante pequeños periodos de tiempo. No sucede lo mismo con las trampas irreversibles, donde el hidrógeno permanece atrapado de manera permanente y no difunde hasta alcanzar temperaturas superiores a los 100°C. Una solución para reducir la susceptibilidad del material a los efectos del hidrógeno es aumentar el número de trampas de hidrógeno, especialmente si son de carácter irreversible. Al hacerlo, el hidrógeno se distribuye de manera más homogénea en el material haciendo que resulte más complicado que en algún punto de la microestructura se alcance la concentración crítica que desencadene el fallo.

Esta solución propuesta previamente sería especialmente interesante para aquellos aceros que se vean altamente influenciados por la presencia de hidrógeno. Sin embargo, la mayor influencia vendrá dada por las fases que forman la microestructura ya que esta es la que constituye el material. Existen diferentes estudios que muestran la influencia de hidrógeno en cada una de las microestructuras pudiendo establecer de forma general cual es la más propicia para estar en contacto con este ambiente [30] [31] [32] [33].

Las microestructuras pueden tener diferentes disposiciones atómicas. Este hecho afecta a la capacidad de difusión del hidrógeno y, por tanto, a la mayor concentración de hidrógeno en ciertos puntos. Un ejemplo de esta situación sería la comparación entre un material con una disposición cubica centrada en las caras (FCC), frente a uno con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). La disposición FCC es más compacta que la BCC haciendo que la difusividad del hidrógeno en el material sea menor [10].

Por otro lado, el material puede contener un alto número de precipitados o defectos. La presencia de inclusiones metálicas en el material es otro factor a tener en cuenta en el rendimiento del material. Estas surgen debido a la contaminación durante la producción o cambios de fase no controlados y no son deseadas puesto que generan concentradores de tensión en sus inmediaciones. Estas tensiones dependerán de su tamaño y su coherencia con la matriz base del material. Se desea por tanto que sean de pequeño tamaño, estén distribuidas por el material y que sean coherentes con la matriz base.

En resumen, todas estas singularidades provocan que la difusión del hidrógeno por el interior del acero cambie de uno a otro. La cinética del hidrógeno suele ser representada con el coeficiente de difusión que indica la velocidad media a la que puede difundir el hidrógeno por el interior del material. Este coeficiente de difusión, D_{eff} , sigue la segunda ley de Fick:

$$C_H(x, t) = C_0 \cdot Ferrc\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_{eff} \cdot t}}\right) \quad \text{Ecuación (4)}$$

donde C_0 es la concentración inicial de hidrógeno, $Ferrc$ la función error complementario, x el punto del material estudiado, y t el instante de tiempo a analizar.

2.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA EN LABORATORIO

2.2.1. Generación de ambiente de hidrógeno

Para introducir el hidrógeno en laboratorio, existen dos técnicas principales: carga gaseosa a presión o carga electroquímica.

La técnica de hidrógeno gas a presión consiste en generar una atmósfera controlada de hidrógeno a una determinada presión en la que se ubicará el material objeto de estudio. De acuerdo con la Ecuación 3 a una mayor presión se conseguirá una mayor concentración de hidrógeno. Además, el aumento de la temperatura dará lugar a que el coeficiente de difusión sea más alto, reduciendo así el tiempo necesario para disponer de una concentración homogénea en el interior del material. El aumento de la temperatura permite, por tanto, un ahorro de los costes de ensayo y tiempo. Sin embargo, como puede apreciarse en la Figura 9, las instalaciones necesarias para la generación de este ambiente son costosas y deben seguir unos requerimientos de seguridad muy estrictos al estar trabajando con altas presiones de hidrógeno, el cual lleva asociados diferentes riesgos.



Figura 9. Dispositivo empleado para el estudio del hidrógeno mediante gas a presión [34].

Debido a estos inconvenientes, otra técnica comúnmente utilizada en laboratorios para el análisis de la fragilización por hidrógeno es mediante métodos electroquímicos utilizando una celda de tres electrodos (Figura 10). En este caso, se parte de un electrolito acuoso, un electrodo auxiliar y un electrodo de trabajo (el acero objeto de estudio). Para generar el hidrógeno se debe aplicar una corriente o diferencia de potencial entre el electrodo auxiliar y la muestra, desencadenando una reacción química por la cual se disocian los átomos del elemento que acaban introduciéndose en el material. En este caso, no es posible aumentar la temperatura más de 80°C al estar trabajando con un electrolito de base acuosa por lo que no se puede reducir los tiempos de carga tanto como en caso anterior. En función del electrolito empleado, la eficiencia de la carga podrá ser mayor o menor, lo que repercutirá en el contenido de hidrógeno introducido en el material. Con la variación de la corriente o potencial aplicado se conseguirá, también, una mayor o menor cantidad de hidrógeno.

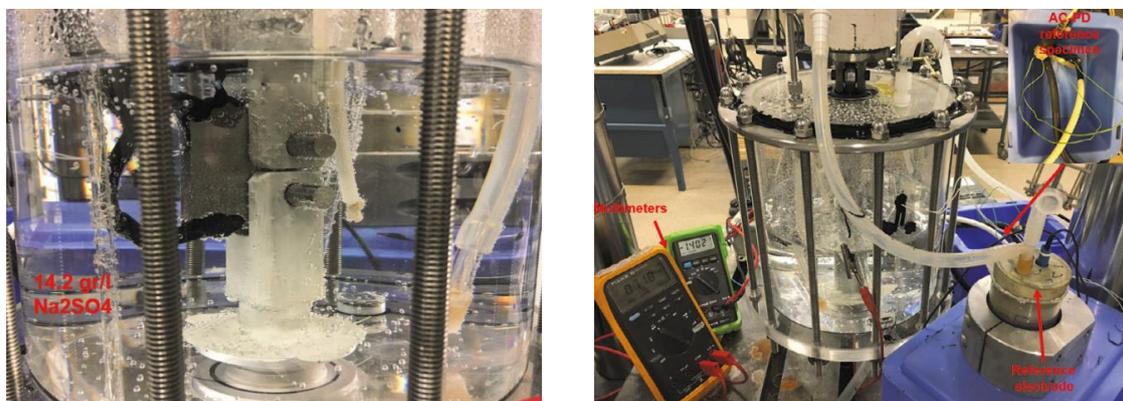


Figura 10. Celda electroquímica empleada para la realización de cargas de hidrógeno [35].

2.2.2. Medida del contenido y difusividad del hidrógeno

Para establecer de manera precisa cuál es el valor del coeficiente de difusión de hidrógeno en el material (Ecuación 4) se recurre al ensayo de permeación. Con él se establece un valor concreto para unas determinadas condiciones de operación del componente.

Como se observa en la Figura 11 (a), para la realización de ese ensayo se emplea una lámina de material sobre la cual se establece un flujo continuo de hidrógeno (mediante hidrógeno a presión o mediante una reacción electroquímica) a uno de los lados de la muestra (celda catódica). Estos átomos atravesarán el espesor del material siguiendo las leyes de la difusión de Fick y serán detectados a su salida por el otro extremo de la misma (celda anódica).

Durante el ensayo se establece un potencial constante en la celda anódica y se registra la densidad de corriente que es necesario aplicar para mantener el potencial constante. Así se obtiene una curva que representa las variaciones de este valor frente al tiempo (Figura 11 (b)) con la que se puede obtener el coeficiente de difusión del material aplicando la Primera Ley de Fick.

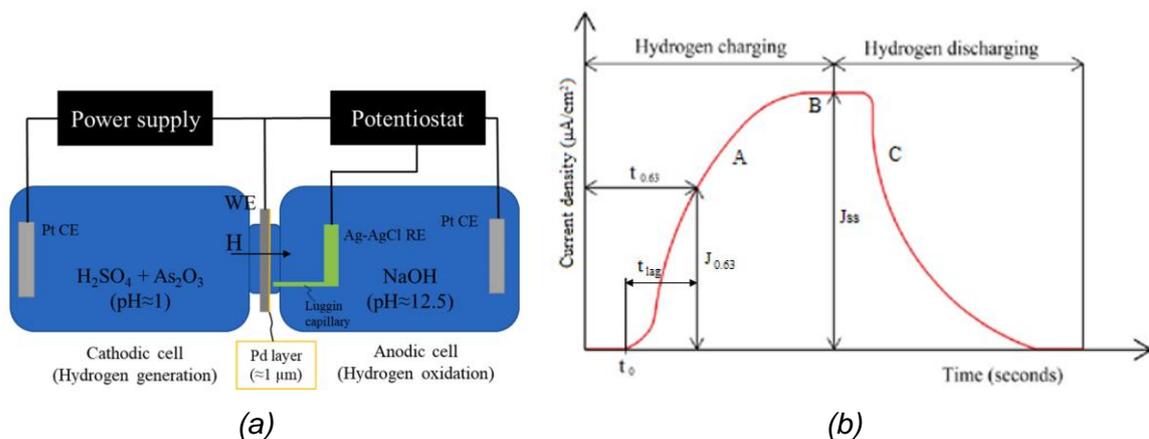


Figura 11. (a) Esquema de las celdas empleadas para la realización del ensayo [36]. (b) Curva densidad de corriente frente a tiempo obtenida del ensayo [37].

Por otro lado, si es necesario conocer el contenido de hidrógeno en el interior del material, se han de realizar ensayos de desorción térmica. Estos ensayos consisten en aumentar la temperatura en el acero (aproximadamente hasta 1000°C) aumentando drásticamente el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material. Permite que el hidrógeno difunda hacia el exterior de la muestra y así medir la cantidad del elemento que

se encontraba en su interior con un dispositivo de detección. La elevada temperatura a la que se realiza el proceso permite extraer la totalidad del hidrógeno en la muestra, cuantificando por tanto el hidrógeno atrapado en las trampas reversibles e irreversibles pudiendo identificarlas con variaciones en la señal (picos) como se muestra en la Figura 12.

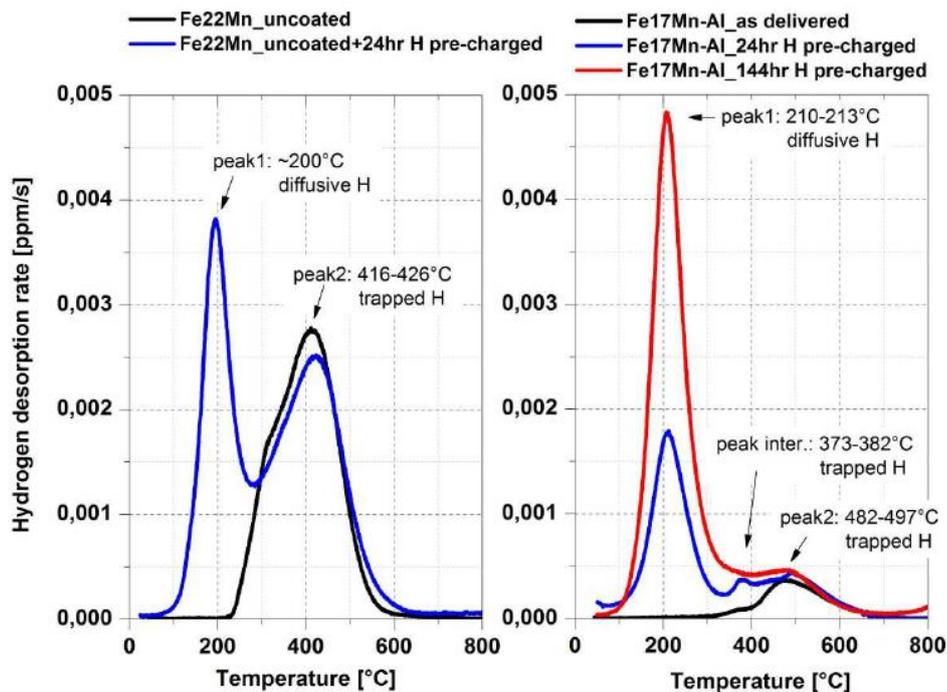


Figura 12. Curva de desorción de hidrógeno obtenida del ensayo [38].

2.2.3. Caracterización mecánica

Para estudiar el efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros se realizan ensayos de caracterización con muestras en presencia de hidrógeno interno o externo. El objetivo de los mismos es comparar la variación de ciertas propiedades del acero cuando se encuentra en contacto con y sin hidrógeno.

Existen dos procedimientos principales para realizar estos ensayos mecánicos con hidrógeno, independientemente de que este haya sido generado con una atmósfera de hidrógeno gas a presión o por métodos electroquímicos: ensayos in-situ o ex-situ.

Los ensayos in-situ consisten en exponer el material a un ambiente de hidrógeno al mismo tiempo que se realiza el ensayo mecánico. En este caso, la muestra se ve sometida a una fuente de hidrógeno externa durante todo el ensayo mecánico de caracterización.

Los ensayos ex-situ se realizan en un ambiente de laboratorio y el hidrógeno se encuentra en el interior del material en el momento del estudio. Para ello es necesario introducir en primer lugar el hidrógeno por cualquiera de los métodos de generación sin aplicar ningún tipo de carga mecánica. A continuación, se realiza el ensayo bajo procedimientos convencionales.

Por último, existen casos en los que es interesante realizar una combinación de ambas metodologías. En materiales con bajo coeficiente de difusión el aumento de la temperatura es crucial con el fin de conseguir una distribución de hidrógeno homogénea en el interior del material, ya que a temperatura ambiente se tardaría años en conseguirlo. Una vez introducido este hidrógeno en el material, puede realizarse el ensayo in-situ para evitar pérdidas de hidrógeno durante el mismo y se consigue una fuente constante de exposición al elemento durante el ensayo.

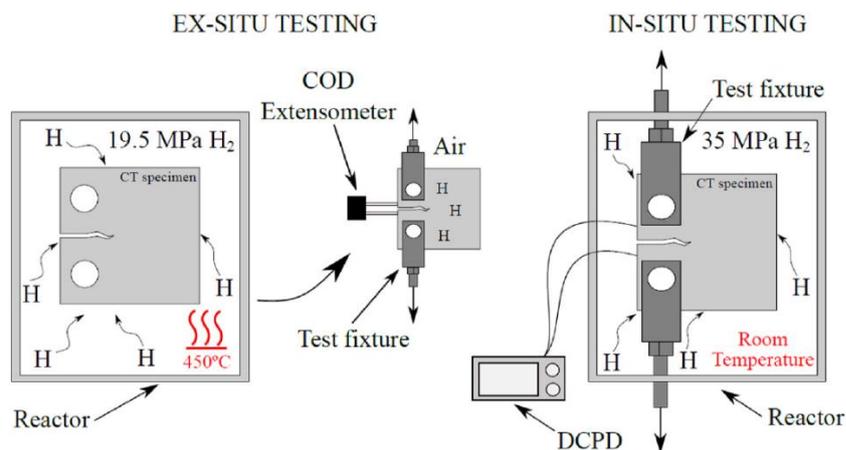


Figura 13. Representación esquemática de la metodología de ensayo a fatiga por procedimientos de ensayo in-situ y ex-situ [39].

