



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Materiales

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ACEROS
ESTRUCTURALES BAJO CARGA ELECTROQUÍMICA DE
HIDRÓGENO *IN-SITU* PARA APLICACIONES ENERGÉTICAS
MECHANICAL BEHAVIOR OF STRUCTURAL STEELS UNDER
IN-SITU ELECTROCHEMICAL HYDROGEN CHARGING FOR
ENERGY APPLICATIONS

TESIS DOCTORAL

Víctor Arniella Guzmán

Junio 2024



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Materiales

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ACEROS
ESTRUCTURALES BAJO CARGA ELECTROQUÍMICA DE
HIDRÓGENO *IN-SITU* PARA APLICACIONES ENERGÉTICAS
MECHANICAL BEHAVIOR OF STRUCTURAL STEELS UNDER
IN-SITU ELECTROCHEMICAL HYDROGEN CHARGING FOR
ENERGY APPLICATIONS

TESIS DOCTORAL

Directores de tesis

Dra. Dña. Cristina Rodríguez González

Dr. D. Francisco Javier Belzunce Varela



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Comportamiento mecánico de aceros estructurales bajo carga electroquímica de hidrógeno in-situ para aplicaciones energéticas.	Inglés: Mechanical behavior of structural steels under in-situ electrochemical hydrogen charging for energy applications.
2.- Autor	
Nombre: Víctor Arniella Guzmán	
Programa de Doctorado: Materiales	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado	

RESUMEN (en español)

Esta tesis doctoral es la continuación del trabajo previo realizado en materia de fragilización por hidrógeno en el grupo de investigación SIMUMECAMAT de la Escuela Politécnica de Ingenieros de la Universidad de Oviedo. En concreto, en este trabajo se estudia la fragilización por hidrógeno de dos aceros estructurales de diferentes familias. Uno se trata de un acero aleado 42CrMo4 al cual se le realizó un tratamiento térmico, mientras que el otro es un acero inoxidable dúplex 2205.

Se estudió primero el comportamiento mecánico del acero 42CrMo4 templado y revenido a 700°C (42CrMo4-700) mediante ensayos de resistencia a la tracción *in-situ* bajo carga electroquímica de hidrógeno utilizando probetas lisas y entalladas de sección circular. En este primer trabajo se puso en marcha el dispositivo para realizar ensayos *in-situ* y se evaluó la influencia del electrolito, la densidad de corriente y la velocidad de desplazamiento en la fragilización observada. Más adelante, con el convencimiento de que los ensayos se deberían realizar a una cantidad de hidrógeno introducida similar a aquella introducida en una situación realista (hidrógeno gas a alta presión), se decidió precargar muestras de los dos aceros en el reactor de hidrógeno a 40°C 19.5MPa durante 24 horas. Después de medir el contenido de hidrógeno para esta situación, se trató de replicar dicho contenido electroquímicamente. Una vez obtenidos los parámetros para alcanzar la misma cantidad de hidrógeno tanto para carga gaseosa como para carga electroquímica se realizaron los ensayos *in-situ* evaluando tres escenarios: condición realista (contenido de H equivalente a 1200 bar de presión), condición severa (mayor contenido de H) y condición muy severa (contenido de H elevado). Partiendo entonces de esta premisa, se estudió como afecta el hidrógeno a las propiedades mecánicas del acero inoxidable dúplex 2205 (DSS2205) a través de ensayos de resistencia a la tracción con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ*. Con el objetivo de llegar a una total caracterización mecánica de los dos materiales, se realizaron ensayos *in-situ* de tenacidad a la fractura sobre probetas tipo SENB preagrietadas para obtener la energía



necesaria para que la grieta propague. Además, en el caso del DSS2205 se estudió también la influencia de la direccionalidad de las bandas ferrita/austenita que caracterizan su microestructura.

Por otro lado, también se estudió la interacción hidrógeno-microestructura. En concreto se estudió la capacidad de absorción, la difusión y la desorción de ambos aceros. De este modo se obtuvieron datos de contenidos de hidrógeno, coeficientes de difusión y energías de atrapamiento.

En cuanto a los resultados obtenidos, el acero DSS2205 absorbe mayor cantidad de hidrógeno y lo retiene de manera más fuerte que el acero 42CrMo4-700 en virtud de la presencia de austenita en la microestructura y la presencia de trampas de mayor energía de atrapamiento como la asociada a la intercara ferrita/austenita. De forma general, los índices de fragilización siempre aumentaron cuando se disminuyó la velocidad de ensayo, se utilizó un electrolito más agresivo o se aumentó la densidad de corriente. Esto se explica por el aumento de átomos de hidrógeno en el medio y el tiempo de exposición. De forma particular, se observó una mayor fragilización en el acero DSS2205. Esto se debe a la no homogeneidad de su microestructura y a la fuerte acumulación de hidrógeno en las intercaras ferrita/austenita que promueve su descohesión. Por su lado, el 42CrMo4-700 que, aunque menor, también muestra fragilización, presenta una microestructura homogénea y relajada a causa del tratamiento térmico, lo que le permite acumular hidrógeno de manera dispersa y no localizada como en el caso del DSS2205, mitigando así su efecto fragilizante.

Por último, también se realizó un estudio fractográfico de las superficies de fractura con el objetivo de determinar el micromecanismo de fallo operante utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). En todos los casos en los que el ensayo se realizó en ausencia de hidrógeno (al aire) el mecanismo de fallo observado fue totalmente dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos. Para los ensayos *in-situ*, en el acero 42CrMo4-700, se observaron dos mecanismos frágiles: descohesión entra la matriz y las intercaras de los carburos (DCM) y la descohesión de las lajas martensíticas (DLM). La acción de estos mecanismos es claramente dependiente de la concentración de hidrógeno, siendo la descohesión de las lajas martensíticas el mecanismo más frágil observado. En el caso del acero DSS2205 se observaron unas fuertes deslaminaciones que se acentuaban a medida que se utilizaba una condición más agresiva. Con el objetivo de conocer la naturaleza de estas deslaminaciones se analizaron las superficies de fractura a través de la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), observándose que dichas deslaminaciones ocurrían en la intercara ferrita/austenita.



RESUMEN (en Inglés)

This doctoral thesis is part of a national research project on hydrogen embrittlement carried out in the SIMUMECAMAT research group of the Polytechnic School of Engineers of the University of Oviedo. Specifically, this work studies the hydrogen embrittlement of two structural steels from different steel families. One is a 42CrMo4 low alloy steel, which have been heat treated, while the other is a 2205 duplex stainless steel.

In a first approach, the mechanical behavior of a 42CrMo4 steel quenched and tempered at 700°C (42CrMo4-700) was studied by *in-situ* tensile test under electrochemical hydrogen charging using smooth and notched specimens of circular cross-section. In this first work, the device was set up for *in-situ* testing and the influence of electrolyte, current density, and displacement rate on the embrittlement phenomena was evaluated. Then, based on the conviction that the tests should be performed at an amount of hydrogen introduced similar to that introduced in gas, it was decided precharged samples of both steel in a hydrogen reactor at 40°C 19.5MPa for 24 hours. After measuring the hydrogen content, an attempt was made to replicate these contents with electrochemical hydrogen charging. Once the parameters were obtained, *in-situ* test were performed evaluating three scenarios: realistic condition (H content equivalent to 1200 bar H pressure), severe condition (higher H content) and very severe condition (extreme H content). Taken this into account, the mechanical behavior of a 2205 duplex stainless steel (DSS2205) was studied by means of *in-situ* tensile test under electrochemical hydrogen charging. In addition, to reach a more detailed mechanical characterization of both materials, *in-situ* fracture toughness tests were performed on SENB-type specimens to obtain the energy required to crack propagation. Moreover, in the case of DSS2205, the influence of the directionality of the ferrite/austenite bands that characterize its microstructure was also studied.

The interaction hydrogen-microstructure was also studied. For this purpose permeation test and thermal desorption analysis were performed in order to obtain information for hydrogen content, diffusion kinetics and hydrogen trapping on both steels.

Regarding the results, it was demonstrated that DSS2205 steel absorbs a higher amount of hydrogen and traps it more efficiently than 42CrMo4-700 steel, due to the austenite phase and the presence of high energy traps like ferrite/austenite interphases. In general, hydrogen embrittlement index increased when the displacement rate decreased or the hydrogen activity increased (more hydrogenated medium or higher current densities). In particular, on one hand a higher embrittlement was observed in the DSS2205 steel. This behavior is related to the non-homogeneity of its microstructure and the high accumulation of hydrogen in the ferrite/austenite interphases that promote



Universidad de Oviedo

its decohesion. On the other hand, 42CrMo4-700 steel, which also shows embrittlement, presents a homogeneous and relaxed microstructure due to the heat treatment, leading to a dispersed accumulation of hydrogen, thus mitigating its embrittlement effect.

Finally, a fractographic study of the fracture surfaces of all samples tested was also conducted in order to determine the operating failure micromechanism. For this purpose, the scanning electron microscope (SEM). In all the air tests (no hydrogen) the failure mechanism observed was totally ductile, characterized by the coalescence of microvoids. For the *in-situ* test, in 42CrMo4-700 steel, two different brittle mechanisms were observed: decohesion between matrix and carbides (DCM) and decohesion of the martensitic laths, blocks or packages (DLM), being the latter the most brittle observed. The action of these mechanisms is clearly dependent on the hydrogen concentration or severity of the medium. In the case of DSS2205 steel, strong splits were observed, which were accentuated when the hydrogen activity was increased. In order to know the nature of these splits, the fracture surfaces were analyzed by electron backscattered diffraction (EBSD), and it was concluded that splits occurred at the ferrite/austenite interface.

**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO
EN MATERIALES**

AGRADECIMIENTOS

Cuando tenía 14 años, mi profesor de Física y Química del instituto me contagió la ilusión y pasión que tenía por la ciencia. Desde ese momento, aunque no tenía muy claro en qué, sabía que quería pasarme la vida en un laboratorio investigando. Todas las decisiones que he tomado me han ido acercando al día de hoy. Ha sido un largo camino en el que he podido conocer a muchas personas. Quiero aprovechar este espacio para agradecerles lo que han hecho por mí.

Me gustaría empezar agradeciendo a mis directores de tesis Javier y Cristina. Primero, por aquella llamada un día de Agosto de 2020. Segundo, por la paciencia y cariño que han tenido siempre conmigo. Tercero, por todas las discusiones sin las que no habría sabido acabar esta tesis. Y, por último, por enseñarme el camino para ser un buen investigador.

En cuanto a lo profesional, no ha sido fácil adaptarme a un campo al que no era familiar, y seguramente no haya sido fácil enseñarme. Por ello, quiero agradecer a Alfredo, Andrés y sobre todo a Borja y a Guille por todo el tiempo que han dedicado en explicarme detalladamente hasta la cosa más obvia. A los técnicos de laboratorio, Nacho, Juan, Miguel y Roberto, que siempre han estado dispuestos a ayudarme con los ensayos. Y a Marcos, que prácticamente ha sido mi mano derecha.

A Tom y Kim, por acogerme en Gante durante tres meses sin conocerme y sin pedir nada a cambio, y además aportar ideas y soluciones a esta tesis. A Margo y Lisa por estar siempre disponibles para resolver cualquier duda. Y también a toda la gente con la que coincidí en el centro de investigación de Zwijnaarde, en especial a Mario, Ismael, Renata y Boris, por hacerme sentir como si estuviera en casa y no a 1500 km.

A todos los co-autores que aparecen en mis trabajos y a aquellos que me han permitido colaborar en los suyos. A todos los estudiantes de TFG y TFM que pasaron por el laboratorio y que aportaron su granito de arena a este trabajo. Y también, a todos los profesores del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica que me dieron la oportunidad de dar mis primeras clases.

A mis compañeros/as Natalia, Sara, Paula, Lucas, Soffa, Diego y de nuevo Miguel, Guille, Borja y Marcos. Gracias por todos esos viernes tontos en los que alguien tímidamente pedía ir a La Casina (y algún Lunes, Martes...), por los cafés reconstruyendo al Real Madrid, por esos "SIUUUUUUUU"s a la mínima que algo salía bien, por el "bolero de Ravel", por el viaje a Milán, por visitarme durante mi estancia... por muchos momentos que no caben (ni se pueden contar) en este párrafo. Gracias por ser ese espacio de relax tan necesario.

También a los miembros del grupo "GEFazos" por hacer los congresos más entretenidos.

Al grupo de investigación Tecnología de Bioprocesos y Reactores de la Facultad de Química por ser los primeros en confiar en mí y empezar a formarme como investigador. Y en concreto a todos esos "doctoriers" que algún día pasaron por la sala 229.

En lo personal, quiero agradecer a mis amigos, que me enseñaron que la figura geométrica perfecta no es un círculo si no un hexágono y que siempre han estado ahí para una cerveza, una charla y/o un abrazo.

A mi familia, en especial a mis padres por darme todo a pesar de tener poco. Por confiar siempre en mí y permitirme en todo momento poder elegir mi futuro. A mi abuela, que siempre me preguntaba cómo iba “eso de la química” y yo nunca pude decirle todo lo bien que fue.

Y a Marta. A ti, quería pedirte perdón. Perdón por pagar los malos días en el laboratorio contigo, por ser un cabezón y por, en ocasiones, no saber valorar la suerte que he tenido. Es difícil escribir en un solo párrafo lo agradecido que estoy porque eres todas y cada una de las páginas de esta tesis. Este camino no habría tenido sentido sin tu “lo hiciste” al final.

Escribiendo esto me he dado cuenta de lo afortunado que soy. Trabajo en algo que me apasiona, tengo unos supervisores que me valoran y respetan, unos compañeros que considero amigos, unos amigos que considero familia y una familia que haría lo que fuera por mí. Y a Marta, que simplemente lo es todo.

Gracias a todos.


Víctor

CONTENIDO

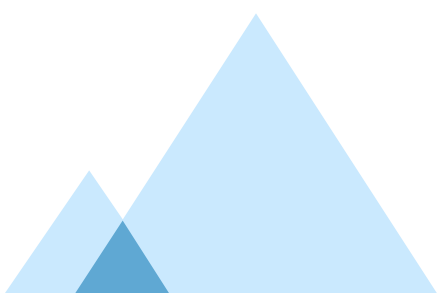
<i>Resumen/Abstract</i>	I
<i>Introducción</i>	1
Problemática	3
Objetivos	5
<i>Introduction</i>	7
Context.....	9
Objectives	11
<i>Antecedentes</i>	13
2.1. Fragilización por hidrógeno	15
2.2. Interacción hidrógeno-metal	16
2.2.1. Absorción de hidrógeno.....	17
2.2.2. Difusión a través de la microestructura del material	18
2.2.3. Acumulación de hidrógeno en zonas específicas	19
2.3. Micromecanismos de fragilización por hidrógeno.....	22
2.4. Métodos de evaluación de la fragilización por hidrógeno	23
2.4.1. Técnicas de análisis microestructural.....	24
2.4.2. Contenido de hidrógeno y análisis mediante desorción térmica.....	24
2.4.3. Ensayos de permeación de hidrógeno.....	26
2.4.4. Influencia del hidrógeno en el comportamiento mecánico.....	27
2.4.4.1. Comportamiento a tracción.....	29
2.4.4.2. Influencia del hidrógeno en la tenacidad a la fractura	32
2.5. Almacenamiento y transporte de hidrógeno.....	36
<i>Metodología Experimental</i>	39
3.1. Materiales.....	41
3.1.1. Acero 42CrMo4.....	41
3.1.2. Acero Dúplex 2205.....	42
3.1.3. Caracterización microestructural	43
3.2. Carga de hidrógeno	43
3.2.1. Carga gaseosa de hidrógeno.....	43
3.2.2. Carga electroquímica de hidrógeno	45
3.2.3. Medidas de contenido de hidrógeno	46
3.3. Difusión y atrapamiento de hidrógeno	47
3.3.1. Ensayos de permeación	47
3.3.2. Curvas de desorción	50
3.3.3. Energías de atrapamiento.....	53

3.4. Ensayos mecánicos con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	54
3.4.1. Ensayos de tracción con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	54
3.4.2. Ensayos de tenacidad a la fractura con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	57
3.4.3. Estudio fractográfico.....	63
<i>Resultados y discusión</i>	65
4.1. Acero 42CrMo4-700.....	67
4.1.1. Caracterización microestructural.....	67
4.1.2. Interacción hidrógeno-microestructura.....	69
4.1.2.1. Contenido de hidrógeno.....	69
4.1.2.2. Ensayos de permeación sobre el acero.....	71
4.1.2.2. Curvas de desorción y energías de atrape.....	73
4.1.3. Ensayos mecánicos <i>in-situ</i> bajo carga de hidrógeno electroquímica.....	75
4.1.3.1. Ensayos de tracción con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	75
4.1.3.1.1. Ensayos de tracción sobre probetas lisas.....	75
4.1.3.1.2. Ensayos de tracción sobre probetas entalladas.....	79
Ensayos <i>ex-situ</i>	79
Ensayos <i>in-situ</i>	81
4.1.3.1.3. Discusión de los resultados.....	84
4.1.3.2. Ensayos de tenacidad con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	88
4.1.3.2.1. Discusión de los resultados.....	96
4.2. Acero DSS2205.....	98
4.2.1. Caracterización microestructural.....	98
4.2.2. Interacción hidrógeno-microestructura.....	99
4.2.2.1. Contenido de hidrógeno.....	99
4.2.2.2. Ensayos de permeación.....	101
4.2.2.3. Curvas de desorción y energías de atrape.....	103
4.2.3. Ensayos mecánicos <i>in-situ</i> bajo carga electroquímica de hidrógeno.....	107
4.2.3.1. Ensayos de tracción con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	107
4.2.3.1.1. Ensayos de tracción sobre probetas lisas.....	107
4.2.3.1.2. Ensayos de tracción sobre probetas entalladas.....	112
4.2.3.1.3. Discusión de los resultados.....	115
4.2.3.2. Ensayos de tenacidad con carga de hidrógeno <i>in-situ</i>	119
4.2.3.2.1. Probetas T-L.....	120
4.2.3.2.2. Probetas T-S.....	124
4.2.3.2.3. Discusión de los resultados.....	128
4.3. Uso de los aceros 42CrMo4-700 y DSS2205 para el almacenamiento y distribución de hidrógeno.....	134
<i>Conclusiones</i>	139

<i>Conclusions</i>	145
<i>Bibliografia</i>	151



Resumen/Abstract



Resumen

Esta tesis doctoral se trata de la continuación del trabajo previo realizado en materia de fragilización por hidrógeno en el grupo de investigación SIMUMECAMAT de la Escuela Politécnica de Ingenieros de la Universidad de Oviedo. En concreto, en este trabajo se estudia la fragilización por hidrógeno de dos aceros estructurales de diferentes familias. Uno se trata de un acero aleado 42CrMo4 al cual se le realizó un tratamiento térmico, mientras que el otro es un acero inoxidable dúplex 2205.

Se estudió primero el comportamiento mecánico del acero 42CrMo4 templado y revenido a 700°C (42CrMo4-700) mediante ensayos de resistencia a la tracción *in-situ* bajo carga electroquímica de hidrógeno utilizando probetas lisas y entalladas de sección circular. En este primer trabajo se puso en marcha el dispositivo para realizar ensayos *in-situ* y se evaluó la influencia del electrolito, la densidad de corriente y la velocidad de desplazamiento en la fragilización observada. Más adelante, con el convencimiento de que los ensayos se deberían realizar a una cantidad de hidrógeno introducida similar a aquella introducida en una situación realista (hidrógeno gas a alta presión), se decidió precargar muestras de los dos aceros en el reactor de hidrógeno a 40°C 19.5MPa durante 24 horas. Después de medir el contenido de hidrógeno para esta situación y extrapolar el contenido de hidrógeno introducido, a través de la solubilidad del hidrógeno a 40°C, para diferentes presiones de hidrógeno, se trató de replicar dicho contenido con cargas electroquímicas de hidrógeno. Una vez obtenidos los parámetros para alcanzar la misma cantidad de hidrógeno tanto para carga gaseosa como para carga electroquímica se realizaron los ensayos *in-situ* evaluando tres escenarios: condición realista (contenido de H equivalente a 1000-1200 bar de presión), condición severa (mayor contenido de H) y condición muy severa (contenido de H elevado). Partiendo entonces de esta premisa, se estudió como afecta el hidrógeno a las propiedades mecánicas del acero inoxidable dúplex 2205 (DSS2205) a través de ensayos de resistencia a la tracción con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ*. También, con el objetivo de llegar a una total caracterización mecánica de los dos materiales, se realizaron ensayos *in-situ* de tenacidad a la fractura sobre probetas tipo SENB preagrietadas para obtener la energía necesaria para que la grieta propague. Además, en el caso del DSS2205 se estudió también la influencia de la direccionalidad de las bandas ferrita/austenita que caracterizan su microestructura.

Por otro lado, también se estudió la interacción hidrógeno-microestructura. En concreto se estudió la capacidad de absorción, la difusión y la desorción de ambos aceros. Estos estudios ya fueron previamente realizados sobre el 42CrMo4-700 en trabajos previos del grupo, sin embargo, sobre el DSS2205 se realizó un estudio completo a lo largo de esta tesis doctoral. De este modo se obtuvieron datos de contenidos de hidrógeno, coeficientes de difusión y energías de atrapamiento.

En cuanto a los resultados obtenidos, el acero DSS2205 absorbe mayor cantidad de hidrógeno y lo retiene de manera más fuerte que el acero 42CrMo4-700 en virtud de la presencia de austenita en la microestructura y la presencia de trampas de mayor energía de atrapamiento como la asociada a la intercara ferrita/austenita. De forma general, los índices de fragilización siempre aumentaron cuando se disminuyó la velocidad de ensayo, se utilizó un electrolito más agresivo o se aumentó la densidad de corriente. Esto se explica por el aumento de átomos de hidrógeno en el medio y el tiempo de exposición. De forma particular, se observó una mayor fragilización en el acero DSS2205. Esto se debe a la no homogeneidad de su microestructura y a la

fuerte acumulación de hidrógeno en las intercaras ferrita/austenita que promueve su descohesión. Por su lado, el 42CrMo4-700 que, aunque menor, también muestra fragilización, presenta una microestructura homogénea y relajada a causa del tratamiento térmico, lo que le permite acumular hidrógeno de manera dispersa y no localizada como en el caso del DSS2205, mitigando así su efecto fragilizante.

Por último, también se realizó un estudio fractográfico de las superficies de fractura de todas las muestras ensayadas con el objetivo de determinar el micromecanismo de fallo operante. Para ello se hizo uso del microscopio electrónico de barrido (SEM). En todos los casos en los que el ensayo se realizó en ausencia de hidrógeno (al aire) el mecanismo de fallo observado fue totalmente dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos. Para los ensayos *in-situ*, en el acero 42CrMo4-700, se observaron dos mecanismos frágiles diferentes: descohesión entra la matriz y las intercaras de los carburos (DCM) y la descohesión de las laminas martensíticas (DLM). La acción de estos mecanismos es claramente dependiente de la concentración de hidrógeno o severidad del medio empleado, siendo la descohesión de las laminas martensíticas el mecanismo más frágil observado. En el caso del acero DSS2205 se observaron unas fuertes deslaminaciones que se acentuaban a medida que se utilizaba una condición más agresiva. Con el objetivo de conocer la naturaleza de estas deslaminaciones se analizaron las superficies de fractura a través de la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), observándose que dichas deslaminaciones ocurrían en la intercara ferrita/austenita presumiblemente debido a una fuerte acumulación de hidrógeno.

Abstract

This doctoral thesis is part of a national research project on hydrogen embrittlement carried out in the SIMUMECAMAT research group of the Polytechnic School of Engineers of the University of Oviedo. Specifically, this work studies the hydrogen embrittlement of two structural steels from different steel families. One is a 42CrMo4 low alloy steel, which have been heat treated, while the other is a 2205 duplex stainless steel.

In a first approach, the mechanical behavior of a 42CrMo4 steel quenched and tempered at 700°C (42CrMo4-700) was studied by *in-situ* tensile test under electrochemical hydrogen charging using smooth and notched specimens of circular cross-section. In this first work, the device was set up for *in-situ* testing and the influence of electrolyte, current density, and displacement rate on the embrittlement phenomena was evaluated. Then, based on the conviction that the tests should be performed at an amount of hydrogen introduced similar to that introduced in gas, it was decided precharged samples of both steel in a hydrogen reactor at 40°C 19.5MPa for 24 hours. After measuring the hydrogen content and extrapolate hydrogen content for different hydrogen pressures by using hydrogen solubility at 40°C, an attempt was made to replicate these contents with electrochemical hydrogen charging. Once the parameters were obtained, *in-situ* test were performed evaluating three scenarios: realistic condition (H content equivalent to 1000-1200 bar H pressure), severe condition (higher H content) and very severe condition (extreme H content). Taken this into account, the mechanical behavior of a 2205 duplex stainless steel (DSS2205) was studied by means of *in-situ* tensile test under electrochemical hydrogen charging. In addition, to reach a more detailed mechanical characterization of both materials, *in-situ* fracture toughness tests were performed on SENB-type specimens to obtain the energy required to crack propagation. Moreover, in the case of DSS2205, the influence of the directionality of the ferrite/austenite bands that characterize its microstructure was also studied.

The interaction hydrogen-microstructure was also studied. For this purpose permeation test and thermal desorption analysis were performed in order to obtain information for hydrogen content, diffusion kinetics and hydrogen trapping on both steels.

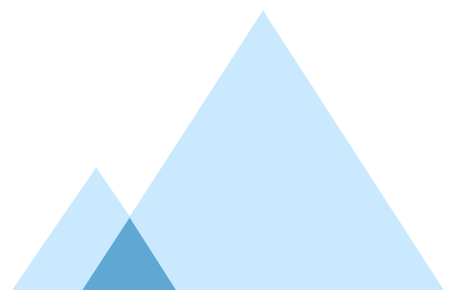
Regarding the results, it was demonstrated that DSS2205 steel absorbs a higher amount of hydrogen and traps it more efficiently than 42CrMo4-700 steel, due to the austenite phase and the presence of high energy traps like ferrite/austenite interphases. In general, hydrogen embrittlement index increased when the displacement rate decreased or the hydrogen activity increased (more hydrogenated medium or higher current densities). In particular, on one hand a higher embrittlement was observed in the DSS2205 steel. This behavior is related to the non-homogeneity of its microstructure and the high accumulation of hydrogen in the ferrite/austenite interphases that promote its decohesion. On the other hand, 42CrMo4-700 steel, which also shows embrittlement, presents a homogeneous and relaxed microstructure due to the heat treatment, leading to a dispersed accumulation of hydrogen, thus mitigating its embrittlement effect.

Finally, a fractographic study of the fracture surfaces of all samples tested was also conducted in order to determine the operating failure micromechanism. For this purpose, the scanning electron microscope (SEM). In all the air tests (no hydrogen) the failure mechanism observed was totally ductile, characterized by the coalescence of microvoids. For the *in-situ* test, in 42CrMo4-700

steel, two different brittle mechanism were observed: decohesion between matrix and carbides (DCM) and decohesion of the martensitic laths, blocks or packages (DLM), being the latter the most brittle observed. The action of these mechanisms is clearly dependent on the hydrogen concentration or severity of the medium. In the case of DSS2205 steel, strong splits were observed, which were accentuated when the hydrogen activity was increased. In order to know the nature of these splits, the fracture surfaces were analyzed by electron backscattered diffraction (EBSD), and it was concluded that splits occurred at the ferrite/austenite interface, presumably due to a high accumulation of hydrogen.



Introducción



Problemática

En un mundo en plena expansión, con el aumento demográfico y la escalada de la producción industrial, está teniendo lugar un alarmante aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero que podrían llevar a nuestro planeta a una situación límite, casi insostenible. Esta acelerada marcha hacia la insostenibilidad, sumada a la escasez de recursos naturales y la imperante necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, en especial CO₂, ha despertado una creciente conciencia global sobre la conservación del medioambiente y sobre la urgencia de adoptar prácticas más sostenibles [1–3].

En este contexto, Europa se ha alzado como el principal líder mundial en la lucha contra el cambio climático y ha iniciado una etapa de transición con el objetivo de crear una nueva sociedad sostenida con la producción de energía limpia y amigable con el medioambiente. En concreto, el conocido como Pacto Verde Europeo, se traduce en un proyecto cuyo objetivo final es la descarbonización de la sociedad/economía actual. La principal meta del citado proyecto consiste en reducir un 40% las emisiones de CO₂ para el año 2030, fomentando el uso de energías renovables o nuevas energías que se convertirán en un futuro próximo en las principales fuentes de energía. Como objetivo final del plan, se plantea alcanzar un 0% de emisiones de CO₂ para el año 2050 [4]. Esta transición está siendo impulsada a través de proyectos como NextGeneration EU y/o The Recovery and Resilience Facility con más de 800 millones de euros de financiación [5]. El 37% del presupuesto de estos proyectos están destinados exclusivamente al impulso de la energía verde. En este marco general, entre todas las posibilidades existentes, el hidrógeno aparece como una alternativa muy atractiva a las fuentes energéticas convencionales. El hidrógeno puede ser utilizado como materia prima, como combustible y/o para el almacenamiento de energía, por lo que puede implementarse su uso en numerosas aplicaciones (industria, transporte, energía, ...). Un hecho que hace especialmente atractivo al hidrógeno es que en su proceso de transformación para generar energía no emite CO₂ sino H₂O y, por lo tanto, la contaminación que produce cuando se utiliza es mínima [6–8].

Hoy en día, existen ya iniciativas para la inclusión de hidrógeno en la red de tuberías que se están utilizando en Europa para el transporte de gas natural. En estas iniciativas se han localizado sitios potenciales para el almacenamiento subterráneo de hidrógeno y se dispone de la red de tuberías ya existente para el transporte de metano para llevar el hidrógeno a los potenciales sitios de consumo. De cualquier manera, la inyección de hidrógeno en la red de gas natural está aún en fase de estudio por motivos de seguridad. Aunque el hidrógeno tiene una mayor energía calorífica en comparación con otros combustibles (120 MJ/kg frente a 50 MJ/kg del metano p.e.), su baja densidad (0.083 g/L) hace que la energía por unidad de volumen sea considerablemente menor. Esto implica que para el manejo eficiente del hidrógeno deben utilizarse elevadas presiones, haciendo que las infraestructuras, ya sean tuberías o tanques de almacenamiento, tengan que soportar mayores tensiones [8,9]. En este contexto, el reacondicionamiento de la infraestructura existente o el desarrollo de una nueva es un tema de rigurosa actualidad. Además, siendo el acero el principal material empleado para la fabricación de tuberías y recipientes de almacenamiento a presión, y atendiendo al uso que se le pretende dar, es importante tener en cuenta su susceptibilidad a la fragilización ante la presencia de hidrógeno a la hora de estudiar la viabilidad y durabilidad de estas infraestructuras. Es hoy día un hecho ya bien conocido que los metales en presencia de

1. Introducción

hidrógeno sufren el fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno, que a grandes rasgos consiste en la pérdida de propiedades mecánicas, especialmente aquellas relacionadas con la ductilidad y la tenacidad [10,11].

A pesar de que el efecto que produce el hidrógeno en el comportamiento mecánico de los aceros es conocido, aún sigue siendo una incógnita cuáles son los mecanismos últimos que causan la fragilización y de qué modo puede actuarse para atenuar este problema. La introducción de hidrógeno puede ocurrir durante el proceso de fabricación (fundición, tratamiento térmico, decapado, galvanización, soldeo, ...) o durante el servicio (protección catódica, corrosión o por exposición a hidrógeno gaseoso a altas presiones y temperaturas) [12]. Una vez dentro del metal, el hidrógeno difunde a través de la microestructura del acero, quedando una parte de éste atrapado en las denominadas "trampas de hidrógeno". Estas trampas de hidrógeno reducen la difusividad del hidrógeno y promueven la acumulación de hidrógeno en ciertas ubicaciones microestructurales, como dislocaciones, bordes de grano o cualquier otra intercara interna [13,14]. En la bibliografía científica sobre el tema se pueden encontrar diferentes teorías que explican cómo ocurre la fragilización por hidrógeno, aunque sigue sin haber una teoría completamente aceptada, ya que en la mayoría de los casos el fallo ocurre como consecuencia de una combinación de varios mecanismos de fractura que operan simultáneamente [15].

Los aceros ferríticos y martensíticos son muy susceptibles a la fragilización por hidrógeno [16], mientras que los aceros inoxidable austeníticos son los que mejor comportamiento ofrecen en ambientes de hidrógeno a presión, debido principalmente al muy bajo coeficiente de difusión del hidrógeno en las estructuras austeníticas [17–19]. Sin embargo, estos aceros tienen un bajo límite elástico y son demasiado caros, por lo que no son una buena opción para aplicaciones generales. Se necesita desarrollar aceros de media-alta resistencia con una relativamente baja susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Los aceros CrMo templados y revenidos están siendo normalmente utilizados en la industria para la fabricación de tanques de almacenamiento debido a su alta resistencia mecánica. Estos aceros tras un tratamiento térmico adecuado que relaje convenientemente su microestructura martensítica de temple son en la actualidad buenos candidatos para su uso en ambientes de hidrógeno. Por otro lado, los aceros inoxidable dúplex con una microestructura bifásica compuesta de partes aproximadamente iguales de ferrita y austenita, combinan la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos y la resistencia mecánica de los ferríticos, de modo que son también unos candidatos prometedores para la fabricación de tanques de almacenamiento y gasoductos para manejar hidrógeno a presión.