En cuanto a los tipos de ensayos efectuados para la realización para este tipo de estudios, se suelen emplear las metodologías de ensayo convencionales para la caracterización de materiales.

Uno de los principales ensayos para caracterizar un material es el ensayo uniaxial de tracción. Para la realización del mismo se aplica una carga uniaxial de tracción en una muestra con una zona calibrada y de sección conocida pudiendo obtener los parámetros de límite elástico, tensión de rotura, alargamiento y reducción del área. La velocidad de ensayo se suele establecer en un valor determinado y no tiene gran influencia en el caso de caracterización convencional. Sin embargo, en el caso del estudio de la fragilización por

hidrógeno, este parámetro adquiere gran relevancia. El hidrógeno tiende a acumularse donde hay daño o donde existen concentradores de tensiones, pero es necesario facilitarle tiempo para poder llegar a dicha zona. Por este motivo el parámetro de velocidad de ensayo tiene una gran influencia en los resultados finales, viéndose como norma general una mayor fragilización cuanto menor es la velocidad de ensayo. En el caso del ensayo uniaxial de tracción, el hidrógeno suele mostrar únicamente una reducción de la ductilidad (alargamiento y reducción de área) excepto en casos con un material muy susceptible que también puede verse una reducción incluso del límite elástico. Es por ello que en ocasiones es complicado obtener una buena caracterización al ser parámetros que pueden tener una alta variabilidad incluso en muestras sin ambiente de hidrógeno. En la Figura 14 se muestran los resultados de ensayos de tracción obtenidos por L.B. Peral [40] para distintas calidades de la aleación CrMo. Se puede apreciar cómo la presencia de hidrógeno no tiene un efecto significativo en los valores de límite elástico y tensión a rotura, detectándose una ligera reducción en la ductilidad de una de las dos aleaciones.

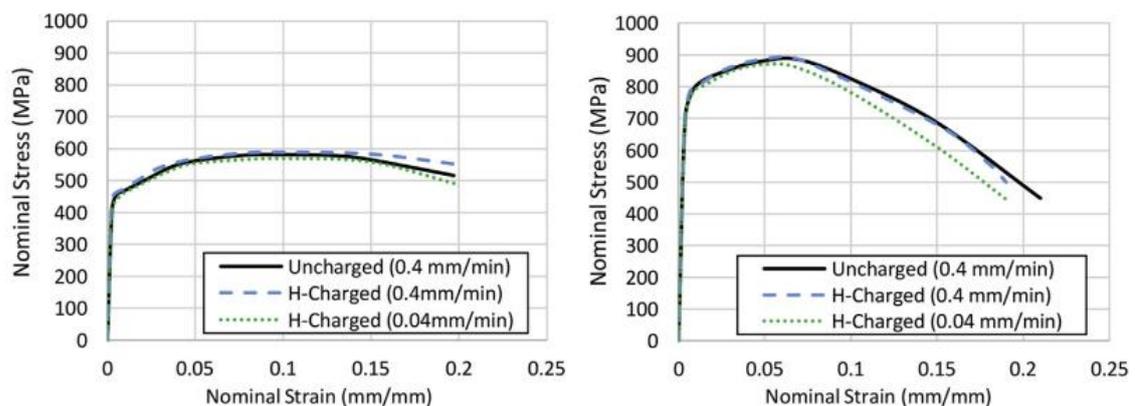


Figura 14. Ensayos de tracción para dos calidades de CrMo bajo presencia de hidrógeno [40].

La presencia de una grieta da lugar a un incremento de la concentración de hidrógeno en la punta de la misma y, por tanto, se observa una disminución de las propiedades mecánicas. La propiedad que indica la resistencia que tiene el material al crecimiento de dicha grieta se denomina tenacidad a la fractura. Para la realización de este ensayo se utilizan probetas con una grieta en su geometría generada por fatiga y se aplica una carga cuasi-estática al mismo tiempo que se registra el crecimiento de la grieta. En este tipo de ensayo se calcula la energía necesaria para que la grieta comience a crecer con y sin hidrógeno. Posteriormente, es este mismo parámetro el que se compara pudiendo observar en ocasiones que la disminución puede ser incluso del 90%.

Otro parámetro relevante para conocer es la velocidad de crecimiento de dicha grieta en el caso de existir cargas cíclicas (fatiga). Para caracterizar este caso se suelen realizar ensayos de crecimiento de grieta por fatiga. El ensayo consiste en la aplicación de cargas a una amplitud constante sobre probetas con una grieta preexistente. A medida que se desarrolla el ensayo se va midiendo el número de ciclos que tarda en crecer la grieta para determinar la velocidad de crecimiento en función de la concentración de tensiones que se está generando con la misma. En el caso de ensayos con un ambiente de hidrógeno se puede apreciar como la velocidad de crecimiento de grieta puede verse incrementada incluso en más de un orden de magnitud. La Figura 15 muestra los resultados obtenidos por Y. Murakami et al. [41] para la caracterización de un acero austenítico 304. Los resultados se comparan con dos ensayos realizados sin carga de hidrógeno a una frecuencia de 1.2 Hz y 0.0015 Hz. Se aprecia cómo en este caso la presencia de hidrógeno tiene un efecto más nocivo que la frecuencia de ensayo aumentando la velocidad de crecimiento de grieta del material al requerir de una menor cantidad de ciclos para alcanzar un cierto tamaño.

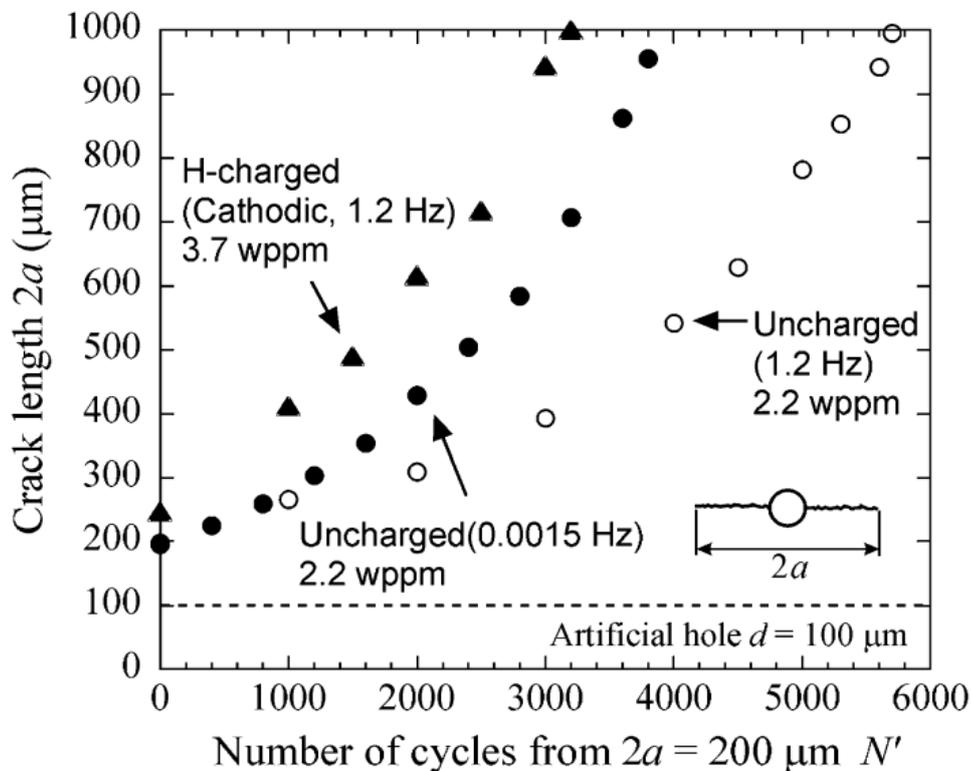


Figura 15. Efecto de la presencia de hidrógeno sobre la velocidad de crecimiento de grieta para un acero austenítico 304 [41].

En los casos mencionados anteriormente se puede valorar la susceptibilidad del acero frente a un ambiente de hidrógeno con la comparación de ciertos parámetros. En el caso de no existir una grieta en el material la susceptibilidad es baja, pero, en el caso de que exista, la misma se ve altamente incrementada. Desde este punto de vista es complicado por tanto comparar los resultados entre diferentes materiales si se realizan diferentes ensayos, aunque cada uno de ellos proporciona información sobre la respuesta del material bajo unas condiciones. Además, la utilización de diferentes ambientes de hidrógeno también dificulta esta comparación. Asimismo, este tipo de ensayos estandarizados requieren de una elevada cantidad de material del que extraer las muestras por lo que puede ser una limitación en determinadas situaciones. Adicionalmente, existen aplicaciones en las que se requiere la realización del estudio en zonas muy concretas del material que no son posibles de caracterizar mediante un ensayo mecánico convencional. Un ejemplo de esta situación sería una zona afectada térmicamente por un recargue de material en el material base, bien sea por fabricación aditiva o por soldadura. La solución para estos casos podría ser el empleo de ensayos miniatura.

Actualmente muchas investigaciones tratan de analizar el fenómeno de fragilización por hidrógeno a nivel atómico o microestructural [42] [43]. Sin embargo, la interpretación de los resultados en una macroescala es complicado y en muchos casos no es posible. Es por ello que la utilización de ensayos entre los convencionales y estos últimos parecen ser los más idóneos.

Existen una gran variedad de ensayos miniatura con el fin de obtener resultados similares a los dados en un ensayo convencional. Los más comunes son ensayos similares a los vistos anteriormente, pero con una geometría de muestra más pequeña. Sin embargo, en muchas ocasiones la fabricación de probetas de pequeño tamaño con esta geometría resulta complicada y los parámetros obtenidos no corresponden fielmente con los obtenidos en ensayos estandarizados debido a la falta de requisitos como puede ser un espesor mínimo. Es por ello que uno de los principales ensayos miniatura empleados es el conocido como Small Punch Test (SPT). Este ensayo utiliza una muestra de unas dimensiones inferiores a 10x10x0.5 mm y permite obtener valores próximos a los de tracción y tenacidad a la fractura. Este ensayo consiste en la realización de un punzonado a una velocidad constante hasta provocar la rotura del componente.

Al igual que en casos anteriores el ensayo SPT ya ha sido utilizado por otros investigadores para la determinación de la susceptibilidad de los aceros al hidrógeno.

Aunque habitualmente este tipo de estudios se realizan bajo cargas electroquímicas de hidrógeno in-situ [19] [44], H. Shin, et. al. [45] emplearon el utillaje de la Figura 16 (a) para analizar el hidrógeno a presión bajo distintas temperaturas. En la Figura 16 (b) se puede apreciar cómo para una presión de hidrógeno constante, los valores de carga y desplazamiento a rotura disminuyen a medida que se reducen las velocidades de desplazamiento del punzón (mayores tiempos de exposición al hidrógeno). Por tanto, y de acuerdo con estos resultados, parece que este tipo de ensayo puede ser utilizado para analizar la susceptibilidad de los aceros.

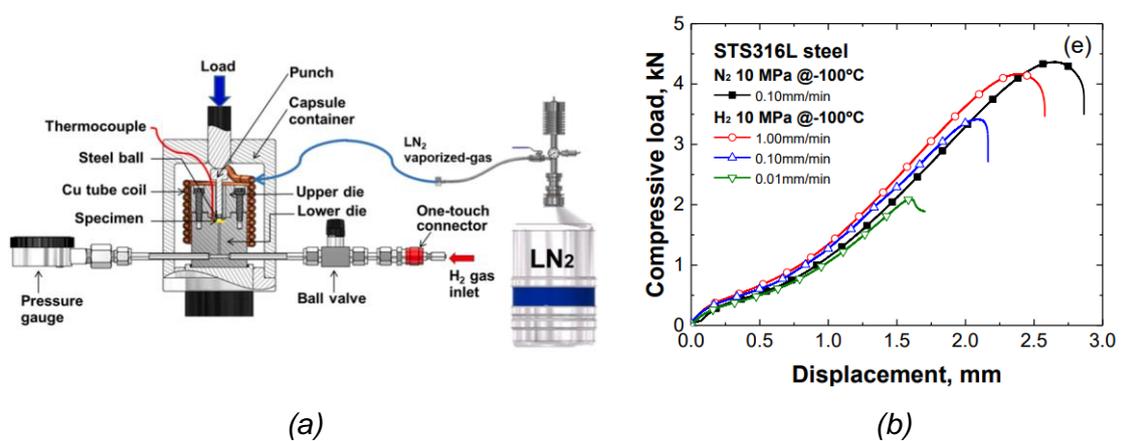


Figura 16. (a) Esquema del utillaje empleado para el estudio bajo hidrógeno a presión. (b) Resultados obtenidos a 10 MPa de presión de hidrógeno y nitrógeno a -100°C para diversas velocidades de ensayo [45].

3. Materiales y metodología experimental

3.1. MATERIALES

En este trabajo se ha estudiado una extensa variedad de aceros estructurales, los cuales tienen un amplio rango de aplicación: fabricación de submarinos, reactores nucleares, estructuras metálicas en ambientes corrosivos, etc. La Tabla 1 muestra todos los aceros que han sido estudiados, clasificados según su microestructura. Además, en la misma tabla se encuentra la composición química de todos ellos.

Tabla 1. Composición química de los aceros (% peso).

Microestructura	Material	C	Mn	Si	Cr	Cu	Ni	Mo
Austenítica	904L	0.019	1.5	0.42	19.58	1.4	24.53	4.25
	316L	<0.03	-	< 0.75	16-18	-	10-18	2-2.5
	316L AM	0.018	0.57	0.604	-	-	11.7	2.4
Ferrítica	AISI 430	0.04	0.35	0.34	16.1	0.22	0.3	0.03
Ferrito-perlítico	S355	0.13	0.8	0.26	1.58	0.27	0.25	0.05
Austenito-ferríticos (dúplex)	DP2205T	0.025	1.38	0.37	22.67	0.17	5.43	3.48
	DP2205L	0.025	1.38	0.37	22.67	0.17	5.43	3.48
	Dúplex 2205	0.03	2	1	22	-	4.5	3
Martensita revenida	AF1BR	0.12	0.39	0.05	8.9	0.05	0.01	0.005
	CrMo700	0.42	0.62	0.18	0.98	-	-	0.22
	CrMo550	0.42	0.62	0.18	0.98	-	-	0.22
	R5	0.23	1.25	0.24	1.05	0.25	1.08	0.51
	H8	0.15	0.25	0.25	1.58	0.13	3.05	0.55
	CrMoV-BM	0.15	0.52	0.09	2.27	-	0.19	1.06
	CrMoV-WM	0.08	0.04	1.08	2.28	-	0.03	0.93

La Tabla 2 muestra la dureza Brinell (HB), las propiedades mecánicas a tracción (límite elástico, YS, límite último a tracción, UTS, alargamiento, E, y reducción de área, RA) y de tenacidad a fractura, J_{1c}. Se puede observar que en este trabajo se han estudiado una amplia gama de aceros con límites elásticos entre 200 y 1150 MPa y tenacidades a la fractura entre 22 y más de 1400 kJ/m².