Objetivos

En trabajos previos del grupo de investigación, ya se había estudiado el efecto del hidrógeno interno en las propiedades mecánicas de un acero 42CrMo4 templado y revenido utilizando probetas precargadas de hidrógeno a alta temperatura y presión. Sin embargo, desde el convencimiento de que la caracterización del material para su uso en el manejo de hidrógeno a presión se debe llevar a cabo realizando ensayos con carga de hidrógeno simultánea aplicada *in-situ*, en esta tesis doctoral se fijaron los siguientes objetivos:

- Desarrollar una metodología idónea y fiable para caracterizar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno mediante la realización de ensayos mecánicos bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*.
- Determinar los parámetros a utilizar en las cargas electroquímicas (solución acuosa, densidad de corriente y tiempo) con objeto de introducir en los aceros la misma cantidad de hidrógeno que entraría mediante carga gaseosa a la presión de interés.
- Estudiar la difusión y el atrapamiento del hidrógeno en la microestructura de los dos aceros estructurales diferentes, un acero 42CrMo4 templado y revenido y un acero inoxidable dúplex 2205 a través de ensayos de permeación y análisis de desorción térmica.
- Caracterizar el comportamiento mecánico en presencia de hidrógeno de los dos aceros y determinar los índices de fragilización y los mecanismos de fragilización operativos bajo distintas condiciones de ensayo.



Introduction



Context

In the context of an era of expansion, demographic growth and increased industrial production, an alarming rise in greenhouse gas emissions is taking place, pushing our planet to an almost unsustainable limit. This accelerated trend towards unsustainability, together with the scarcity of natural resources and the imperative need to reduce greenhouse gas emissions, especially CO₂, has sparked a growing global awareness of environmental conservation and the urgency of adopting sustainable practices [1–3].

In this context, Europe has emerged as one of the main leaders in the fight against climate change, starting a transition stage with the aim of creating a new society sustained by clean and environmentally friendly energy. Specifically, known as the European Green Deal, it is a project whose ultimate goal is the decarbonization of today's society/economy. The main goal of this project is to reduce CO₂ emissions by 40% by 2030, promoting the use of renewable energies or new energies that will become the main energy sources in the future. As a final objective of the plan, it is proposed to reach 0% CO₂ emissions by 2050[4]. This transition is being driven through projects such as NextGeneration EU and/or The Recovery and Resilience Facility, with more than 800 million euros of funding [5]. Thirty-seven percent of the budget of these projects is exclusively devoted to the promotion of green energy. In this general frame, among all the existing possibilities, hydrogen appears as an attractive alternative to conventional energy sources. Hydrogen can be used as a raw material, as a fuel and/or to be used as energy storage, so it can be employed in numerous applications (industry, transport, energy, ...). What makes hydrogen especially attractive is that, when it is transformed into energy, it does not emit CO₂ but H₂O, and therefore the pollution it produces when used is minimal[6–8].

Nowadays, there are already different initiatives for the inclusion of hydrogen in the existing pipeline network in Europe. This initiative shows potential sites for hydrogen natural storage locations, transport using the existing methane pipeline network to attain the most important consumption points, although the use of such network is still uncertain for safety reasons. Despite hydrogen has a higher calorific energy compared to other fuels (120 MJ/kg vs. 50 MJ/kg of methane i.e.), its low density (0.083 g/L) makes its energy per unit volume considerably lower. This implies the use of high pressures to increase energy efficiency, and then, required infrastructures (pressure vessels and pipelines) must withstand higher stresses [8,9]. In this context, the reconditioning of existing infrastructures or the development of new ones are highly relevant issues. Moreover, steel being the main material used for the manufacture of pipelines and pressure storage vessels, and considering its intended use, it is important to consider its susceptibility to hydrogen embrittlement, when studying its viability and durability. It is well known that metals suffer in the presence of hydrogen the phenomenon named hydrogen embrittlement, which consists in the loss of mechanical properties, especially those related to ductility and toughness [10,11].

Although the effect of hydrogen on the mechanical behavior of steels is known, the whole operative embrittlement mechanism remains unknown. The entrance of hydrogen in the steel microstructure can take place during manufacturing processes (casting, heat treatment, galvanizing, welding, ...) or during service (cathodic protection, corrosion, or exposure to hydrogen gas at high pressures and temperatures) [12]. Once inside the metal, hydrogen atoms diffuse through the steel microstructure and some of it is trapped in the so-called hydrogen traps. These

1. Introduction

hydrogen traps reduce hydrogen diffusivity and promote hydrogen accumulation at certain microstructural locations, such as dislocations, grain boundaries, or other internal interfaces [13,14]. Different explanations regarding how hydrogen embrittlement occurs can be found in the scientific literature, although there is still any fully accepted theory, since in most cases failure occurs after a combination of several fracture mechanisms operating at the same time [15].

Ferritic and martensitic steels are very susceptible to hydrogen embrittlement [16]. In this regard, austenitic stainless steels perform the best in hydrogen environments, mainly due to their extremely low hydrogen diffusion coefficient [17–19]. However, these steels have low yield strengths and are too expensive, so they are not a good choice for general applications. Medium-high strength steels with low susceptibility to hydrogen embrittlement are therefore needed. Quenched and tempered CrMo steels have been widely used nowadays in industry due to their good mechanical strength. These steels after a suitable heat treatment that relaxes their quenched martensitic microstructure can be good candidates for use in hydrogen environments. On the other hand, duplex stainless steels, with a biphasic structure, composed in approximately equal parts of ferrite and austenite, combine the corrosion resistance of austenitic steels and the mechanical strength of ferritic steels, making them also promising candidates for the fabrication of pressurized hydrogen storage tanks and pipelines.

Objectives

In previous works performed by this research group, the effect of internal hydrogen on the mechanical properties of a quenched and tempered 42CrMo4 steel had already been studied using hydrogen pre-charged specimens. However, from the conviction that material characterization for selecting steels for hydrogen storage and transport should be carried out by performing hydrogen charging *in-situ* tests, the following objectives were set in this doctoral thesis:

- To develop and implement a methodology to characterize the susceptibility to hydrogen embrittlement of steels by performing mechanical tests under *in-situ* electrochemical hydrogen charging.
- To determine electrochemical charging parameters (aqueous solution, current density, and time) to introduce in the steel the same hydrogen content than under the selected hydrogen pressure.
- To study the diffusion and trapping of hydrogen of two structural steels, a quenched and tempered 42CrMo4 steel and a 2205 duplex stainless steel through permeation tests and thermal desorption analysis.
- To characterize the mechanical behavior in the presence of hydrogen in both steels determining their respective embrittlement indexes and the operative embrittlement mechanisms under different testing conditions.



Antecedentes



En este capítulo se hace un breve repaso sobre los conceptos básicos relacionados con la fragilización por hidrógeno (FPH), centrándonos en la interacción hidrógeno-metal, los micromecanismos de fallo causados por el hidrógeno, el efecto que provoca la entrada de hidrógeno en las propiedades mecánicas y, particularmente, en el comportamiento mecánico de los aceros estructurales templados y revenidos y de los aceros inoxidable dúplex, que han sido las dos familias de acero utilizadas en este trabajo.

2.1. Fragilización por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno (FPH) es un fenómeno que afecta a metales y aleaciones, que consiste en un descenso significativo de las propiedades mecánicas del metal, en especial aquellas relacionadas con la ductilidad y la tenacidad [10,11], provocando el fallo bajo cargas inferiores a las esperadas en ausencia de hidrógeno. Para que este fenómeno exista, se tienen que cumplir las siguientes condiciones: una microestructura susceptible, presencia de hidrógeno en la microestructura del metal y la existencia de tensiones de tracción.

Una microestructura susceptible a la fragilización por hidrógeno es aquella que facilita la absorción y difusión de hidrógeno en su interior y en la que, además, existan defectos dónde el hidrógeno puede acumularse para dar lugar a la fragilización local. La cantidad de hidrógeno que entra en una aleación en contacto con hidrógeno gaseoso a presión depende de la solubilidad, mientras que el movimiento del hidrógeno a través de su microestructura depende del coeficiente de difusión y ambas propiedades varían ampliamente entre unas aleaciones y otras. Además, la presencia de precipitados, inclusiones o bordes de grano o la presencia de cualquier otra intercara interna, normalmente aumenta la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Por último, la presencia de dislocaciones, otro defecto estructural dónde el hidrógeno puede acumularse, es también otro factor determinante. Los aceros de alta resistencia templados y revenidos con una microestructura martensítica poco revenida poseen una alta densidad de dislocaciones y un alto límite elástico que hace que sean unos productos muy susceptibles a la fragilización por hidrógeno [20].

No obstante, la mera presencia de una microestructura susceptible no conlleva necesariamente un comportamiento frágil del material en presencia de hidrógeno. Como se mencionó previamente, es necesaria la coexistencia de las condiciones mencionadas con anterioridad. La presencia de tensiones de tracción resulta además esencial, dado que la acumulación de hidrógeno en zonas locales fuertemente tensionadas desempeña un papel fundamental en el fenómeno de la fragilización por hidrógeno. Es importante, además, tener en consideración que dichas tensiones de tracción no necesariamente deben provenir de acciones externas, sino que, por ejemplo, puede bastar la existencia de tensiones residuales generadas durante los procesos de fabricación previos (enfriamientos bruscos, soldaduras, tratamientos mecánicos, etc.) para que la fragilización por hidrógeno tenga lugar.

2.2. Interacción hidrógeno-metal

La entrada de hidrógeno en la microestructura de una aleación cualquiera puede tener lugar tanto en el proceso de fabricación del producto como por la exposición durante su servicio a un medio acuoso o gaseoso rico en hidrógeno. En la figura 2.1 se muestran sendos esquemas en los que se describen las etapas necesarias para que tenga lugar el crecimiento de una grieta en un material en contacto con hidrógeno a presión (Figura 2.1 a)) y desde un medio acuoso (Figura 2.1 b)). En el primer caso, la molécula gaseosa diatómica de hidrógeno (H_2) es adsorbida por la superficie metálica bajo la presión impuesta, luego se disocia en sus dos átomos ($H_2 \rightarrow H+H$), entra en forma atómica en la microestructura de la aleación, los átomos de hidrógeno difunden a través de ella y se acumulan en ciertas regiones locales sometidas a fuertes tensiones de tracción, donde generalmente dan lugar a fenómenos de descohesión (fragilización). En el caso del medio acuoso (tiene iones H^+), la propia corrosión del material o la aplicación de una corriente o un potencial eléctrico dan lugar a reacciones electroquímicas en las que se genera hidrógeno atómico ($H^+ + e^- \rightarrow H$), que entra en el material y a partir de este punto, se repiten los procesos relatados en el caso del hidrogeno gaseoso. En el primer caso, la cantidad de hidrógeno absorbida aumentará con la presión de hidrógeno, mientras que, en el caso del medio acuoso, la concentración de hidrógeno aumentará con la acidez del medio (disminución del pH) y con la densidad de corriente desarrollada/aplicada o con la disminución del potencial.

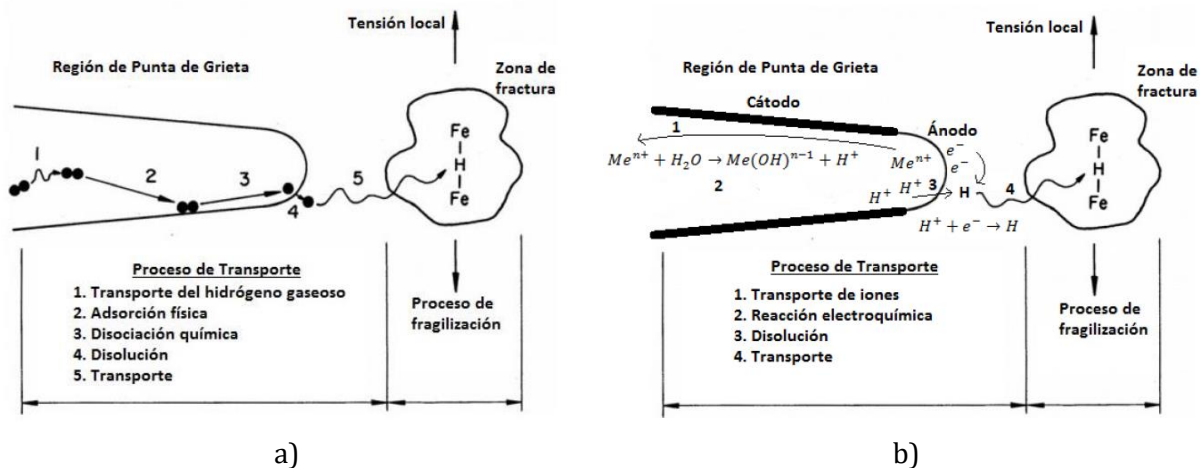


Figura 2.1. Esquema de la entrada y fragilización del hidrógeno en el acero desde a) un medio gaseoso y b) un medio acuoso [21].

Independientemente de su origen, la cantidad o concentración de hidrógeno en equilibrio en el material viene determinada por la solubilidad del hidrógeno en el material, que a su vez depende de su composición química y de su microestructura. Una vez que el hidrógeno penetra en el material, su tamaño reducido le permite difundir y acumularse en áreas específicas conocidas como “trampas de hidrógeno”. La facilidad para difundir y acumularse en las zonas donde ocurrirá la fragilización determinará la susceptibilidad del material a este fenómeno.

2.2.1. Absorción de hidrógeno

La solubilidad del hidrógeno en un metal depende fuertemente de la temperatura y de la red cristalina del mismo. En la Figura 2.2 se puede observar cómo varía la solubilidad del hidrógeno en el hierro puro con la temperatura. Empezando en una alta temperatura para la que el hierro está en estado líquido, se observa primero un fuerte descenso de la solubilidad del hidrógeno con el cambio de estado físico de líquido a sólido y, una vez solidificado el hierro, se observan también variaciones de solubilidad significativas con cada transformación alotrópica. Destaca sobre todo la disminución de solubilidad que tiene lugar en el paso de austenita (Fe- γ) a ferrita (Fe- α) (en torno a 912°C, Fe- γ \rightarrow Fe- α), cambio debido exclusivamente a la modificación del ordenamiento atómico. La fase austenita tiene una red cúbica centrada en las caras, FCC, mientras que la ferrita cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo, BCC.

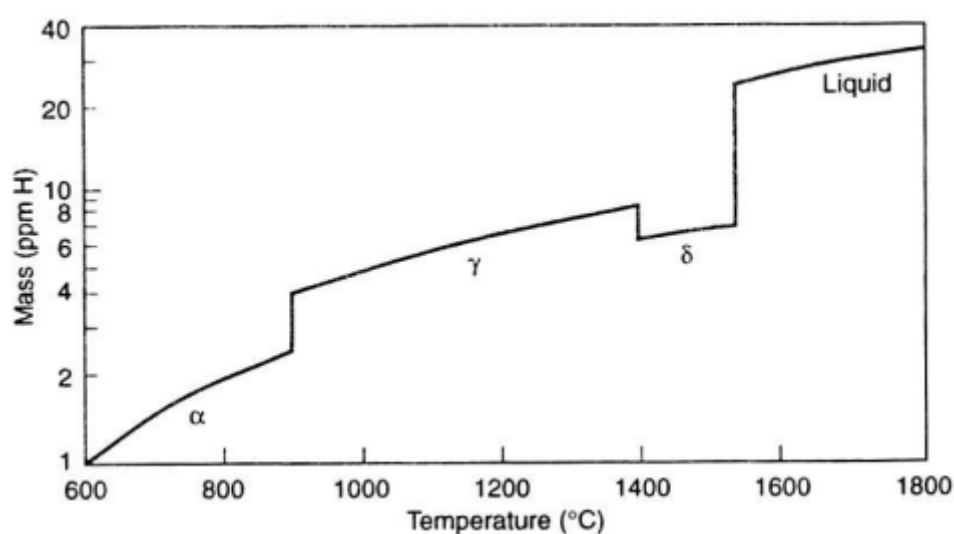


Figura 2.2. Variación de la solubilidad de hidrógeno en hierro puro a 1 atm de presión de H_2 [22].

En la tabla 2.1 se destacan las características principales de ambas redes. La red FCC es más densa que la BCC, ya que tiene un mayor factor de empaquetamiento atómico, FEA (menor volumen de huecos). Por otro lado, ambas redes tienen huecos octaédricos y tetraédricos, en donde podrían alojarse los pequeños átomos de hidrógeno. El número y tamaño (diámetro) de estos huecos se recoge también en la tabla 2.1. Se destaca también que, aunque la red FCC es más compacta, tienen sin embargo huecos de mayor tamaño (octaédricos), siendo éste un factor primordial en la solubilidad del hidrógeno, como se observaba en la figura 2.1

Tabla 2.1. Parámetros de la red cristalina FCC y BCC.

	Parámetro de red (nm)	FEA	Huecos tetraédricos por c.u.	D huecos tetraédricos (nm)	Huecos octaédricos por c.u.	D huecos octaédricos (nm)
Fe- α (BCC)	0.286	0.68	12	0.072	6	0.156 - 0.038 (*)
Fe- γ (FCC)	0.357	0.74	8	0.057	4	0.104

(*)se trata de un hueco asimétrico

2. Antecedentes

La concentración de hidrógeno en el acero en equilibrio con una presión de hidrógeno gaseoso determinada se puede calcular a partir de la ley de Sievert, ecuación (2.1), teniendo en cuenta también la ley de Arrhenius, ecuación (2.2):

$$C_H = S \cdot f^{1/2} \quad (2.1)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (2.2)$$

dónde, S_0 es una constante (ppm/MPa^{1/2}), ΔH la entalpía de activación (J), R la constante de los gases ideales (J/molK), T la temperatura (K) y f es la fugacidad (MPa) [23]. La fugacidad puede obtenerse a partir de la ecuación (2.3), conocida la presión de hidrógeno P .

$$f = P \exp(bP/RT) \quad (2.3)$$

siendo P la presión de hidrógeno (Pa), b una constante cuyo valor es 15.84 si se toma P en MPa.

2.2.2. Difusión a través de la microestructura del material

En cuanto al transporte de hidrógeno en el acero, éste se debe principalmente a dos mecanismos: la difusión entre los intersticios de la red cristalina y el movimiento de las dislocaciones. Anteriormente ya hemos citado el tamaño y número de los huecos o intersticios presentes en las estructuras cristalinas FCC y BCC. El transporte de hidrógeno por difusión consiste en saltos de los átomos de hidrógeno entre intersticios adyacentes, por lo que los factores más importantes son el número de intersticios disponibles y la compacidad de la red. El Fe- α (BCC) tiene mayor número de huecos que el Fe- γ (FCC) y también tiene un menor factor de empaquetamiento atómico (estructura menos compacta), por lo que el transporte de hidrógeno será más rápido en la ferrita que en la austenita.

El proceso de difusión entre los intersticios reticulares está impulsado principalmente por el gradiente de concentración, de manera que los átomos de hidrógeno se mueven a través del material desde las zonas con mayor concentración a las zonas de menor concentración, hasta que este movimiento se detiene cuando se alcanza una concentración homogénea. El flujo de hidrógeno, J , viene definido por la primera ley de Fick de la difusión, a través de la ecuación (2.4):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4)$$

J es el flujo de hidrógeno como ya se ha comentado, D , el coeficiente de difusión del hidrógeno y $\delta C/\delta x$ es el gradiente de concentración de hidrógeno. El coeficiente de difusión, a su vez, depende de la temperatura, según la ecuación (2.5), de acuerdo con una expresión similar a la de la variación de la solubilidad con la temperatura.

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (2.5)$$

dónde, D_0 es una constante (m²/s) y E es la energía de activación de la difusión (Julios). En la Figura 2.3 se ha representado la evolución del coeficiente de difusión del hidrógeno en aceros ferríticos y en aceros austeníticos. Se observa claramente que la difusión del hidrógeno es mucho más lenta en los aceros austeníticos que en los ferríticos (varios órdenes de magnitud), en virtud de las diferencias mencionadas relativas a la compacidad y al número de intersticios en ambas redes. Además, la gran variabilidad que muestra el coeficiente de difusión del hidrógeno en los aceros

ferríticos por debajo de los 200°C se explica en virtud de la presencia de trampas microestructurales que se describirán en el apartado siguiente.

Por otro lado, cuando se aplica una tensión superior al límite elástico tiene lugar la deformación plástica, que consiste en el movimiento de las dislocaciones. Hoy día se conoce que, en estas circunstancias, los átomos de hidrógeno son arrastrados por las dislocaciones en movimiento, que contribuyen así a la reorganización del hidrógeno en la microestructura del acero y en su acumulación en determinadas localizaciones. Estos fenómenos adquieren una relevancia significativa de cara a explicar la fragilización inducida por hidrógeno en ciertos materiales [14].

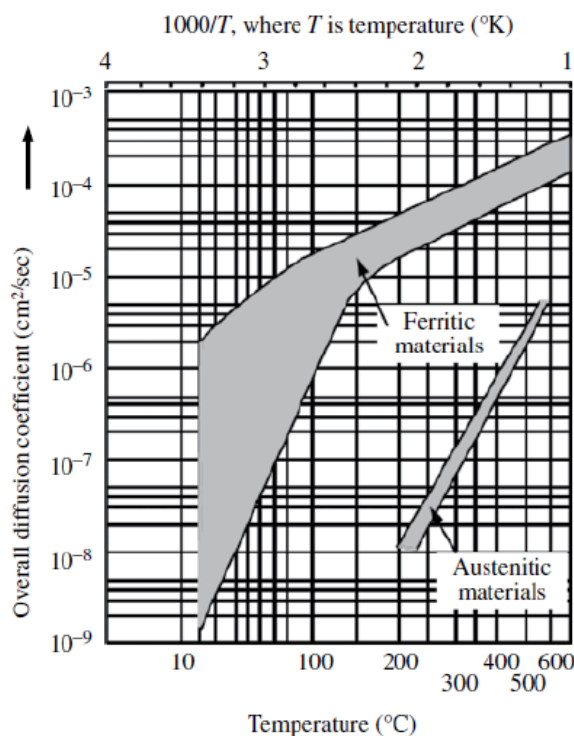


Figura 2.3. Coeficiente de difusión de hidrógeno en aceros ferríticos ($Fe-\alpha$) y aceros austeníticos ($Fe-\gamma$) [24].

2.2.3. Acumulación de hidrógeno en zonas específicas

En el apartado anterior se ha visto que los átomos de hidrógeno pueden alojarse en los intersticios de la red cristalina, pero, sin embargo, existen zonas concretas de la microestructura del acero que tienen mayor afinidad por el hidrógeno. Estas zonas, se denominan trampas de hidrógeno. La naturaleza de estas trampas es muy diversa, y prácticamente cualquier defecto o discontinuidad en la microestructura del acero es susceptible de convertirse en una trampa de hidrógeno (bordes de grano, intercaras entre dos fases, intercaras matriz-inclusión, matriz-precipitado, etc.).

La presencia de trampas juega un papel importante en la difusividad y en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, ya que, por un lado, interfieren en la difusión del hidrógeno, dificultándola (disminuyen el valor del coeficiente de difusión) y, por otro, proporcionan nuevas zonas donde el hidrógeno puede alojarse y acumularse (aumento de la solubilidad). Darken y Smith [25] fueron los primeros en proponer un modelo de difusión basado en la presencia de trampas de hidrógeno. En sus estudios observaron que el tiempo necesario para la entrada de hidrógeno era

mucho menor que el de salida y atribuyeron estas diferencias a que parte del hidrógeno absorbido es atrapado por las imperfecciones existentes en la red cristalina.

Desde un punto de vista termodinámico se pueden diferenciar las trampas por su energía de interacción o energía de atrapamiento, E_B , que, en el caso de los aceros, puede oscilar entre 9.6 y 90 kJ/molH. Cuanto mayor es la energía de interacción, mayor es la capacidad de la trampa para atrapar y retener el hidrógeno. Cabe destacar que la energía de activación de la difusión en la ferrita y en la austenita es respectivamente igual a 4.15 y 55 kJ/mol (energía necesaria para que un átomo de hidrógeno pase de un intersticio al intersticio adyacente[21]). En la Figura 2.4, se representa gráficamente el modelo termodinámico de trampas de Oriani [26].

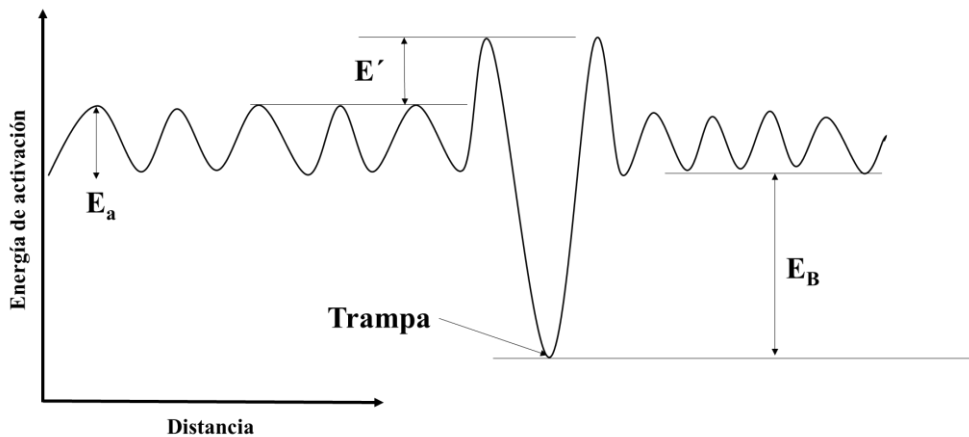


Figura 2.4. Modelo termodinámico de una trampa. E_a es la energía de activación de difusión intersticial, E_B la energía de interacción del hidrógeno con la trampa y E' es el salto de energía entre E_a y E_B .

La energía de disolución del hidrógeno en la red de hierro es de 30 kJ/molH. Teniendo este valor de referencia, se considera una trampa con energía de atrapamiento débil aquellas con $E_B < 30$ kJ/molH y fuerte si $E_B > 50-60$ kJ/molH. Otra forma de clasificar las trampas es en irreversibles ($E_B > 60$ kJ/molH) y reversibles ($E_B < 60$ kJ/molH) [27]. En este sentido, se puede diferenciar el hidrógeno presente en la microestructura del acero entre el hidrógeno difusible, que es el hidrógeno presente en los intersticios y/o en las trampas reversibles, de las cuáles puede escapar fácilmente y difundir, y el hidrógeno no difusible, presente en las trampas irreversibles, que una vez queda atrapado ya no difunde (a temperatura ambiente). Debe tenerse también en cuenta que cualquier trampa irreversible perderá el hidrógeno que retiene (y por lo tanto su irreversibilidad) si se calienta a una temperatura adecuada. Según diferentes autores, sólo el hidrógeno difusible es el responsable del daño por hidrógeno, ya que para que el daño tenga lugar los átomos de hidrógeno deben poder moverse hasta acumularse en zonas concretas donde ocasionan la fragilización. De acuerdo con esta teoría, es lógico pensar que una distribución homogénea de trampas de alta energía tendría un efecto beneficioso, ya que limitaría la presencia de hidrógeno difusible con capacidad para moverse libremente por la microestructura del acero.

La difusión del hidrógeno en los aceros ya ha sido descrita anteriormente, pero debe mencionarse en este punto la teoría de Oriani, según la cual los átomos de hidrógeno difusible se ven atraídos por la tensión hidrostática, σ_H , presente en las regiones de alta triaxialidad que se desarrollan

siempre delante de los frentes de entalla o grieta. En una región sometida a tensión hidrostática, los átomos están más separados unos de otros y, de este modo, se facilita el alojamiento en ella de los átomos de hidrógeno. La concentración de hidrógeno que se puede acumular en la región sometida a una alta tensión hidrostática se puede estimar a partir de la ecuación (2.6) [26].

$$C_H = C_0 \exp(v_H \sigma_H / RT) \quad (2.6)$$

dónde C_0 es la concentración de hidrógeno difusible presente en el material en ausencia de tensión aplicada, v_H es el volumen parcial molar del hidrógeno (v_H vale $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ en una microestructura ferrítica) y σ_H la tensión hidrostática. Además, en un metal agrietado, la máxima tensión hidrostática presente en la región de proceso situada delante de la grieta, σ_H , es aproximadamente igual a 2.5 veces el límite elástico del material, σ_{ys} .

Por otro lado, cuando un material está sometido a una carga mecánica superior al límite elástico y se deforma plásticamente, la cantidad de hidrógeno que entra en el mismo (solubilidad) es mucho mayor, debido en primer lugar, a la deformación de la red cristalina (mayor espacio libre) y, por otro lado, al fuerte aumento de la densidad de dislocaciones que promueve la deformación plástica (trampas de hidrógeno adicionales) [28]. Por ello, si queremos reproducir en un ensayo de laboratorio el comportamiento de un componente real (tubería, depósito a presión, etc.), no se aconsejaría utilizar probetas previamente cargadas de hidrógeno, sino que idealmente habría que llevar a cabo ensayos con carga de hidrógeno aplicada *in-situ*, en los que la carga mecánica y la absorción de hidrógeno ocurrieran a la vez. En la Figura 2.5 se puede observar un esquema de la difusión de hidrógeno hacia la zona de alta triaxialidad que se desarrolla en un sólido agrietado cargado mecánicamente y se destaca el efecto beneficioso que tiene la presencia de trampas irreversibles para limitar la acumulación de hidrógeno en la zona de daño, que induciría el crecimiento de la grieta.

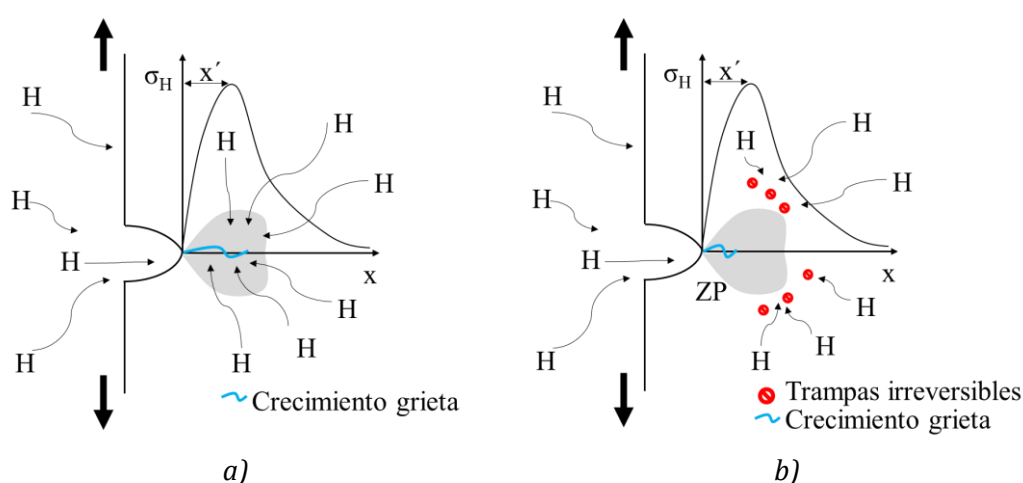


Figura 2.5. Difusión de hidrógeno desde el exterior e interior del acero a) en ausencia de trampas, b) con presencia de trampas. X es la distancia desde la superficie al punto de σ_H max, ZP es la zona plástica.

2.3. Micromecanismos de fragilización por hidrógeno

Los efectos del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los diferentes materiales han sido evaluados de diversas maneras y existe ya una larga lista de materiales que actualmente están bien caracterizados en esta condición. Sin embargo, el mecanismo que promueve el fallo en cada caso particular es un tema aún objeto de estudio y debate. No se conoce con exactitud el mecanismo por el cual el hidrógeno debilita a los materiales metálicos, aunque diversos autores han propuesto diferentes teorías que se han demostrado idóneas en determinadas circunstancias. Las más ampliamente reconocidas son las denominadas, plasticidad localizada inducida por el hidrógeno (HELP), descohesión inducida por hidrógeno (HEDE), adsorción de hidrógeno inducida por dislocaciones (AIDE), y la formación de vacantes inducidas por el hidrógeno (HESIV).

Beachem, fue el primero en proponer que la entrada de hidrógeno facilitaba la deformación plástica del material (HELP, "hydrogen-enhanced localized plasticity") [29]. Este mecanismo sugiere que la presencia de hidrógeno facilita el movimiento y el deslizamiento de las dislocaciones, provocando el ablandamiento del material, hechos que se traduce en un descenso del límite elástico. El hidrógeno reduce la energía de interacción entre las dislocaciones y promueve su movimiento bajo esfuerzos menores. Se facilita de este modo la deformación plástica y el micromecanismo de fractura dúctil, consistente en la nucleación de microhuecos alrededor de las inclusiones no férricas (normalmente MnS, en el caso de los aceros), seguido de su crecimiento y coalescencia (Figura 2.6) [15].

El mecanismo de descohesión estimulado por la existencia de hidrógeno (HEDE, Hydrogen-enhanced decohesion), a diferencia de HELP, promueve una rotura frágil, que puede ser del tipo cuasiclivaje, clivaje, o intergranular. Este modelo se basa en la hipótesis de que el hidrógeno se acumula en la región de proceso en cualquier intercara interna (lajas martensíticas, intercaras matriz-carburos, intercaras entre dos fases distintas, etc.), disminuyendo la energía de cohesión de la citada intercara, facilitando de este modo su rotura. En la Figura 2.6 se ha esquematizado la ocurrencia de un proceso de descohesión en la junta de grano, pero del mismo modo puede ocurrir en cualquier otra intercara interna. Es importante señalar, que para que este mecanismo ocurra la concentración de hidrógeno presente en el metal debe ser suficientemente elevada [30,31].

En la actualidad, se baraja que estos mecanismos actúan conjuntamente. El mecanismo de sinergia HELP-HEDE consiste en un modelo de fractura dúctil-frágil donde el hidrógeno interactúa con las diferentes trampas. El carácter dúctil o frágil de la rotura final dependerá de cuál de los mecanismos es el dominante. Esto dependerá de diferentes factores, como la densidad de dislocaciones, las propiedades mecánicas del acero y/o la concentración de hidrógeno. Se considera que, durante la deformación plástica, tanto el hidrógeno difusible como el atrapado en las dislocaciones se desplazan hacia la zona de máxima tensión hidrostática. Durante este desplazamiento, el hidrógeno puede encontrarse con juntas de grano, precipitados u otras trampas de mayor energía donde queda atrapado. Dicho de otro modo, el movimiento de dislocaciones con hidrógeno atrapado en su interior actúa como una fuente que proporciona hidrógeno a las trampas de mayor energía. Finalmente, en las juntas de grano o en las intercaras matriz-precipitados, se alcanza una concentración de hidrógeno crítica que puede provocar la descohesión [32].

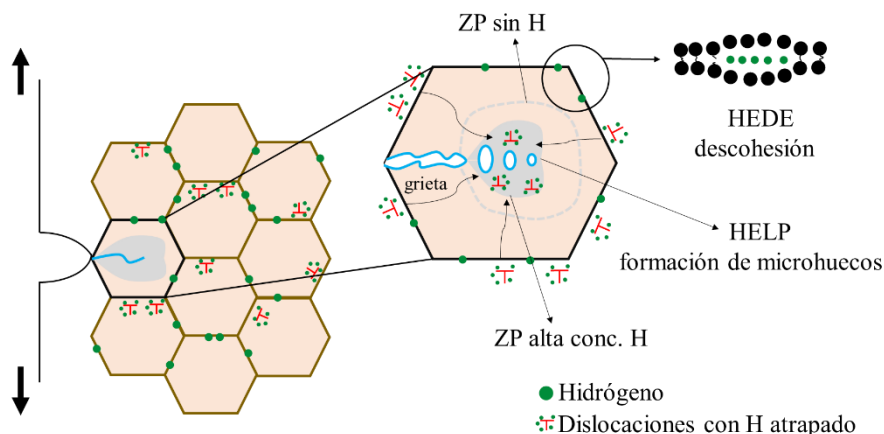


Figura 2.6. Esquema de los mecanismos de fragilización por hidrógeno HELP y HEDE.

Se han propuesto también otros mecanismos, como AIDE y HESIV, que no son tan populares como HELP o HEDE. El mecanismo AIDE (adsorción de hidrógeno inducida por dislocaciones), es muy similar al mecanismo HELP, pero en este caso el hidrógeno proviene del exterior y se localiza directamente en el frente de grieta, a diferencia del mecanismo HELP, que tenía un carácter más general. Siendo el modo de actuación similar, el mecanismo AIDE se ha visto en materiales con un coeficiente de difusión muy bajo, donde el hidrógeno entrante solo alcanza las primeras capas de átomos próximas a la superficie [33]. El mecanismo HESIV (formación de vacantes inducidas por el hidrógeno) es otro mecanismo que termina con roturas dúctiles, que se activa debido a la coalescencia de vacantes por la acción del hidrógeno. La presencia de átomos de hidrógeno fomenta así la formación de microhuecos bajo deformaciones inferiores a las que serían necesarias en ausencia de hidrógeno, que terminan dando lugar al inicio de la inestabilidad plástica. El mecanismo HESIV puede actuar en sinergia con el HELP ya que el movimiento de dislocaciones y el arrastre de hidrógeno en ellas se traduce en la formación de más vacantes y en el crecimiento de las ya existentes [34].

Resumiendo lo anteriormente expuesto, la fragilización por hidrógeno puede ocurrir por la actuación de uno de estos mecanismos, o en virtud de la actuación conjunta de varios de ellos, siendo lo más habitual en el caso de los aceros estructurales, la actuación conjunta de los mecanismos HEDE y HELP.

2.4. Métodos de evaluación de la fragilización por hidrógeno

Para tener una comprensión completa del fenómeno de la fragilización por hidrógeno se requiere conocer el modo como el hidrógeno afecta a las diferentes propiedades del material. Siendo la interacción hidrógeno-metal uno de los aspectos más relevantes, es importante conocer en cada situación particular el valor que alcanzan parámetros como el contenido de hidrógeno, el coeficiente de difusión y/o la energía de atrapamiento de las distintas trampas presentes en la microestructura. Por otro lado, es sabido que el hidrógeno afecta a las propiedades mecánicas del material y, por lo tanto, el estudio detallado de su influencia en propiedades como la resistencia a la tracción, la ductilidad y/o la tenacidad a la fractura tiene igualmente una gran importancia.

2.4.1. Técnicas de análisis microestructural

El análisis microestructural nos permite empezar a comprender la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del material al poder identificar claramente las trampas de hidrógeno potenciales y el modo como la microestructura del material podría influir en el fenómeno de fragilización. A través del uso de la microscopía óptica y electrónica, especialmente ésta última, junto a la difracción de rayos X, es posible conocer la microestructura general del material (fases, tamaños de grano, precipitados, inclusiones, densidad de dislocaciones...).

Dentro de la microscopía electrónica, las técnicas más comúnmente utilizadas son la microscopía electrónica de barrido (SEM), que incluye la difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). La primera de ellas (SEM) es esencial, además, para el análisis de las superficies de fractura, ya que, en virtud de su extraordinaria profundidad de campo, nos permite identificar los diferentes micromecanismos de fallo operativos en presencia de hidrógeno. Cauwels et al. [35] analizaron fractográficamente el cambio de micromecanismo de fallo que tenía lugar en un acero API 5L X70 a través del SEM, observando un claro cambio de comportamiento, que pasó de ser 100% dúctil en ausencia de hidrógeno a dúctil con la presencia de cuasi-clivajes (ojos de pez) en determinadas zonas cuando la muestra fue precargada electroquímicamente con hidrógeno. Por otro lado, Peral et al. [36] observaron cambios radicales desde una fractura totalmente dúctil a otra totalmente frágil cuando introdujeron hidrógeno en un acero AISI4140 (42CrMo4).

El uso de técnicas más avanzadas, como la ya mencionada EBSD, nos permite analizar la microestructura del acero a nivel cristalográfico, pudiendo diferenciar de un modo muy claro la presencia de diferentes fases (Fe- α , Fe- γ , etc.), la orientación de los granos (mediante el uso de mapas de figuras de polos) o el nivel de deformación local (utilizando en este caso los mapas KAM, Kernel Average Misorientation). Claeys et al. [37] identificaron a través de EBSD la transformación martensítica de la fase austenítica en una probeta de acero dúplex 2205 ensayada a tracción que había sido precargada electroquímicamente con hidrógeno. Otros investigadores como Martiniano et al. [38] utilizaron la técnica EBSD para identificar la distribución de bordes de grano de alto y bajo ángulo en un acero AISI4130 con objeto de justificar la propagación de grietas en ensayos con carga de hidrógeno. En cuanto a la microscopía electrónica de transmisión (TEM), su uso en el análisis del efecto hidrógeno en los aceros se restringe principalmente al estudio detallado de la distribución de carburos (forma, tamaño, coherencia con la matriz, ...) [39] y/o el análisis de la densidad y la distribución de dislocaciones [40,41] ya que este tipo de estudios requiere el empleo de una técnica que permita observar la microestructura a muchos aumentos, al nivel nanométrico.

2.4.2. Contenido de hidrógeno y análisis mediante desorción térmica

La cantidad de hidrógeno absorbida por el acero en una condición dada se puede obtener a través de la técnica de la desorción térmica (TDS). Esta técnica consiste en calentar la muestra para liberar el hidrógeno atrapado en su microestructura. El rango de temperatura necesario depende del material objeto de análisis y del tipo de hidrógeno que se desea evaluar. A este respecto, en el caso de los aceros estructurales, se suelen utilizar temperaturas máximas de 300°C para determinar el contenido de hidrógeno difusible o temperaturas de 800°C o incluso la de fusión de la muestra para conocer el contenido de hidrógeno total. La señal del hidrógeno liberado en el curso del

calentamiento se recoge a través de un método conductimétrico (variación de la conductividad térmica por la incorporación del hidrógeno liberado a un flujo de gas) o por espectrometría de masas. La medida final, normalmente se cuantifica en partes por millón (ppm).

Cuanto mayor es la densidad de trampas, el contenido de hidrógeno aumenta, al igual que también lo hace cuanto mayor es el porcentaje de austenita (Fe- γ , mayor solubilidad de hidrógeno) en la microestructura del acero. En el estudio llevado a cabo por Zhou et al. [42] se puede observar como la variación de la temperatura de revenido influye en la precipitación de carburos de vanadio y cromo en un acero CrMoV, demostrándose que a medida que aumenta el porcentaje de estos precipitados, también aumenta el contenido de hidrógeno absorbido, ya que se incrementa la densidad de trampas presentes en la microestructura del acero. Panda et al. [43] estudiaron el efecto del porcentaje de austenita retenida en la fragilización por hidrógeno de un acero SAE52100 y demostraron que cuanto mayor era la fracción de austenita retenida, la cantidad de hidrógeno introducida aumentaba, pero, sin embargo, el hidrógeno difusible disminuía y, por lo tanto, también lo hacía la susceptibilidad al fenómeno de fragilización por hidrógeno.

A través del análisis TDS también se puede obtener la cantidad de hidrógeno difusible midiendo la diferencia entre la cantidad de hidrógeno inicial que tenía la muestra tras carga de hidrógeno, con la que va quedando en el material conforme pasa el tiempo al dejarlo expuesto al aire a temperatura ambiente. De este modo, se obtiene una curva de desorción a partir de la cual se puede obtener el hidrógeno fuertemente atrapado o residual (hidrógeno que queda tras un mantenimiento suficientemente prolongado) y el difusible (hidrógeno que ha terminado saliendo de la muestra). En la Figura 2.7 se puede observar las curvas de desorción obtenidas por Peral et al[21] en un acero 2.25Cr1Mo templado y revenido a dos temperaturas diferentes, 690 y 600°C. En la figura se aprecia muy bien el superior contenido de hidrógeno irreversiblemente atrapado y una cinética de desorción más lenta en la microestructura menos revenida (600°C). Además, con la ayuda de algún modelo numérico, se puede utilizar la curva de desorción para obtener otros parámetros de interés, como el coeficiente de difusión del hidrógeno, la energía media de atrapamiento y la densidad de trampas [36,44,45].

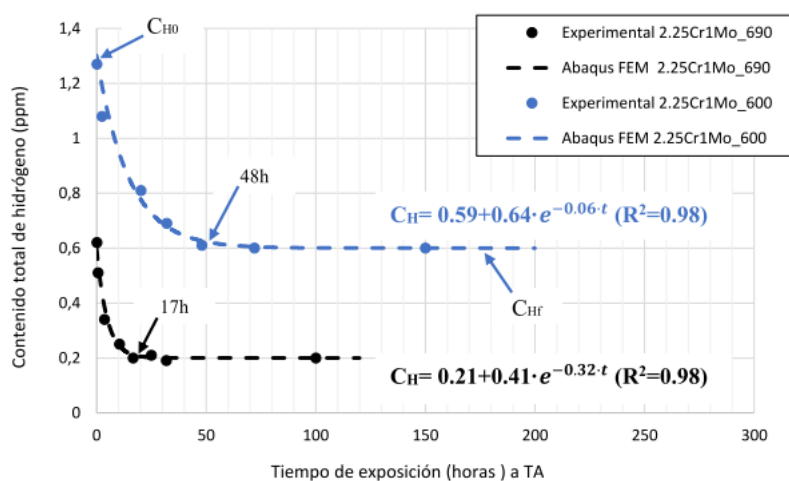


Figura 2.7. Cinética de desorción de hidrógeno medida en un acero 2.25Cr1Mo revenido a 690 y a 600°C [21].

2. Antecedentes

El tipo de trampas microestructurales existentes y su energía de atrapamiento pueden estimarse también a través del análisis TDS. En este caso deben aplicarse diferentes rampas de calentamiento e identificar la posición de los picos de salida de hidrógeno en el perfil de hidrógeno obtenido con cada una. En la tabla 2.2 se muestran diferentes tipos de trampas con sus energías de atrapamiento que han sido identificadas en aceros CrMo y en aceros inoxidables dúplex (DSS).

Tabla 2.2. Trampas de hidrógeno y energías de atrapamiento, E_b , identificadas por diferentes autores en aceros CrMo y DSS.

Naturaleza trampa	E_b (kJ/mol)	Referencia
Aceros CrMo		
Intercaras carburos α /Fe-Cr-Mo	11-12	[46]
Intercaras carburos α /Fe ₃ C	10-18	[47]
Dislocaciones	20-32	[47,48]
Corazón dislocaciones	52-61	[49,50]
Juntas de grano	17-62	[51,52]
Intercaras laminas martensita	20-28	[53,54]
Intercaras carburos α /MnS	72	[47]
Aceros DSS		
Deformación alrededor dislocaciones	20	
Juntas de grano	22.5-28.5	[18,55]
Dislocaciones	34.8-40.3	
Intercaras α/γ	50.2-57.4	

2.4.3. Ensayos de permeación de hidrógeno

Los ensayos de permeación de hidrógeno permiten evaluar de una manera simple y precisa el coeficiente de difusión del hidrógeno, D , de cualquier acero. Para ello se utiliza la técnica experimental desarrollada por Devenathan y Stachursky [56]. Esta técnica utiliza una doble celda electroquímica separadas por una fina muestra del acero a ensayar, y consiste en aplicar una determinada densidad de corriente para generar hidrógeno en una de las celdas, de modo que los átomos de hidrógeno generados difundan a través del espesor de la lámina de acero y, finalmente, se detectan en la segunda celda en forma de una corriente eléctrica. Numerosos autores han utilizado esta técnica para caracterizar la cinética de difusión del hidrógeno en aceros muy diferentes. En concreto, Zafra et al. [28,57], Imdad et. al. [58] y Peral et al. [59] aplicaron esta técnica en el estudio de la difusión de hidrógeno en aceros CrMo y CrMoV, sobre los que valoraron la influencia del tipo de tratamiento térmico aplicado, de la temperatura de revenido, de la deformación plástica y de la presencia de precipitados de vanadio. En la Figura 2.8 se muestra un ejemplo que expone las curvas de permeación de hidrógeno (evolución de hidrógeno en función del tiempo) obtenidas al modificar la temperatura de revenido en un acero 42CrMo4 previamente templado. Se hace notar que, al aumentar la

temperatura de revenido, el hidrógeno atraviesa la probeta en un tiempo menor, es decir, el coeficiente de difusión del hidrógeno aumenta: al aumentar la temperatura de revenido, la microestructura martensítica muy distorsionada que se ha generado en el temple, se relaja y la densidad de dislocaciones disminuye, es decir, se reduce la densidad de trampas

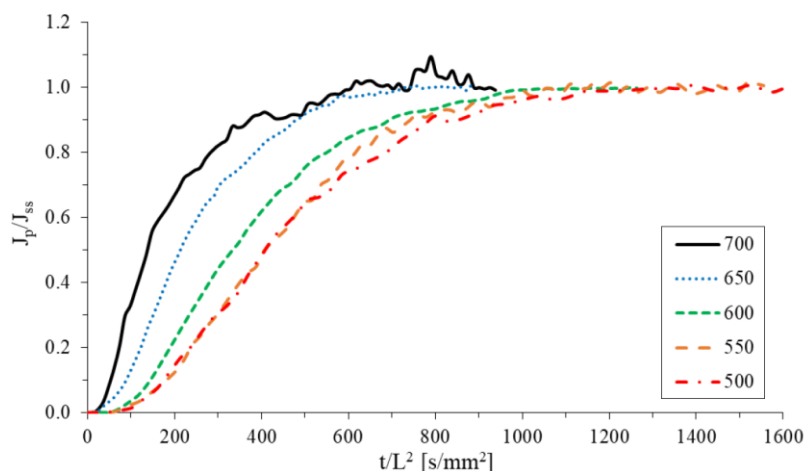


Figura 2.8. Curvas de permeación de hidrógeno normalizadas para diferentes grados del acero 42CrMo4. Influencia de la temperatura de revenido (desde 500°C hasta 700°C, 2 horas de revenido) [57].

Por otro lado, para la obtención del coeficiente de difusión en aceros dúplex, como estos aceros tienen coeficientes de difusión de hidrógeno muy bajos, es necesario utilizar muestras con un espesor extremadamente fino (100-200 μm) o realizar los ensayos a una cierta temperatura y después extrapolar el resultado a temperatura ambiente. Wu et al. [60] estudiaron el efecto de las intercaras ferrita/austenita en la difusión de hidrógeno en un acero dúplex 2205, obteniendo coeficientes de difusión diferentes según la orientación del bandeo ferrita/austenita respecto a la dirección de entrada de hidrógeno: $1.89 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ cuando la orientación de las bandas era perpendicular al flujo de hidrógeno y un valor más de cinco veces mayor, $1.07 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ cuando el hidrógeno entraba paralelamente al bandeo.

Por último, si se aumenta la densidad de la corriente aplicada después de un transitorio de permeación, y se repite esta operación varias veces, se puede llegar a la saturación de las trampas de hidrógeno presentes en el material. Operando de este modo y siguiendo el procedimiento descrito por Kumnick y Johnson [52] es posible también obtener la densidad de trampas, Nt .

2.4.4. Influencia del hidrógeno en el comportamiento mecánico

Se han llevado ya a cabo numerosos estudios en una gran cantidad de materiales con el fin de esclarecer los parámetros que más influyentes en la fragilización. Las propiedades mecánicas que han sido más estudiadas han sido la resistencia mecánica y la ductilidad, a través de ensayos de tracción, la tenacidad a la fractura y la velocidad de crecimiento de grieta por fatiga.

La mejor forma de determinar la compatibilidad de los materiales en servicio bajo presión de hidrógeno es comparar el comportamiento mecánico de los materiales en hidrógeno frente a su comportamiento en ensayos convencionales realizados al aire. A este respecto, normalmente se utilizan los ensayos de tracción sobre probetas lisas y/o sobre probetas entalladas [61]. En el caso

2. Antecedentes

del ensayo de tracción convencional, la propiedad que resulta más afectada por la presión de hidrógeno es la ductilidad, medida normalmente a través de la reducción de área (RA) o estricción, mientras que en el caso del ensayo de tracción realizado sobre probeta entallada se utiliza la resistencia a la tracción entallada (σ_{TE}), que resulta al dividir la fuerza necesaria para la rotura por la sección medida en la región de la entalla. Con estos ensayos se determinan los siguientes índices de fragilización, IFH [62,63].

$$IFH_{RA}(\%) = 100 \cdot (RA_{AIRE} - RA_H)/RA_{AIRE} \quad (2.7)$$

$$IFH_{\sigma_{TE}}(\%) = 100 \cdot (\sigma_{TE_{AIRE}} - RA_{TE_H})/\sigma_{TE_{AIRE}} \quad (2.8)$$

Siendo RA_{AIRE} y RA_H , las reducciones de área medidas en ensayos realizados respectivamente al aire y bajo una cierta presión de hidrógeno y, del mismo modo, $\sigma_{TE_{AIRE}}$ y σ_{TE_H} son las resistencias a la tracción de la probeta entallada medidas respectivamente en ensayos al aire y bajo presión de hidrógeno. Se hace notar que el índice IF puede variar desde 0% (no hay fragilización alguna, se obtiene el mismo resultado al aire y bajo presión de hidrógeno) hasta 100% (fragilización máxima, la propiedad se anula). Pues bien, tomando en cuenta estos índices, se diferencian los tres grupos de materiales que se presentan en la tabla 2.3:

Tabla 2.3. Clasificación de los materiales para servicios bajo presión de hidrógeno gaseoso

IFH (%)	Características	Aleaciones
$IFH_{RA} < 10$ o $IFH_{TE} < 10$	Plenamente compatibles con hidrógeno a presión	Aleaciones de aluminio y aceros inoxidable austeníticos
$10 < IFH_{TE} < 50$	Muestran ya una fragilización significativa	La mayoría de los aceros estructurales de baja/media resistencia mecánica
$IFH_{TE} > 50$	Incompatibles con hidrógeno a presión	Aceros de alta y muy alta resistencia mecánica

Los materiales del primer grupo pueden utilizarse sin reservas en servicios bajo hidrógeno a presión, mientras que los del tercer grupo quedan excluidos de estas aplicaciones. El uso en contacto con hidrógeno de los materiales del grupo intermedio exige la realización de ensayos adicionales con objeto de determinar la influencia de la presión de hidrógeno aplicada en la tenacidad a la fractura y en la velocidad de crecimiento de grieta por fatiga.

Cuando no es posible o conveniente realizar ensayos de tracción bajo presión de hidrógeno podrían utilizarse probetas precargadas de hidrógeno, bien en un reactor de hidrógeno alta temperatura y presión o electroquímicamente utilizando un electrolito adecuado [64]. El uso de probetas precargadas, sin embargo, no suele ser el procedimiento más adecuado ya que, durante el ensayo, el hidrógeno está escapando continuamente del material y, además, no permite simular una condición de servicio real (en la que el hidrógeno está entrando al mismo tiempo que se aplica la carga mecánica). Una alternativa económica posible es realizar el ensayo mecánico mientras se introduce hidrógeno en la probeta de modo electroquímico [65], garantizando que la cantidad de hidrógeno introducida sea similar a la que entraría bajo la presión gaseosa que se desea reproducir.

2.4.4.1. Comportamiento a tracción

Anteriormente ya se ha comentado que las propiedades que más se ven afectadas por la presencia de hidrógeno son las relacionadas con la ductilidad: alargamiento y reducción de área. Sin embargo, el límite elástico y/o la resistencia a la tracción, sobre todo en probetas sin entalla, apenas se ven afectados.

En la Figura 2.9 se presentan los gráficos tensión-deformación a tracción obtenidos con cuatro aceros al carbono (con diferentes contenidos en carbono) en ensayos realizados a TA al aire (curvas discontinuas) y bajo una presión de hidrógeno igual a 95 MPa (curvas continuas) [66]. Se hace notar que en los cuatro casos expuestos las curvas medidas al aire y bajo presión de hidrógeno apenas se diferencian, salvo únicamente porque la rotura se produce antes bajo la presión de hidrógeno, rompen nada más alcanzar la carga máxima: el límite elástico y la resistencia a la tracción apenas varían, pero el alargamiento y la reducción de área (estricción) disminuyen sensiblemente en los ensayos realizados bajo alta presión de hidrógeno.

La tabla que se expone en la misma figura muestra el límite elástico de cada acero (aumenta con el contenido de carbono) y el factor de fragilización, IF_{RA} , obtenido a partir de la reducción de área: el índice de fragilización debido a la presión de hidrógeno aumenta a medida que lo hace el límite elástico del acero. Este es un hecho de carácter general que se ha constatado utilizando aceros muy diferentes y también con otras aleaciones metálicas: es un hecho ya suficientemente demostrado que los aceros más resistentes son más susceptibles a la fragilización por hidrógeno.

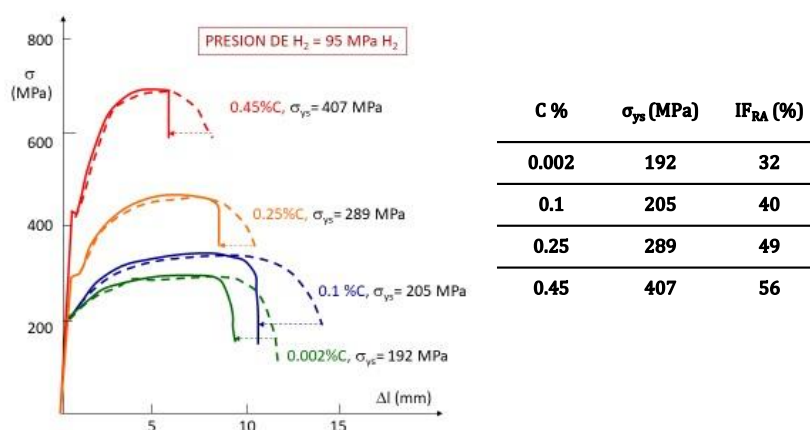


Figura 2.9. Curvas tensión-deformación obtenidas en ensayos de tracción realizados a TA sobre aceros al carbono al aire (curvas discontinuas) y bajo 95 MPa de hidrógeno (curvas continuas) [66].

En la Figura 2.10 se presenta una recopilación de numerosos ensayos recogidos por Sang-In Lee et al. [53] en su estudio sobre el comportamiento a tracción de aceros austeníticos con alto contenido en manganeso. Estos autores midieron el límite elástico, la resistencia a la tracción y el alargamiento tanto al aire (o en atmósfera inerte) como con probetas precargadas (HPT) y bajo entrada simultánea de hidrógeno (HPG). En el gráfico (a) de la figura 2.10 se aprecia que el límite elástico de estos aceros no se modifica con la entrada de hidrógeno, mientras que el gráfico (c) destaca la significativa reducción que sufre el alargamiento a tracción con la entrada de hidrógeno en estos mismos aceros [67].

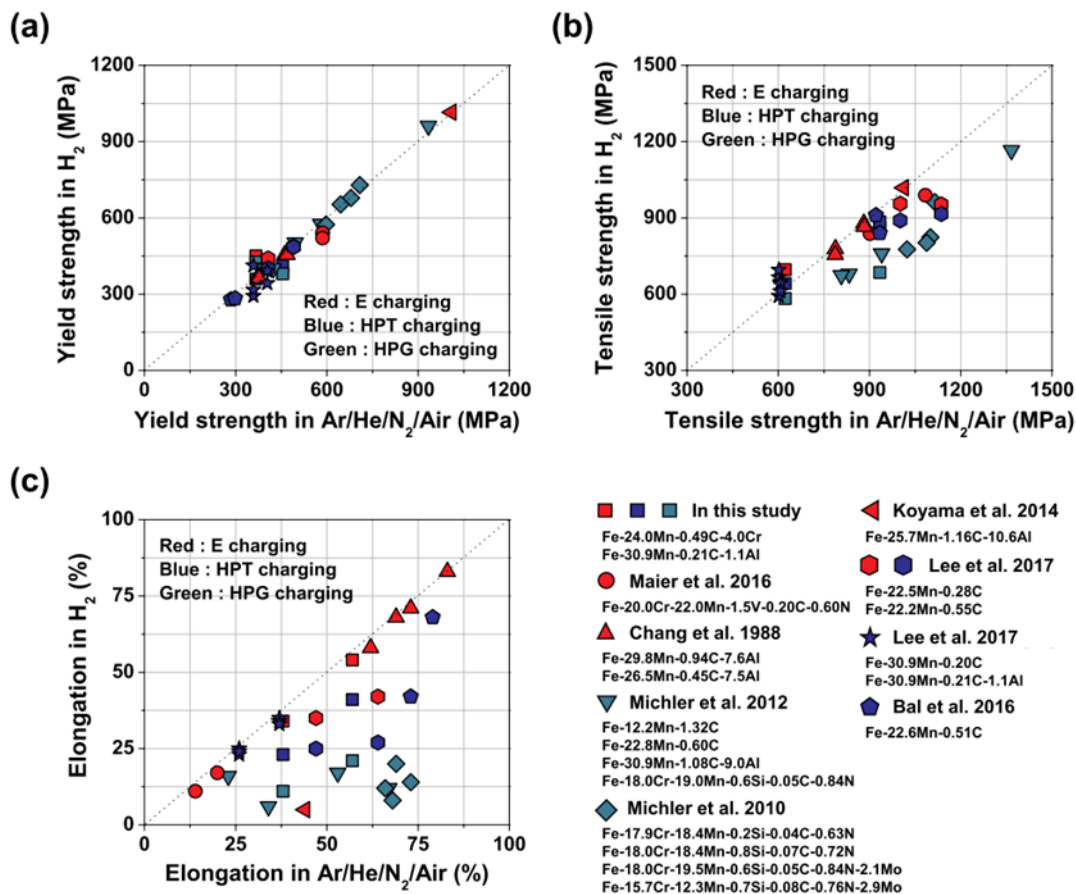


Figura 2.10. Comparación de propiedades mecánicas de diferentes aceros en ausencia de hidrógeno y con presión de hidrógeno a) límite elástico, b) resistencia a tracción, c) alargamiento.

Cuando se utilizan probetas de tracción entalladas, su resistencia disminuye con la entrada de hidrógeno, siendo además esta reducción tanto mayor cuanto mayor es el concentrador de tensión generado por la entalla. Recuérdese que el factor concentrador de tensión, K_t , es el cociente entre la tensión local que se genera en el extremo de la entalla y la tensión aplicada. La Figura 2.11, extraída del trabajo de Wang et al. [68], da cuenta de la fuerte disminución de la resistencia a tracción que sufrió este acero de alta resistencia debido a la entrada de solamente 0.34 ppm de hidrógeno (probetas precargadas). En esta misma figura se aprecia también el fuerte incremento de la fragilización que tiene lugar al disminuir la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo, en virtud del mayor tiempo que se proporciona al hidrógeno para su difusión en la probeta.

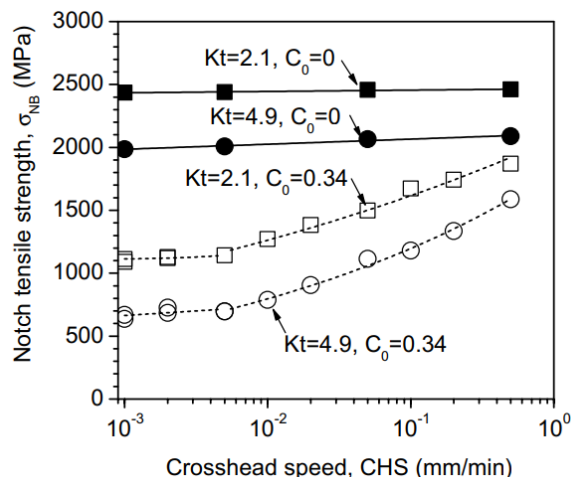


Figura 2.11. Dependencia de la resistencia a tracción medida sobre probeta entallada en función de la velocidad de desplazamiento y del concentrador de tensión, K_t . Cuadrados (sin hidrógeno), círculos (con hidrógeno) [68]

Además, otro parámetro a tener en cuenta en la resistencia a la tracción en presencia de hidrógeno es la dureza del material. La mayor presencia de dislocaciones aumenta la dureza y la susceptibilidad al fenómeno fragilización por hidrógeno. También, al estar el límite elástico relacionado con la dureza del material, se puede estipular que a mayor límite elástico el daño producido por el hidrógeno es mayor. Esto fue comprobado en aceros de media resistencia templados y revenidos en el trabajo de Zafra et al. [64].

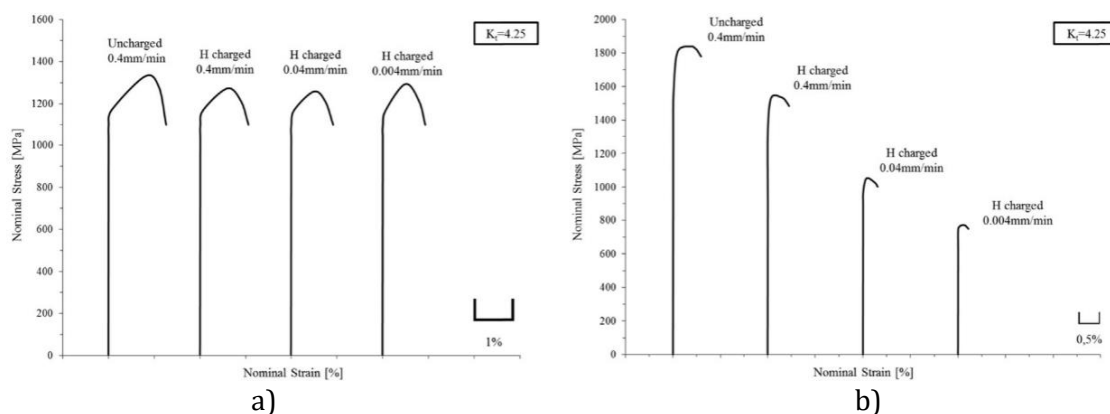


Figura 2.12. Ensayos de tracción en probetas entalladas a) 42CrMo4 T&R a 700°C (201HB), b) 42CrMo4 T&R a 500°C (335HB) [64].

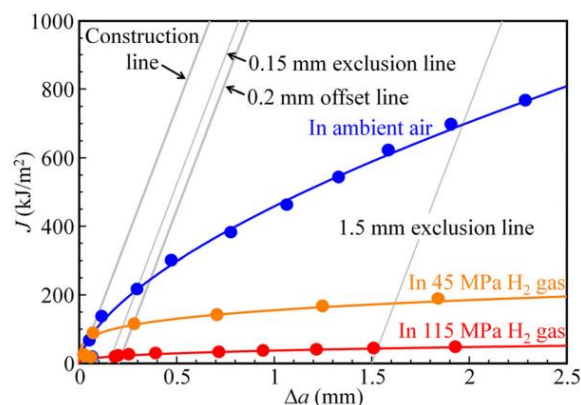
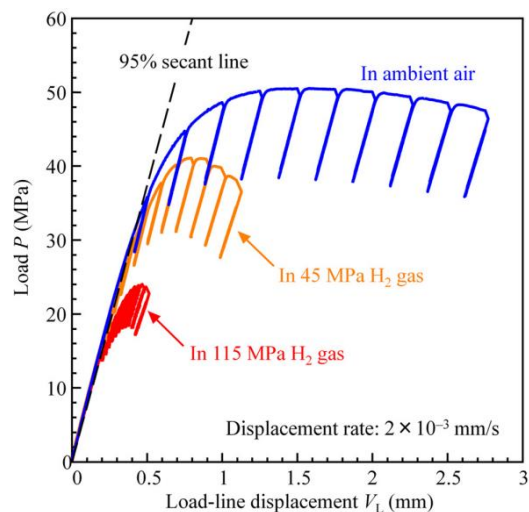
En la bibliografía consultada también se ha encontrado información relativa al efecto del hidrógeno en la resistencia a la tracción de aceros inoxidable dúplex. Wu et al. [69] realizaron estudios sobre un acero dúplex 2205 precargado electroquímicamente de hidrógeno y ensayado posteriormente a tracción. En este caso, ni el límite elástico, ni la resistencia a la tracción se vieron afectados por la presencia de hidrógeno, pero sin embargo el alargamiento mostró una fragilización importante, que llegó a ser de hasta el 42% en la condición más agresiva. Por otro lado, Peral et al. [70] realizaron ensayos de tracción bajo presión de hidrógeno aplicada *in-situ* sobre un acero dúplex 2205 con objeto de analizar la influencia de la presión aplicada. En este caso, incluso bajo la presión más baja ensayada (70 bares) ya observaban una pequeña disminución tanto del límite elástico como de la resistencia a la tracción. Se destaca también en estas dos últimas referencias la nucleación de

grietas secundarias, que Wu et al. localizaron principalmente en la ferrita, mientras que Peral et al. las atribuyen a la descohesión de las intercaras ferrita/austenita.