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los aceros.

Microestructura	Material	HB	YS [MPa]	UTS [MPa]	E [%]	RA [%]	J _{1c} [kJ/m ²]
Austenítica	904L	167	281	613	46	71	1400
	316L	144	223	588	63	71	1000
	316L AM	-	518	677	-	-	-
Ferrítica	AISI 430	166	401	537	17	51	290
Ferrito-perlítico	S355	153	386	472	32	77	750
Austenito-ferríticos (dúplex)	DP2205T	186	520	820	-	-	-
	DP2205L	186	524	787	40	70	600
	Dúplex 2205	245	701	868	26	52	1063
Martensita revenida	AF1BR	229	550	724	21	-	260
	CrMo700	207	622	710	23	61	580
	CrMo550	307	1023	1113	14	49	280
	R5	352	920	1015	-	-	821
	H8	300	790	857	21	68	450
	CrMoV-BM	228	597	710	20	-	530
	CrMoV-WM	380	1019	1120	17	57	22

Para los aceros austeníticos se han seleccionado tres aceros inoxidables con un alto contenido en níquel y bajos porcentajes en carbono. A pesar de sus bajas propiedades mecánicas, su gran resistencia a la corrosión hace que sean de gran interés para su uso industrial en una gran cantidad de sectores, empleándose en tanques, válvulas, bombas, intercambiadores de calor, etc. Se puede observar que en este caso el acero AM316L (producido por fabricación aditiva mediante cama de polvo) consigue mejorar las propiedades mecánicas a tracción del material considerablemente.

Como acero ferrítico se ha seleccionado la aleación AISI 430 que se caracteriza por su bajo contenido en níquel y alto contenido en cromo. Esta aleación no destaca por sus propiedades mecánicas si no que lo hace, al igual que en el caso anterior, por su resistencia a la corrosión. Así, su uso principal está ligado a la industria del petróleo, tratamientos químicos o equipamiento de restaurantes.

El acero S355 es un acero estructural ferrito-perlítico. Además de por su gran capacidad de deformación con un valor de límite elástico correcto, destaca por ser una aleación soldable. Estas cualidades son las que hacen que sea una de las principales aleaciones empleadas en construcción.

En cuanto a los aceros austenito-ferríticos (denominados comúnmente como dúplex) se han seleccionado dos aleaciones de la calidad 2205, denominadas como DP2205 y Dúplex 2205, con variaciones mínimas en su composición. Este es un acero inoxidable utilizado en una gran variedad de aplicaciones industriales por su gran comportamiento mecánico y resistencia a la corrosión. Su alto contenido en cromo (entorno al 22%), hace que tenga una resistencia a la corrosión muy elevada. Si se compara con las aleaciones inoxidables austeníticas de estudio, además de disponer de un comportamiento mecánico claramente superior, dispone de una alta resistencia a la corrosión para la mayoría de condiciones de servicio. Esto hace que sea frecuentemente empleado en depósitos a presión, tanques, tuberías, etc que tengan que prestar servicio en ambientes especialmente severos. Además, en la Tabla 2 puede observarse que el grado denominado "DP" se ha estudiado en dos direcciones en función de la orientación de las bandas de ferrita y austenita (L, longitudinal y T, transversal)

Finalmente, para el caso de la martensita revenida se han seleccionado una gran variedad de aleaciones destinadas a diversidad de aplicaciones. De entre ellos se seleccionan dos aceros comerciales (CrMo y CrMoV) y tres aceros desarrollados para aplicaciones específicas (AF1BR, H8 y R5). La aleación CrMo es empleada en una inmensa variedad de aplicaciones al tratarse de una aleación muy versátil al poder tener una alta resistencia a la corrosión o unas elevadas propiedades mecánicas en función de su composición química o proceso de fabricación. Así se aplica en sectores como el automovilístico, aeroespacial, energético o petrolífero. El CrMoV por su parte es un acero de herramienta que destaca por su dureza y resistencia al desgaste. Además, diferentes estudios indican que la presencia de carburos de vanadio puede mejorar su comportamiento frente al hidrógeno. En el caso del AF1BR es un acero Eurofer, empleado

habitualmente en sectores como el nuclear. La aleación H8 es un acero de alta resistencia que es empleado para la construcción de submarinos. Finalmente, el acero R5 es una aleación rica en cromo, níquel y molibdeno que es empleada habitualmente para las cadenas destinadas a la fijación de estructuras offshore.

3.2. ENSAYO SMALL PUNCH TEST

Para la realización de este ensayo se siguió la metodología establecida en la norma UNE EN 10317 [46]. Las probetas utilizadas en este trabajo tienen unas dimensiones de 10 mm x 10 mm x 0.5 mm de espesor. En primer lugar, es necesario preparar superficialmente las muestras con objeto de obtener una superficie con baja rugosidad e idónea para todo tipo de ensayos, evitando desviaciones en los resultados por este motivo. Para ello se desbasta la superficie de las muestras con papel abrasivo de SiC de grano 1200 hasta obtener una superficie homogénea. Con el fin de conocer exactamente el espesor de la muestra se emplea un micrómetro para tomar cinco medidas del espesor del material (una en cada esquina de la muestra y otra central) y así establecer el espesor medio de la muestra. Para cada condición de estudio se ha realizado un mínimo de dos ensayos.

El dispositivo de ensayo se muestra en la Figura 17, donde se indica cada una de sus partes principales. Las matrices empleadas para la fijación de la muestra disponen de un agujero pasante. Dicho agujero dispone de un diámetro de 4 milímetros para la matriz inferior, y 2.5 milímetros para la matriz superior (por la que discurrirá el punzón). El punzón con el cual se realiza el punzonado tiene una flexibilidad de 0.000103 mm/N (medida de manera experimental según norma) y un extremo semiesférico en contacto con la probeta de 1.25 milímetros de radio. Para obtener un registro preciso del desplazamiento del punzón se ha empleado un extensómetro del tipo COD (Crack Opening Displacement).

El dispositivo completo se dispone en una máquina de ensayos electromecánica Synergy equipada con una célula de carga de 5kN como se observa en la Figura 17 (b).

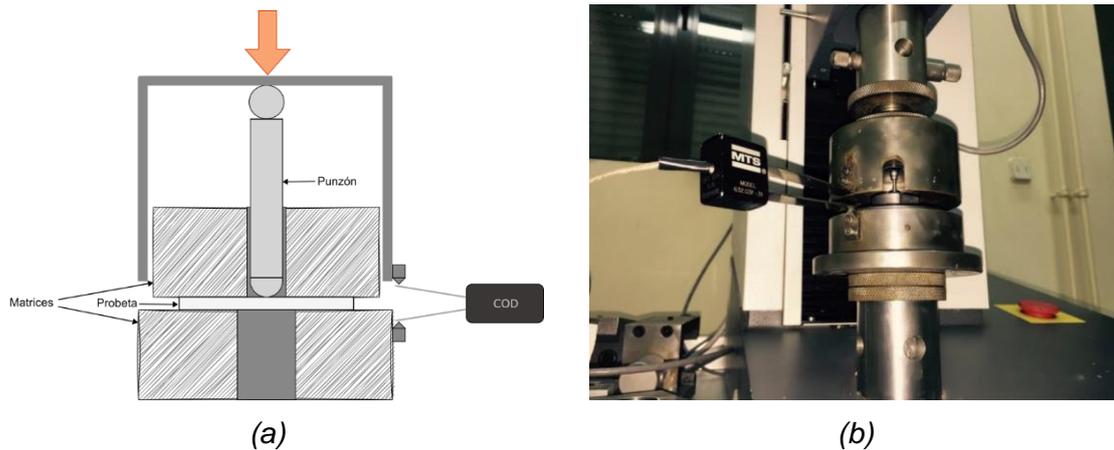


Figura 17. (a) Esquema del montaje de la probeta en el ensayo. (b) Configuración del ensayo.

Los datos recogidos durante el ensayo son la fuerza mediante la célula de carga y el desplazamiento del punzón con el extensómetro. Esto permite obtener una curva carga-desplazamiento del punzón similar a la Figura 18 (en el caso de aceros). En ella se pueden distinguir cinco zonas principales [47]:

- Zona I: representa el comportamiento elástico del material.
- Zona II: está relacionada con la transición elastoplástica del mismo.
- Zona III: se identifica una plasticidad generalizada para todo el componente.
- Zona IV: se produce una reducción del espesor de la probeta.
- Zona V: se alcanza la carga máxima que es capaz de soportar el componente (F_{max}) junto con su posterior fractura (F_f).

El punto F_y representa la transición de la deformación elástica a la elastoplástica. Para determinarlo se calcula la intersección de la curva carga-desplazamiento con una recta paralela a la pendiente inicial de la zona elástica (línea discontinua verde) desplazada el espesor de la muestra dividido entre diez (línea discontinua roja).

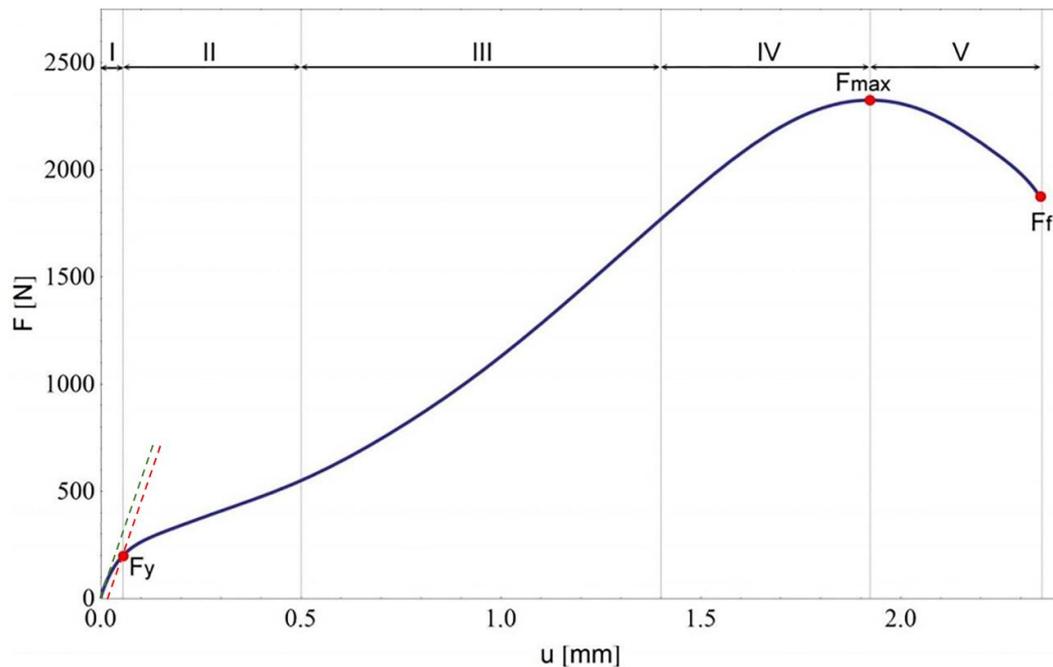


Figura 18. Curva carga-desplazamiento resultante del ensayo Small Punch Test [47].

En el caso de los ensayos al aire se empotra la muestra entre las dos matrices metálicas y se fija una velocidad de desplazamiento del punzón constante de 0.2 mm/min.

Con objeto de analizar los resultados bajo unos valores más representativos y así obtener una estimación del comportamiento del material en términos ingenieriles, se aplican las correlaciones de las Ecuaciones 5 y 6 para obtener una estimación del límite elástico (σ_y) y la tensión a rotura (σ_u) [18].

$$\sigma_y = \frac{0.346 \cdot P_y}{t^2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

$$\sigma_u = \frac{0.277 \cdot P_m}{t \cdot d_m} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Con el fin de adaptar el dispositivo SPT para llevar a cabo los ensayos en hidrógeno in-situ mediante carga electroquímica se realizaron ciertas modificaciones. Para ello, en la matriz inferior se dispuso una cavidad donde se introducen el electrolito y el electrodo auxiliar (platino). La corriente aplicada será a través del electrodo de platino y el punzón metálico que está en contacto con la muestra SPT. Con el fin de asegurar en todo momento el contacto del electrolito con la muestra, se voltea el dispositivo disponiendo del electrolito en la zona superior. Además, dado que el electrolito se ubica en la parte interior de una de las matrices, estos elementos no pueden ser de un material conductor que produzca

variaciones en la densidad de corriente aplicada sobre la probeta. Por tanto, se fabricaron matrices cerámicas (Al_2O_3) en una configuración como la mostrada en la Figura 19.

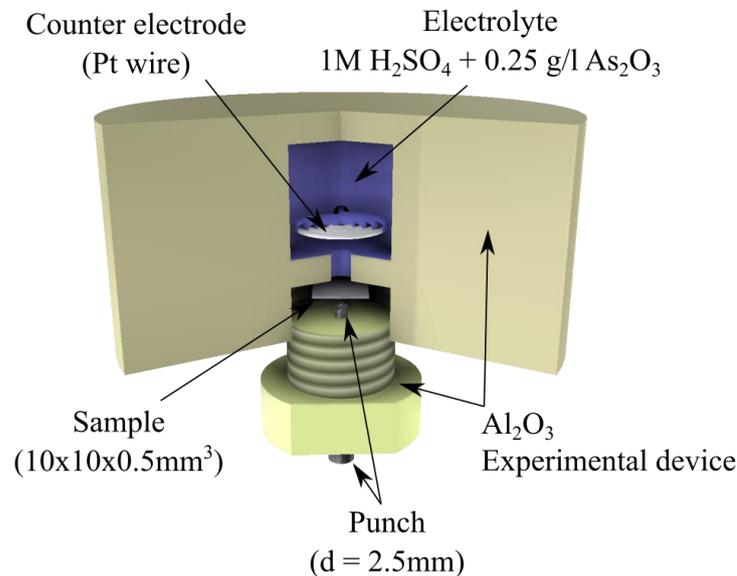


Figura 19. Esquema de la configuración del ensayo para la realización de los ensayos SPT bajo carga de hidrógeno electroquímico in-situ.

Las condiciones de ensayo en ambiente de hidrógeno no están reguladas de acuerdo a ninguna normativa. Por ello, en este trabajo se han dispuesto unas condiciones determinadas a todos los materiales en base a trabajos previos. Además, la utilización de los mismos parámetros permitirá comparar los resultados obtenidos para cada uno de los materiales. Así se expondrá al material a hidrógeno mediante cargas electroquímicas con diferentes disoluciones acuosas bajo una densidad de corriente aplicada mediante una fuente de corriente. El procedimiento de ensayo será in-situ, a temperatura ambiente y bajo una velocidad de desplazamiento del punzón lenta de 0,02 mm/min que permita aumentar los tiempos de ensayo y por tanto la difusión de hidrógeno a la zona de proceso [19].

En caso de que el hidrógeno haya tenido un efecto nocivo sobre el comportamiento del material, se distingue una variación en los resultados, no solo en los valores de las curvas carga-desplazamiento, sino que también en la superficie de fractura. En cuanto a la geometría de la curva, ésta variará en función de lo severa que haya sido la fragilización. Por lo general, no se aprecian diferencias en el comportamiento en las zonas elástica y elastoplástica, y comienza a distinguirse una pérdida de linealidad en la zona plástica, aunque puede producirse en zonas posteriores o, incluso, no llegar a distinguirse si el hidrógeno no ha tenido efecto. La superficie de fractura se ve afectada debido a las variaciones en la capacidad de deformación del material. Para los ensayos realizados al

aire y en materiales no afectados por el hidrógeno, se produce una fractura de tipo dúctil en la que la propagación de la grieta produce un fallo con una geometría semicircular. Si el material se ve afectado por el elemento, el mecanismo de fallo será frágil dando lugar a una superficie que se caracteriza por la presencia de grietas radiales en torno al punto de incidencia del punzón. La Figura 20 muestra la variación de estas dos características para un ensayo realizado al aire (curva negra) y otro afectado por el fenómeno de fragilización por hidrógeno (curva azul).

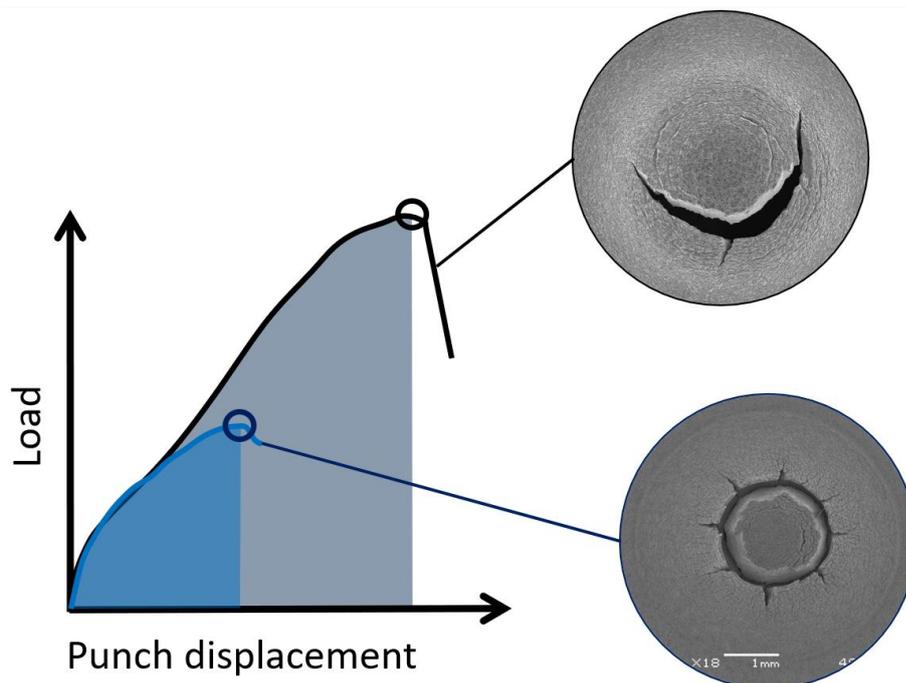


Figura 20. Diagrama carga-desplazamiento típico para los ensayos realizados al aire (negro) y bajo carga de hidrógeno (azul) junto con sus respectivas superficies de fractura y energías de fractura (área encerrada bajo la curva).

Uno de los parámetros más representativos del efecto del hidrógeno en el material es la energía de fractura (W). Este parámetro está estrechamente relacionado con la tenacidad a la fractura que en presencia de hidrógeno se ve altamente influenciada. Para el cálculo de este, se determina el área encerrada debajo de la curva hasta el punto de máxima carga del ensayo (partes sombreadas de la Figura 20). Si el hidrógeno ha tenido un efecto adverso ante la capacidad de deformación del material, este parámetro será un buen indicativo de la severidad de este fenómeno al tener en cuenta la reducción de la carga y del desplazamiento producido durante el ensayo.

Para poder comparar las diferencias entre los distintos aceros, se mide este parámetro de manera porcentual bajo la designación del Índice de Fragilización por Hidrógeno (HEI, de sus siglas en inglés). Así, se aplica la Ecuación 7 con la que se compara la energía de fractura de los ensayos realizados al aire con la de los ensayos realizados bajo carga de hidrógeno (se normalizan estos valores dividiéndolos entre el espesor de la probeta, t , al cuadrado).

$$HEI[\%] = \frac{\left(\frac{W_{aire}}{t^2} - \frac{W_H}{t^2}\right)}{\frac{W_{aire}}{t^2}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación (7)}$$

Cuando el valor de HEI es 0% indica que el hidrógeno no afecta al acero, mientras que si es igual a 100% el acero es completamente susceptible a este elemento.

3.3. GENERACIÓN DE AMBIENTE DE HIDRÓGENO

En este trabajo se ha estudiado tanto el efecto del hidrógeno interno como externo para la realización del estudio en detalle del material. Se han aplicado los procedimientos de carga descritos a continuación:

3.3.1. Método electroquímico

Para la generación de ambiente por métodos electroquímicos se ha empleado electrodo de trabajo el correspondiente acero a estudiar combinado con un electrodo auxiliar de platino. En todos los casos se llevó a cabo un control galvanostático de la reacción, es decir, se ha aplicado una corriente constante entre el acero y el electrodo de platino. Para ello se utilizó un potencióstato Gamry Interface. La corriente aplicada depende de la superficie de muestra expuesta. Con objeto de poder establecer una relación entre este tipo de ensayo y otros en los que el área de la muestra expuesta varíe, se establecen las condiciones en las que se realizan los estudios en función de la densidad de corriente (mA/cm^2) en lugar de establecer una corriente fija.

En este estudio se realizaron diferentes modificaciones en la realización de ensayos en función de los resultados que se fueron obteniendo.

1. Ensayos SPT in-situ: En este caso se utilizó un electrolito ácido ($\text{pH} = 1$) de H_2SO_4 1M con 0.25 g/L de As_2O_3 con una densidad de corriente de $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Bajo dichas condiciones se analizó la susceptibilidad de todos los materiales

- presentados en apartados anteriores. Además, en el caso del material con mejor comportamiento frente al hidrógeno se aumentó la densidad de corriente a 5 mA/cm^2 , incrementando la concentración en la muestra durante el ensayo.
2. Ensayo SPT con precarga + in-situ: Sobre el material seleccionado para el estudio, se buscó establecer unas condiciones de carga más severas con el fin de aumentar el contenido de hidrógeno en el material. Se han realizado precargas de hidrógeno empleando un electrolito salino 3% NaCl a una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 . Bajo estas condiciones, se modificó la temperatura y los tiempos de carga. Se ha realizado una precarga a temperatura ambiente con un tiempo de carga de 48 horas y dos precargas a 80°C en las que se mantuvo las muestras bajo estas condiciones durante 2 y 4 semanas. Posteriormente se realizó el ensayo in-situ bajo las mismas condiciones de precarga descritas y a temperatura ambiente.
 3. Ensayo SPT ex-situ: En este caso se realizó una precarga a 80°C como la descrita en la situación anterior durante 5 semanas. La muestra del material seleccionado para el estudio en detalle fue ensayada en condiciones de laboratorio, únicamente con hidrógeno interno.

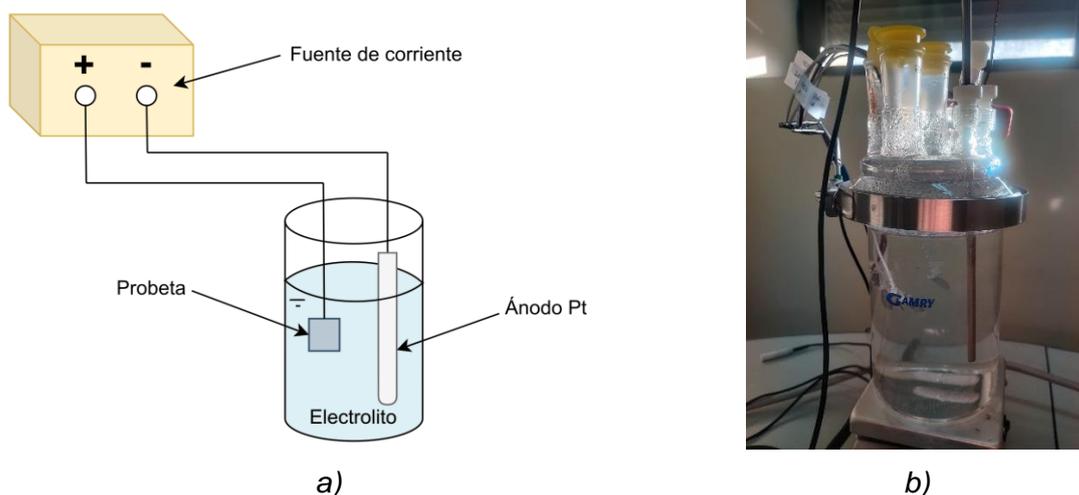


Figura 21. a) Esquema del conexionado del ensayo. b) Configuración del ensayo.

En el caso de las muestras sometidas a precargas de hidrógeno, dado que a medida que se produce el hidrógeno el electrolito pierde progresivamente rendimiento, es necesario que éste sea renovado periódicamente. Para definir el momento en que es necesario efectuar esta acción, se realiza una monitorización diaria del potencial en el

sistema. Por lo general fue necesario realizar esta operación entre una y dos veces a la semana.

3.3.2. Método con hidrógeno gas a presión

Ciertas muestras SPT fueron precargadas con hidrógeno gaseoso en el reactor a presión (autoclave) que se muestra en la Figura 22. Este reactor está disponible en las instalaciones de la Fundación IDONIAL, en Avilés, Asturias.



Figura 22 Reactor a presión disponible en centro tecnológico IDONIAL

Para realizar la carga, las probetas permanecieron en contacto con hidrógeno gaseoso durante 24 horas a 350°C bajo una presión de 195 bares. Una vez finalizado el proceso de carga, se mantuvieron las probetas en nitrógeno líquido (-196°C) hasta la realización del ensayo, evitando así pérdidas de hidrógeno al disminuir drásticamente el coeficiente de difusión bajo esta temperatura.

3.4. ESTUDIO DE INTERACCIÓN HIDRÓGENO-ACERO

Durante las precargas de las muestras SPT mediante métodos electroquímicos e hidrógeno gas a presión se incluyeron muestras adicionales del mismo material. El objetivo fue medir la cantidad de hidrógeno introducido en el acero durante este proceso de carga y por tanto el que se tiene en la muestra durante el ensayo. Para ello se utilizó el analizador Leco DH-603 de la Figura 23.



Figura 23. Equipo empleado para medir la concentración de hidrógeno en el material

El equipo eleva la temperatura en la probeta hasta los 1100°C para provocar un aumento en el coeficiente de difusión del material y así facilitar la salida del elemento. Se mantiene la muestra a esa temperatura durante 300 segundos mientras que se mide la variación en la conductividad térmica en el flujo de nitrógeno provocada por la interacción con el hidrógeno. El valor final obtenido del ensayo se basa en una recta de calibración que ha sido generada a partir del uso de unos patrones calibrados con una concentración de hidrógeno específica.

4. Resultados

4.1. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS ESTRUCTURALES

En primer lugar, se llevaron a cabo los ensayos SPT en todos los aceros bajo condiciones de laboratorio sin un ambiente agresivo de hidrógeno. Una vez realizados los ensayos se analizaron los datos para comprobar el error obtenido al calcular propiedades mecánicas de los materiales (límite elástico y tensión última) mediante las correlaciones propuestas en las Ecuaciones 5 y 6. Para ello se obtuvieron los valores representativos de la curva carga desplazamiento SPT de cada material (P_y/t^2 y $P_{max}/(t \cdot dm)$). La Tabla 3 muestra dichos valores, al igual que la energía hasta el punto de máxima carga dividida por el espesor al cuadrado (W_m/t^2). Este último valor, de acuerdo a la Ecuación 7, se utilizará para determinar posteriormente la susceptibilidad del material.

Tabla 3. Valores característicos obtenidos de los ensayos SPT al aire.

Material	P_y/t^2	$P_{max}/(t \cdot dm)$	W_m/t^2
316L	995.42	2123.91	10028.54
AM316L	1582.02	2457.52	7050.89
904L	1055.99	1970.39	8426.54
AISI430	1231.89	1703.27	5454.90
S355	1029.50	1557.88	5925.64
DP2205T	1593.60	2750.41	10923.15
DP2205L	1625.59	2620.87	9460.21
Dúplex 2205	1895.33	2745.40	9597.54
AF1BR	1691.86	2705.56	8314.68
CrMo700	1668.41	2465.99	7462.11
CrMo 550	2322.47	3538.84	4890.04
R5	2461.88	3179.52	8375.91
H8	1890.45	2531.28	8677.04
CrMoV-BM	1770.73	2455.79	8697.79
CrMoV-WM	2683.34	3705.32	11916.81

En la Figura 24 se representan los valores característicos del ensayo SPT frente al límite elástico y tensión última real (obtenida por ensayos de tracción). Además, también se ha incluido la correlación de T.E. García et al. [18] pudiendo observar los errores entre los valores reales y los calculados. En el caso del cálculo del límite elástico con dicho parámetro la aproximación para la gran mayoría de los materiales es bastante buena. En el caso del cálculo de la tensión última, la correlación proporciona unos valores muy próximos a los de tracción y en la mayoría por encima de la Ecuación 6. Esto indica que aún mostrando valores muy próximos a los “reales” la correlación proporcionará resultados por el lado de la seguridad en la mayoría de los casos (ligeramente inferiores).

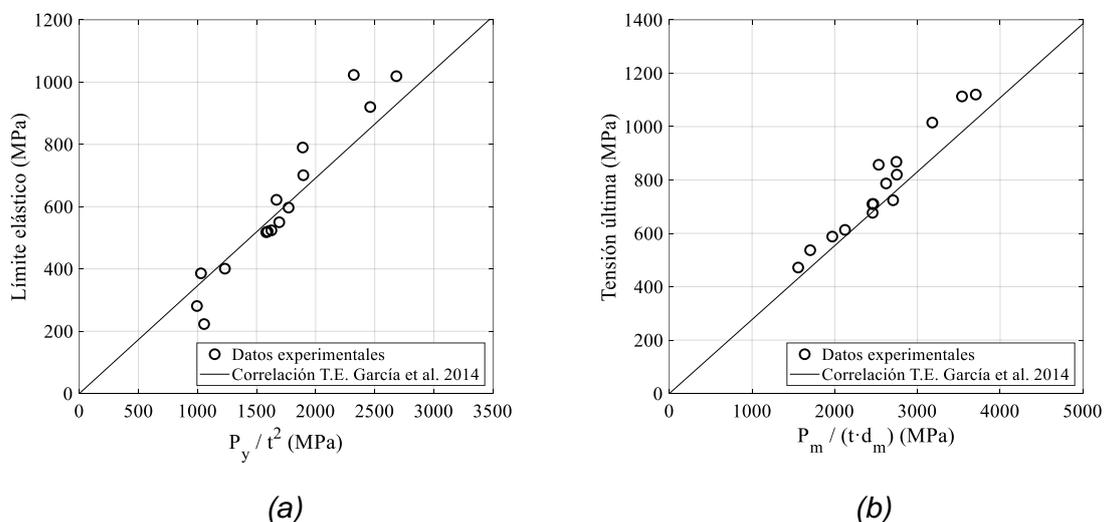


Figura 24. Representación gráfica de los valores obtenidos y su ajuste con la correlación empleada en el estudio para estimar (a) el límite elástico y (b) la tensión última.