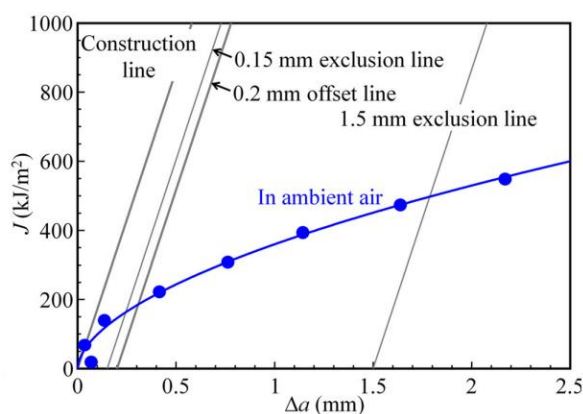
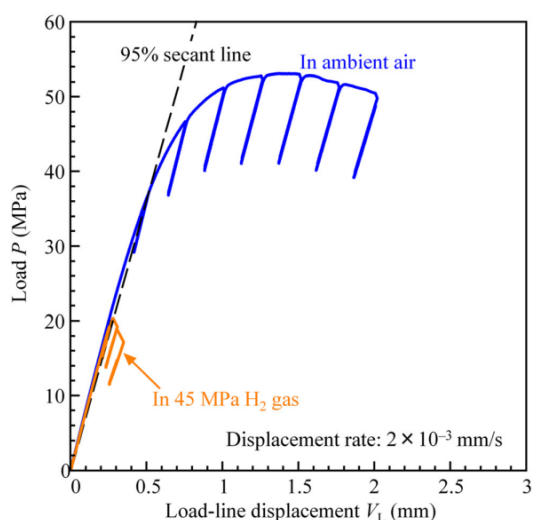
2.4.4.2. Influencia del hidrógeno en la tenacidad a la fractura

Los recipientes y tuberías utilizados para almacenar o transportar hidrógeno a presión suelen fabricarse a partir de chapas que se curvan mediante conformado plástico y se sueldan, por lo que es necesario tener siempre en cuenta la posibilidad de existencia de defectos, asimilables a grietas, que podrían generarse ya en la fabricación de estos equipos. Entonces, en este tipo de productos es preciso asumir que podrían existir pequeñas grietas ya desde su puesta en obra, antes del inicio del servicio. En otras ocasiones las grietas podrían generarse durante el servicio, bien debido a la aplicación de cargas cíclicas (fatiga) o incluso bajo cargas estáticas, en servicios bajo presión de hidrógeno. Por estas razones, el estudio de la influencia de la entrada de hidrógeno en la tenacidad a la fractura de los aceros es un punto de importancia capital.

Yamabe et al. [71]. entre otros, estudiaron la influencia de la presión de hidrógeno en la tenacidad a la fractura medida bajo fuerte presión de hidrógeno gaseoso aplicada *in-situ* en dos aceros CrMo templados y revenidos de similar composición química, pero con diferente resistencia mecánica y tamaño de grano austenítico (el acero A tenía un límite elástico de 700 MPa frente a 780 MPa del acero B y un grano más fino que el de éste último). En la Figura 2.13 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos realizados para la determinación de la tenacidad a la fractura. Se presentan las curvas fuerza-desplazamiento del punto de carga ($P-V_L$) y las correspondientes curvas $J-\Delta a$, determinadas en ensayos al aire, bajo 45 MPa de hidrógeno y bajo 115 MPa de hidrógeno. Se destaca que el acero A ha experimentado una fuerte caída de la tenacidad a la fractura bajo las presiones de hidrógeno empleadas: el valor de $J_{0.2}$ necesario para el inicio del crecimiento de grieta, $J_{0.2}$, ha pasado de 246 kJ/m² en el ensayo al aire, a 113 kJ/m² bajo 45 MPa de H₂ y ha caído finalmente hasta 22 kJ/m² bajo una presión de hidrógeno de 115 MPa. Por otro lado, en el acero B se ha medido un valor de $J_{0.2}$ al aire igual a 186 kJ/m², y bajo 45 MPa de presión de hidrógeno se determinó una tenacidad K_Q igual a 64 MPa·m^{1/2}, que equivale a un valor $J_{0.2}$ igual a 19 kJ/m². Dado el muy bajo valor de $J_{0.2}$ medido con una presión de 45 MPa de H₂, ya no consideraron oportuno determinar el comportamiento de este acero bajo la presión de H₂ de 115 MPa.



a)



b)

Figura 2.13. Curvas carga-desplazamiento y J-R, a) acero A, b) acero B [71].

En [72] se midió también la influencia de la presión de hidrógeno en la tenacidad a la fractura de un acero ferrito-perlítico con un límite elástico relativamente bajo (360 MPa). En este caso se midieron valores de $J_{0.2}$ para un crecimiento de grieta de 0.2 mm iguales a 340 kJ/m² en ensayos al aire, 260 kJ/m² bajo 0.7 MPa de H_2 y 70 kJ/m² bajo 115 MPa de H_2 . Se hace notar que a pesar del relativamente bajo límite elástico de este acero (de este modo poco susceptible a la fragilización por hidrógeno), la aplicación de esta última alta presión de hidrógeno ha dividido por cinco la tenacidad a la fractura original del acero.

Por otro lado, la Figura 2.14 muestra la variación del factor de intensidad de tensión para el inicio del crecimiento de grieta, K_{IH} , con el límite elástico del acero (aceros aleados templados y revenidos) y se constata de nuevo que la degradación por efecto de la presión de hidrógeno aumenta significativamente al hacerlo el límite elástico del acero [73]. Se aprecia un brusco aumento de la fragilización en los aceros con un límite elástico superior a 800 MPa, por lo que en este tipo de aplicaciones no deben utilizarse aceros con límites elásticos superiores a éste. De cualquier manera, es preciso indicar que la tenacidad a la fractura medida al aire en los aceros que en esta figura muestran el mejor comportamiento se sitúa por encima de $300 \text{ MPa m}^{1/2}$, es decir, es al menor tres

2. Antecedentes

veces mayor que los valores obtenidos bajo hidrógeno a presión, que han sido obtenidos bajo una presión de hidrógeno de 103 MPa.

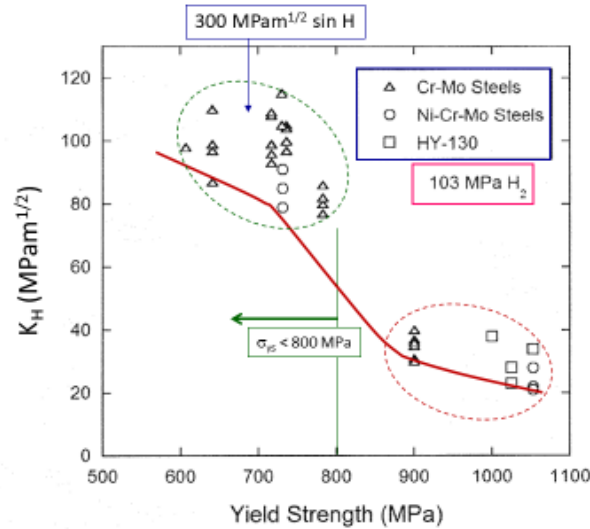


Figura 2.14. Factor de intensidad de tensión necesario para el inicio del crecimiento de grieta frente al límite elástico (ensayos realizados bajo 103 MPa de H_2). Aceros aleados templados y revenidos [73].

La influencia de la entrada de hidrógeno en la tenacidad a la fractura también ha sido evaluada por diferentes autores en los aceros inoxidables dúplex. Sheid et al. [74] utilizaron ensayos de flexión en tres puntos sobre un acero dúplex DSS2705 (con un límite elástico de 750 MPa), que realizaron bajo protección catódica en agua de mar simulada, manteniendo constante el potencial de protección durante el ensayo y estudiaron también el efecto de variar la velocidad de sollicitación. El parámetro de tenacidad que determinaron en estos ensayos fue el CTOD ("crack tip opening displacement"). La Figura 2.15 muestra los gráficos fuerza -apertura del extensómetro (CMOD) obtenidos en los ensayos realizados al aire y bajo tres potenciales distintos (cuanto más negativo es el potencial, mayor es la cantidad de hidrógeno generado) y permite ver también la influencia que tiene la velocidad de sollicitación (medida como dK/dt), que se varió desde 0.1 hasta 0.02 $\text{MPam}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ en los ensayos con entrada de hidrógeno. Se destaca la fuerte fragilización inducida con la entrada de hidrógeno y el aumento de ésta al disminuir la velocidad de sollicitación. Se ha obtenido un gráfico que corresponde a un comportamiento dúctil en el ensayo al aire, mientras que se han producido roturas bruscas, frágiles, en todos los ensayos realizados con carga simultánea de hidrógeno, especialmente en los ensayos realizados bajo los menores potenciales (-850 y -1100 mV_{SCE}). La tabla 2.4 recoge los valores del CTOD medidos en todos estos ensayos, que reflejan una fuerte fragilización como consecuencia de la entrada de hidrógeno en el acero dúplex.

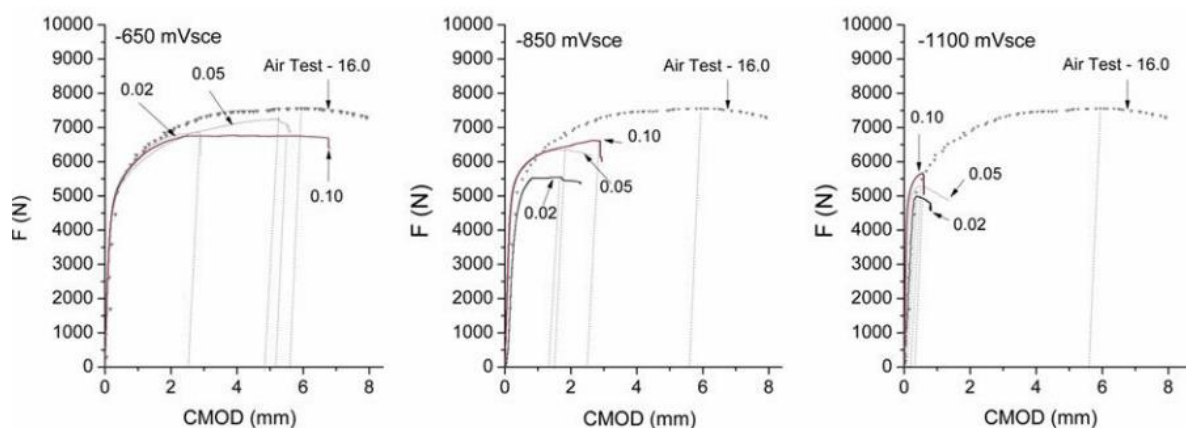


Figura 2.15. Gráficos fuerza-abertura del extensómetro. Ensayos CTOD realizados con el acero S32750 al aire y en agua de mar bajo los potenciales indicados bajo diferentes velocidades de sollicitación (dK/dt) [74].

Tabla 2.4. CTOD medidos en ensayos realizados sobre un acero dúplex DSS2705 en agua de mar simulada

dK/dt ($\text{MPam}^{1/2} \text{s}^{-1}$)	CTOD (mm) Aire	CTOD (mm) -650 mV_{SCE}	CTOD (mm) -850 mV_{SCE}	CTOD (mm) -1100 mV_{SCE}
16	1.60	---	---	---
0.10	---	1.45	0.68	0.13
0.05	---	1.42	0.46	0.10
0.02	---	0.76	0.36	0.07

Por otro lado, San Marchi et al.[75] estudiaron la variación que experimentaba la tenacidad a la fractura de un acero dúplex DSS 2705 deformado plásticamente para alcanzar un límite elástico igual a 988 MPa, utilizando probetas de flexión en tres puntos con entalla lateral (SENB) precargadas de hidrógeno. Realizaron la carga de las probetas durante 7 días bajo 138 MPa de presión de hidrógeno a 300°C. Estos investigadores midieron una tenacidad a la fractura $J_{0.2}$ igual a 370 kJ/m^2 en ensayos al aire y solo 16 kJ/m^2 utilizando las probetas precargadas de hidrógeno. En el análisis de los micromecanismos de fallo operativos, constataron la actuación de un micromecanismo totalmente dúctil (coalescencia de microcavidades) en los ensayos al aire y una rotura con planos de clivaje localizados en la ferrita en las probetas precargadas.

2.5. Almacenamiento y transporte de hidrógeno

Para la fabricación de componentes para prestar servicio en contacto con hidrógeno (depósitos de almacenamiento, tuberías, gasoductos y todos los elementos auxiliares que requieren estas instalaciones, como bombas, válvulas, registros, etc.) se deberían utilizar materiales metálicos que tuvieran, lógicamente, una baja susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno bajo la presión máxima de servicio. En ese sentido, ya se ha mencionado que las microestructuras más duras y con una mayor densidad de dislocaciones son más susceptibles al daño por hidrógeno. De forma generalizada se puede hacer la siguiente clasificación de las microestructuras de los aceros en relación con su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno (de mayor a menor susceptibilidad).

+ ← Susceptibilidad → -

Martensita > Bainita > Perlita laminar > Martensita revenida > Ferrita + Perlita > Austenita

De este modo, sin ningún tipo de duda, los aceros austeníticos constituirían la opción más idónea y segura. De hecho, los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316 y 316L son los aceros más utilizados en la industria en este tipo de servicios. En concreto el acero AISI 316L, con un contenido bajo de carbono y con un equivalente en níquel alto para asegurar una austenita estable y evitar de este modo la transformación martensítica que podría ocurrir por deformación plástica, apenas sufre fragilización en presencia de hidrógeno externo, aunque en presencia de hidrógeno interno si puede llegar a fragilizar en determinadas circunstancias [76]. Sin embargo, desde un punto de vista realista y práctico, debe tenerse en cuenta el alto coste de este acero en comparación con el coste de los aceros de base ferrítica (ferrito-perlíticos y aceros templados y revenidos) y, también el bajo límite elástico que tienen en general los aceros austeníticos, que obligaría a utilizar componentes con fuertes espesores para soportar altas presiones de hidrógeno.

Almacenamiento de hidrógeno

En relación con el almacenamiento de hidrógeno a alta presión (hasta 100 MPa), actualmente se están utilizando los aceros de media resistencia CrMo templados y revenidos. Ya se ha citado anteriormente que está ampliamente demostrado que la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno aumenta con la resistencia mecánica del acero [64,77-79]. En este sentido, con el fin de alcanzar un compromiso entre una relativamente alta resistencia mecánica y suficiente resistencia al fenómeno de fragilización por hidrógeno, los aceros CrMo mencionados anteriormente tras un tratamiento térmico de bonificado conveniente (temple + revenido) son la mejor opción. De acuerdo con la normativa vigente, los depósitos que se están utilizando en la actualidad para almacenar hidrógeno a alta presión con capacidades entre 150 y 3000 litros, se están fabricando con aceros de la familia CrMo templados y revenidos, con un límite elástico inferior a 800 MPa y una temperatura de revenido mayor que 540°C [80-82]. Además, en el caso de los gasoductos para el transporte de hidrógeno, la tenacidad del acero bajo presión de hidrógeno, K_{IH} , debe ser de al menos 55 MPa·m^{1/2}. Estos recipientes se tienen que forjar en caliente para evitar el uso de soldaduras, ya que la normativa vigente no permite el uso de uniones soldadas cuando se utilizan presiones elevadas de hidrógeno. En la tabla 2.5 se muestran las propiedades mecánicas (límite elástico y tenacidad a la fractura medida bajo entrada de hidrógeno utilizando bien probetas precargadas o ensayos con carga de

hidrógeno *in-situ*) de diferentes aceros CrMo destinados al almacenamiento de hidrógeno a alta presión.

Tabla 2.5. Propiedades mecánicas de diferentes aceros CrMo templados y revenidos ensayados en presencia de hidrógeno para su uso para el almacenamiento de hidrógeno a presión

Grado de acero	Temperatura revenido (°C)	Ambiente	σ_{ys} (MPa)	K (MPa·m ^{1/2})	Referencia
2.25Cr1Mo	690	Precarga 0.6 ppm	430	323	[59,77]
	600	Precarga 1.3 ppm	757	257	
2.25Cr1MoV	720	Precarga 4.3 ppm	600	420	
	650	Precarga 3.8 ppm	685	361	
42CrMo4	650	Precarga	820	236	[64,77]
	600	1.2 ppm	880	109	
SA-372 Grade J Class 70	---	<i>In-situ</i> 99 MPa	611-654	59	[83,84]
JIS-SCM435	630	<i>In-situ</i> 45 MPa	842	160	[85]

En el caso de los grandes depósitos de almacenamiento de hidrógeno (>100 m³), se diseñan normalmente normalmente para trabajar a presiones inferiores (entre 60 y 150 bares) y, en estas situaciones, ya se permite el uso de uniones soldadas. En estas aplicaciones se exige el uso de aceros con un carbono equivalente (CE) inferior a 0.45% y su límite elástico no debe superar 420 MPa. Se están utilizando aceros al carbono ferrito-perlíticos, en condición de normalizado o laminados termomecánicamente (grano fino).

Transporte de hidrógeno

Además del almacenamiento, el transporte y distribución de hidrógeno va a jugar sin duda un papel crucial en su asentamiento como nuevo vector energético. Los gasoductos para el transporte de hidrógeno se han fabricado tradicionalmente hasta ahora con aceros ferríticos o ferrito-perlíticos de media resistencia, grados API 5L, X42, X46 y X52, que operan a presiones hasta 130 bares. Hoy en día, se están llevando a cabo programas de investigación con objeto de evaluar la idoneidad de aceros de mayor resistencia, como los grados X60, X70, X80, X100 e incluso X120 [86–90] con objeto de trabajar a mayores presiones de hidrógeno y, al mismo tiempo, disminuir el espesor de la tubería. El diferente comportamiento frente a la fragilización por hidrógeno de estos aceros radica principalmente en su microestructura. La Figura 2.16 muestra la microestructura característica de los grados API 5L que se están utilizando en la fabricación de gasoductos. Se hace notar que varía desde microestructuras ferrito-perlíticas en los grados de menor resistencia, pasando a microestructuras 100% ferríticas para las resistencias intermedias, y mezclas de martensita de bajo carbono y bainita en los grados más resistentes.

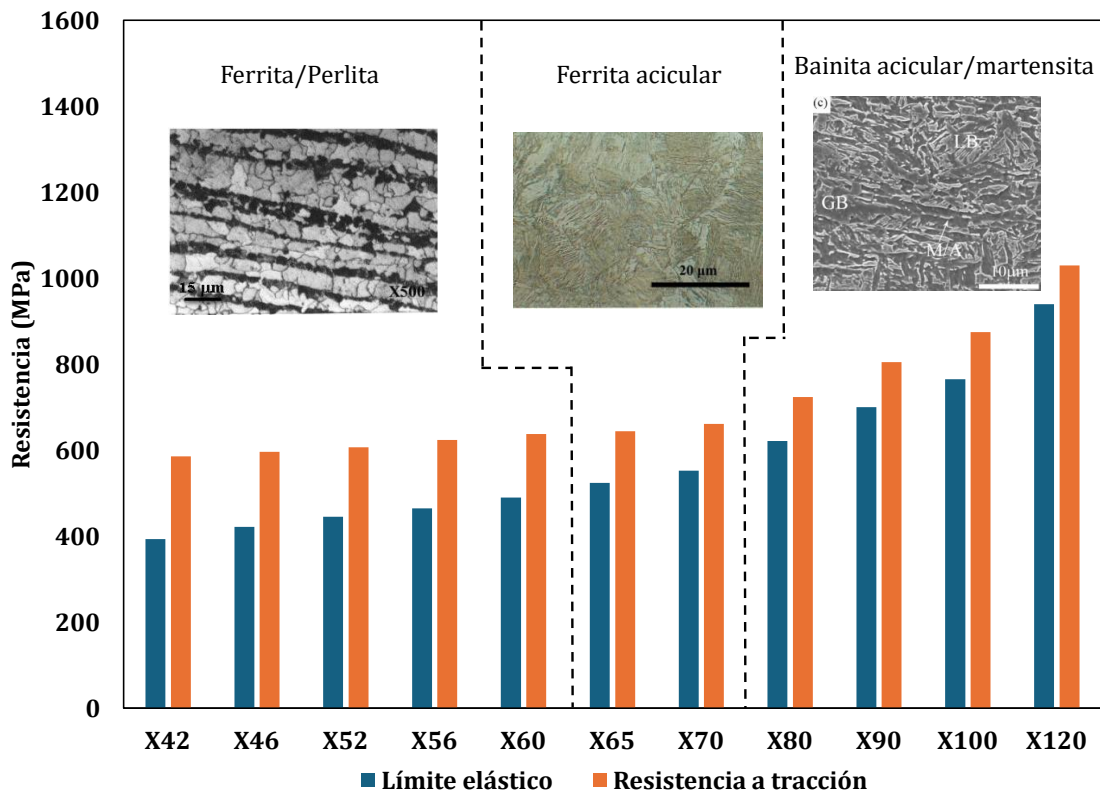


Figura 2.16. Evolución de la resistencia mecánica y la microestructura en los aceros utilizados en la fabricación de tuberías, API 5L [91–93]

Los aceros de mayor resistencia mecánica, X90 en adelante, deben descartarse prácticamente para su uso en el transporte de hidrógeno en virtud de su escasa tenacidad bajo la presión de hidrógeno de diseño, hecho que se justifica por la presencia de martensita en su microestructura. Por otro lado, microestructuras basadas en ferrita acicular (X65 y X70) e, incluso, microestructuras intermedias entre ferrita acicular y bainita (X80) han demostrado ser excelentes candidatos para el transporte de hidrógeno a presión [94,95].

El uso de aceros inoxidables dúplex en estas aplicaciones es una opción que hasta ahora apenas se ha utilizado a pesar de las numerosas referencias publicadas en las que se caracterizó el comportamiento mecánico de diferentes aceros dúplex bajo diferentes presiones de hidrógeno, utilizando distintos ensayos. De cualquier manera, Penev et al. [96] detallan la fabricación de un gasoducto de 1.1 millas de longitud en Los Angeles (California) que se ha diseñado para transportar hidrógeno bajo una presión de 100 MPa, que ha sido realizado con un acero inoxidable dúplex soldado con un límite elástico igual a 450 MPa. En la referencia citada se indica que es el primer gasoducto fabricado en el mundo que opera a una presión de hidrógeno tan alta.



Metodología Experimental



3. Metodología Experimental

En este capítulo se describen los materiales empleados en este estudio, así como todas las técnicas y procedimientos utilizados para la obtención de los resultados.

3.1. Materiales

Para la realización de la tesis doctoral se utilizaron dos aceros estructurales. El primero es un acero comercial 42CrMo4 (AISI 4140) al cuál se le realizó un tratamiento térmico específico para mejorar sus propiedades mecánicas. El segundo es un acero inoxidable dúplex 2205 proporcionado por la empresa Acerinox Europa SAU (Cádiz, España).

3.1.1. Acero 42CrMo4

La composición química del acero 42CrMo4 se muestra en la Tabla 3.1. Se trata de un acero de contenido medio de carbono y aleado con Cr y Mo. Es ampliamente utilizado en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia, tenacidad y resistencia a la fatiga por lo que se suele emplear en condición de temple y revenido [97–99]. La combinación de resistencia, dureza y tenacidad lo hace un candidato ideal para las aplicaciones más exigentes en diferentes sectores de la industria. En concreto, en el caso que nos atañe, su uso es recomendado para la construcción de tuberías o recipientes que transporten y/o almacenen hidrógeno a media y alta presión.

Tabla 3.1. Composición química del acero 42CrMo4 (% peso).

Material	%C	%Cr	%Mo	%Si	%Mn	%S	%P
42CrMo4	0.42	0.98	0.22	0.18	0.62	0.008	0.002

El acero fue suministrado en chapas de 1000 x 1000 x 12 mm laminadas en caliente y tras un tratamiento de normalizado. Al acero base se le realizó un tratamiento térmico con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia al hidrógeno que consistió en una austenización a 845°C durante 40 minutos, temple en agua y revenido a 700°C durante 2 horas (42CrMo4-700). Las propiedades mecánicas principales del acero base normalizado y después del temple y revenido (T&R) se recogen en la Tabla 3.2. Aclarar que todos los datos de dureza que se muestran en esta tesis se realizaron con una bola de 2.5 mm, una carga de 187.5 kg.

Tabla 3.2. Propiedades mecánicas del acero 42CrMo4 antes y después del tratamiento térmico.

Material	Tratamiento térmico	Dureza HB	Límite elástico [MPa]	Resistencia tracción [MPa]	Alargamiento [%]	Reducción de área [%]
42CrMo4	Normalizado	175	550	667	20.9	58.2
	T&R	207	622	710	22.6	62.8

3.1.2. Acero Dúplex 2205

La composición química del acero inoxidable dúplex 2205 (DSS2205) se muestra en la Tabla 3.3. La combinación de una fase austenítica y una fase ferrítica proporcionan a este tipo de acero una estructura equilibrada que combina una buena resistencia y tenacidad, así como una alta resistencia a la corrosión. Utilizado principalmente en tuberías, tanques a presión, y/o componentes para la industria en entornos corrosivos, hacen de este acero un prometedor candidato para el transporte y almacenaje de hidrógeno a alta presión [100,101].

Tabla 3.3. Composición química del acero inoxidable dúplex 2205(%peso).

Material	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni
Dúplex 2205	0.025	1.375	0.372	0.018	0.001	22.675	5.425
	%Mo	%N	%Nb	%V	%Ti	%Al	%Cu
	3.482	0.165	0.016	0.133	0.027	0.007	0.167

El acero fue laminado en caliente, recocido a 1080°C y enfriado en agua. La chapa entregada tenía un espesor final de 10 mm. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la orientación en función de la dirección respecto a la laminación, se observa que las bandas de ferrita y austenita aparecen muy alargadas en la dirección longitudinal (L), que coincide con la dirección de laminación y apiladas en la dirección del espesor (S). La dirección perpendicular al plano de laminación (L-S) corresponde a la dirección transversal (T).

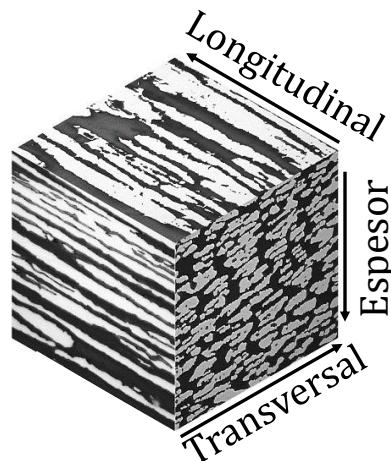


Figura 3.1. Esquema de la microestructura del acero DSS2205.

En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades mecánicas principales del acero DSS2205.

Tabla 3.4. Propiedades mecánicas del acero inoxidable dúplex 2205.

Material	Dureza HB	Orientación	Límite elástico [MPa]	Resistencia tracción [MPa]	Alargamiento [%]	Reducción de área [%]
DSS2205	186	Transversal	533	797	33.1	56.5
		Longitudinal	524	787	39.5	70.1
		Valor medio	528	792	36.3	63.3

3.1.3. Caracterización microestructural

La microestructura de ambos aceros se observó a través del microscopio óptico (Nikon ECLIPSE MA200) y de un microscopio electrónico de barrido (SEM JEOL-JSM5600), bajo un voltaje de 20 kV. Para ello, las muestras se desbastaron con diferentes papeles de desbaste de SiC hasta un papel de tamaño de grano 1200, y a continuación, se pulieron con pasta de diamante de 6 y de 1 μm y paños sintéticos. Para revelar la microestructura en el caso del 42CrMo4-700 se utilizó el reactivo Nital 2%, mientras que para el acero DSS2205 se realizó un ataque electroquímico con KOH (56 g/100mL) con una diferencia de potencial de 2 V durante 3 segundos. Además, se realizó también un análisis mediante difracción de rayos X sobre la superficie del acero 42CrMo4-700 utilizando un difractómetro de rayos X Seifer 3000 TT, con el objetivo de identificar los carburos que habían precipitado en el tratamiento térmico. La radiación se emitió utilizando un tubo de molibdeno trabajando a 40 kV x 40 mA y se monocromatizó el doblete $K\alpha$ ($\lambda_1 = 0.7093 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 0.7136 \text{ \AA}$) mediando un filtro de circonio y otro de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).

3.2. Carga de hidrógeno

La entrada de hidrógeno tiene lugar en la superficie del material que está en contacto con un medio que contiene hidrógeno, siendo éste siempre el primer paso previo a la difusión de los átomos de hidrógeno a través de su microestructura. La entrada de hidrógeno puede tener lugar desde un medio gaseoso o desde un medio acuoso a través de un proceso electroquímico. En este trabajo se hizo uso tanto de la carga gaseosa como de la carga electroquímica.

3.2.1. Carga gaseosa de hidrógeno

Se precargaron probetas de ambos aceros para conocer el contenido de hidrógeno absorbido en un reactor de hidrógeno a alta presión y a diferentes temperaturas. El reactor utilizado se encuentra en las instalaciones del centro tecnológico Idonial localizado en Avilés, España. La carga tiene lugar siguiendo las indicaciones de la norma ASTM G146[102]. El equipo permite emplear un amplio rango de temperaturas y presiones, siendo la temperatura y presión máximas 600 °C y 19.5 MPa respectivamente.

En el caso de las cargas destinadas a la medida de contenido de hidrógeno introducido se utilizaron dos condiciones para cada material. En la Tabla 3.5. se resumen las condiciones empleadas con cada cero y el tipo de muestra utilizado en las distintas cargas. En el acero 42CrMo4-700 se utilizaron cilindros de 30x10 mm, siendo la longitud más larga la dirección transversal de la chapa. Para el acero DSS2205 se utilizaron láminas mecanizadas con la longitud más corta (1 mm) alineada con la dirección transversal (probetas T) y con la del espesor (probetas S), con el objetivo de estudiar el efecto que tiene la direccionalidad del bandeado ferrita/austenita en la difusión del hidrógeno.

Tabla 3.5. Condiciones de carga gaseosa.

Material	Muestra	Temperatura [°C]	Presión [MPa]	Tiempo [horas]
42CrMo4-700	Cilindros 30x10 mm	450	19.5	21
	Láminas 50x10x2 mm	40	19.5	24
DSS2205	Láminas 10x10x1 mm	300	19.5	24
		40	19.5	24

La razón de utilizar diferentes condiciones fue estudiar el contenido de hidrógeno en la condición de saturación completa (carga a alta temperatura) y en una condición de servicio a temperatura ambiente realista (40°C). En el acero DSS2205 se utilizó una temperatura de 300°C, ya que a temperaturas superiores pueden ya tener lugar transformaciones microestructurales indeseadas.

En los casos en los que la carga se realizó a alta temperatura, fue necesario aplicar una rampa de enfriamiento hasta alcanzar 85°C para la extracción de las probetas del reactor. A pesar de que la presión de 19.5 MPa se mantiene durante el proceso de enfriamiento, durante el mismo no se puede evitar la salida del hidrógeno de las muestras. De cualquier manera, para evitar mayores pérdidas de hidrógeno, una vez extraídas las muestras del reactor se introdujeron en un Dewar con nitrógeno líquido (-196°C). Las muestras se trasladaron a continuación hasta el laboratorio y se mantuvieron en el Dewar hasta el momento de la medida del contenido de hidrógeno.

Asumiendo que la carga gaseosa de hidrógeno sigue la ley de Sievert, se puede calcular la solubilidad del hidrógeno a la temperatura del ensayo, siempre y cuando se haya alcanzado la saturación, utilizando las ecuaciones (3.1) y (3.2).

$$C_H = S \cdot (f)^{1/2} \quad (3.1)$$

$$f = P \cdot e^{bP/RT} \quad (3.2)$$

dónde f es la fugacidad, P la presión de hidrógeno, S la solubilidad del hidrógeno en el acero a una temperatura dada, b una constante que toma un valor igual a 15.84 si expresamos la presión en MPa, R la constante universal de los gases (8.314 J/Kmol) y T la temperatura (K).

La condición de saturación se ha cumplido para las dos condiciones de carga de hidrógeno del acero 42CrMo4-700 y para la carga a alta temperatura del acero DSS2205. Sin embargo, debido al bajo coeficiente de difusión que tiene el acero DSS2205, no ha sido posible obtener el valor de la solubilidad del hidrógeno a temperatura ambiente, ya que no se ha alcanzado la saturación del material en tiempos prudenciales manejados [103], por lo que en este trabajo se utilizará una solubilidad del hidrógeno aparente en el acero DSS2205.

3.2.2. Carga electroquímica de hidrógeno

La carga electroquímica de hidrógeno se realizó en las instalaciones de la universidad de Oviedo, empleando una celda electroquímica dónde el cátodo o electrodo de trabajo es la propia muestra y el ánodo es un electrodo de Pt. Ambos se conectan a una fuente de corriente que permite regular la intensidad de corriente aplicada. La entrada de hidrógeno tiene lugar a través de reacciones electroquímicas que ocurren cuando introducimos la muestra en una solución acuosa y aplicamos una determinada densidad de corriente. Un esquema del proceso se ha representado en la Figura 3.2.