A continuación, se llevaron a cabo los ensayos SPT en hidrógeno. La Figura 25 muestra las curvas carga-desplazamiento obtenidas para la totalidad de los materiales a estudiar además del valor HEI calculado a partir de la Ecuación 7. Como se puede observar gráficamente los comportamientos entre los diferentes aceros es completamente diferente. En este sentido algunas curvas (ej. AM316L) tienen un comportamiento similar en condiciones de laboratorio como en condiciones de hidrógeno. En otros casos la susceptibilidad del material es notable reduciendo considerablemente estas curvas (ej. CrMoV-BM). Por último, en ciertos aceros se ha identificado un comportamiento inusual en el que la curva tiende a ser plana al alcanzar un nivel. Este tipo de comportamiento se ha identificado en los materiales más susceptibles al hidrógeno y que han alcanzado probablemente su fragilización máxima en dichas condiciones de ensayo (ej. CrMoV-WM). Actualmente este fenómeno se está estudiando mediante un modelo de elementos finitos.

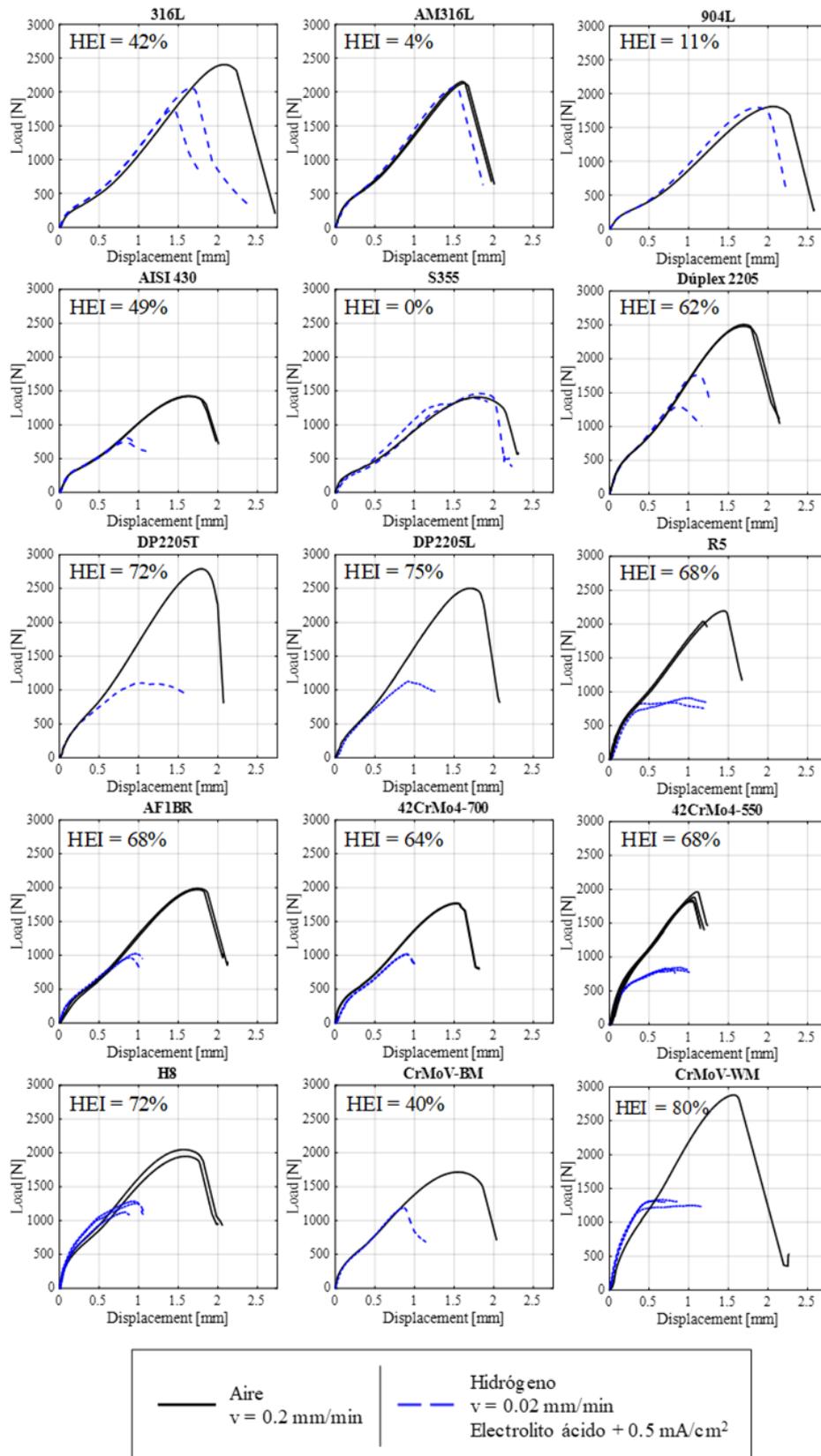


Figura 25. Curvas SPT Carga-Desplazamiento de los diferentes aceros al aire (curvas negras continuas) y en presencia de hidrógeno (curvas azules discontinuas).

Además, también se analizaron las superficies de fractura de las muestras. A modo de comparación, en la Figura 26 se muestra la superficie del acero 42CrMo4-700 bajo condiciones de aire y en ambiente de hidrógeno. En el caso de la muestra ensayada al aire la rotura es completamente dúctil con una rotura comúnmente denominada en “sonrisa”, mientras que cuando está presente el hidrógeno comienzan a observarse grietas radiales y la zona de rotura cada vez está más centrada con el eje de aplicación del punzón (indicando una rotura prematura).

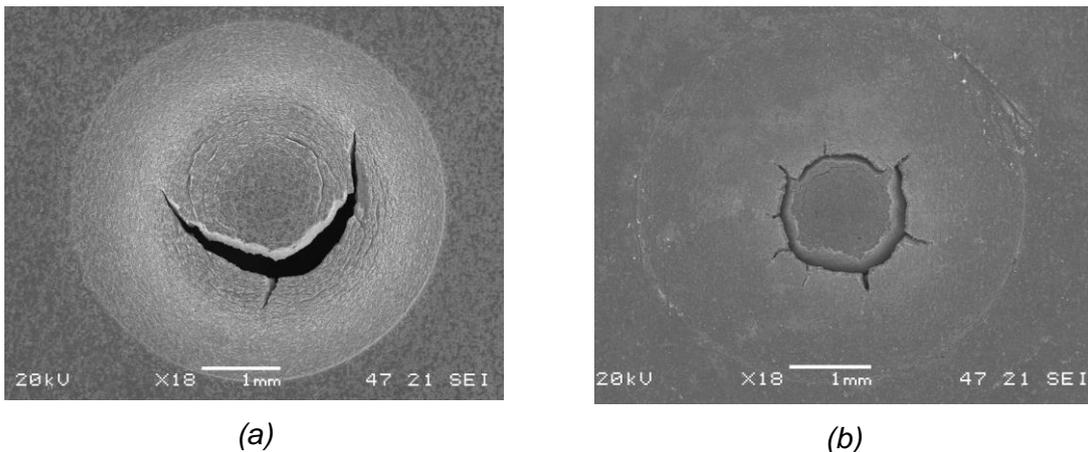


Figura 26. Superficie de fractura del ensayo SPT del acero 42CrMo4-700. (a) Al aire; (b) en hidrógeno.

Dado que los resultados obtenidos difieren mucho entre los distintos aceros, se decide elaborar la gráfica de la Figura 27 con el objeto de tratar de identificar una dependencia en los resultados en cuanto al límite elástico y la microestructura de los materiales. En ella se representan los valores de HEI (Ecuación 7) obtenidos para cada material frente a su respectivo límite elástico (proveniente de los ensayos de tracción). Los valores se agrupan por colores en función de su microestructura.

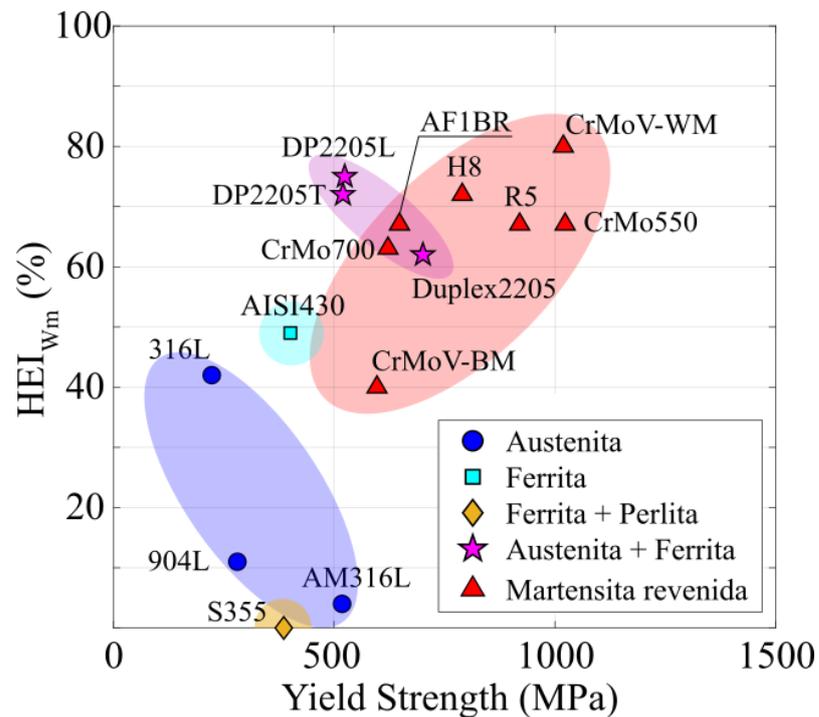


Figura 27 Representación gráfica de los resultados del índice de fragilización por hidrógeno función del límite elástico.

En términos generales se puede apreciar cómo a medida que aumenta el límite elástico de los materiales, también lo hace el índice de fragilización por hidrógeno. Como se había mencionado anteriormente, este concepto puede verse también reflejado en la literatura donde otros investigadores han podido observar el mismo fenómeno [7] [9] [10] [11]. Sin embargo, cuando se agrupan los materiales por microestructura este concepto no siempre se cumple.

Una de las excepciones son los aceros con microestructura austenítica en los que puede apreciarse claramente un descenso de la susceptibilidad al hidrógeno con el incremento del límite elástico. El acero inoxidable 316L ha sido reportado en la literatura [14] [15] como una aleación con una mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en comparación a su homónimo producido por fabricación aditiva (AM316L) que no sufre apenas este fenómeno. Este comportamiento se debe en gran medida a la transformación martensítica producida por la deformación del ensayo mecánico y la interacción del hidrógeno con dicha microestructura martensítica (más susceptible como se puede observar en Figura 27 y también reportada en la literatura [31] [32]). La rápida solidificación del material en el proceso de fabricación del AM316L hace que tenga una microestructura compleja que resulta muy estable frente a la transformación martensítica. Estas diferencias

microestructurales explicarían las variaciones en el rendimiento de ambos materiales. Por otra parte, el alto contenido de Ni del acero 904L hace que disponga de una austenita más estable y, por tanto, una menor transformación y fragilización por hidrógeno con respecto al 316L. En este sentido, aunque el acero 904L presente una fragilización del 11%, observando las curvas y los resultados el valor obtenido podría estar dentro del error del ensayo, siendo necesario ensayar un mayor número de muestras tanto al aire como en hidrógeno. Independientemente, de este hecho, se puede observar cómo los aceros inoxidable austeníticos muestran una susceptibilidad prácticamente nula en algunos casos.

El acero inoxidable ferrítico AISI430 es el único que ha sido estudiado con una microestructura de este tipo. En él se ha alcanzado un HEI con una pérdida cercana al 50% en el parámetro de estudio. Este tipo de aceros se producen por un proceso de laminación en caliente, que tiende a provocar un fuerte estado tensional en sus bordes de grano y una elevada presencia de hidrocarburos en su microestructura según la literatura [48] [17]. Esto hace que el material sufra una acumulación de hidrógeno localizada en esos puntos, lo que podría explicar su bajo rendimiento frente al hidrógeno. Otro de los aceros frente al cual podría compararse es el acero S355 el cual tiene una microestructura ferrito-perlítica. En este caso para un límite elástico similar, el comportamiento frente a hidrógeno difiere en gran medida. A nivel microestructural, la principal diferencia de este acero radica en la presencia de perlita. Por tanto, al no observarse ningún síntoma de fragilización por hidrógeno en el acero S355 y sí en el AISI430, se puede suponer que la perlita probablemente tenga un efecto muy favorable ante estos ambientes. Esta suposición deberá ser estudiada más en profundidad mediante otro tipo de ensayos al igual que revisando la literatura de una forma más exhaustiva.

Finalmente, las microestructuras con peor comportamiento frente al hidrógeno, con altos límites elásticos, han sido las austenito-ferríticas y las formadas por martensita revenida. Para la primera de ellas, nuevamente se aprecia una relación inversa entre el HEI y el límite elástico. En primer lugar, se puede observar que los valores de fragilización obtenidos para el acero DP2205 tanto en una como en otra dirección son similares, indicando que no existe diferencia significativa en este sentido para este ensayo en concreto. En otros trabajos realizados por el grupo de investigación y de acuerdo con la literatura [16], el hidrógeno difunde más rápido por las bandas de ferrita que por las de austenita, siendo el transporte principal por las primeras. En un principio cabe pensar que a un mayor contenido de ferrita mayor será la difusión de hidrógeno hacia la zona de

proceso y posiblemente mayor la fragilización. Sin embargo, en este caso se dispone de dos aceros dúplex (Dúplex 2205 y DP2205) que muestran una proporción de austenita/ferrita bastante similar. Por otro lado, en otros ensayos mecánicos se ha podido observar una delaminación en las intercaras de ambas fases indicando una mayor acumulación de hidrógeno en las mismas o una mayor susceptibilidad en dichos puntos. Por ello, se decidió realizar un análisis microestructural con el fin de contabilizar tanto la proporción de cada una de las fases como la densidad de intercaras en el material. En este sentido cuanto mayor sean las bandas de ferrita mayor será el transporte y cuanto mayor sea la densidad de intercaras más susceptible será el material. La Figura 28 representa una micrografía general de cada uno de los materiales a la misma escala. Tras el análisis realizado con el software Image J, la proporción entre ferrita/austenita es del 51 y 54% para el Dúplex 2205 y DP2205 respectivamente. En ese sentido el acero Dúplex 2205 explicaría su menor fragilización. El siguiente paso fue medir la densidad de intercaras de cada uno de ellos. El Dúplex 2205 presenta un ancho de banda de entre 7 y 9 micras, mientras que el DP2205 este valor se encuentra entre 5 y 6 micras. La menor separación entre bandas supone una mayor densidad de intercaras en el material, claramente visible en la Figura 28. Ambos hechos explicarían la diferencia de comportamiento entre un material y otro frente al hidrógeno.