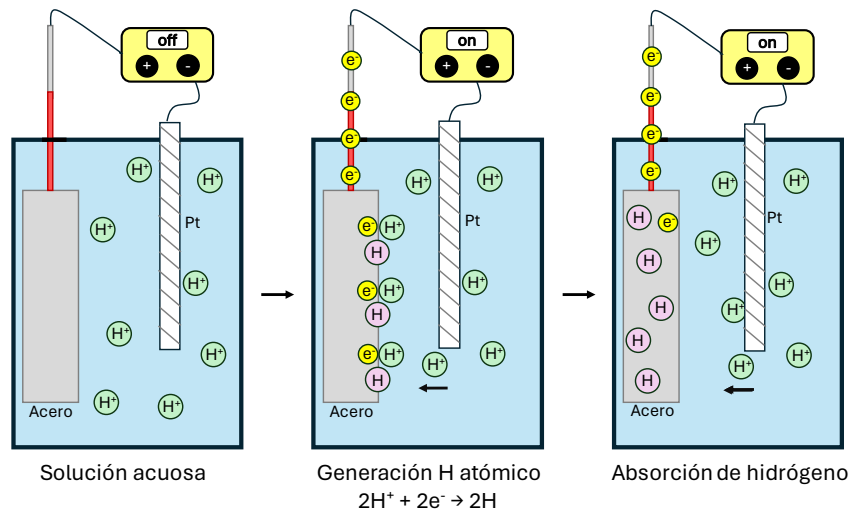


Figura 3.2. Esquema de la carga electroquímica de hidrógeno.

Para garantizar que la muestra se encontraba totalmente sumergida en la disolución, antes de la carga se soldó un hilo de níquel utilizando un equipo de soldeo por puntos. Parte del hilo soldado, se pintó con una pintura aislante para que sólo la muestra estuviera en contacto con el medio acuoso. El hidrógeno entra a través del área completa de la muestra sumergida en la solución, de modo que la densidad de corriente se determina dividiendo la intensidad aplicada por el área total de la muestra en contacto con el electrolito (mA/cm^2).

En cuanto a la disolución acuosa o electrolito empleado, en función de la cantidad de hidrógeno que se quería introducir se utilizó bien una solución $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{ g/L As}_2\text{O}_3$ para introducir grandes cantidades de hidrógeno (el As_2O_3 es un veneno que evita la recombinación de los átomos de hidrógeno, $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, estimulando así el proceso de absorción) o una solución $3\% \text{ NaCl}$ en agua destilada para introducir contenidos inferiores de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno introducida en la muestra aumenta también al hacerlo la densidad de corriente aplicada. En este trabajo, se utilizaron densidades de corriente comprendidas en el rango entre 0.1 y $5\text{ mA}/\text{cm}^2$.

Para optimizar los tiempos de carga se realizó una simulación por elementos finitos utilizando un modelo simple unidireccional en Abaqus, aplicando la ley de difusión de Fick descrita en la ecuación (3.3).

$$J = -D_{app} \nabla C_H \quad (3.3)$$

Dónde J es el flujo de hidrógeno atómico, D_{app} es el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en el acero de la muestra y C_H la concentración de hidrógeno. El análisis se realizó sobre una lámina de 25 x 10 x 2 mm en el caso del 42CrMo4-700 y de 25 x 10 x 1 mm en el DSS2205 utilizando elementos lineales de 4 nodos, con un tamaño de 1 mm. Se asumió un coeficiente de difusión de hidrógeno aparente de $2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s que había sido obtenido experimentalmente para el acero 42CrMo4-700 y de $7.5 \cdot 10^{-14}$ m²/s, obtenido por Iacovello et al. en un acero similar al DSS2205 utilizado en este trabajo [57,103]. Se impuso una concentración constante de hidrógeno en la superficie de la muestra, C_s , y se asumió que no había hidrógeno interno. De este modo se calculó la relación C_c/C_s entre el hidrógeno en el centro de la muestra y el hidrógeno superficial para diferentes tiempos. La saturación se alcanza cuando C_c/C_s es igual a 1. Una vez estimado el tiempo necesario para la saturación, se fijaron las condiciones para la carga electroquímica de hidrógeno. En la Tabla 3.6 se muestran los parámetros seleccionados para las cargas electroquímicas realizadas en ambos aceros. La dirección más corta de las láminas en ambos aceros corresponde al espesor de la chapa mientras que la longitud más larga (50 mm) corresponde con la dirección transversal de la chapa en el caso del acero 42CrMo4-700 y con la longitudinal en el acero DSS2205. Cabe señalar que en el caso del acero DSS2205 sería necesario utilizar tiempos excesivos para alcanzar la saturación completa, por lo que se decidió utilizar 24 horas.

Tabla 3.6. Condiciones de carga electroquímica.

Material	Muestra	Tiempo [horas]	Electrolito	Densidad de corriente [mA/cm ²]
42CrMo4-700	Láminas 50x10x2 mm	3	1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.02-1
			1M H ₂ SO ₄	
			3% NaCl	
DSS2205	Láminas 50x10x1 mm	24	1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.02-0.5
			3% NaCl	

3.2.3. Medidas de contenido de hidrógeno

Las medidas del contenido de hidrógeno introducido se realizaron en un analizador de hidrógeno LECO DH603. El método de detección es un método conductométrico que se basa en la diferencia de conductividad térmica entre una corriente de nitrógeno gaseoso puro y otra que contiene una mezcla del gas portador (nitrógeno puro) y el hidrógeno extraído de la muestra. El procedimiento utilizado en todas las medidas realizadas fue el siguiente.

Antes de realizar cualquier medida se dejó que el gas portador pasase 10 minutos por el sistema de medida. Una vez transcurrido ese tiempo, se midió un blanco (medida sin muestra) para obtener una línea base. Posteriormente, se midió un patrón para certificar una correcta medida y, por último, se procedió a medir la muestra en cuestión.

Antes de dicha medida, todas las muestras fueron lavadas con agua y acetona para eliminar cualquier rastro de suciedad o grasa que pudiera haber en la superficie. Este proceso de limpieza se llevó a cabo inmediatamente después de ser extraídas del dewar que las mantenía a baja temperatura

(caso de las probetas precargadas a presión), o inmediatamente después de la carga electroquímica (caso de las precargadas por ese método).

La extracción de hidrógeno tiene lugar en el horno del equipo calentado a 1100°C durante 5 min, temperatura y tiempo suficientes para extraer todo el hidrógeno presente en el material. El equipo utilizado es capaz de medir hidrógeno en el rango de concentraciones de 0.1 a 2500 ppm y ha sido previamente calibrado en dos rangos de concentración. Una calibración para valores “bajos” entre 0 y 7 ppm de hidrógeno y otra para contenidos de hidrógeno más elevados (7-28 ppm). Para la calibración se utilizan patrones certificados de la propia empresa LECO con una cantidad de hidrógeno conocida y certificada. En la Figura 3.3 se muestran las dos calibraciones. La razón de tener dos calibraciones es que el comportamiento del equipo no es siempre lineal. Para valores bajos tiende a tener un comportamiento cuadrático, mientras que para valores altos es lineal. La recta de calibración representa el área debajo del pico de la señal de hidrógeno obtenida en el ensayo y el contenido de hidrógeno en ppm·g. Antes de la medida, se pesa la probeta para obtener finalmente su contenido de hidrógeno en ppm.

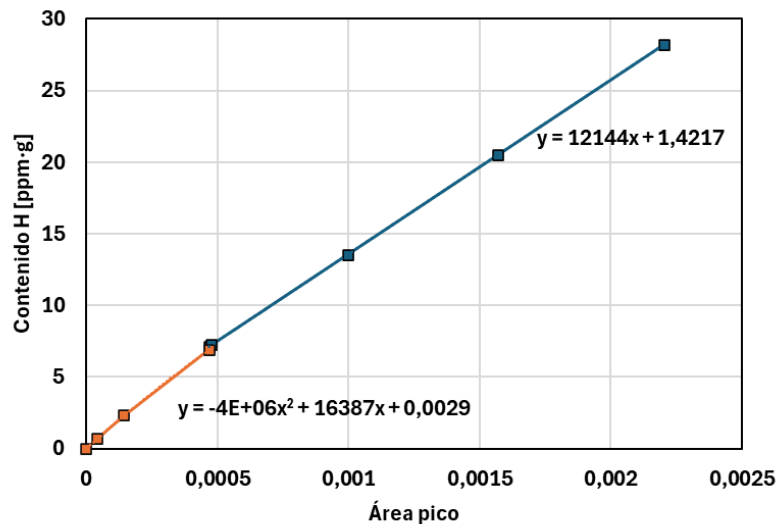


Figura 3.3. Calibración utilizada en las medidas de hidrógeno en el analizador LECO.

3.3. Difusión y atrapamiento de hidrógeno

La difusión y atrapamiento de hidrógeno en un material son dos procesos fundamentales a la hora de entender el fenómeno de fragilización por hidrógeno. Por ello su estudio es crucial para comprender cómo y por qué ocurre este fenómeno y cómo podemos actuar para mitigarlo. Estos procesos, como ya se comentó anteriormente, están estrechamente relacionados con la microestructura y composición química del material, por lo que es necesario realizar un estudio completo de los mismos.

3.3.1. Ensayos de permeación

La permeación se llevó a cabo en una doble celda electroquímica Devanathan and Stachurski, como la que se representa en la Figura 3.4 [56]. Ambas celdas se rellenaron con aproximadamente 250 mL de electrolito y el proceso se realizó siguiendo la norma ASTM G148 [104].

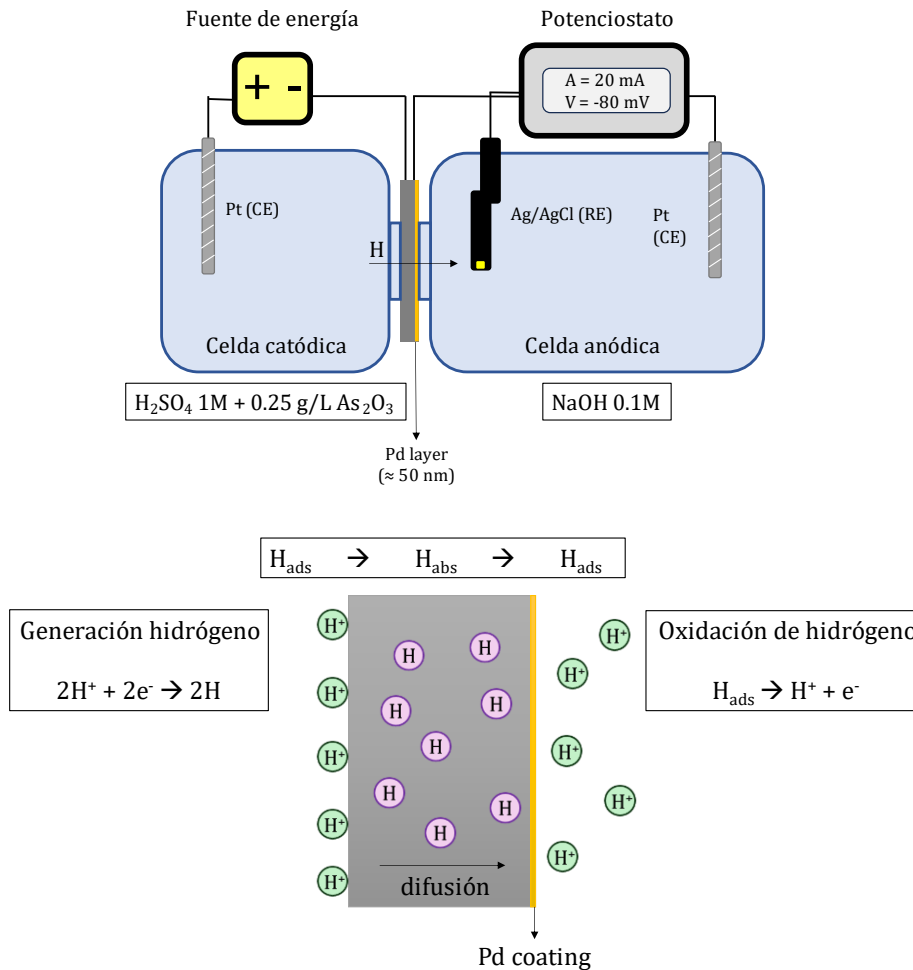


Figura 3.4. Doble celda electroquímica de permeación y proceso electroquímico superficiales.

La generación de hidrógeno tiene lugar en la celda catódica mientras que en la celda anódica el hidrógeno que ha atravesado la probeta se oxida, produciendo una corriente cuya medida informa de la cantidad de hidrógeno que ha atravesado la probeta y pasado al otro lado. Con la ayuda de un potenciostato PocketSat IVIUM conectado en la celda anódica se recoge la variación de la corriente (oxidación del hidrógeno) frente al tiempo, obteniéndose de este modo una curva como la que se muestra en la Figura 3.5. En esta figura se muestra también el método utilizado para el cálculo del coeficiente de difusión aparente del hidrógeno, D_{app} . Este método utiliza el tiempo de retardo ('time lag') o t_{lag} , que es el tiempo necesario para alcanzar el 63% del estado estacionario de la densidad de corriente de permeación, i_{ss} . Haciendo uso de la ecuación (3.4), derivada de la ley de Fick de la difusión para las condiciones del ensayo, se puede obtener fácilmente D_{app} [104].

$$D_{app} = \frac{L^2}{M \cdot t_{lag}} \quad (3.4)$$

dónde L es el espesor de la muestra en metros y M una constante igual a 6 en el caso del método empleado.

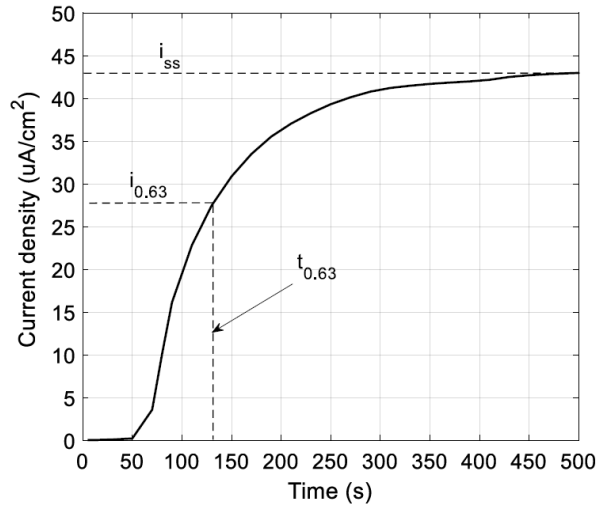


Figure 3.5. Curva obtenida en un ensayo de permeación.

No obstante, la curva obtenida, y por lo tanto el coeficiente de difusión aparente, D_{app} , dependerá del grado de saturación de hidrógeno en el que se encuentre la red cristalina, por lo que a medida que va saturándose (con la realización de varios transitorios sucesivos) es posible llegar a obtener el coeficiente de difusión de la red, D_L , cuando todas las trampas se han llenado [105].

El método de los transitorios resulta útil también para estimar la densidad de trampas de hidrógeno, N_t . Para ello se utiliza la expresión desarrollada por McNabb-Foster [106] y Oriani [26], y posteriormente mejorada por Kuminck y Johnson [52], los cuáles diferencian entre alto y bajo grado de ocupación. Cuando el grado de ocupación es bajo, como ocurre por ejemplo en el primer transitorio, N_t se puede estimar utilizando la ecuación (3.5).

$$N_t = N_L \left(\frac{D_L}{D_{app1}} - 1 \right) \cdot \exp \left(- \frac{E_b}{R \cdot T} \right) \quad (3.5)$$

dónde D_L es el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red del acero estudiado (calculado en el último transitorio cuando todas las trampas están llenas), D_{app1} el coeficiente de difusión aparente del primer transitorio, E_b la energía de atrapamiento de la trampa preferencial (que se puede obtener en un análisis de la desorción del hidrógeno al aire a TA), R la constante de los gases y T la temperatura en grados Kelvin. N_L es la densidad de sitios intersticiales en la red del acero, que, a su vez, se puede calcular como propone Krom y Bakker [107] con la ecuación (3.6).

$$N_L = \frac{N_A \cdot \beta \cdot \rho_{Fe}}{M_{Fe}} \quad (3.6)$$

siendo, N_A el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol), $\beta=6$ es el número de huecos tetraédricos por átomo en la red cristalina de Fe BCC, M_{Fe} la masa molar del hierro (55.8 g/mol) y ρ_{Fe} la densidad del hierro (7.87 g/cm^3). El valor de N_L que se obtiene mediante esta expresión es $5.1 \cdot 10^{29}$ sitios/m³.

Cuando el grado de ocupación es alto, es decir, cuando el acero ya se encuentra muy saturado de hidrógeno (trampas llenas), la densidad de trampas se calcula utilizando la ecuación (3.7).

$$N_t = \frac{C_{app}}{3} \cdot \left(\frac{D_{LFe}}{D_L} - 1 \right) \cdot N_A \quad (3.7)$$

El valor de C_{app} es la concentración de hidrógeno aparente en la cara expuesta a la celda catódica (entrada de hidrógeno) y se puede calcular a través de la ecuación (3.8) [108]. Por su parte, D_{LFe} es el coeficiente de difusión en la red para el hierro puro, que en este trabajo se ha tomado $D_{LFe} = 7.3 \cdot 10^{-9}$, de acuerdo con Kiuchi et al. [109].

$$C_{app} = \frac{J_{ssL} \cdot L}{D_L \cdot F} \quad (3.8)$$

Debido a que la entrada de hidrógeno puede estar afectada por la rugosidad de las muestras, éstas se debastaron con papeles de SiC hasta un tamaño de grano de 1200. Posteriormente las muestras se pulieron con pasta de diamante de 6 y 1 μm y, finalmente, fueron lavadas con acetona. Utilizando esta metodología general, en el caso del acero 42CrMo4-700, se analizó tanto el efecto de la densidad de corriente aplicada, como el de la deformación plástica y la aplicación de transitorios ascendentes a través de la realización de diversos ensayos de permeación [27,28]. Para ello, se utilizaron láminas de 20 x 20 mm y un espesor entre 0.8 y 1 mm y un área expuesta de 1.25 cm², y se analizaron deformaciones plásticas desde el 0 al 67%. Los ensayos de permeación se realizaron utilizando un electrolito ácido en la celda catódica compuesto por 1M H₂SO₄ + 0.25 g/L As₂O₃ y una solución 0.1M NaOH en la celda anódica. La adición de trióxido de arsénico en la celda catódica evita la recombinación de átomos de hidrógeno, promoviendo entonces la adsorción y posterior absorción de estos átomos en el material. Además, la superficie de la muestra en contacto con la celda anódica fue previamente paladizada a través de una electrodeposición de Pd utilizando una densidad de corriente de 3 mA/cm² durante 5 minutos y una solución de Pd 2g/L. La razón de este recubrimiento reside en facilitar la oxidación del hidrógeno al tiempo que se evita la del acero [108].

Por su parte, en el caso del acero DSS2205, que se preveía iba a tener un coeficiente de difusión mucho menor y, por lo tanto, se necesitarían ensayos mucho más largos, se utilizaron probetas de las mismas dimensiones que las del acero 42CrMo4-700, pero de menor espesor, 0.25 mm. Para acelerar el proceso de difusión, se utilizaron probetas en las que su espesor (dirección de permeación) coincidía con la dirección longitudinal (dirección paralela al bandeado). Además, en este caso, el electrolito utilizado en la celda catódica fue el mismo que en la anódica (0.1M NaOH) y se decidió no paladizar la cara expuesta a la celda anódica, sino estabilizarla previamente al ensayo imponiendo un potencial de +335 mV frente a un electrodo de Ag/AgCl que se mantuvo durante 24 horas.

3.3.2. Curvas de desorción

A través del análisis de la curva de desorción del hidrógeno de un material es también posible obtener el coeficiente de difusión aparente, D_{app} . Esto resulta especialmente interesante para aceros con coeficientes de difusión muy bajos y que, por tanto, son difíciles de permear ya que supondría utilizar espesores de probeta muy pequeños y/o tiempos de ensayo muy largos. Además, las energías y densidades de atrapamiento también pueden obtenerse a través de estas curvas que implican el uso de un modelo numérico.

En el caso del acero 42CrMo4-700 esta aproximación ya se había realizado previamente en otro trabajo del grupo de investigación, utilizando probetas cilíndricas saturadas de hidrógeno a 19.5 MPa y 450°C [27].

Para el acero DSS2205 se desarrolló, en este trabajo, un nuevo modelo que tiene en cuenta la direccionalidad de las bandas ferrita/austenita para obtener tanto el coeficiente de difusión como las energías y densidades de atrapamiento. Para ello, se precargaron hasta saturación en un reactor de hidrógeno a presión a 19.5 MPa y 300°C láminas del acero DSS2205, cuyo espesor coincidía respectivamente con la dirección transversal (T) y con la dirección del espesor (S), siguiendo el procedimiento de carga gaseosa ya explicado anteriormente. Una vez en el laboratorio, para obtener las curvas de desorción, las muestras se dejaron al aire a temperatura ambiente y se midió su contenido de hidrógeno en el analizador LECO tras diferentes intervalos de tiempo.

La desorción de hidrógeno en el acero DSS2205 se llevó a cabo asumiendo que la primera medida del contenido de hidrogeno correspondía a la probeta saturada de hidrógeno en la condición de carga. Como la probeta se saca del reactor de hidrógeno a presión cuando la temperatura ha descendido hasta unos 80-90°C, se está suponiendo que apenas ha habido pérdidas de hidrógeno desde el final de la carga a 300°C hasta su extracción a la temperatura indicada (esta fase de enfriamiento se ha realizado manteniendo la presión de hidrógeno). Por otro lado, en este trabajo se consideraron dos aproximaciones: (i) un modelo simplificado basado en la ley de Fick, (ii) un modelo de dos variables, en el que el balance de masa tiene en cuenta el hidrógeno atrapado. En el modelo simple, se ajustó un coeficiente de difusión para cada una de las dos orientaciones estudiadas, que hemos denominado coeficiente de difusión aparente, porque incluye los efectos del atrapamiento de hidrógeno. Por el contrario, en el modelo de dos variables se recoge la influencia de la microestructura a través de la densidad de los puntos de atrapamiento y de la energía media de trampa. Ambos enfoques fueron implementados en el software de elementos finitos Comsol Multiphysics 6.2 y se describen a continuación.

Difusión clásica de Fick

Siguiendo el modelo de difusión convencional, se ha asumido una variación de la concentración total de hidrógeno, C , según la ecuación (3.9).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app}^i \nabla^2 C \quad (3.9)$$

dónde D_{app}^i es el coeficiente de difusión aparente para cada orientación i . Este valor se ajustó comparando las predicciones del modelo con las curvas de desorción de hidrógeno obtenidas experimentalmente. Las condiciones iniciales y de contorno se impusieron en el modelo a través de los resultados obtenidos experimentalmente, tal y como se explica en los modelos utilizados por Filho et al. y Sofronis et al. [110,111].

$$\text{Condición inicial: } C(x, t = 0) = C_0^i$$

$$\text{Condición de contorno } C(x = L/2, t) = C_{res}^i$$

siendo x la dirección del espesor: $x = 0$, corresponde al punto situado en la mitad del espesor de la probeta y $x = (L/2)$ al punto situado en la superficie; t es el tiempo.

3. Metodología Experimental

En el nodo de salida, se fijó la medida experimental obtenida para la concentración de hidrógeno residual, C_{res}^i . Además, se supuso que la concentración de hidrógeno inicial, C_0^i , era uniforme. Se realizó un barrido considerando el rango de valores de D_{app} entre 1.8 a $2.4 \cdot 10^{-14}$ m²/s y se representó la curva de desorción simulada, que muestra la concentración de hidrógeno C en función del tiempo de desorción.

Modelo de dos variables asumiendo el equilibrio de Oriani

En este enfoque se partió de la idea de que el hidrógeno medido en el material puede ser hidrógeno alojado en la red o hidrógeno atrapado. Entonces $C = C_L + C_T$, y, por tanto, el balance de masa se modifica y puede expresarse a partir de la ecuación (3.10).

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} = D_L^i \nabla^2 C_L \quad (3.10)$$

En esta ecuación se asume que el flujo de hidrógeno está gobernado por la difusión a través de la red, D_L^i , que a su vez depende de la orientación. Siguiendo el enfoque de la modelización de Turnbull y Hutchings [18] para un acero inoxidable dúplex, la difusión a través de la fase austenita se omitió (es varios órdenes de magnitud inferior a la de la ferrita), por lo que $D_L^i = \omega^i D_\alpha$, donde ω^i es un factor de tortuosidad que define la dificultad del hidrógeno para seguir un camino libre sin impedimentos y que depende de la correspondiente orientación, y D_α es la difusividad ideal del hidrógeno en la ferrita que, de acuerdo con la bibliografía [112] se ha tomado $D_\alpha = 1.27 \times 10^{-8}$ m²/s. El valor de la tortuosidad va de 0 a 1, siendo 1 un camino totalmente libre y 0 un obstáculo insalvable.

Se utilizó además el equilibrio local entre C_T y C_L , también denominado equilibrio de Oriani [26], para expresar la variación $\partial C_T / \partial t$ como función de C_L . Operando de este modo se obtiene la ecuación (3.11):

$$\left(1 + \frac{K_T N_T / N_L}{\left[1 + \frac{C_L}{N_L} (K_T - 1) \right]^2} \right) \frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L^i \nabla^2 C_L \quad (3.11)$$

dónde N_T representa la densidad de sitios de trampa, N_L la densidad de sitios en la red, y K_T es una constante de atrapamiento que puede expresarse como función de la energía de atrapamiento $K_T = \exp(E_B / RT)$. T es la temperatura, fijada en 300 K (TA), y R es la constante de los gases. Se empleó un número de sitios en la red por unidad de volumen, N_L , igual a 5.1×10^{29} sitios/m³ [113] que corresponde al número de intersticios tetraédricos por unidad de volumen en el Fe BCC. En este enfoque, se deben encontrar las condiciones iniciales y de contorno para C_L :

$$\text{Condición inicial: } C_L(x, t = 0) = C_{L,0}^i$$

$$\text{Condición de contorno: } C_L(x = L/2, t) = 0$$

En este caso, una condición de contorno de “concentración cero” representa una salida de hidrógeno instantánea, lo cual, físicamente es más consistente que la condición de “concentración residual” fijada en el enfoque simplificado explicado anteriormente. Por el contrario, la condición inicial no se puede obtener directamente de la curva experimental ya que en este caso C_0^i incluye el

hidrógeno en la red y el hidrógeno atrapado: $C_{L,0}^i = C_0^i - C_{T,0}^i$. El hidrógeno atrapado inicial se obtiene con la ecuación (3.12).

$$C_{T,0}^i = \frac{N_T^i K_T^i C_{L,0}^i}{K_T^i C_{L,0}^i + N_L} \quad (3.12)$$

Entonces, $C_{L,0}^i$ depende del valor experimental C_0^i y de los valores de atrapamiento simulados. Considerando este enfoque, se realizaron dos ajustes diferentes. Ambos son dependientes de la orientación, y la diferencia entre ambos residió en que uno se hizo dependiente de la densidad de trampas, y el otro de la tortuosidad. Además, en el segundo enfoque se asumió que la densidad de trampas debería ser independiente de la concentración y se fijó un único valor para N_T .

3.3.3. Energías de atrapamiento

Para describir las trampas presentes en el acero DSS2205 se procedió del mismo modo que se había hecho en trabajos previos sobre el acero 42CrMo4-700 [27]. Se llevaron a cabo ensayos de desorción de hidrógeno utilizando probetas precargadas a alta presión y temperatura, que consistieron en medir la salida de hidrógeno mientras se aplicaba una rampa de calentamiento a velocidad constante. Las probetas utilizadas y el método de precarga empleado fue el mismo que para las probetas utilizadas en la determinación de la curva de desorción, aunque, en este caso, sólo se utilizaron probetas del acero dúplex en la dirección del espesor.

Tras la carga gaseosa y una vez en el laboratorio, las muestras se sacaron del Dewar individualmente antes de cada medida y se limpiaron siguiendo el mismo procedimiento que se había utilizado para las medidas de contenido de hidrógeno. Se programaron rampas de temperatura en el analizador de hidrógeno LECO DH603. Las rampas utilizadas fueron de 600, 900, 1200 y 2400 °C/h para el acero DSS2205.

Al aplicar una rampa de calentamiento, el hidrógeno atrapado sale antes o más tarde en función del tipo de trampa donde está alojado y este hecho depende de la energía de activación, E_a , de la trampa [114]. De este modo, se obtiene un perfil de la salida de hidrógeno en función de la temperatura, en el que cada pico se puede asociar a una energía de activación (o trampa) determinada. Por otro lado, la energía de atrapamiento, E_b , se obtiene asumiendo que $E_a = E_b + E_L$ (siendo E_L la energía de activación para la difusión del hidrógeno en la red del hierro puro, 8 kJ/mol [115]).

Utilizando el modelo de Lee y Lee [47], derivado de la segunda ley de Fick, la energía de activación, E_a , puede obtenerse a partir de la pendiente de la regresión lineal obtenida al representar el logaritmo neperiano del cociente entre gradiente de temperatura, ϕ (dT/dt), y T_p^2 , frente a $1/T_p$, de acuerdo con la ecuación (3.13).

$$\frac{\partial[\ln(\phi/T_p^2)]}{\partial(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3.13)$$

siendo T_p la temperatura correspondiente al pico de hidrógeno observado.

3.4. Ensayos mecánicos con carga de hidrógeno *in-situ*

La fragilización por hidrógeno de los dos aceros se evaluó comparando los resultados obtenidos en ensayos de tracción y de tenacidad a la fractura en ausencia de hidrógeno (ensayos al aire) con los realizados bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*. En los ensayos con carga *in-situ*, la entrada de hidrógeno en el acero ocurre al mismo tiempo que se aplica la carga mecánica. Como ya se ha comentado anteriormente, los ensayos con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ* son una alternativa económica a los ensayos con carga gaseosa de hidrógeno *in-situ* y representan una situación realista de servicio, de ahí su importancia. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

3.4.1. Ensayos de tracción con carga de hidrógeno *in-situ*

Se realizaron ensayos de tracción con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ* sobre probetas lisas y entalladas de ambos aceros. La geometría de las probetas utilizadas, así como la orientación de extracción de éstas a partir de la chapa original se muestran en la Figura 3.6. En el caso del acero DSS2205 se mecanizaron probetas tanto en dirección longitudinal como transversal, con el objetivo de estudiar la influencia de la direccionalidad microestructural. No se pudieron obtener probetas en la dirección del espesor ya que éste era apenas de 10 mm. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos de tracción Instron 5582, con una célula de carga de 100 kN, siguiendo la norma ISO 6892-1 [116].

En el caso de los ensayos a tracción sobre probetas lisas, las propiedades evaluadas fueron el límite elástico, σ_y , la resistencia a la tracción, σ_u , el alargamiento, A , y la reducción de área, RA , y, con las probetas entalladas, la resistencia a la tracción, σ_{TE} .

La entalla de las probetas entalladas tenía una profundidad de 2 mm y un radio, ρ , en su extremo de 0.15 mm, por lo que finalmente el diámetro de la sección entallada fue de 5 mm ($r=2.5$ mm). A partir de estos valores se calculó el factor concentrador de tensión, k_t , correspondiente a la geometría objeto de ensayo. Utilizando la ecuación (3.17), propuesta por Neuber et al.[117], resulta $k_t=4.3$.

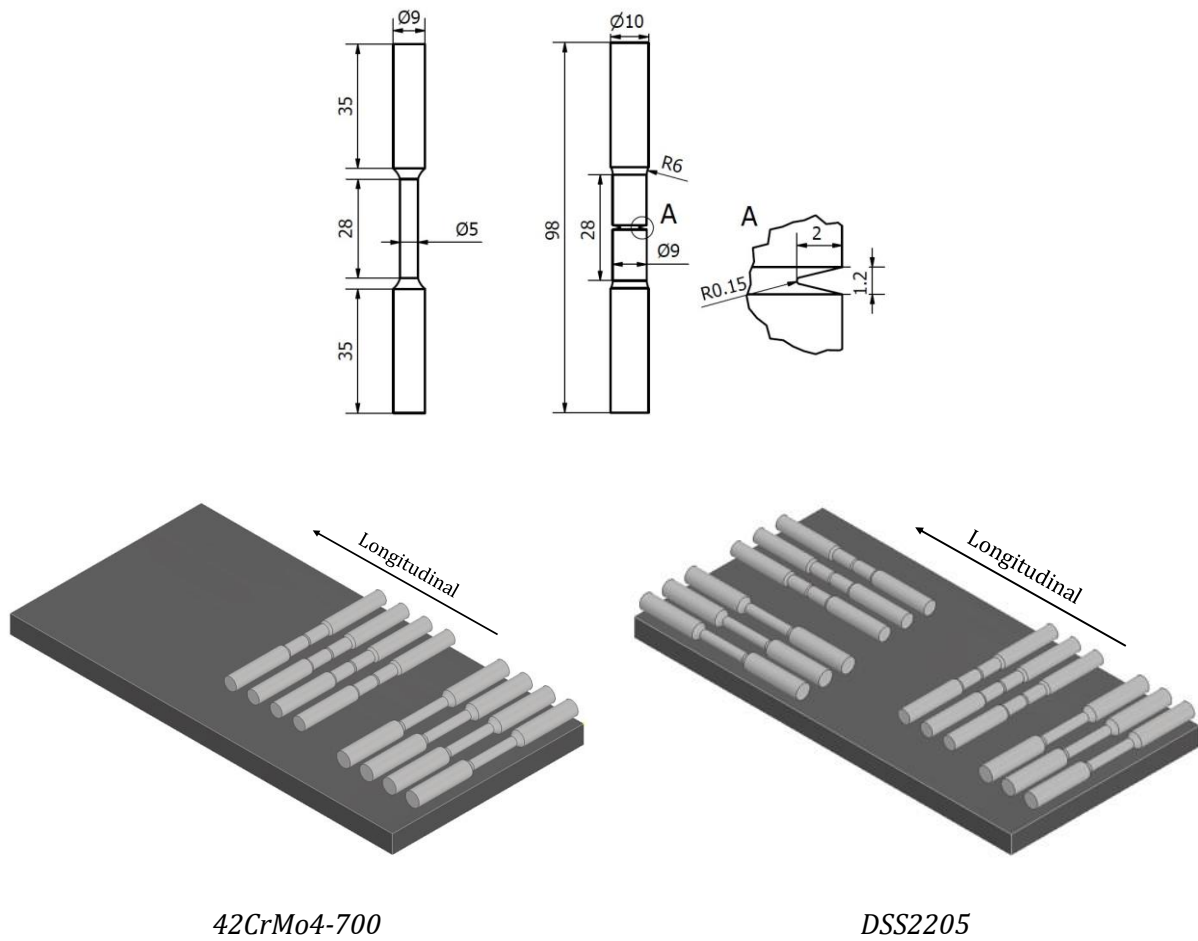


Figura 3.6. Geometría probeta lisa y entallada y orientación de las mismas.

$$k_t = \frac{r/\rho(r/\rho+1)^{1/2} + 0.8r/\rho + 1.13 \left[(r/\rho+1)^{1/2} + 1 \right]}{r/\rho + 0.6(r/\rho+1)^{1/2} + 2} \quad (3.14)$$

Para ambas geometrías, los ensayos en ambiente de laboratorio (al aire) se realizaron a una velocidad standard de 0.4 mm/min. En estos ensayos se midió, también, la deformación de la probeta durante el ensayo utilizando un extensómetro Instron 2630-100 con una longitud calibrada de 25 mm. En el caso de los ensayos con carga de hidrógeno *in-situ*, la velocidad se redujo significativamente en todos los casos, hasta 0.01 mm/min, llegando a utilizarse incluso velocidades de hasta 0.002 mm/min en algunos casos. El objetivo de utilizar velocidades tan reducidas fue aumentar el tiempo de ensayo, permitiendo de este modo la difusión del hidrógeno por la microestructura del acero durante un tiempo más prolongado y analizar luego su efecto en la fragilización.