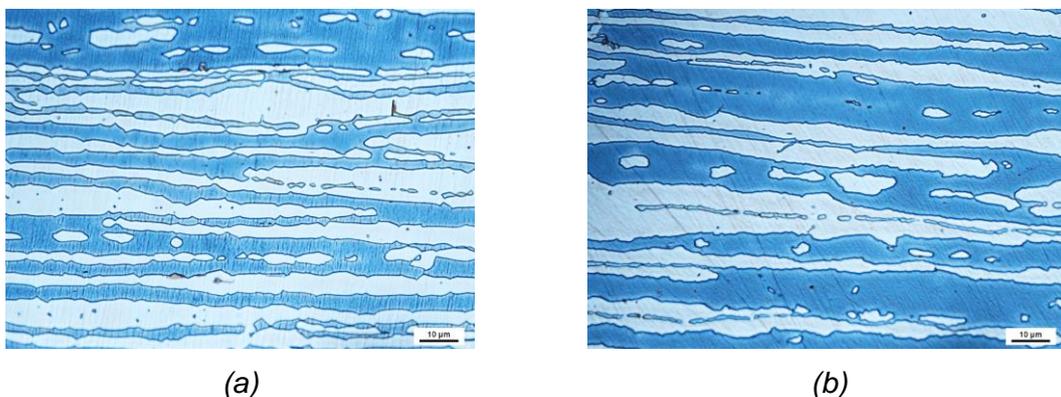


Figura 28. Microestructura de los aceros Dúplex; (a) DP2205; (b) Dúplex 2205.

Por último, en la microestructura martensítica se ha identificado un aumento en el HEI proporcional al límite elástico. Adicionalmente, su comportamiento se relaciona con la dureza del material al alcanzar una mayor fragilización a medida que aumenta este parámetro. El motivo de este comportamiento es la relajación microestructural que se desarrolla en procesos de revenido más largos o a mayor temperatura como se indica en trabajos realizados por A. Zafra et al. [12].

Cabe destacar el acero CrMoV-BM, este tiene una microestructura y límite elástico similar al 42CrMo4-700, sin embargo, su susceptibilidad al hidrógeno es mucho menor. Para la producción de este tipo de acero se realiza un revenido a 720°C durante 3h. Durante este proceso existe una precipitación de carburos de vanadio que permiten al material aumentar su tenacidad y, además, mejorar su comportamiento frente al hidrógeno. Estos carburos actúan como fuertes trampas de hidrógeno impidiendo la acumulación de este en zonas críticas, siendo en este caso los paquetes formados por láminas de martensita [19].

Tras haber observado los diferentes comportamientos de las familias de aceros se puede concluir que ligeros cambios en la microestructura o composición química pueden significar un gran cambio en la susceptibilidad de estos.

Independientemente de ser necesario un mayor estudio de diferentes microestructuras y características del material, los aceros estudiados y la elaboración de la Figura 27 permite seleccionar el acero en función de su límite elástico, microestructura y del grado de susceptibilidad al hidrógeno. En general dicha selección dependerá de los casos específicos de uso. Observando la susceptibilidad del material las microestructuras austeníticas y ferrito-perlíticas son las que mejor se comportan. Tanto el acero S355 y AM316L destacan por sus bajos índices de fragilización por hidrógeno (inferiores al 5%) y un ligero límite elástico superior al resto de aceros del mismo rango. En el caso del AM316L es el que parece tener una mejor relación entre propiedades y su composición química al permitir trabajar en situaciones de alta corrosión. Además, la utilización de la fabricación aditiva está desarrollándose rápidamente permitiendo obtener geometrías complejas con bajo nivel de desechos. Por todo ello, el acero AM316L, ha sido seleccionado para la realización de un estudio con más detalle.

4.2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN EL ACERO AM316L

En el caso de la aleación AM316L, al tratarse de un material obtenido por fabricación aditiva puede mostrar un comportamiento heterogéneo debido a los cambios de temperatura en las diferentes zonas del material durante su proceso de fabricación. Además, también es posible encontrar defectos como poros o faltas de fusión que influiría en las mismas. Todo ello hace que las propiedades mecánicas del acero puedan variar en función de la posición de impresión tanto en el plano como en altura. Por tanto, se decidió realizar una caracterización previa con el fin de determinar la idoneidad de este proceso de

fabricación. El ensayo SPT al usar dimensiones de probeta tan pequeñas permite caracterizar esta variación de manera idónea. Además, los resultados obtenidos previamente en ensayos al aire mostraron la capacidad del ensayo SPT para obtener tanto el límite elástico como la tensión última.

Desde el punto de vista de caracterización en ambiente de hidrógeno, el dispositivo de ensayo es similar al mostrado anteriormente. El objetivo de este apartado será comprobar la variación de la susceptibilidad del material en condiciones de hidrógeno muy agresivas. Por ello, únicamente se modifican las condiciones y el procedimiento de carga de hidrógeno.

4.2.1. Verificación de la calidad del acero

Este material ha sido producido por fabricación aditiva empleando la técnica de fabricación en cama de polvo. En esta técnica se deposita una fina capa de polvo en el área de trabajo. Una fuente de energía (láser o haz de electrones) incide en determinadas zonas de ellas fundiendo el polvo y generando una de las capas del componente al solidificarse. Se añade material adicional y se repite el proceso hasta completar la pieza. Una mayor información del proceso de impresión y de los parámetros utilizados están descritos en G. Álvarez et al 2023 [15].

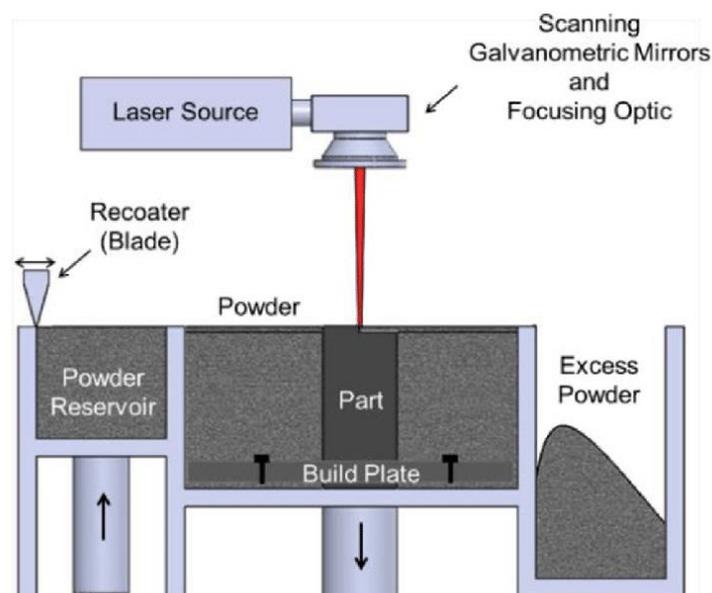


Figura 29. Esquema del proceso de fabricación aditiva por cama de polvo.

Con el fin de analizar la heterogeneidad del material se mecanizaron lascas de 0.5 milímetros de espesor en las dos zonas de estudio representadas en color rojo en la Figura 30. A continuación, estas lascas fueron cortadas en muestras de 10x10 mm con el fin de realizar ensayos SPT al aire según las condiciones previamente definidas. Con el fin de tener una buena trazabilidad se identifican las muestras en función de la altura para analizar su cercanía al inicio y fin del proceso (laca superior e inferior), profundidad (izquierda, I, y derecha, D) y en base a su longitud (numerando las probetas de izquierda a derecha). Como puede observarse en este caso se observará si hay alguna variación tanto en la altura de la pieza como en la posición de impresión. Debido a las dimensiones de la pieza es posible sacar un total de 28 muestras. La mitad de estas muestras corresponden a la laca inferior y la otra mitad a la superior. De las 14 probetas por laca, 7 se encuentran en la fila I y otras 7 en la fila D para cada una de las lascas.

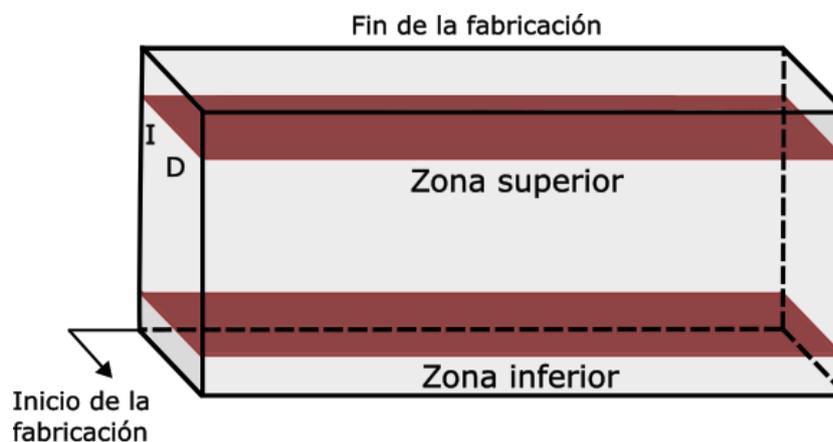


Figura 30. Esquema de las zonas de estudio del material.

Las gráficas de la Figura 31 muestran las curvas carga desplazamiento obtenidas de los ensayos efectuados para zona inferior y superior de la pieza, tanto de la fila I como de la fila D como se indica en la leyenda.

Se puede apreciar cómo el comportamiento del material es bastante homogéneo con resultados similares en las dos zonas de estudio. Dispone de variaciones mínimas en los valores de carga y desplazamiento a rotura, con la excepción de la probeta I1 en ambas zonas de estudio que ha tenido un rendimiento ligeramente inferior a la media.

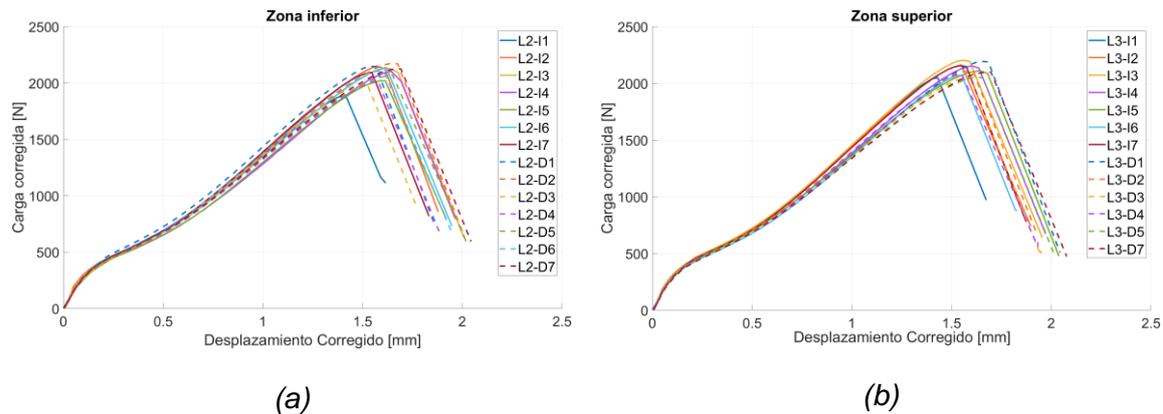


Figura 31. Curvas carga-desplazamiento de los ensayos SPT al aire para (a) la zona inferior y (b) la zona superior de estudio.

Sin embargo, este método de visualización no permite ver claramente si hay una tendencia en los resultados obtenidos en función de su posición. Debido a ello, se decide representar los resultados en forma de mapas de calor para cada una de las lajas estudiadas. Se crean por tanto los mapas de la Figura 32 en los que se representan los valores del SPT que permiten calcular el límite elástico y la tensión a rotura además de dichos valores calculados aplicando las Ecuaciones 5 y 6.

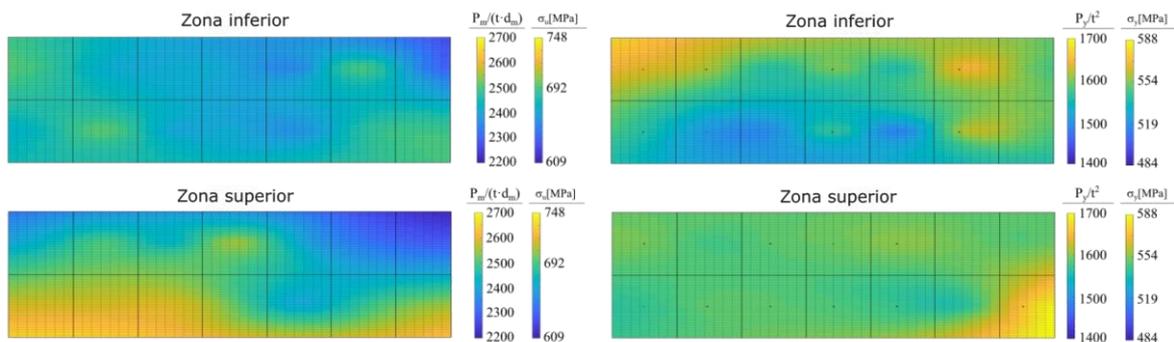


Figura 32. Mapas de calor de los resultados de límite elástico y tensión a rotura.

Al analizar los resultados bajo este método de visualización, se puede apreciar como los resultados del límite elástico son muy similares para la laja superior, ocurriendo lo mismo para la tensión a rotura en la laja inferior. En el resto de los casos, hay una cierta variación en los resultados obtenidos. Observando los mapas de tensión última y límite elástico parece que la laja inferior tiene unas propiedades ligeramente inferiores pudiendo ser por un enfriamiento más rápido. Sin embargo, la variación obtenida no parece ser significativa y no parece existir una dependencia de los resultados con la posición.

Por tanto, puede establecerse que el material es suficientemente homogéneo para no ser necesaria una distinción en cuanto a posición para el estudio de la susceptibilidad al hidrógeno, validando los resultados obtenidos en el apartado anterior para este material.

4.2.2. Estudio de la fragilización por hidrógeno

A continuación, se comenzaron los ensayos SPT en ambiente de hidrógeno. La Figura 33 muestra las curvas carga desplazamiento obtenidas de todos los ensayos SPT efectuados bajo carga de hidrógeno en las distintas condiciones con respecto a uno de los ensayos realizados al aire previamente y mostraba una tendencia media.

En este caso se generaron diferentes condiciones de hidrógeno. En primer lugar, se hicieron los ensayos con un electrolito 3%NaCl in-situ a 5 mA/cm^2 (curvas verdes). Estas condiciones aumentan el contenido de hidrógeno generado en la intercara de la muestra durante el ensayo y se prevé que la fragilización fuera mayor. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 33 (curva verde con rombos) el incremento de la fragilización respecto a la condición del apartado anterior fue mínima.

Este tipo de acero es conocido por su bajo coeficiente de difusión por lo que se decide realizar una precarga antes de realizar el ensayo con el fin de tener hidrógeno interno (mismas condiciones que en el caso previo). En ese caso se observó un ligero descenso de la curva lo que podría indicar que la concentración de hidrógeno alcanzada en este material durante el ensayo no es suficiente para llegar a su máxima fragilización y se podría trabajar en condiciones más desfavorables.

Por tanto, con el fin de aumentar el contenido inicial de hidrógeno en la muestra se utilizó de nuevo una precarga pero aumentando la temperatura con el fin de alcanzar un mayor contenido de hidrógeno en un menor tiempo. En este caso se ensayaron muestras tras 2 y 4 semanas de precarga. La fragilización fue notable en comparación con las anteriores. Sin embargo, de acuerdo con cálculos y tomando el coeficiente de difusión de la literatura para este material, la muestra no estaría completamente saturada en su espesor. Por ello, se decidió ensayar una muestra tras 5 semanas de precarga, pero en condiciones ex-situ para observar si el hidrógeno externo está realmente aumentando la fragilización o solo es el interno. Como es posible observar en la figura esta curva (naranja con círculos) es la que mayor fragilización ha mostrado. Por tanto, el mayor contenido de hidrógeno interno producido durante la precarga ha generado una mayor fragilización.

También se ensayó una muestra in-situ, sin embargo, la precarga durante la misma fue incorrecta dando lugar a que no se pudiera conocer o verificar que el hidrógeno interno es la principal fuente de fragilización en comparación con el generado externamente durante el ensayo.

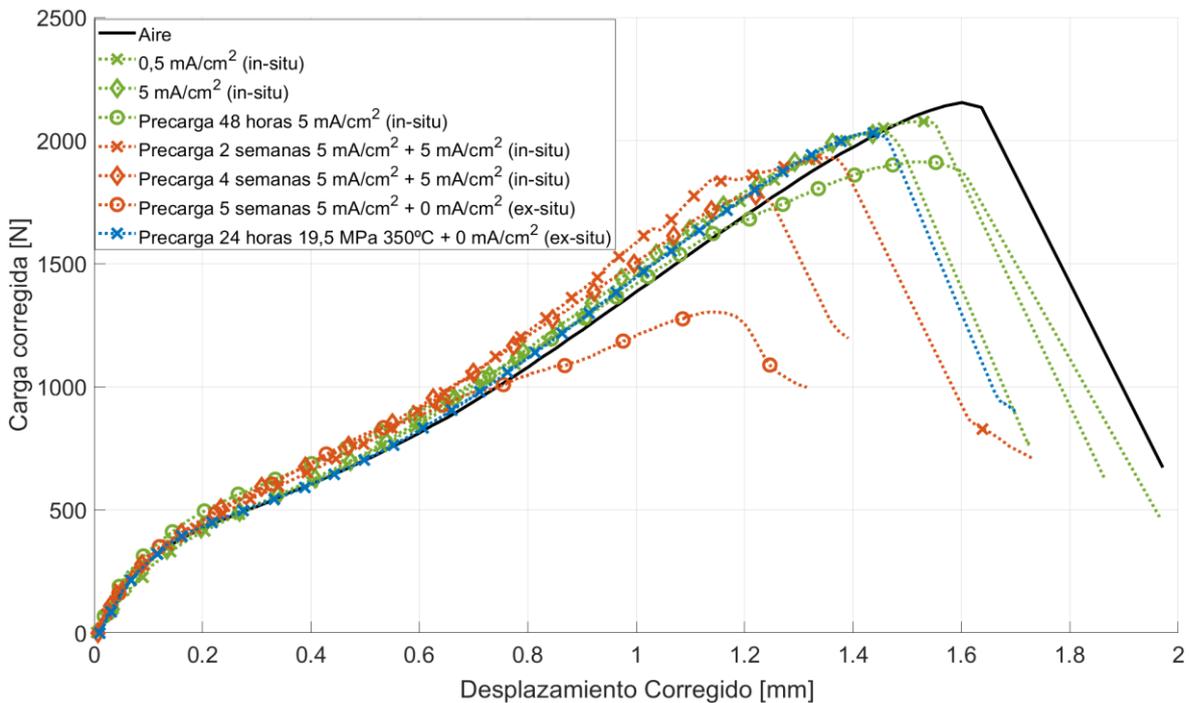


Figura 33. Curvas Carga-Desplazamiento para uno de los ensayos al aire (curva negra constante), y los realizados con hidrógeno a temperatura ambiente (verde), con precargas de 80°C (naranja) y precargas a 350°C bajo una presión de 195 bares (azul).

Por último, se decidió analizar la influencia del perfil de concentración de hidrógeno en el interior de la muestra al no estar saturando la misma en ningún momento de los ensayos previos. Con el fin de poder llegar a este punto de saturación en un tiempo de carga razonable se decide aumentar la temperatura a 350°C y exponer las muestras a una presión de 195 bares (curva azul). Los resultados muestran como la curva se asemeja en gran medida a la obtenida previamente tras realizar el ensayo in-situ con 5 mA/cm² en 3%NaCl. Por lo tanto, en ambos casos se debe tener unas condiciones semejantes. Para realizar un mejor análisis de los resultados se decide representar los índices de fragilización frente a las condiciones impuestas anteriormente (Figura 34).

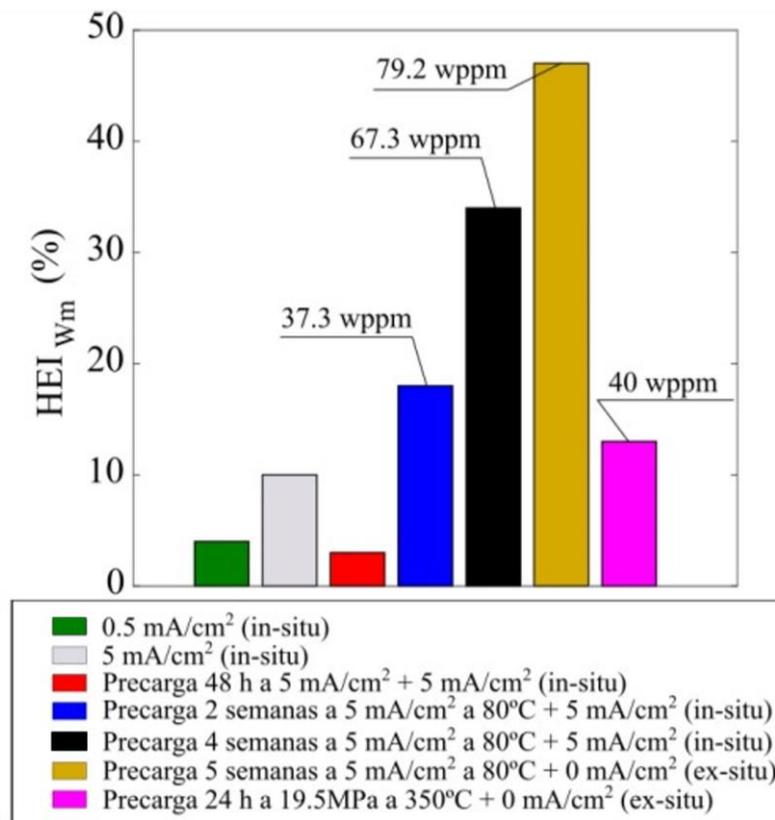


Figura 34. Índices de fragilización por hidrógeno y concentraciones de hidrógeno para las distintas pruebas efectuadas.

Como ya se podía observar en la figura anterior los ensayos realizados sin precarga de hidrógeno, apenas muestran una fragilización. Al aumentar el contenido de hidrógeno interno antes del ensayo las fragilizaciones comienzan a aumentar mostrando valores de HEI entre el 18%, para las 2 semanas de precarga, y el 47% al aumentar los tiempos a las 5 semanas.

Con el fin de justificar estos resultados, en ciertas condiciones, de forma paralela se cargaron muestras para medir con el analizador de hidrógeno y conocer la cantidad de hidrógeno en el interior de la muestra a la hora de realizar el ensayo. Se puede apreciar cómo hay una relación directa entre los índices de fragilización por hidrógeno y la cantidad de hidrógeno introducida en el material bajo una misma condición de carga.

Sin embargo, esta relación deja de producirse al tener en cuenta la probeta precargada con hidrógeno a presión. En este caso, si se compara con la probeta precargada electroquímicamente con un tiempo de carga de 2 semanas, se puede apreciar cómo, a pesar de disponer de una concentración de hidrógeno superior, 40 wppm frente a 37,6

wppm, los resultados del ensayo mecánico muestran una menor afección al efecto del hidrógeno en el material con un índice de fragilización por hidrógeno del 13%.

Esta diferencia en el comportamiento podría estar asociada a que, al variar el proceso de carga de hidrógeno, la distribución del elemento en la muestra se puede ver modificada llegando a afectar a los resultados. Con el fin de analizar la influencia del perfil de concentración de hidrógeno en el material a lo largo de su espesor, se utiliza la expresión de Crank [49] mostrada a continuación.

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n + 1} \cdot e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}} \cdot \cos\left(\frac{(2n + 1)\pi x}{2l}\right) \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde C, C₀ y C₁ son las concentraciones de hidrógeno puntual, inicial y superficial respectivamente, n el número de iteraciones, D el coeficiente de difusión de hidrógeno, t el tiempo de exposición al medio, l el espesor de la región de estudio y x la posición.

La Figura 35 muestra los resultados obtenidos de la aplicación de la ecuación 8 tomando un valor de 1.01·10⁻⁶ m²/s para el factor de difusión pre-exponencial de este material [50] y modificando los tiempos de carga y la temperatura. En ella se representa la concentración normalizada de hidrógeno para todas las condiciones de carga estudiadas, frente a su posición en el espesor de la probeta (siendo la posición 0 el centro de la probeta y la posición 0.25 la superficie expuesta al hidrógeno).

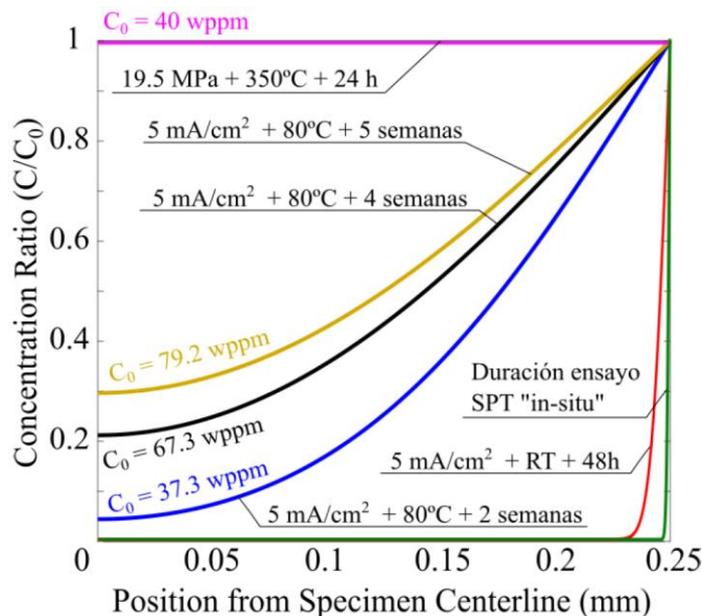


Figura 35. Perfiles de concentración de hidrógeno según la expresión de Crank.

Se distinguen claras diferencias en la distribución del hidrógeno en la probeta en función del procedimiento de ensayo utilizado. En el caso de los ensayos realizados bajo carga in-situ (1 hora de ensayo aproximadamente) y con precarga de 48h el hidrógeno difunde mínimamente hacia el interior de la muestra, quedando en su totalidad en la superficie. Este hecho podría explicar la ligera fragilización por hidrógeno en el material independientemente de la cantidad de hidrógeno introducida.

En el caso de los ensayos precargado a 80°C y durante tiempos de carga de semanas, se ha conseguido que el hidrógeno alcance la zona central de la muestra con claras diferencias en la distribución del mismo en función del tiempo empleado. En estas condiciones el hidrógeno sigue sin mostrar un perfil de concentración homogéneo en el espesor de la probeta encontrándose mayoritariamente acumulado en la superficie de la misma. En la zona central se alcanzan ratios de concentración de entre el 0.05 y el 0.3 en función del tiempo que el material se haya visto expuesto al elemento.

En el caso de la pre-carga a 350°C durante 24 horas es suficiente para conseguir un perfil de concentración homogéneo. Sin embargo, la presión aplicada (19.5 MPa) da lugar a que la concentración de saturación en dichas condiciones sea de 40 wppm, próxima a 2 semanas a 80°C en 3%NaCl a 5 mA/cm². Observando los valores de HEI de ambas condiciones las diferencias son mínimas. Sin embargo, las distribuciones podrían explicar la pequeña variación y por qué en este último caso la fragilización fue menor incluso teniendo un mayor contenido de hidrógeno en la probeta.

La concentración de hidrógeno medida en las probetas es la que se encuentra en la totalidad de la muestra por lo que sería el doble del área encerrada bajo la curva (al representarse únicamente la mitad de la probeta en el perfil de concentración). En la probeta cargada a presión, el hidrógeno se ve distribuido uniformemente, a diferencia del otro caso de estudio. Dado que en el caso de la carga electrolítica la concentración es muy baja en la parte central de la muestra, para alcanzar una concentración de hidrógeno similar a la carga a presión como la que se ha obtenido, la cantidad de hidrógeno superficial y subsuperficial en la muestra tiene que ser mucho mayor que en el caso de carga a presión. Por tanto, la diferencia en el comportamiento mecánico es un indicativo de la influencia que tiene la presencia de hidrógeno en la cara traccionada de la muestra.