En la Figura 3.7 se muestra un esquema del utillaje utilizado en los ensayos de tracción con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ*. Se trata básicamente de un contenedor de material plástico atravesado por la probeta, que va a contener la disolución acuosa. La parte inferior se selló para que no hubiera pérdidas de electrolito. Externamente, se utilizó una fuente eléctrica para poder aplicar una corriente y así generar el hidrógeno que se introducirá en la probeta. Para cerrar el circuito se utilizó un contraelectrodo de platino.

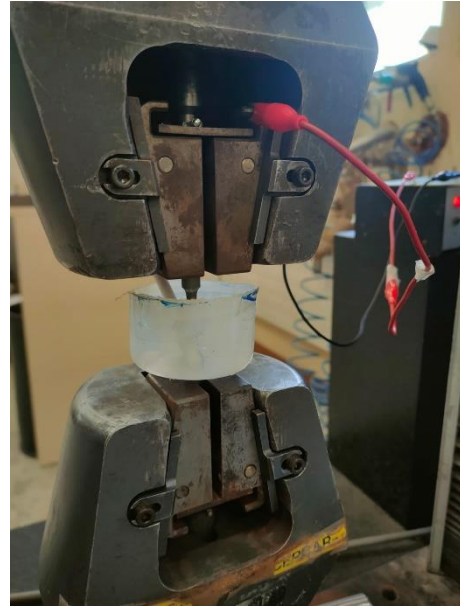
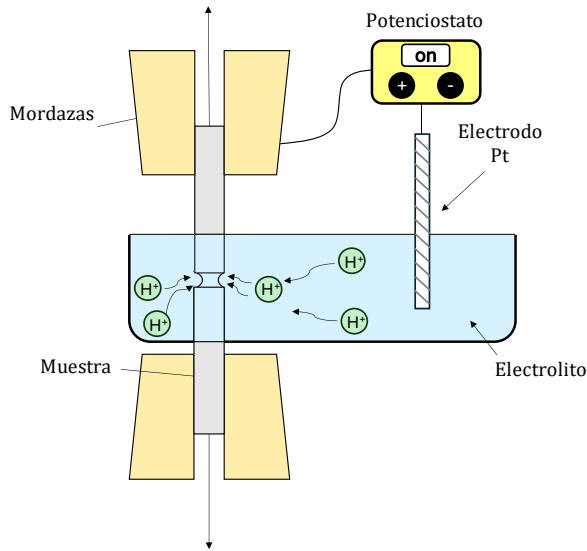


Figura 3.7. Dispositivo de ensayo de tracción in-situ.

A la hora de seleccionar la intensidad de corriente a aplicar en el ensayo, se midió el área de la probeta expuesta al medio hidrogenante. Conociendo el área expuesta (aproximadamente la de un cilindro de 20 x 5 mm², en el caso de las probetas lisas) y la densidad de corriente que se deseaba aplicar, se obtenía la intensidad de corriente necesaria. En todos estos ensayos deseaba mantenerse constante la densidad de corriente aplicada durante todo el ensayo, pero al deformarse la probeta, el área en contacto con el medio acuoso varía y, por lo tanto, la densidad de corriente también lo hace. En todos los casos estudiados el área inicial expuesta fue de unos 800 mm² en las probetas lisas y de unos 210 mm² en las entalladas. En el caso de las probetas entalladas, el alargamiento y la reducción de área fueron prácticamente despreciables, por lo que el área expuesta y la densidad de corriente no varió durante el ensayo. Sin embargo, en las probetas lisas, sobre todo en el acero DSS2205, se observó una fuerte reducción de la sección en el curso del ensayo, lo que se estimó en una pérdida de área expuesta de aproximadamente 40 mm² en la situación de máxima fragilización. Esto implica que, por ejemplo, para una densidad de corriente inicial de 0.2 mA/cm², la densidad de corriente a final del ensayo subiría a 0.21 mA/cm², por lo que no se consideró un factor determinante en la fragilización.

Obtenidos las distintas propiedades a tracción, tanto en el ambiente de referencia (aire) como en los ensayos con carga de hidrógeno *in-situ*, la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del acero en las distintas condiciones analizadas se midió a través del Índice de Fragilización por Hidrógeno (*IFH*), que se obtuvo a través de la ecuación (3.15).

$$IFH [\%] = 100 \cdot \frac{X - X_H}{X} \quad (3.15)$$

siendo X la propiedad que se está evaluando calculada en el ensayo realizado al aire y X_H esa misma propiedad en el ensayo con hidrógeno.

La tabla 3.7. resume las distintas condiciones en las que se realizaron los ensayos de tracción con los dos tipos de acero analizados.

Tabla 3.7. Condiciones de ensayo utilizadas en los ensayos de tracción

Material	Geometría	Ambiente	Velocidad ensayo [mm/min]	Densidad de corriente (mA/cm ²)	
42CrMo4-700	Lisa	Aire	0.4	---	
		1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.01	1, 0.5	
		1M H ₂ SO ₄	0.01	1	
	Entallada	Aire	0.4	---	
		1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	1, 0.4, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01	1, 0.5	
		1M H ₂ SO ₄	1, 0.4, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01	1	
		Precargada 3H 1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.4, 0.1	1	
	DSS2205	Lisa	Aire	0.4	---
			1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.01	0.5, 0.1
			3%NaCl	0.002	0.02
Entallada		Aire	0.4	---	
		1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.01, 0.002	0.5, 0.1	
		3%NaCl	0.002	0.02	

3.4.2. Ensayos de tenacidad a la fractura con carga de hidrógeno *in-situ*

Con el objetivo de seguir caracterizando el comportamiento mecánico de ambos aceros en ambientes de hidrógeno se estudió también la fragilización por hidrógeno mediante ensayos de tenacidad a la fractura [118]. Para ello, se utilizó una máquina servohidráulica MTS con una célula de carga de 100 kN.

La geometría de las probetas de los aceros 42CrMo4-700 y DSS2205 empleadas se muestra respectivamente en las Figuras 3.8 y 3.89. Se trata de probetas de tipo SENB para ensayos de flexión en tres puntos. En el caso del acero 42CrMo4-700 (Figura 3.8), el espesor (B) de las probetas coincidía con el de la chapa y se analizó el crecimiento de la grieta en la dirección de laminación. Esta misma configuración se utilizó con el acero dúplex (Figura 3.9) en las probetas que hemos denominado T-L, mientras que en las denominadas T-S, es el ancho (W) de las probetas el que coincide con el espesor de la chapa de modo que la grieta crece en esa dirección. Como puede observarse, tras el preagrietamiento por fatiga se mecanizaron entallas laterales en todas estas probetas.

3. Metodología Experimental

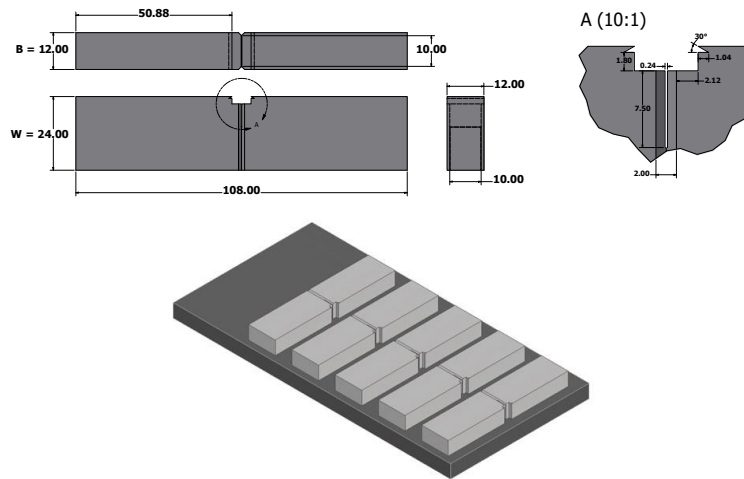


Figura 3.8. Geometría de las probetas SENB del acero 42CrMo4-700.

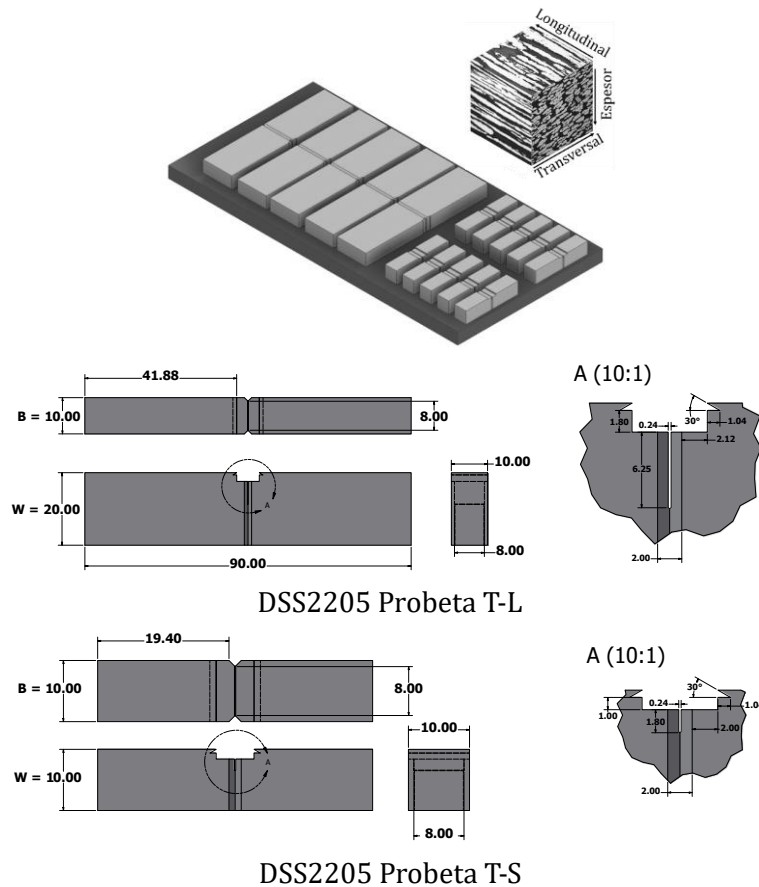


Figura 3.9. Geometría de las probetas SENB del acero DSS2205.

En los ensayos realizados con carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*, se ha mantenido constante la densidad de corriente en el ensayo con objeto de garantizar una entrada constante y uniforme de hidrógeno en la probeta.

Durante los ensayos de fractura, se registró la carga aplicada, el desplazamiento del punto de carga y la apertura del extensómetro tipo COD (Crack Opening Displacement) colocado en la boca de

la entalla. Con estos datos se obtuvieron las curvas J-R (J- Δa) utilizando el método de la flexibilidad recogido en la norma ASTM E 1820. Esta metodología permite ir obteniendo datos de crecimientos de grieta con una única probeta realizando descargas parciales sucesivas a lo largo de todo el ensayo. Por su parte, y al objeto de tener más datos en la zona inicial de las curvas J-R, también se utilizó el método de normalización recogido en un anexo de dicha norma [118]. Además, y dado que al menos se ensayaron tres probetas en cada condición, se utilizaron los valores finales de J (J_u) y de crecimiento de grieta medido sobre la superficie de fractura (Δa_u), como puntos de ajuste de la curva J-R como si se tratase del método multiprobeta. Los resultados obtenidos con estos ajustes fueron aproximadamente coincidentes en todos los ensayos.

Siguiendo la norma ASTM E 1820, los valores experimentales de J se han calculado a partir de la ecuación (3.16).

$$J_{(i)} = \frac{(K_{(i)})^2(1-\nu^2)}{E} + J_{pl(i)} \quad (3.16)$$

dónde el primer término equivale a la J elástica del material, siendo $K_{(i)}$ el factor de intensidad de tensión, de acuerdo con un comportamiento elástico lineal y puede obtenerse a partir de la ecuación (3.17), ν es el coeficiente de Poisson, E el módulo elástico, y $J_{pl(i)}$ es la tenacidad en la región plástica, y se obtiene a partir de la ecuación (3.18).

$$K_{(i)} = \left[\frac{P_{(i)}S}{(BB_N)^{1/2}W^{3/2}} \right] f(a_i/W) \quad (3.17)$$

$$J_{pl(i)} = \left[J_{pl(i-1)} + \left(\frac{\eta_{pl}}{b_{(i-1)}} \right) \left(\frac{\Delta_{pl(i)} - \Delta_{pl(i-1)}}{B_N} \right) \right] \left[1 - \gamma_{pl} \frac{a_{(i)} - a_{(i-1)}}{b_{(i-1)}} \right] \quad (3.18)$$

En estas ecuaciones $P_{(i)}$ es la carga desde la que se inicia la i -ésima descarga, S la separación entre los cilindros de apoyo, B y B_N son el espesor de la probeta sin y con entalla lateral respectivamente, W el ancho de la probeta y $f(a_i/W)$ un factor que tiene en cuenta la geometría de la probeta y que se obtiene a partir de la ecuación (3.19), $\eta_{pl} = 1.9$, $\gamma_{pl} = 0.9$, Δ_{pl} es el incremento de área plástica de la curva carga-desplazamiento (ecuación (3.20)), a_i la longitud de la grieta y $b_i = W - a_i$ el ligamento resistente.

$$f\left(\frac{a_i}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a_i}{W}\right)^{1/2} \left[1.99 - \left(\frac{a_i}{W}\right) \left(1 - \frac{a_i}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \left(\frac{a_i}{W}\right) + 2.7 \left(\frac{a_i}{W}\right)^2 \right) \right]}{2 \left(1 + 2 \frac{a_i}{W} \right) \left(1 - \frac{a_i}{W} \right)^{3/2}} \quad (3.19)$$

$$\Delta_{pl(i)} = \Delta_{pl(i-1)} + [P_{(i)} + P_{(i-1)}] [v_{pl(i)} - v_{pl(i-1)}] / 2 \quad (3.20)$$

En la ecuación (3.20), $v_{pl(i)} = v_{(i)} - (P_{(i)} \cdot C_{(i)})$ es el desplazamiento plástico, calculado como el total menos el elástico $v_{el(i)} = (P_{(i)} \cdot C_{(i)})$, donde $C_{(i)}$ es la flexibilidad de la probeta medida en cada descarga $(\Delta v / \Delta P)_{(i)}$, que se obtiene a través de la ecuación (3.21).

$$C_{(i)} = \frac{1}{EB_e} \left(\frac{S}{W - a_i} \right)^2 \left[1.193 - 1.98 \left(\frac{a_i}{W} \right) + 4.478 \left(\frac{a_i}{W} \right)^2 - 4.443 \left(\frac{a_i}{W} \right)^3 + 1.739 \left(\frac{a_i}{W} \right)^4 \right] \quad (3.21)$$

dónde $B_e = B - (B - B_N)^2 / B$.

Además, en la gráfica de la curva J-R se debe representar la blunting line o línea de enromamiento, definida en la ecuación (3.22), con $M=2$ de acuerdo con la norma ASTM E1820.

$$J = M\sigma_y\Delta a \quad (3.22)$$

En el gráfico J-R también se representan las líneas paralelas a la blunting line desplazadas 0.15, 0.2 y 1.5 mm (véase la Figura 3.10). Las rectas desplazadas a 0.15 y 1.5 mm determinan el campo de validez de los datos que deben utilizarse para el ajuste de la curva J-R, mientras que la intersección entre dicha curva y la recta desplazada a 0.2 mm nos permite determinar el valor de $J_{0.2}$, valor normalmente aceptado como la tenacidad a fractura del material

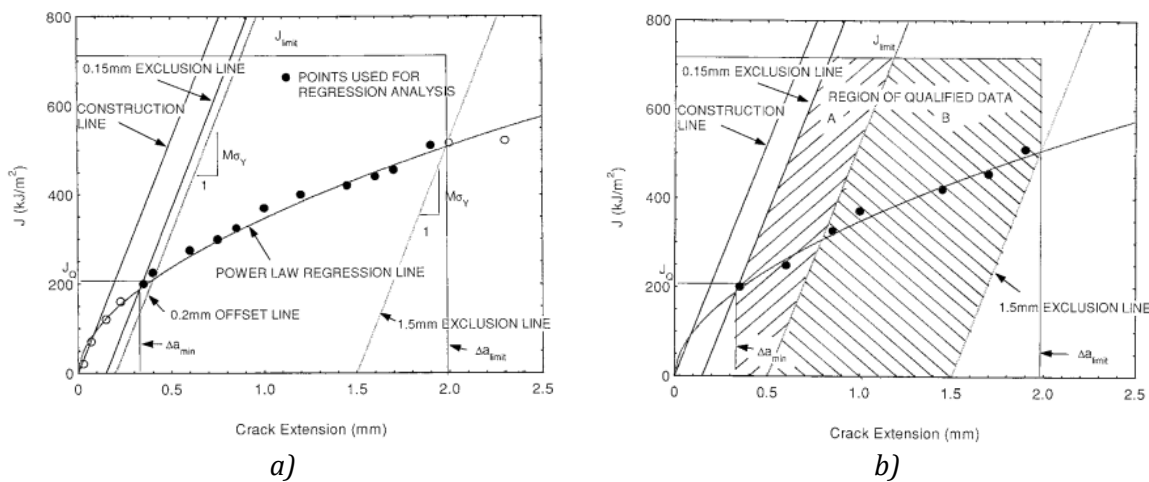


Figura 3.10. Definición de la línea de enromamiento y líneas de exclusión sobre un gráfico J- Δa [118].

El ajuste de los puntos J- Δa obtenidos en cada descarga se realizó utilizando la ecuación (3.23).

$$J = C_1(\Delta a)^{C_2} \quad (3.23)$$

Donde C_1 y C_2 son las constantes obtenidas en este ajuste.

Por su parte, el método de normalización solo utiliza la curva carga-desplazamiento, y los tamaños de grieta inicial y final medidos ópticamente directamente sobre la superficie de fractura una vez finalizado el ensayo para la descripción de la curva J-R

Este método supone que la grieta no crece hasta que se alcanza la carga máxima, sino que sólo se enroma, por lo que el tamaño de grieta para cada valor de carga P_i , será el valor inicial más el que predice la línea de enromamiento, a_{bi} , calculado según la ecuación (3.24).

$$a_{bi} = a_0 + \frac{J_i}{2\sigma_y} \quad (3.24)$$

Donde J_i se obtiene utilizando la ecuación (3.19), sin considerar crecimiento de grieta ($a_i=a_0$).

Tomando como referencia dicho valor de tamaño de grieta, se procede a la normalización de todas las cargas $P_{(i)}$ de la curva carga-desplazamiento anteriores la carga máxima, P_{Ni} , utilizando la ecuación (3.25).

$$P_{Ni} = \frac{P_i}{WB \left[\frac{W-a_{bi}}{W} \right]^{\eta_{pl}}} \quad (3.25)$$

Al igual que la carga, el desplazamiento también se normaliza, dando lugar al desplazamiento plástico normalizado, expresado por la ecuación (3.26).

$$v'_{pli} = \frac{v_{pli}}{W} = \frac{(v_i - P_i C_i)}{W} \quad (3.26)$$

Donde C_i es la flexibilidad correspondiente al tamaño de grieta a_{bi} .

Se normalizarán también los valores de carga y desplazamiento correspondientes al punto en el que el ensayo finalizó, con la salvedad de que en este caso utilizaremos el valor real del tamaño de grieta, a_{fi} que se ha medido sobre la superficie de fractura de la probeta.

A partir de todos los pares de valores, P_{Ni} , V_{pi}/W , obtenidos, como muestra la Figura 3.11, se realiza un ajuste polinómico de acuerdo con la expresión (3.27).

$$P_N = \frac{a + bv'_{pl} + cv'^2_{pl}}{d + v'_{pl}} \quad (3.27)$$

Donde a, b, c y d son coeficientes del ajuste. Con esta expresión se puede estimar la fuerza, el desplazamiento y el tamaño de la grieta para cada punto experimental, por lo que utilizando las mismas ecuaciones que las empleadas con el método basado en la flexibilidad, es posible calcular el valor de la integral J para cada tamaño de grieta.

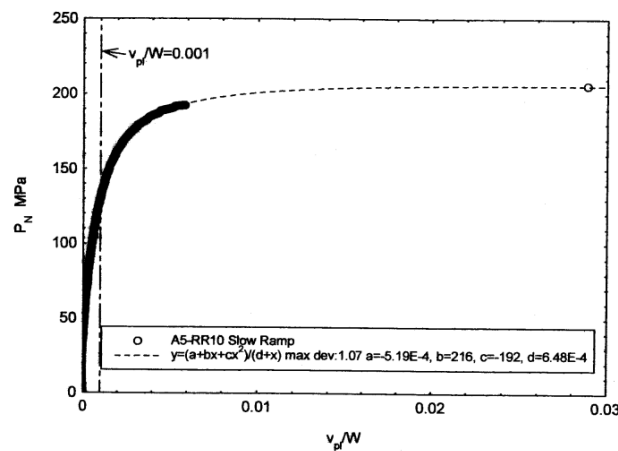


Figura 3.11. Normalización de los datos en el ensayo de la tenacidad a la fractura [118].

Utilizando el procedimiento descrito, para ambos aceros y todas las geometrías, primero se realizaron ensayos al aire y, posteriormente, ensayos con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ*. En la Figura 3.12 se muestra un esquema del dispositivo empleado y una foto de un ensayo real realizado con carga simultánea de hidrógeno.

3. Metodología Experimental

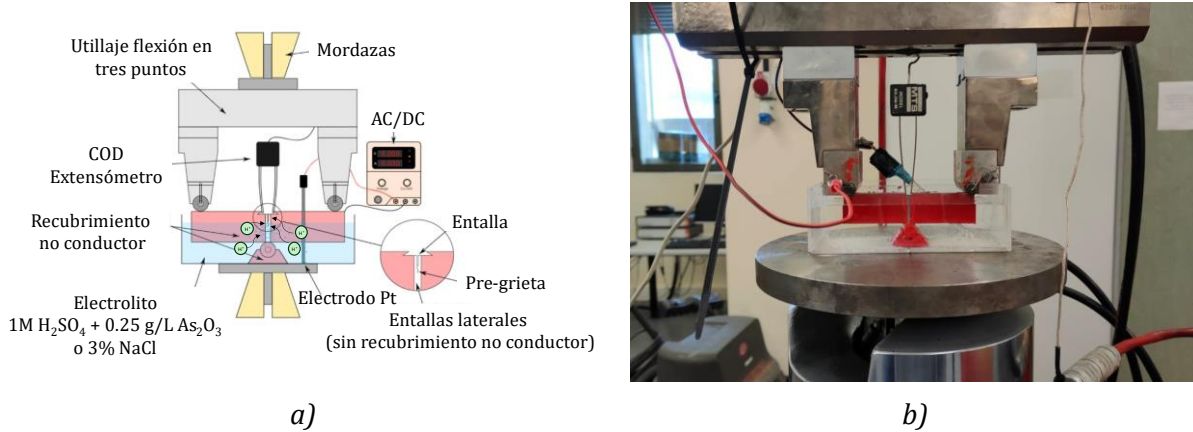


Figure 3.12. Dispositivo de ensayos de tenacidad a la fractura in-situ.

Como se puede observar tanto en el esquema como en la fotografía, el utillaje de flexión en tres puntos se encuentra invertido, evitando de este modo que el extensómetro COD entre en contacto con el electrolito. El contenedor se fabricó mediante impresión 3D utilizando polvo de politetrafluoroetileno (PTFE). Para aplicar una intensidad de corriente, se utilizó una fuente eléctrica cuyos polos se conectaron a la probeta y a un contraelectrodo de platino. A igual que se explicó para los ensayos de tracción, la intensidad de corriente aplicada se calculó a partir de la densidad de corriente a aplicar y del área de la probeta expuesta. El área expuesta se eligió lo suficientemente grande como para garantizar que su tamaño fuese mucho mayor que el nuevo área generado por el crecimiento de grieta que tiene lugar en el curso del ensayo, de modo que la densidad de corriente se mantuviera prácticamente constante a lo largo del ensayo. A este respecto, teniendo en cuenta la superficie inicialmente expuesta en las distintas probetas de fractura (aproximadamente 900 mm² para las del acero 42CrMo4-700 y las T-L del DSS2205, 750 mm² en las probetas T-S del acero DSS2205) y asumiendo que la grieta crezca unos 3 mm en las probetas de mayor tamaño y 2 mm en el segundo (casos bastante extremos), la superficie en contacto con la solución, en la que tiene lugar la entrada de hidrógeno, aumentaría aproximadamente 60 mm² y 20 mm², respectivamente. De este modo, si estimamos una densidad de corriente inicial de 0.2 mA/cm², el aumento referido de área expuesta, implicaría una disminución de la densidad de corriente de 0.013 y 0.003 mA/cm², respectivamente, al final del ensayo. Además, dado que el valor crítico de tenacidad, J_{IC} , determinado en estos ensayos se ha calculado como el necesario para iniciar el crecimiento de la grieta ($\Delta a = 0.2$ mm), la variación de la densidad de corriente en ese momento puede considerarse despreciable. De este modo, se puede considerar que la densidad de corriente se mantiene aproximadamente constante a lo largo de todo el ensayo. De hecho, se tomaron unas superficies expuestas iniciales lo suficientemente grandes (900 y 750 mm² en los dos tipos de probetas) para que el crecimiento de la grieta durante el ensayo no modificara apenas la densidad de corriente aplicada.

Finalmente, al igual que se había hecho en los ensayos de tracción, la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno se midió a través del parámetro IFH, utilizando la ecuación (3.15). En este caso, el parámetro evaluado fue la tenacidad a la fractura, calculada como el valor de J para el inicio del crecimiento de la grieta, $J_{0.2}$ (crecimiento de grieta igual a 0.2 mm). Al igual que para los ensayos de tracción con carga de hidrógeno *in-situ*, se varió tanto el tipo de electrolito utilizado como, en

algunos casos, la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo. En la tabla 3.8 se resumen todas las condiciones aplicadas para ambos aceros.

Tabla 3.8. Condiciones de ensayo utilizadas en los ensayos de tenacidad a la fractura en ambos aceros.

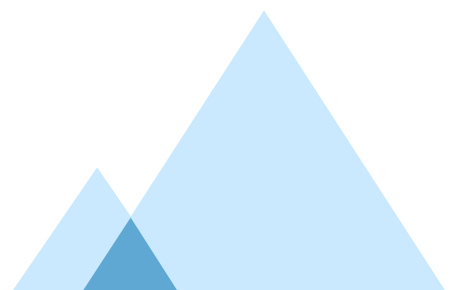
Material	Geometría	Ambiente	Velocidad ensayo [mm/min]	Densidad de corriente (mA/cm ²)
42CrMo4-700	SENB	Aire	1	---
		1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	1, 0.1, 0.01	0.5, 0.2
		3% NaCl	0.01	0.2
DSS2205	SENB Probeta T-L	Aire	1	---
		1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.01	0.5, 0.1
		3%NaCl	0.01	0.5, 0.02
	SENB Probeta T-S	Aire	0.4	---
		1M H ₂ SO ₄ + 0.25 g/L As ₂ O ₃	0.01	0.5, 0.1
		3%NaCl	0.01	0.5, 0.04

3.4.3. Estudio fractográfico

El análisis final de la superficie de fractura nos ha permitido conocer los micromecanismos de fractura operativos en la rotura de cada una de las probetas ensayadas. Con este fin se observó la superficie de fractura de todas las probetas ensayadas a través del microscopio electrónico de barrido SEM JEOL-JSM5600 bajo un voltaje de 20 kV. Además, también se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Quanta FEG 450) en combinación con difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para analizar las superficies de fractura en el caso de los ensayos de tenacidad del acero DSS2205. La distancia de trabajo en el análisis EBSD fue de 12-16 mm y se empleó un ángulo de 70°. Para estos análisis la muestra se pulió metalográficamente hasta 0.04 µm utilizando finalmente una solución de sílice OP-U. El postanálisis de los datos EBSD se realizó con el software TSL-OIM Data Analysis V7.



Resultados y discusión



4. Resultados y discusión

En este capítulo se recogen todos los resultados obtenidos en los ensayos llevados a cabo en este trabajo, ordenándolos por apartados. Para una mejor comprensión de los resultados se ha dividido este capítulo en tres grandes apartados. De este modo, en el apartado 4.1 se presentan y se discuten todos los resultados relacionados con el acero 42CrMo4-700 y en el apartado 4.2 los relativos al acero DSS2205. Además, estos apartados se subdividen en otros más pequeños cuyo orden y distribución es el mismo que el seguido en el anterior capítulo: Microestructura, Interacción hidrógeno-microestructura, Ensayos mecánicos. Por último, en el apartado 4.3 se presenta una reflexión final sobre los aceros utilizados en esta tesis doctoral y su posible implementación para la fabricación de tuberías para el transporte de hidrógeno, o tanques para su almacenaje.

4.1. Acero 42CrMo4-700

4.1.1. Caracterización microestructural

El tratamiento térmico llevado a cabo con este acero consistió primero en una austenización a 840°C durante 40 minutos, temple en agua y un posterior revenido a 700°C. durante 2 horas y, finalmente, la chapa se dejó enfriar al aire. Con objetivo de observar la influencia del revenido se observó la microestructura y se midió la dureza antes (tras el temple) y después del revenido. En la Figura 4.1 se muestra la microestructura del acero 42CrMo4 después del temple (Figura 4.1.a)) y tras el tratamiento de revenido recibido (Figura .4.1.b)). En la micrografía del 42CrMo4 tras el temple se señala además el tamaño de grano previo de la austenita (señalado en amarillo).

Se puede observar que, tras el temple, la microestructura del acero se caracteriza por la presencia de formas aciculares típicas de la martensita. Esta fase, se forma en enfriamientos muy rápidos (condición de no equilibrio, temple en agua en este caso) y se caracteriza por poseer una dureza muy alta, no sólo por la formación de martensita, sino también por la alta densidad de dislocaciones que se genera en el temple [99,119–121]. La dureza del acero después del temple fue de 500±5 HB, mientras que en el acero templado y revenido se midió una dureza de 207±8 HB, observándose un claro ablandamiento debido a la relajación de la microestructura martensítica provocada por el revenido.

Además, durante el tratamiento de revenido la martensita pierde progresivamente su contenido de carbono, que precipita en forma de carburos globulares. En la Figura 4.1.c) se observa con un mayor grado de detalle la distribución y morfología de estos carburos. Al aumentar la temperatura en el tratamiento de revenido, los primeros carburos precipitan con formas alargadas en las intercaras internas entre las laminas, paquetes y bloques martensíticos y ya por encima de los 600°C (700°C en este caso), los carburos adoptan una forma globular, crecen y se distribuyen homogéneamente. Así, en las Figuras 4.1.b) y c) se puede observar la alineación de los carburos a lo largo de las intercaras entre las laminas de martensita. Estos precipitados ya han sido previamente identificados como carburos, tipo M_3C , M_7C_3 , y $M_{23}C_6$ (M corresponde a átomos metálicos, en este caso, Fe, Cr y Mo) [122,123]. La formación de estos carburos puede ser importante a la hora de estudiar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del acero, ya que puede actuar como trampas de hidrógeno e influir significativamente en la cinética de su difusión [124–126]. En el análisis mediante

4. Resultados y discusión

difracción de rayos X, realizado sobre el acero revenido 42CrMo4-700, se obtuvo el diagrama que se muestra en la Figura 4.2. Se identifican los picos de la fase ferrítica, α (martensita revenida) y carburos del tipo cementita, M_3C .