5. Conclusiones y trabajos futuros

En base a los resultados obtenidos, se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- Se ha confirmado la utilización del ensayo SPT como metodología para la caracterización mecánica de una gran variedad de aceros. Además, también se mostró su potencial para la caracterización del fenómeno de fragilización por hidrógeno en estos materiales.
- Desde el punto de vista de la susceptibilidad de los aceros a este fenómeno, los resultados mostraron, como tendencia general, un aumento de la fragilización con el límite elástico del material. Adicionalmente, el estudio de la amplia gama de aceros ha permitido establecer un patrón de comportamiento de los materiales en función de su microestructura. En este sentido los materiales austeníticos y ferrito-perlíticos presentan un rendimiento destacado en cuanto a su resistencia frente al hidrógeno.
- La aleación austenítica AM316L producida por fabricación aditiva se establece como uno de los mejores candidatos en base a su resistencia y susceptibilidad. Cabe destacar una clara mejora en su comportamiento frente al hidrógeno con respecto a su homólogo producido por métodos convencionales.
- Se ha verificado la homogeneidad del material AM316L mediante el ensayo SPT. Ese procedimiento de ensayo ha mostrado la pequeña variación de las propiedades mecánicas del acero en función de su ubicación en el proceso de fabricación.
- Debido al bajo espesor de las muestras SPT es posible caracterizar aceros con bajos coeficientes de difusión siempre que se empleen métodos de carga ex-situ que permitan la acumulación del elemento en el material previo al ensayo.
- Se ha demostrado la importancia de la presencia de hidrógeno en los materiales en las fases previas al inicio del ensayo. Además, se ha constatado la dependencia de la distribución del hidrógeno en los resultados y el efecto del hidrógeno superficial en la cara traccionada.

6. Presupuesto

Mecanizado y preparación de probetas	Coste unitario (€/ud)	Cantidad	Coste total (€)
Mecanizado de probetas SPT convencionales	15	90	1350
TOTAL			1.350

Realización de los ensayos	Coste unitario (€/ud)	Cantidad	Coste total (€)
Ensayo SPT al aire	10	55	550
Precarga electrolítica de hidrógeno (1 semana)	75	3	225
Precarga gaseosa de hidrógeno	700	1	700
Ensayo SPT in-situ $v=0.02\text{mm/min}$	200	35	7000
Análisis mediante microscopio S.E.M. (JEOL-6619LV)	150	10	1500
TOTAL			9975

Personal	Coste unitario (€/ud)	Horas	Coste total (€)
Tutor	30	100	3000
Alumno	30	350	10500
TOTAL			13500

Costes totales	Coste (€)
Suma de costes	24825
15% gastos generales	3723.75
SUBTOTAL	28548.75
21% IVA	
COSTE TOTAL DEL PROYECTO	34544

7. Bibliografía

- [1] Naciones Unidas, «Informe de la conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio humano,» Estocolmo, 1972.
- [2] «Consumo energético total,» Energía total, [En línea]. Available: <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>. [Último acceso: 15 06 2024].
- [3] A. Merino, «Verde, azul o negro: los distintos tipos de hidrógeno,» El Orden Mundial, 28 10 2022. [En línea]. Available: <https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/tipos-hidrogeno/>. [Último acceso: 12 05 2024].
- [4] K. Kunze y O. Kircher, «Cryo-Compressed Hydrogen Storage,» de *Cryogenic Cluster Day*, Oxford, U.K., 2012.
- [5] T. Amirthan y M. Perera, «The role of storage systems in hydrogen economy: A review,» *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 108, 16 11 2022.
- [6] A. Zielinski, «Effect of hydrogen on internal friction of some F.C.C. metals,» *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, nº 12, pp. 2573-2582, 26 04 1990.
- [7] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal y D. Eliezer, «Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels,» *Engineering Failure Analysis*, vol. 9, nº 2, pp. 167-184, 15 04 2002.
- [8] O. Barrera, D. Bombac y Y. Chen, «Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design

- progress from atomistic to continuum,» *J Mater Sci*, vol. 53, p. 6251–6290, 06 02 2018.
- [9] K. Esaklul, «13 - Hydrogen damage,» de *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, A. El-Sherik, Ed., Woodhead Publishing, 2017, pp. 315-340.
- [10] A. Hussein, A. H. Krom, P. Dey, G. K. Sunnardianto, O. A. Moulτος y C. L. Walters, «The effect of hydrogen content and yield strength on the distribution of hydrogen in steel: a diffusion coupled micromechanical FEM study,» *Acta Materialia*, vol. 209, 01 05 2021.
- [11] G. Antonelli, J. E. Silveira, R. Freitas da Silva, W. W. Bose, M. Torres y S. Domingues, «Effect of mechanical strength on the hydrogen embrittlement susceptibility and fracture behavior of a modified AISI 4130 steel,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 04 2024.
- [12] A. Zafra, L. B. Peral, J. Belzunce y 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, pp. 9068-9082, 03 05 2018.
- [13] J. Michalska, B. Chmiela y J. Łabanowski, «Hydrogen Damage in Superaustenitic 904L Stainless Steels,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, pp. 2760-2765, 20 05 2014.
- [14] D. Kong, C. Dong, X. Ni, L. Zhang, H. Luo, R. Li, L. Wang, C. Man y X. Li, «Superior resistance to hydrogen damage for selective laser melted 316L stainless steel in a proton exchange membrane fuel cell environment,» *Corrosion Science*, vol. 166, 02 01 2020.

-
- [15] G. Álvarez, Z. Harris, K. Wada, C. Rodríguez y E. Martínez-Pañeda, «Hydrogen embrittlement susceptibility of additively manufactured 316L stainless steel: Influence of post-processing, printing direction, temperature and pre-straining,» *Additive Manufacturing*, 25 09 2023.
- [16] V. Arniella, M. Llera, L. Claeys, K. Verbeken, T. Depover, J. Belzunce y C. Rodríguez, «Influence of the direction of ferrite-austenite banding on hydrogen embrittlement of 2205 duplex stainless steel,» *Materials Characterization*, vol. 215, 06 07 2024.
- [17] T. Wang, X. Fang, W. Lv, H. Zhang, Y. Luo, L. Zheng y W. Liang, «Effect of hydrogen on the mechanical properties and fracture modes of annealed 430 ferritic stainless steel,» vol. 832, 14 01 2022.
- [18] T. García, C. Rodríguez, J. Belzunce y C. Suárez, «Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, pp. 708-717, 05 01 2014.
- [19] G. Álvarez, V. Arniella, J. Belzunce y C. Rodríguez, «Study of the influence of current density and displacement rate on hydrogen embrittlement using small punch tests,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 125, 28 02 2023.
- [20] A. Del-Pozo, J. Villalobos y S. Serna, «6 - A general overview of hydrogen embrittlement,» de *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, F. G. Angelo Basile, Ed., Elsevier, 2020, pp. 139-168.
- [21] R. A. Oriani, «The diffusion and trapping of hydrogen in steel,» vol. 18, nº 1, pp. 147-157, 1970.
- [22] H. Barthélémy, «Effects of pressure and purity on the hydrogen embrittlement,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 2750-2758, 25 06 2010.

- [23] A. Zafra, J. Belzunce y C. Rodríguez, «Estudio de la difusividad y fragilización por hidrógeno del acero 42CrMo4 templado y revenido,» Universidad de Oviedo, Gijón, 2021.
- [24] T. Michler, T. Freitas, H. Oesterlin, C. Fischer, K. Wackermann y F. Ebling, «Tensile testing in high pressure gaseous hydrogen using conventional and tubular specimens: Austenitic stainless steels,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 25609-25618, 30 07 2023.
- [25] T. Michler, F. Ebling, C. Fischer, S. Oeser y K. Wackermann, «Tensile testing in high pressure gaseous hydrogen using conventional and tubular specimens: Ferritic steels,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 70, pp. 262-275, 12 06 2024.
- [26] Z. Sun, B. Huang, S. Wang, K. Wu, H. Li y Y. Wu, «Hydrogen adsorption in nanopores: Molecule-wall interaction mechanism,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 33496-33508, 30 05 2023.
- [27] A. Zafra, «Estudio de la difusividad y del agrietamiento por hidrógeno en aceros estructurales,» Universidad de Oviedo, 2016.
- [28] M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama y K. Takai, «Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation,» *Materials Science and Technology*, vol. 33, p. 1481–1496, 07 04 2017.
- [29] X. Li, J. Yin, J. Zhang, Y. Wang, X. Song, Y. Zhang y X. Ren, «Hydrogen embrittlement and failure mechanisms of multi-principal element alloys: A review,» vol. 122, pp. 20-32, 09 03 2022.
- [30] M. L. Martin, M. J. Connolly, F. W. Del Rio y A. J. Slifka, «Hydrogen embrittlement in ferritic steels,» *Applied Physics Reviews*, vol. 7, 06 10 2020.

- [31] A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis y I. M. Robertso, «The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel,» *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 5182-5189, 24 07 2012.
- [32] J. Venezuela, Q. Liu, M. Zhang, Q. Zhou y A. Atrens, «A review of hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steels,» *Corrosion Reviews*, vol. 34, pp. 153-186, 04 06 2016.
- [33] V. G. Gavriljuk, V. G. Shivanyuk y J. Foct, «Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels,» *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 1293-1305, 14 03 2003.
- [34] Zwick Roell, «Autoclave: Materials Testing in Compressed Hydrogen Environments,» [En línea]. Available: <https://www.zwickroell.com/industries/energy/autoclaves-testing-in-a-compressed-hydrogen-environment/>. [Último acceso: 25 06 2024].
- [35] A. Alvaro, D. Wan, V. Olden y A. Barnoush, «Hydrogen Enhanced Fatigue Crack Growth Rates in a Ferritic Fe-3wt%Si Alloy,» *Procedia Structural Integrity*, pp. 1514-1520, 2018.
- [36] A. Díaz, A. Zafra, E. Martínez-Pañeda, J. Alegre, J. Belzunce y I. Cuesta, «Simulation of hydrogen permeation through pure iron for trapping and,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 110, 06 11 2020.
- [37] A. Thomas y J. Szpunar, «Visualisation of diffusion sites and measurement of hydrogen traps in hot-rolled pipes,» *Materials Science and Technology*, vol. 36, pp. 1870-1882, 01 11 2020.
- [38] X. Guo, S. Richter y W. Bleck, «Effects of Al on delayed fracture in TWIP steels — discussion from the aspects of structure homogeneity, hydrogen traps and

corrosion resistance,» de *2nd International Conference on Metals and Hydrogen*, Gent, Belgium, 2014.

- [39] A. Zafra, G. Álvarez, G. Benoit, G. Henaff, E. Martínez-Pañeda, C. Rodríguez y J. Belzunce, «Hydrogen-assisted fatigue crack growth: Pre-charging vs in-situ testing in gaseous environments,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 871, 2023.
- [40] L. Peral, A. Zafra, I. Fernández-Pariente, C. Rodríguez y J. Belzunce, «Effect of internal hydrogen on the tensile properties of different CrMo(V) steel grades: Influence of vanadium addition on hydrogen trapping and diffusion,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 22054-22079, 09 07 2020.
- [41] Y. Murakami, T. Kanezaki y Y. Mine, «Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39, p. 1327–1339, 01 04 2008.
- [42] B. Zhang, K. Xiong, M. Wang, Z. Liu, K. Shen, Y. Mao y H. Chen, «Grain boundary alloying segregation to resist hydrogen embrittlement in BCC-Fe steels: Atomistic insights into solute-hydrogen interactions,» *Scripta Materialia*, vol. 238, 01 01 2024.
- [43] M. S. Hasan, M. F. Kapci, B. Bal, M. Koyama, H. Bayat y W. Xu, «An atomistic study on the HELP mechanism of hydrogen embrittlement in pure metal Fe,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 57, pp. 60-68, 29 02 2024.
- [44] G. Álvarez, A. Zafra, C. Rodríguez, J. Belzunce y I. Cuesta, «SPT analysis of hydrogen embrittlement in CrMoV welds,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 110, 15 10 2020.

- [45] H. Shin, N. Custodio y U. Baek, «Numerical analysis for characterizing hydrogen embrittlement behaviors induced in STS316L stainless steel using an in-situ small-punch test,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 116, 29 10 2021.
- [46] Asociación Española de Normalización, «UNE-EN 10371. Materiales Metálicos. Método de ensayo miniatura de punzonado.,» 02 2022.
- [47] E. Wenger, V. Fierro, A. Ansaldi, R. Gabarain y N. Álvarez Villar, «Estimación de propiedades mecánicas de materiales metálicos por el método inverso en SPT,» *Revista Matéria*, vol. 23, nº 2, 2018.
- [48] T. Wang, H. Zhang y W. Liang, «Hydrogen embrittlement fracture mechanism of 430 ferritic stainless steel: The significant role of carbides and dislocations,» vol. 829, 01 01 2022.
- [49] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [50] M. Brass y J. Chêne, «Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile propertie,» *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 3222-3242, 22 10 2006.
- [51] K. Xu, «Hydrogen embrittlement of carbon steels and their welds,» de *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, vol. 2, B. P. S. Richard P. Gangloff, Ed., Woodhead Publishing, 2012, pp. 526-561.
- [52] S. Lynch, «2 - Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms,» de *Stress Corrosion Cracking*, T. S. V.S. Raja, Ed., Woodhead Publishing, 2011, pp. 90-130.
- [53] J. Belzunce y J. A. Viña, «Leccion 3. Geometria cristalina y estructuras,» de *Fundamentos de ciencia de materiales*, Gijón, Escuela Politécnica de Ingeniería, 1992, pp. 17-42.

-
- [54] G. Álvarez, L. Peral, C. Rodríguez, T. García y J. Belzunce, «Hydrogen embrittlement of structural steels: Effect of the displacement rate on the fracture toughness of high-pressure hydrogen pre-charged samples.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 03 2019.
- [55] D. García, «Microestructura y fases del acero. Ferrita Cementita Perlita Austenita».
- [56] G. Álvarez, L. Peral, C. Rodríguez, T. García y J. Belzunce, «Hydrogen embrittlement of structural steels: Effect of the displacement rate on the fracture toughness of high-pressure hydrogen pre-charged samples,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, 16 05 2019.
- [57] Z. Wang, J. Liu, F. Huang, Y. Bi y S. Zhang, «Hydrogen Diffusion and Its Effect on Hydrogen Embrittlement in DP Steels With Different Martensite Content,» *Frontiers in Materials*, vol. 7, 08 12 2020.
- [58] M. Asadipoor, A. Pourkamali Anaraki, J. Kadkhodapour, S. Sharifi y A. Barnoush, «Macro- and microscale investigations of hydrogen embrittlement in X70 pipeline steel by in-situ and ex-situ hydrogen charging tensile tests and in-situ electrochemical micro-cantilever bending test,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 772, 20 01 2020.
- [59] T. Boot, T. Riemslog, E. Reinton, P. Liu, C. Walters y V. Popovich, «In-Situ Hollow Sample Setup Design for Mechanical Characterisation of Gaseous Hydrogen Embrittlement of Pipeline Steels and Welds,» *Metals*, vol. 11, 05 08 2021.
- [60] L. Peral, A. Zafra, S. Blasón, C. Rodríguez y J. Belzunce, «Effect of hydrogen on the fatigue crack growth rate of quenched and tempered CrMo and CrMoV steels,» *International Journal of Fatigue*, vol. 120, pp. 201-214, 15 11 2018.