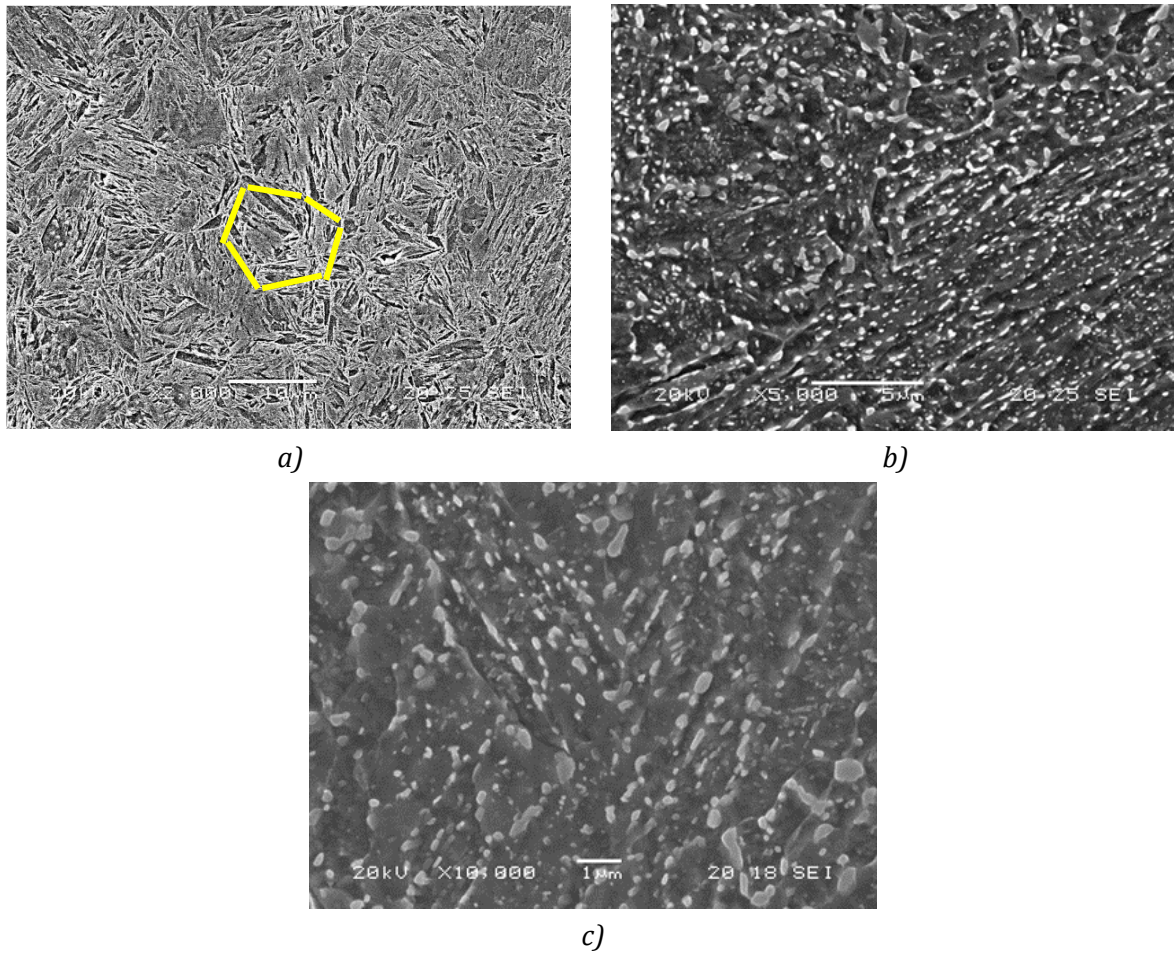


Figura 4.1. Microestructura del acero 42CrMo4 templado (a), y revenido (b y c).

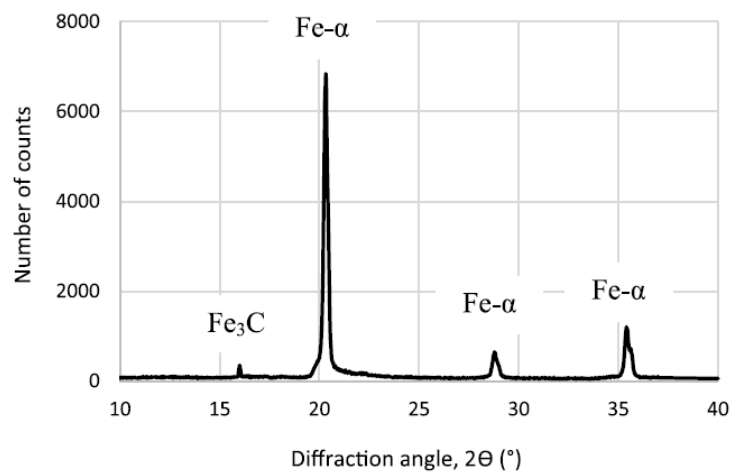


Figura 4.2. Análisis XRD del acero templado y revenido, 42CrMo4-700.

4.1.2. Interacción hidrógeno-microestructura

4.1.2.1. Contenido de hidrógeno

Se utilizó un modelo sencillo de elementos finitos implementado en Abaqus para calcular el tiempo necesario para obtener la saturación completa de la probeta. Se ha supuesto que ya en el instante inicial se alcanzaba en la superficie de la probeta la concentración C_s . La evolución del contenido de hidrógeno. se obtuvo imponiendo en el modelo un coeficiente de difusión de $2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s para el acero 42CrMo4-700 obtenido experimentalmente por Zafra et al.[57]. De acuerdo con estas simulaciones realizadas utilizando probetas de 50 x 10 x 2 mm en el caso del acero 42CrMo4-700 (misma geometría que la utilizada en las precargas electroquímicas) es necesario un tiempo de carga de 3 horas con el acero 42CrMo4-700 para alcanzar un 99% de saturación, es decir, para que el centro de la probeta alcance prácticamente la misma concentración de hidrógeno que existe en la superficie. A la vista de estos resultados, las cargas catódicas que se utilizaron con el acero 42CrMo4-700 fueron de 3 horas.

Se llevaron a cabo cargas de hidrógeno utilizando hidrógeno a presión a diferentes temperaturas y también cargas electroquímicas utilizando diferentes medios acuosos a TA. Las condiciones de estas cargas y los resultados obtenidos en las mismas se recogen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Contenidos de hidrógeno en el acero 42CrMo4-700 para diferentes condiciones de carga gaseosa y electroquímica.

Medio	Condición	Contenido de H (ppm)
Gas	450°C / 19.5 MPa / 20h	1.17±0.06
	40°C / 19.5 MPa / 24h	0.14±0.03
1M H ₂ SO ₄ +0.25g/L As ₂ O ₃	0.5 mA/cm ² / 3h	1.21±0.16
	0.25 mA/cm ² / 3h	0.95±0.10
	0.1 mA/cm ² / 3h	0.71±0.12
	0.05 mA/cm ² / 3h	0.61±0.05
	0.02 mA/cm ² / 3h	0.38±0.08
	1M H ₂ SO ₄	1 mA/cm ² / 3h
3% NaCl	0.5 mA/cm ² / 3h	0.46±0.02
	1 mA/cm ² / 3h	1.37±0.09
	0.75 mA/cm ² / 3h	1.15±0.17
	0.5 mA/cm ² / 3h	0.97±0.21
	0.25 mA/cm ² / 3h	0.70±0.09

Analizando, en primer lugar, los datos de la carga de hidrógeno a presión, cuando dicha carga se realiza a alta temperatura (en este caso a 450°C), se introducen en las probetas del acero 42CrMo4-700 cantidades de hidrógeno comparativamente muy altas (1.17 ppm). Así, cuando la temperatura de la carga gaseosa se reduce a 40°C, reproduciendo una situación extrema pero realista de temperatura ambiente y en la que, tras 24 horas de mantenimiento, se habrá alcanzado con mucha holgura la saturación, la cantidad de hidrógeno en las probetas baja hasta 0.14 ppm. Con este último dato, y utilizando las ecuaciones (3.1) y (3.2) mencionadas en el capítulo anterior, se calculó la

4. Resultados y discusión

solubilidad del hidrógeno a 40°C en el acero 42CrMo4-700, $S_{40^\circ C}$, obteniéndose un valor igual a 0.0096 ppm/bar^{1/2}. Con este valor, y volviendo a utilizar ecuaciones (3.1) y (3.2) se estimaron los contenidos de hidrógeno que se introducirían para diferentes presiones de servicio comprendidas entre 100 y 1200 bares, valores que se recogen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Contenidos que saturan de hidrógeno en el acero 42CrMo4-700 para diferentes presiones de servicio a 40°C.

Presión (bar)	P=100	P= 200	P= 500	P = 800	P = 1000	P=1200
Fugacidad (bar)	f= 106	f = 226	f = 677	f = 1301	f =1837	f=2490
C_H (ppm)	0.10	0.14	0.25	0.35	0.41	0.48

$$*C_H = S \cdot (f)^{1/2} // f = P \cdot e^{bP/RT} // S_{40^\circ C} = 0.0096 \text{ ppm/bar}^{1/2}$$

A raíz de estos resultados, se decidió reproducir el comportamiento mecánico de este acero a una temperatura de 40°C pero sometido a una presión de hidrógeno elevada (sobre 1200 bares), para lo que era necesario introducir cantidades de hidrógeno, C_H , de unas 0.48 ppm (Tabla 4.2). Esta decisión estaría justificada, tanto desde el punto de vista de encontrarnos por el lado de la seguridad, como del hecho de que la presión de almacenamiento ideal para la recarga de hidrógeno en automóviles en una hidrogenera supera los 100MPa (>1000 bar) [127,128].

Bajo esta premisa, la condición de carga electroquímica en los ensayos *in-situ* sería la que introdujese en el material una cantidad de hidrógeno próxima a esos 0.48 ppm. En la búsqueda de esas condiciones idóneas, y volviendo a los resultados de la Tabla 4.1, se determinó, en primer lugar, la influencia de la densidad de corriente en el contenido de hidrógeno introducido para cada tipo de electrolito utilizado. Así, como se recoge en la Figura 4.3, para cada uno de los electrolitos utilizados, se representó el contenido de hidrógeno en ppm frente a la raíz cuadrada de la densidad de corriente, $i^{1/2}$, estableciendo una relación entre el contenido de hidrógeno a saturación y la densidad de corriente para cada tipo de electrolito.

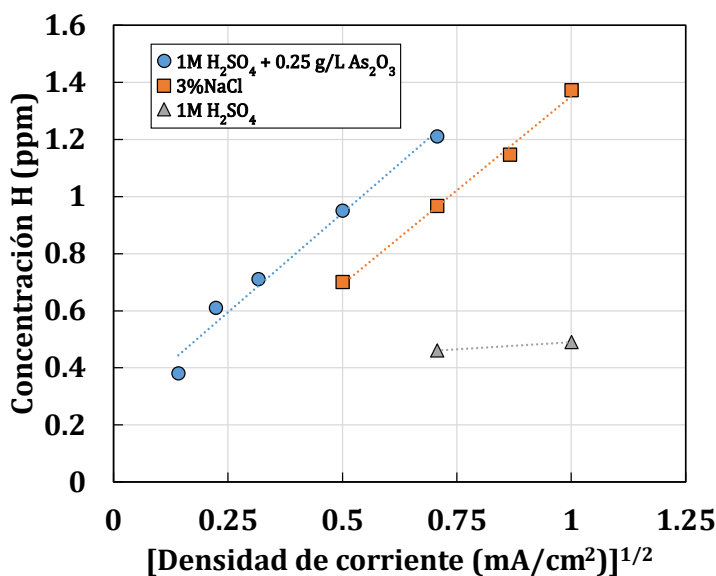


Figura 4.3. Contenido de hidrógeno a saturación en el acero 42CrMo4-700 frente a la raíz cuadrada de la densidad de corriente para diferentes electrolitos y diferentes densidades de corriente.

Las ecuaciones (4.1) a (4.3) recogen los ajustes obtenidos cuando se utiliza como electrolito el medio ácido aditivado con trióxido de arsénico (Ec. 4.1), cuando el electrolito es el medio ácido (Ec. 4.2), o cuando lo es el medio salino (Ec. 4.3).

$$C_H (\text{medio ácido} + \text{arsénico}) [\text{ppm}] = 1.3899 \cdot i [\text{mA/cm}^2]^{1/2} + 0.2471 \quad (4.1)$$

$$C_H (\text{medio ácido}) [\text{ppm}] = 0.1024 \cdot i [\text{mA/cm}^2]^{1/2} + 0.3876 \quad (4.2)$$

$$C_H (\text{medio salino}) [\text{ppm}] = 1.3168 \cdot i [\text{mA/cm}^2]^{1/2} + 0.0342 \quad (4.3)$$

La Figura 4.5 evidencia el efecto de utilizar diferentes electrolitos en la concentración de hidrógeno en este acero. Se comprueba así que se introduce una cantidad de hidrógeno sensiblemente mayor cuando al electrolito ácido se le añade el trióxido de arsénico. Esto se debe a que el trióxido de arsénico inhibe la recombinación de átomos de H para formar la molécula H_2 , favoreciéndose así la adsorción del hidrogeno atómico en la superficie de la muestra. En esta figura también se aprecia que se podrá conseguir introducir en el acero una cantidad de hidrógeno de 0.48 ppm utilizando cualquiera de los tres electrolitos analizados si bien con distintas densidades de corriente. Si se utiliza el medio ácido aditivado con trióxido de arsénico se requerirá una densidad de corriente de 0.03 mA/cm², 0.2 mA/cm² con el electrolito salino, y llegándose a necesitar 1 mA/cm² con el electrolito ácido. Estos resultados se utilizaron para fijar las condiciones de los ensayos mecánicos que se realizaron para determinar el comportamiento mecánico del acero bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*.

4.1.2.2. Ensayos de permeación sobre el acero

Los ensayos de permeación sobre el acero 42CrMo4-700 habían sido realizados previamente por el grupo de investigación y se resumen en el este apartado para facilitar la comprensión del resto del trabajo.

A lo largo de varios estudios, Zafra et al. [27,28,57] estudiaron la evolución del coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero 42CrMo4 cuando tras ser templado era sometido a diferentes tratamientos térmicos de revenido, siendo uno de ellos, el utilizado en esta tesis doctoral, denominado 42CrMo4-700, ya que el tratamiento de temple (austenización a 840°C durante 40 minutos, seguido de temple en agua) fue revenido a 700°C durante 2 horas y enfriamiento final al aire.

El método empleado fue el de los transitorios de permeación, que fue explicado en el capítulo 3. Utilizando este método, se obtuvieron los coeficientes de difusión aparente D_{app} y de red D_L del acero, siendo el primero el coeficiente de difusión del hidrógeno cuando las trampas microestructurales aún no están totalmente ocupadas y el segundo el que se obtendría cuando todas las trampas están llenas y el hidrógeno difunde a través de la red cristalina del acero. Para la realización de estos ensayos se utilizó NaOH 0.1M en la celda de detección y 1M H₂SO₄ + 0.25 g/L As₂O₃ en la celda de generación de hidrógeno, habiendo paladizado, además, la cara de la muestra expuesta a la celda de detección. En concreto, se necesitaron hasta 6 transitorios para llegar a saturar las trampas y acabar obteniendo el valor del coeficiente de difusión de red D_L . La densidad de

corriente aplicada en cada transitorio siguió la siguiente secuencia 0.5 + 0.5 + 1 + 1 + 1 + 1 mA/cm². En la Figura 4.4 se muestran las curvas obtenidas en uno de los ensayos realizados sobre este acero.

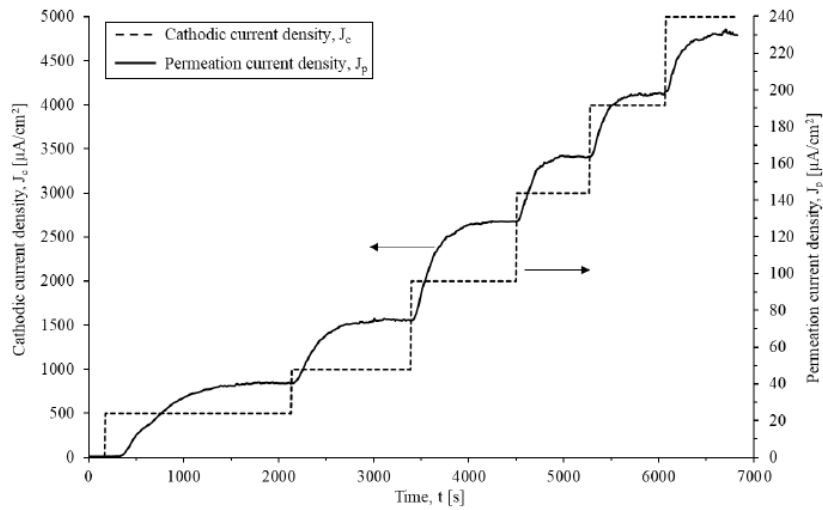


Figura 4.4. Transitorios de permeación obtenidos en la secuencia 0.5 + 0.5 + 1 + 1 + 1 + 1 mA/cm² con el acero 42CrMo4-700 [57].

En cada uno de estos transitorios, utilizando el t_{lag} y la ecuación (3.4) se obtuvo el D_{app} correspondiente. De este modo, por ejemplo, para el primer transitorio se obtuvo un D_{app} de $2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s, mientras que una vez saturadas las trampas, el valor de D_L obtenido fue de $9.0 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Como es lógico, a medida que se van llenando las trampas, el coeficiente de difusión va aumentando.

Además, Zafra et al. [27] también estudiaron la influencia de la deformación plástica en la difusión del hidrógeno en este grado de acero. Conforme se recoge en la tabla 4.3, estos investigadores observaron, que a medida que aumentaba la deformación plástica aplicada, disminuía tanto el coeficiente de difusión aparente como el de red. La explicación reside en la multiplicación de las dislocaciones que se produce en la deformación plástica. Este efecto se verá y discutirá más adelante cuando se expongan los resultados de los ensayos mecánicos realizados bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*.

Tabla 4.3. Variación de los coeficientes de difusión aparente y de red del acero 42CrMo4-700 después de deformación plástica aplicada [27].

Deformación plástica aplicada (%)	D_{app} (m ² /s)	D_L (m ² /s)
0	$2.2 \cdot 10^{-10}$	$9.0 \cdot 10^{-10}$
10	$5.6 \cdot 10^{-11}$	$4.3 \cdot 10^{-10}$
20	$2.8 \cdot 10^{-11}$	$3.3 \cdot 10^{-10}$
30	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
50	$7.9 \cdot 10^{-12}$	$9.5 \cdot 10^{-11}$
67	$7.3 \cdot 10^{-12}$	$5.4 \cdot 10^{-11}$
80	$6.3 \cdot 10^{-12}$	

A su vez, a partir de estos datos y, utilizando las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.8) Zafra et al. obtuvieron los valores de la densidad de trampas, N_T y la concentración aparente de hidrógeno

generada en la superficie de la muestra en la carga, C_{app} , en todos los ensayos realizados. Los resultados se recogen en la tabla 4.4 [27].

Tabla 4.4. Concentración aparente en la superficie de la muestra y densidad de trampas obtenidos para el acero 42CrMo4-700 a partir de ensayos de permeación [27].

Deformación plástica aplicada (%)	C_{app} (ppm H)	N_T alta ocupación (sitios/m ³)
0	2.4	$2.7 \cdot 10^{25}$
10	5.0	$1.3 \cdot 10^{26}$
20	6.7	$2.3 \cdot 10^{26}$
30	7.7	$6.6 \cdot 10^{26}$
50	9.9	$1.2 \cdot 10^{27}$

Los resultados de la tabla 4.4 muestran que conforme aumenta la deformación plástica aplicada (incremento de la densidad de dislocaciones), la solubilidad del hidrógeno en el acero aumenta significativamente (más de cuatro veces para un 50% de deformación plástica) y la densidad de trampas aumenta mucho más (casi 50 veces para un 50% de deformación plástica) retardando la difusión (el coeficiente de difusión D_{app} se divide casi por 30 para una deformación plástica del 50%). Estos resultados deben tenerse en cuenta a la hora de realizar los ensayos mecánicos con carga de hidrógeno *in-situ*, ya que la muestra se estará deformando plásticamente a la vez que se produce la carga de hidrógeno, favoreciéndose de este modo su entrada en la probeta

4.1.2.2. Curvas de desorción y energías de atrape

En este apartado se muestran los contenidos de hidrógeno difusible y residual, así como las curvas de desorción del acero 42CrMo4-700. Además, se recoge también los valores de las energías de atrapamiento.

Al igual que los ensayos de permeación, el estudio de la desorción y energías de atrape en el acero 42CrMo4-700 ya había sido estudiado en un trabajo anterior realizado por el grupo de investigación [27], por lo que aquí solo citaremos algún aspecto importante de cara a entender mejor los resultados que se presentarán en los siguientes apartados.

En la Figura 4.5 se muestra la curva de desorción obtenida con el acero 42CrMo4-700 tras la carga gaseosa realizada bajo 19.5 MPa de hidrógeno a 450°C. Se destaca que después de aproximadamente 100 horas al aire a TA (4 días) se liberó todo el hidrógeno difusible, quedando un contenido de hidrógeno residual de unas 0.3 ppm. Se puede observar también que el contenido de hidrógeno inicial era 1.2 ppm, por lo que el hidrógeno reversible, es decir, la suma del de red y de aquel capaz de salir de las trampas y difundir por la microestructura del acero, es decir, el hidrógeno difusible, era igual a 0.9 ppm.

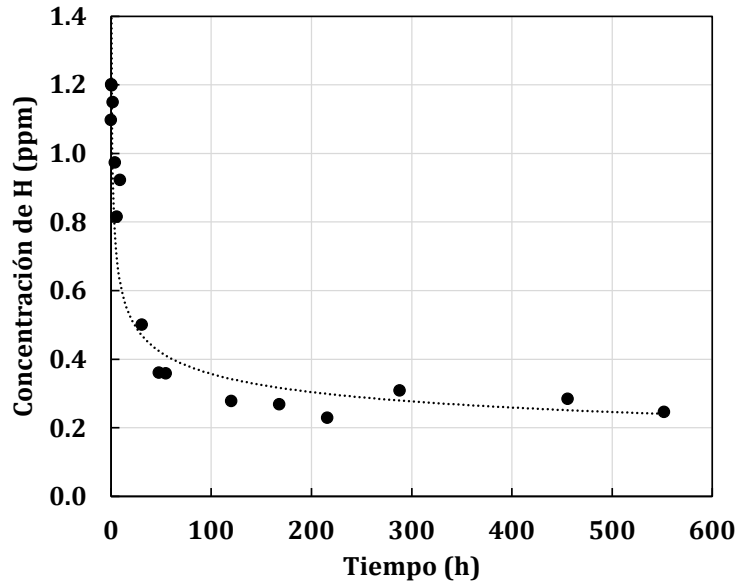


Figura 4.5. Curva de desorción del acero 42CrMo4-700 [27].

En este trabajo previo también se ajustaron los datos experimentales a través de un análisis de difusión como se explicó brevemente en la metodología. Es importante mencionar, que el acero 42CrMo4-700 tiene un coeficiente de difusión lo suficientemente alto como para asumir que durante la fase de enfriamiento del reactor de hidrógeno durante la carga gaseosa hay pérdidas de hidrógeno y por tanto la distribución no es homogénea. Esta pérdida de hidrógeno por difusión durante la fase de enfriamiento se tuvo en cuenta en el modelo numérico utilizado para este análisis. Dicho esto, el coeficiente de difusión aparente que proporciona un mejor ajuste a los valores experimentales de desorción fue $4.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, similar al valor obtenido experimentalmente en permeación ($2.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

Con este acero se habían realizado también análisis de desorción térmica (TDA) con el objetivo de obtener las energías de atrape. En la Figura 4.6 se muestran las curvas de desorción obtenidas bajo tres rampas de calentamiento diferentes. Como puede apreciarse, se observaron tres picos, el primero de ellos con una señal relativamente débil, seguido de otros dos más claros. Fijándonos en los valores de la intensidad de las señales, se puede decir que el pico intermedio, con una intensidad mayor que la de los otros dos, es el que más hidrógeno alojaba antes de la desorción y, por lo tanto, se puede identificar como la trampa principal en el acero 42CrMo4-700. En el análisis pertinente, se obtuvieron valores de E_b iguales a 13.4, 16.8 y 21.2 kJ/mol para el primer, segundo y tercer pico respectivamente. La primera energía de atrapamiento estaría asociada a las intercaras entre la fase matriz ferrítica y los carburos precipitados en el revenido [46], el segundo y más importante, con una energía de 16.8 kJ/mol, sería el hidrógeno atrapado en las lajas, bloques y paquetes de martensita [129] y, por el último, el pico de mayor energía (21.2 kJ/mol) estaría relacionado con las dislocaciones presentes en el acero [47].

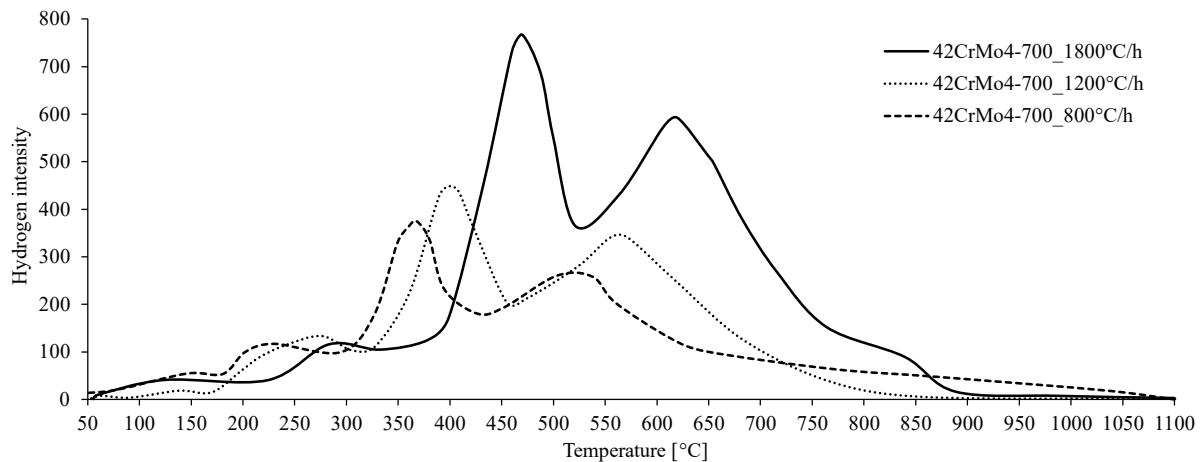


Figura 4.6. Perfil de desorción de hidrógeno para el acero 42CrMo4-700 para diferentes rampas de calentamiento (de [57]).

4.1.3. Ensayos mecánicos *in-situ* bajo carga de hidrógeno electroquímica

En este apartado se presenta el efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas del acero 42CrMo4-700. En primer lugar, se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de tracción y posteriormente se sigue con los ensayos utilizados para la determinación de tenacidad a la fractura. Además, al final de cada uno de estos apartados se realiza una reflexión sobre los resultados obtenidos.

4.1.3.1. Ensayos de tracción con carga de hidrógeno *in-situ*

Con la idea de poner en marcha y validar un método para evaluar la fragilización por hidrógeno en materiales mecánicos a través de ensayos de tracción con carga simultánea de hidrógeno *in-situ*, se evaluó el comportamiento del acero en diferentes condiciones y también se compararon los resultados con los obtenidos de otros ensayos en los que la carga de hidrógeno en las probetas se realizó previamente al ensayo mecánico (ensayos *ex-situ*).

4.1.3.1.1. Ensayos de tracción sobre probetas lisas

En la tabla 4.5 se muestran los diferentes parámetros de tracción (límite elástico, σ_{ys} , resistencia a la tracción, σ_{ut} , alargamiento, A , reducción de área, RA) obtenidos, tanto en condiciones normales de laboratorio (aire) como en ensayos con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ* realizados utilizando diferentes electrolitos y densidades de corriente. En esta tabla también se indican las velocidades de ensayo utilizadas, el tiempo consumido en cada ensayo hasta rotura y los índices de fragilización por hidrógeno (IFH) para cada parámetro analizado. Como puede observarse, y al objeto de favorecer la difusión del hidrógeno en la probeta durante los ensayos, la velocidad de desplazamiento utilizada en los ensayos *in-situ* (0.01 mm/min) fue mucho más lenta que en los ensayos al aire (0.4 mm/min).

Tabla 4.6. Resultados de los ensayos de tracción sobre probetas lisas al aire y con carga *in-situ*. Índices de fragilización relativos a la resistencia a la tracción, IFH_{σ_u} , alargamiento, IFH_A , y reducción de área, IFH_{RA} .

Condición	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{ys} (MPa)	σ_u (MPa) [IFH_{σ_u}]	A (%) [IFH_A]	RA (%) [IFH_{RA}]
Aire	0.4	20	622±2	712±5	23.4±0.6	61.3±1.7
1M H ₂ SO ₄ i=1 mA/cm ²	0.01	459	671	665 [4%]	14.5 [38%]	37.8 [38%]
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=0.5 mA/cm ²	0.01	305	665	697 [2%]	3.0 [87%]	9.7 [84%]
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=1 mA/cm ²	0.01	321	683	691 [3%]	2.1 [91%]	8.0 [87%]

Fijándonos primero en los parámetros resistentes, se observa que independientemente de las condiciones de carga electroquímica utilizada, la resistencia a la tracción apenas se ha visto afectada por la entrada de hidrógeno, mientras que el límite elástico ha aumentado ligeramente en todos los ensayos. De acuerdo con la tabla 4.1, con el electrolito ácido sin óxido de arsénico se introducirían 0.49 ppm de hidrógeno (en condición estática), mientras que con el medio ácido con trióxido de arsénico se introducen 1.21 ppm para una intensidad de corriente de 0.5 mA/cm² y 1.64 ppm 1 mA/cm² (calculado usando la ecuación (4.1)). Este pequeño endurecimiento producido por el hidrógeno se fundamentaría en que cuando la concentración de hidrógeno en la probeta empieza a ser elevada, éste se acumula en las dislocaciones fijándolas y dificultando su movimiento, por lo que se necesita aumentar la tensión para iniciar la deformación plástica [130,131].

Por otro lado, tanto el alargamiento como la reducción de área se vieron fuertemente afectados por la presencia de hidrógeno, llegándose a alcanzar índices de fragilización del 91% y 87% cuando se utilizó el electrolito ácido + trióxido de arsénico bajo densidades de corriente de 1 mA/cm² y 0.5 mA/cm². En la Figura 4.7 se presentan, a modo de comparación, algunas de las curvas tensión-deformación obtenidas en estos ensayos, en las que se observa con mucha claridad la fuerte fragilización producida por el medio ácido aditivado con trióxido de arsénico. Sin embargo, cuando el electrolito utilizado es el ácido sin trióxido de arsénico, condición en la que la cantidad de hidrógeno introducida era semejante a la correspondiente a utilizar una presión gaseosa muy alta, 0.49 ppm (Tabla 4.2), la fragilización no alcanza el 40%.

Los resultados obtenidos en este último caso (electrolito ácido, 1 mA/cm²) se compararon con los obtenidos por Matsunaga et al. [85] sobre un acero de bajo carbono, similar al aquí analizado y bajo una presión de hidrógeno de 115 MPa. Utilizando las ecuaciones (3.1) y (3.2) es posible estimar que la cantidad de hidrógeno introducida en el material para 115 MPa es de 0.45 ppm, cantidad similar a la introducida con el electrolito ácido sin trióxido (0.49 ppm). Además, Matsunaga et al. obtuvieron índices de fragilización de 3 y 36% para a resistencia a la tracción y la reducción de área, que de nuevo resultan muy similares a los obtenidos en esta tesis con un IFH de 4% para la resistencia a la tracción y del 38% para la reducción de área. Por lo tanto, se concluye que en estas condiciones, se encontró una relación directa entre los ensayos *in-situ* bajo carga de hidrógeno electroquímica y gaseosa.

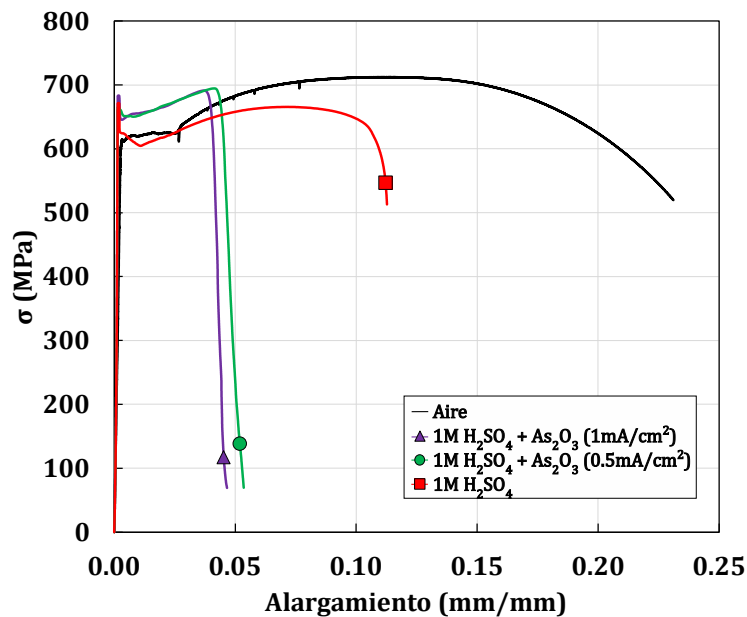


Figura 4.7. Curvas tensión deformación para ensayos de tracción con probeta lisa a diferentes condiciones sobre el acero 42CrMo4-700.

En cuanto a los micromecanismos de fallo observados mediante el SEM en las superficies de fractura de las probetas ensayadas, fue totalmente dúctil en las probetas ensayadas al aire (Figura 4.8 a)), caracterizado por la coalescencia de microhuecos (CMH), y siguió siéndolo en los ensayos con carga de hidrógeno *in-situ* cuando se utilizó el electrolito menos severo (ácido sin trióxido de arsénico). Las Figuras 4.8 b y c), muestran la superficie de fractura en los ensayos realizados en esta condición. En este caso, la entrada de hidrógeno (0.49 ppm) ha sido insuficiente para modificar sustancialmente el micromecanismo de fallo, que tuvo lugar también por la coalescencia de microhuecos, aunque estos microhuecos observados son mucho más pequeños y parecería que se han producido por la descohesión de los carburos precipitados en el acero durante el revenido. Los microhuecos generados en la fractura dúctil al aire tienen lugar como consecuencia de la descohesión entre la fase matriz y las inclusiones de MnS presentes en el acero, de mayor tamaño que los carburos. Sin embargo, cuando el hidrógeno entra en la microestructura del acero durante el ensayo *in-situ*, se acumula en las intercaras entre la fase matriz y los pequeños carburos, dando lugar a la descohesión de estas intercaras (descohesión intercaras entre los carburos y la fase matriz, DCM).

Por otro lado, cuando se utilizó el electrolito compuesto por ácido y trióxido de arsénico, el mecanismo de fractura observado fue totalmente frágil con independencia de la densidad de corriente aplicada. En las Figuras 4.8 d) y e) se muestran respectivamente las superficies de fractura de probetas ensayadas en este medio bajo densidades de corriente de 0.5 y 1 mA/cm². Se puede observar que apenas hay diferencias entre ambas imágenes. En este caso, el micromecanismo de fallo operativo, como ya se adelantó, fue totalmente frágil y corresponde a la descohesión de las intercaras entre las láminas de martensita, observándose también la presencia de grietas secundarias señaladas con las flechas en las imágenes. Este comportamiento se corresponde al observado por otros investigadores en aceros similares [44,59,132].

4. Resultados y discusión

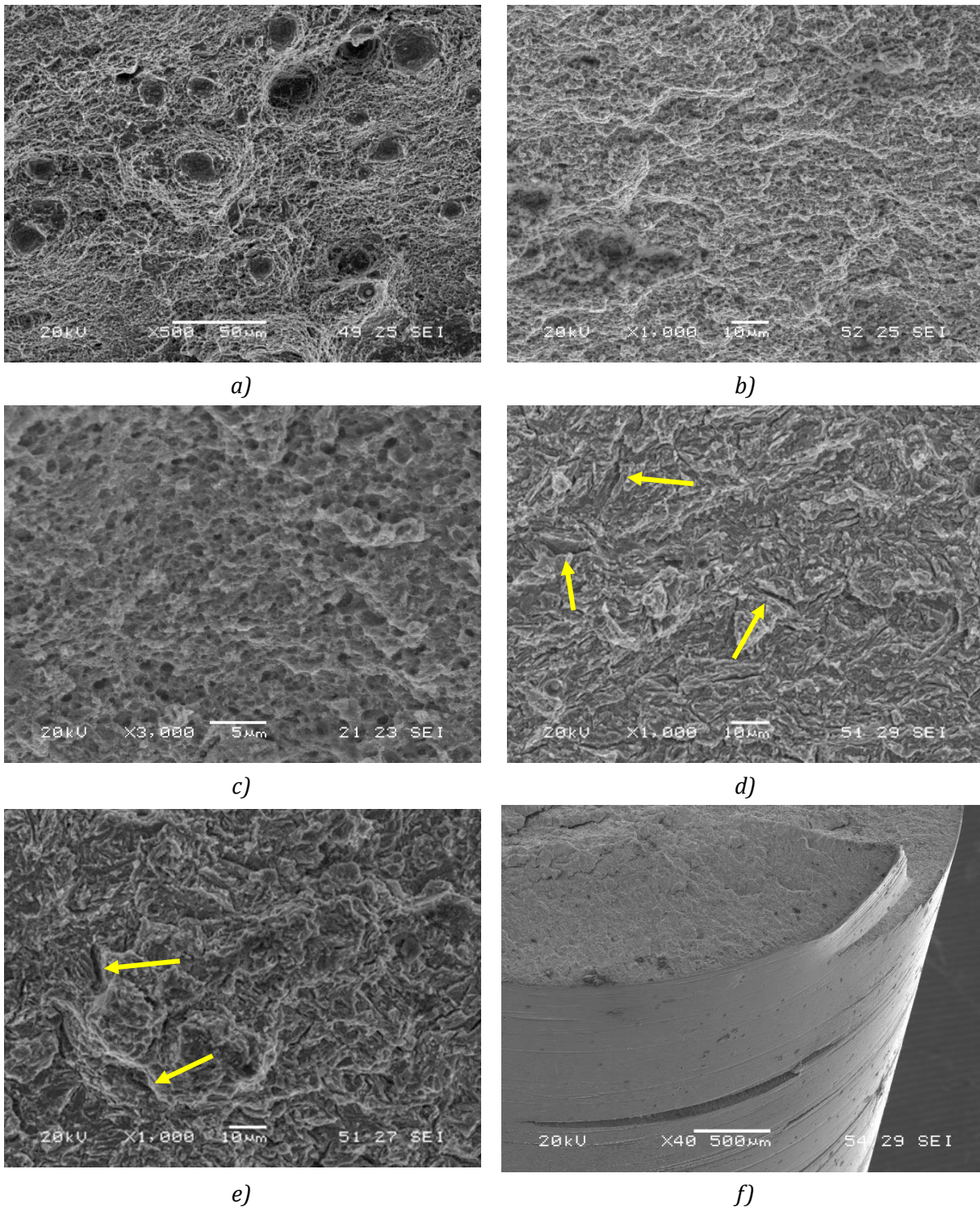


Figura 4.8. Superficies de fractura de las probetas lisas del acero 42CrMo4-700, (a) ensayada al aire, (b y c) con carga in-situ con electrolito ácido, (d) in-situ con electrolito ácido con trióxido de arsénico y 1 mA/cm^2 y (e y f) in-situ con electrolito ácido con trióxido de arsénico y 0.5 mA/cm^2 .

Señalar, por último, que en todos los ensayos realizados con carga in-situ de hidrógeno también se observó la presencia de grietas secundarias distribuidas a lo largo del fuste de la probeta que se encontraba en contacto con el electrolito (superficie de entrada del hidrógeno desde la solución acuosa (Figura 4.8 f)).

4.1.3.1.2. Ensayos de tracción sobre probetas entalladas

En el caso de las probetas entalladas, al tratarse de una condición de ensayo más exigente debido a la existencia del concentrador de tensión, se decidió estudiar más escenarios que con las probetas lisas. Así, y tal y como ya se había reflejado en la tabla 3.7, se realizaron ensayos al aire, ensayos *ex-situ* realizados al aire pero con probetas previamente precargadas de hidrógeno (tanto por vía electroquímica como gaseosa) y ensayos *in-situ* con carga electroquímica de hidrógeno simultánea a la carga de tracción y utilizando dos electrolitos diferentes.

Ensayos ex-situ

Estos ensayos se realizaron sobre probetas entalladas precargadas electroquímicamente y además, los resultados obtenidos se compararon con los determinados por nuestro grupo de investigación en trabajos previos, con probetas del mismo acero que habían sido precargadas en un ambiente gaseoso de hidrógeno a alta presión y temperatura (450°C, 19.5 MPa) [64]. En la tabla 4.5 se muestra la resistencia a la tracción entallada, σ_N , el índice de fragilización obtenido relativo esta propiedad $IFH\sigma_{TE}$, así como la profundidad de la región fragilizada medida desde la punta de la entalla mediante el SEM.

Tabla 4.5. Resistencia a la tracción entallada (σ_N) e índices de fragilización (IFH) correspondientes en ensayos con probetas entalladas de acero 42CrMo4-700 pre-cargadas de hidrógeno.

Método precarga	Velocidad ensayo (mm/min)	Tiempo (min)	σ_N (MPa)	IFH σ_{TE} (%)	Zona fragilizada (mm)
Aire	0.4	12	1330	---	---
Gaseosa	0.4	9	1273	4.3	0
	0.04	80	1258	5.4	0
	0.004	840	1294	2.7	0
Electroquímica 1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i= 0.5 mA/cm ²	0.4	10	1230	7.5	0.1
	0.1	44	1146	13.8	0.3

Es importante señalar que tanto en la precarga gaseosa como en la precarga electroquímica la cantidad de hidrógeno introducida había sido la misma: C_H=1.2 ppm. Utilizando una velocidad de ensayo convencional de 0.4 mm/min, como la empleada en los ensayos al aire, la fragilización obtenida fue del 4.3% y del 7.5% para la pre-carga gaseosa y la electroquímica respectivamente. Sin embargo, al reducir la velocidad de ensayo con el objetivo de dejar más tiempo al hidrógeno para difundir hacia la zona de proceso (región de máxima tensión triaxial situada a una cierta distancia del extremo de la entalla), el índice de fragilización subió hasta 13.8% en las probetas precargadas electroquímicamente, al utilizar una velocidad cuatro veces más lenta, mientras que en las probetas precargadas bajo presión gaseosa, la fragilización apenas aumentó hasta el 5.4% al disminuir diez veces la velocidad.

Es cierto que, si el tiempo de ensayo de las probetas precargadas con hidrógeno es excesivo, se pueden inducir pérdidas de hidrógeno importantes en los aceros y, como el acero 42CrMo4-700 tiene un coeficiente de difusión de hidrógeno relativamente alto, el índice de fragilización llegaría a

4. Resultados y discusión

disminuir al reducirse la cantidad de hidrógeno en la probeta. En la tabla 4.5 puede verse que el tiempo de ensayo bajo la velocidad de 0.004 mm/min fue de 80 minutos (14 horas), tiempo que se estima suficiente para que haya salido de la probeta una cantidad de hidrógeno importante y por esta razón ha disminuido la fragilización (2.7%).

El análisis fractográfico evidenció también diferencias significativas entre ambos métodos de precarga. En la Figura 4.9 b) se muestra la superficie de fractura de una probeta precargada en ambiente gaseoso y ensayada a una velocidad de 0.04 mm/min. Se observó que el mecanismo de fallo es totalmente dúctil (coalescencia de microhuecos), pero con ciertas diferencias respecto a la probeta ensayada al aire, que se muestra en la Figura 4.9 a). El efecto del hidrógeno se evidencia en la forma alargada que adoptan los microhuecos. Generalmente este comportamiento se asocia a la acumulación de hidrógeno en el frente de la entalla, para dar lugar a la acción del micromecanismo conocido como plasticidad localizada inducida por el hidrógeno (HELP) [15]: la acumulación de hidrógeno en la región de proceso facilita el movimiento de las dislocaciones, aumentando la plastificación local.

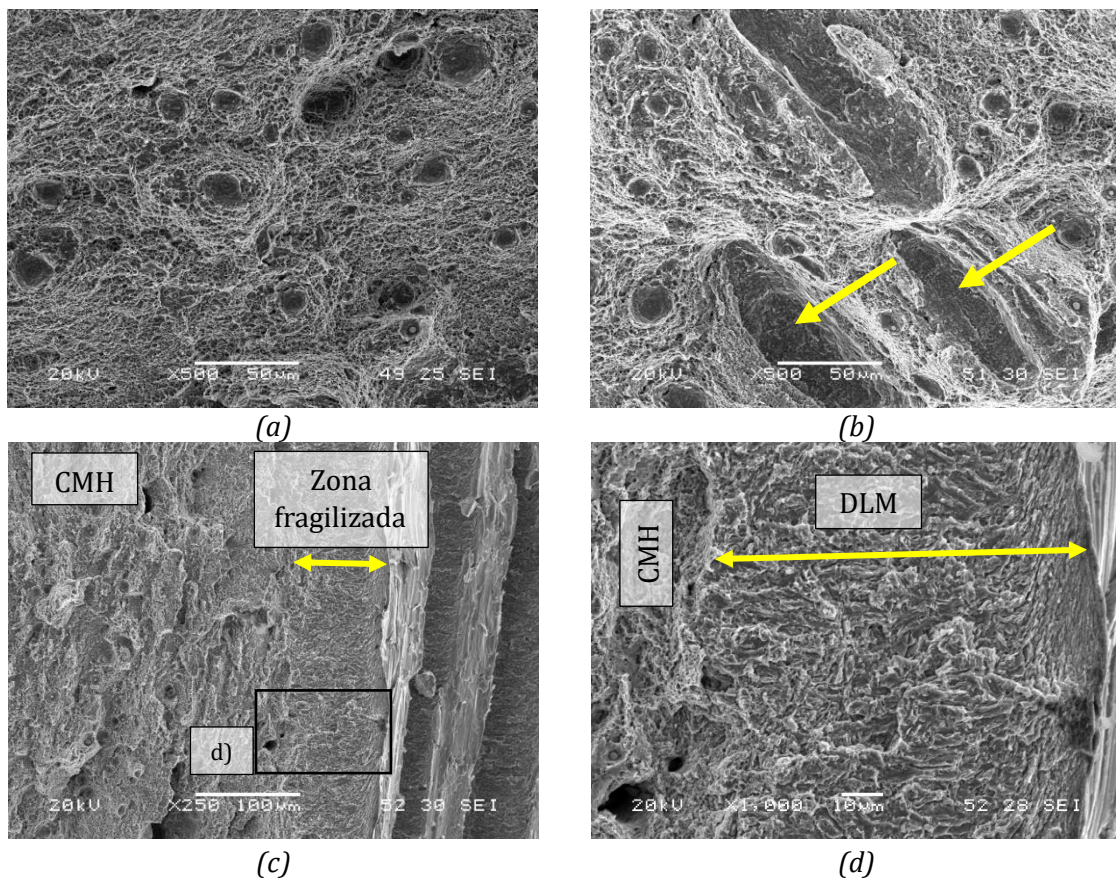


Figura 4.9. Superficies de fractura de probetas entalladas del acero 42CrMo4-700, (a) ensayada al aire, (b) precarga gaseosa, y (c y d) precarga electroquímica.

Sin embargo, en el caso de las probetas precargadas electroquímicamente (Figura 4.9 c) y d), se activó un micromecanismo de fallo diferente. Mientras en las regiones internas se observó el típico micromecanismo dúctil caracterizado por la coalescencia de microhuecos (CMH), en la región periférica situada justo delante del frente de la entalla, se observó un anillo frágil con una profundidad entre 100-300 μm , dependiendo de la velocidad de ensayo empleada (ver Figura 4.9 c)).

Cuanto menor fue la velocidad de desplazamiento utilizada, mayor fue la profundidad fragilizada, ya que el hidrógeno ha dispuesto de más tiempo para entrar y difundir en la probeta. En la Figura 4.9 d) se puede ver bajo un mayor número de aumentos el aspecto de la región fragilizada. La morfología que presenta esta región se justifica por la descohesión de las intercaras de los paquetes, bloques y laminas de martensita, micromecanismo de fallo que en este trabajo hemos denominado descohesión de las laminas de martensita (DLM). Este mismo micromecanismo se puede encontrar también en la literatura con otras denominaciones, como Plasticity Related Hydrogen Induced Cracking (PRHIC) y es el micromecanismo de fallo típico operativo en los aceros templados y revenidos ensayados en presencia de hidrógeno [132,133]. No obstante, la carga de hidrógeno que tiene lugar a lo largo del ensayo no ha llegado a ser la suficiente para que la fragilización alcanzase la región interna de las probetas, que ha fallado por un micromecanismo dúctil, como el que tiene lugar en los ensayos al aire.

Ensayos *in-situ*

Los ensayos sobre probeta entallada, con carga de hidrógeno aplicada *in-situ* se realizaron utilizando dos electrolitos diferentes (1M H₂SO₄ con y sin As₂O₃) y bajo dos densidades de corriente (1 y 0.5 mA/cm²). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.6, en la que de nuevo se muestran la resistencia a la tracción, σ_{TE} , el índice de fragilización para esta propiedad y la profundidad de la zona fragilizada. Se han ejecutado, además, ensayos bajo varias velocidades de desplazamiento.

Tabla 4.6. Resistencia a la tracción entallada (σ_{TE}) e índices de fragilización (IFH) correspondientes en ensayos con probetas entalladas de acero 42CrMo4-700 bajo carga electroquímica de hidrógeno.

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	Tiempo (min)	σ_{TE} (MPa)	IFH σ_{TE} (%)	Zona fragilizada (mm)
Aire	0.4	12	1330	---	---
	1	7	1173	11.8	0.26
1M H ₂ SO ₄ i=1 mA/cm ²	0.4	16	1131	14.9	0.32
	0.1	59	1124	15.5	0.58
	0.05	158	1115	16.2	0.68
	0.02	225	1134	14.7	0.42
	0.01	456	1124	15.5	0.63
	1	6	1155	13.2	0.34
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=0.5 mA/cm ²	0.4	15	1129	15.1	0.40
	0.1	51	1094	17.7	0.75
	0.05	112	972	26.9	0.80
	0.02	198	1030	22.6	0.78
	0.01	266	882	33.7	0.84
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=1 mA/cm ²	0.4	11	1069	19.6	0.51
	0.1	38	931	30.0	0.87

En todos estos ensayos se ha constatado una fragilización importante, mucho mayor que la que se había observado con las probetas precargadas y ensayadas *ex-situ*. En la Figura 4.10 se han representado las curvas obtenidas en algunos de estos ensayos, y en las que se aprecia claramente una caída progresiva de la resistencia conforme crece la agresividad del medio. Los índices de fragilización obtenidos aumentaron con la actividad del hidrógeno en el ambiente, es decir, cuando

se añadió el trióxido de arsénico y/o cuando se aumentó la densidad de corriente (mayor cantidad de hidrógeno introducida en el acero). Estos índices también aumentaron a medida que se disminuyó la velocidad de desplazamiento, alcanzándose un valor máximo del 33.7% cuando se utilizó la mezcla ácido más trióxido de arsénico bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm² y se ensayó a una velocidad de 0.01 mm/min. Por otro lado, se constata que a medida que aumento el índice de fragilización también lo hace la profundidad de la zona fragilizada.

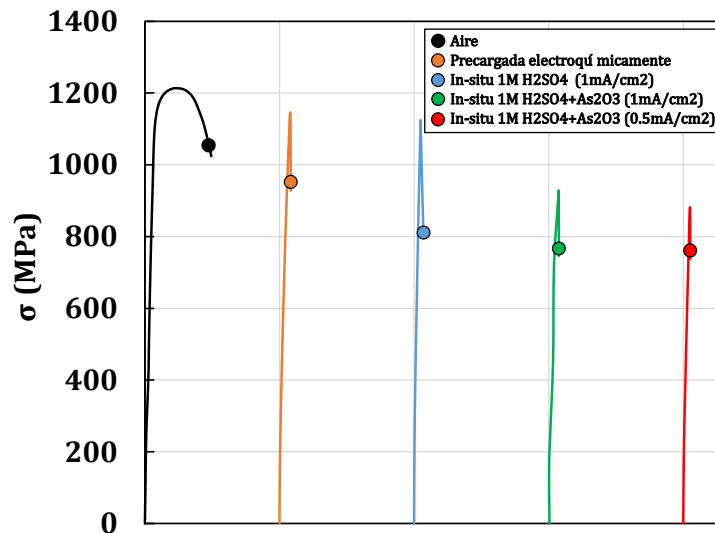


Figura 4.10. Curvas tensión-deformación de los ensayos de tracción con probeta entallada realizados bajo diferentes condiciones sobre el acero 42CrMo4-700

Parece también interesante destacar que en el caso del electrolito ácido (sin trióxido de arsénico), los valores máximos de fragilización y profundidad fragilizada tuvieron lugar a una velocidad de desplazamiento intermedia (0.05 mm/min), e incluso podríamos decir que, en este caso, entre las velocidades de 0.4 y 0.01 mm/min, apenas ha habido influencia de la velocidad de desplazamiento. Recuérdese que esta condición es la que introducía en el acero una cantidad de hidrógeno similar a la que entraba bajo una fuerte presión de hidrógeno gas, mientras que las otras dos condiciones ensayadas con el electrolito ácido aditivado con trióxido de arsénico, deben considerarse extremadamente agresivas.

En la Figura 4.11 se muestran las superficies de fractura correspondientes a los ensayos realizados con este electrolito bajo una velocidad de desplazamiento de 0.05 mm/min. Así, la Figura 4.11 a) recoge el aspecto general de la superficie de fractura, y en ella se ha marcado con flechas la extensión de la región fragilizada (en el centro de la probeta la fractura es dúctil, coalescencia de microhuecos, CMH). Dentro de la zona fragilizada se encontraron dos micromecanismos de fallo diferentes. Mayoritariamente se observó la actuación de un mecanismo totalmente frágil, caracterizado por la descohesión de las intercaras entre las laminas de martensita, DLM (Figura 4.11 b)), pero en regiones más profundas, más alejadas del frente de grieta y en las que ha llegado a entrar una menor cantidad de hidrógeno, se observó la presencia de pequeños huecos que denotan la actuación de un mecanismo dúctil asociado a la descohesión entre los carburos y la fase matriz, DCM (Figura 4.11 c)).

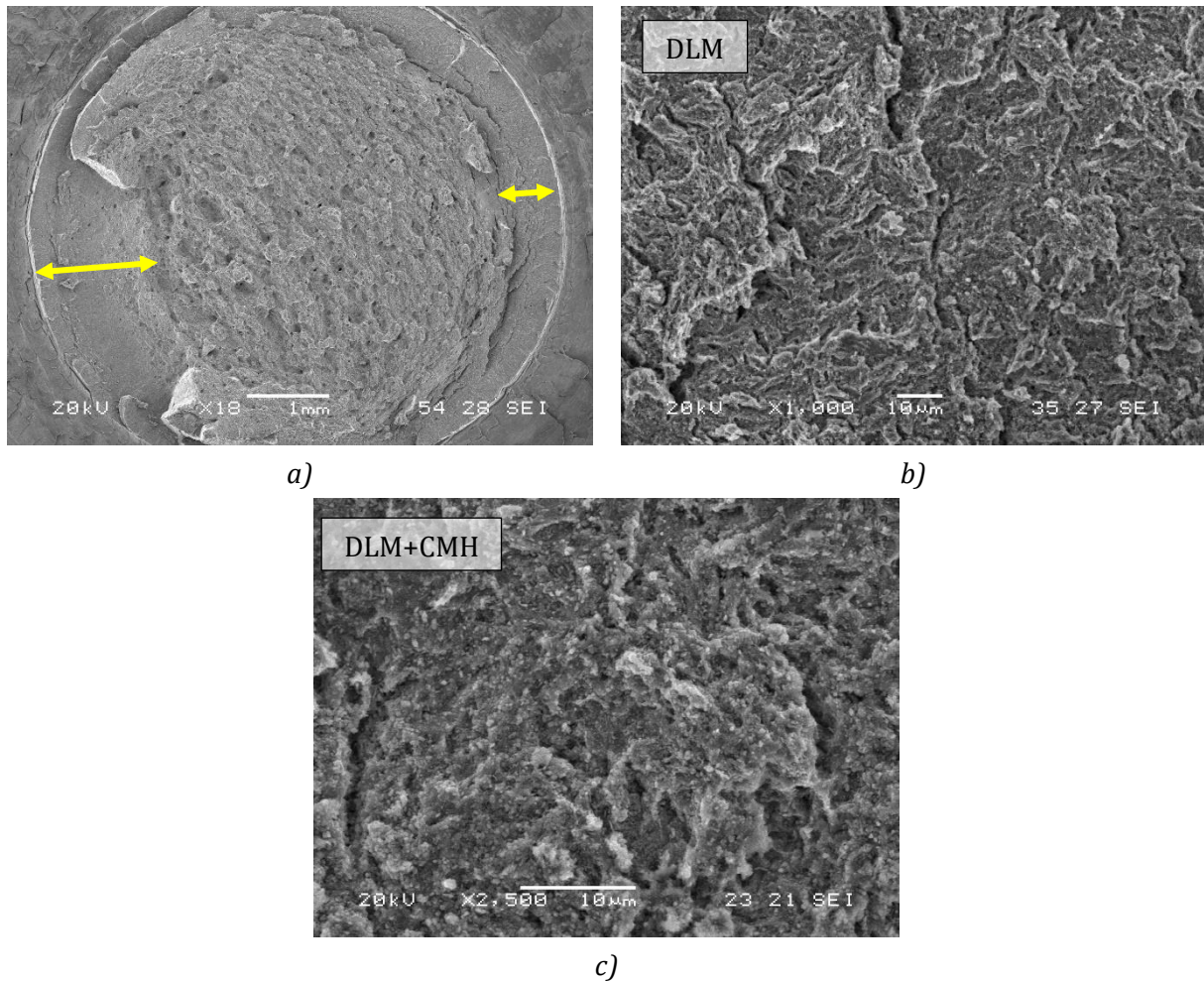


Figura 4.11. Superficies de fractura de probetas entalladas de acero 42CrMo4-700, (a) ensayada con electrolito ácido sin trióxido de arsénico: vista general, (b) zona fragilizada delante de la entalla, y (c) zona fragilizada cercana al centro.

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas con el electrolito ácido aditivado con trióxido de arsénico se muestran en la Figura 4.12. Dichas superficies de fractura corresponden a los ensayos realizados bajo velocidades de ensayo de 0.1 y 0.01 mm/min y densidades de corriente de 1 y 0.5 mA/cm² respectivamente, que eran los ensayos en los que se había observado la mayor fragilización.

La zona fragilizada se ha vuelto a marcar con flechas en las Figuras 4.12 a) y b). En las vistas de detalle de la región fragilizada de estas probetas (Figuras 4.12 c) y d)) el único micromecanismo de fallo operativo observado fue el correspondiente a la descohesión de las intercaras entre las lajas de martensita (DLM), lo que denota la presencia de una alta cantidad de hidrógeno en toda esta región, que también se traduce en la alta fragilización observada. Hay que recordar que bajo estas dos condiciones se habían encontrado los índices de fragilización y la profundidad de las regiones fragilizadas más elevados (30-33.7% y 0.87-0.84 mm). Por otro lado, también se observó la presencia de abundantes grietas secundarias (señaladas con flechas en las Figura 4.12 c) y d)), que revelan también la fuerte fragilización que tuvo lugar.

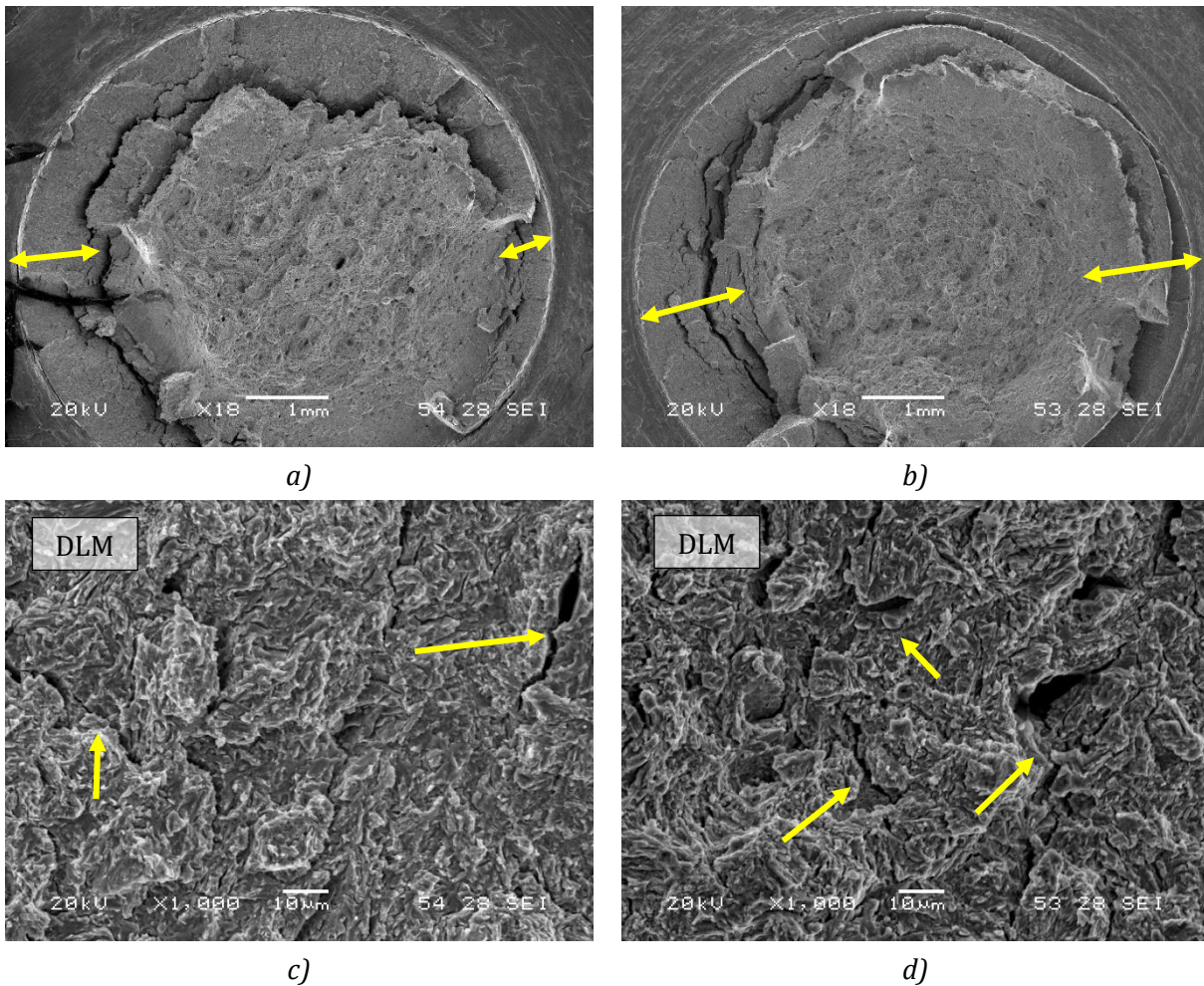


Figura 4.12. Superficies de fractura de probetas entalladas del acero 42CrMo4-700, (a) ensayadas con electrolito ácido con trióxido de arsénico bajo 1 mA/cm^2 : vista general del ensayo, (b) vista general del ensayo bajo 0.5 mA/cm^2 , (c) detalle zona fragilizada bajo 1 mA/cm^2 , y (d) detalle zona fragilizada bajo 0.5 mA/cm^2 (d).

4.1.3.1.3. Discusión de los resultados

La diferencia de resultados obtenidos utilizando los diferentes métodos de carga queda bien reflejada en la Figura 4.13 a), que compara los índices de fragilización obtenidos con las probetas precargadas gaseosa y electroquímicamente y ensayadas *ex-situ*, con los obtenidos en los ensayos bajo carga electroquímica de hidrógeno *in-situ*. Un efecto similar se observa cuando se compara la profundidad de la región fragilizada utilizando una representación semejante (Figura 4.13 b)). Es importante señalar que la cantidad de hidrógeno introducida en todos los ensayos que se han representado en esta figura fue siempre igual a 1.2 ppm.

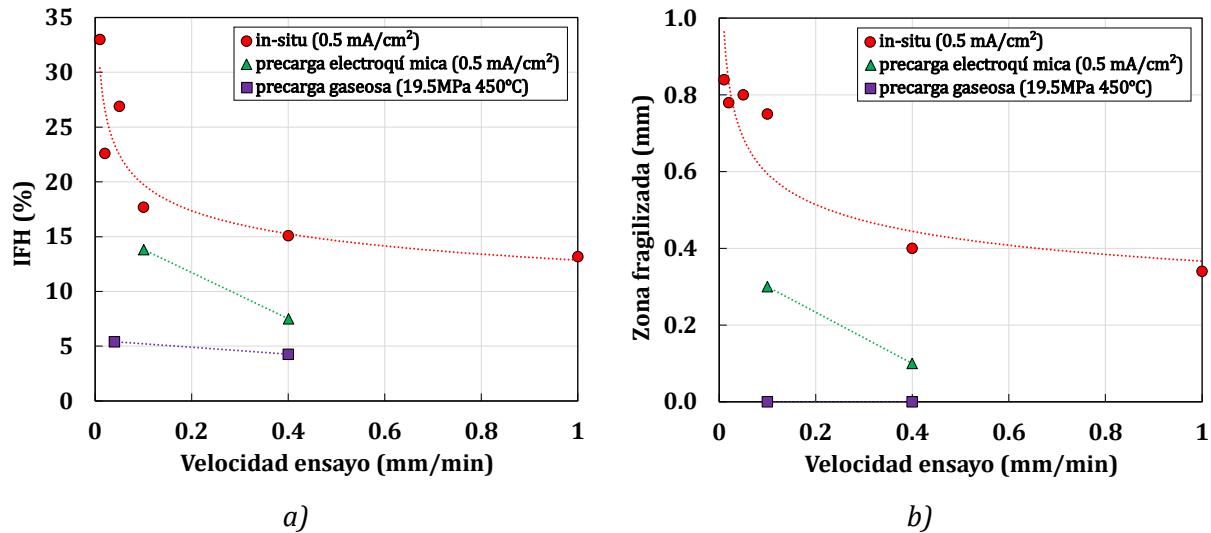


Figura 4.13. Influencia de la condición de ensayo (a) en el índice de fragilización de hidrógeno y (b) en la profundidad de la región fragilizada.

Resulta entonces evidente que la realización de los ensayos bajo carga electroquímica *in-situ* de hidrógeno producen un daño apreciablemente mayor que cuando se utilizan ensayos *ex-situ* con probetas precargadas, cuando además la fragilización inducida en estas últimas probetas es dependiente del modo en el que se realiza la precarga de hidrógeno. Además, también es muy evidente que la disminución de la velocidad de ensayo aumenta significativamente la fragilización.

Para explicar primero la diferencia entre la precarga gaseosa y la precarga electroquímica, se tiene que tener en cuenta el tiempo de espera desde que acaba la precarga hasta que se realiza el ensayo. En el caso de la precarga gaseosa, como ya se ha mencionado anteriormente, es necesario enfriar el reactor desde los 450°C hasta unos 85°C (temperatura de extracción de las probetas del reactor) antes de proceder a la extracción de las probetas, y ese enfriamiento dura aproximadamente una hora. Durante este tiempo tiene lugar una pérdida de hidrógeno importante a través de la superficie de las probetas aun dentro del reactor, de manera que, cuando se inicia el ensayo mecánico, tendremos un gradiente de hidrógeno en el espesor de la probeta, de tal manera que el contenido de hidrógeno de la región más superficial será relativamente bajo, cuando es justo en esta zona donde está situada la zona de proceso (frente de la entalla), donde se inicia el fallo. Sin embargo, en la precarga electroquímica, la probeta se ensaya inmediatamente después de concluida la precarga, sin que haya lugar en este caso a pérdidas importantes de hidrógeno, de manera que el contenido de hidrógeno en la zona de proceso será en este caso apreciablemente mayor. Esa mayor concentración de hidrógeno en la zona de proceso localizada en el frente de la entalla da lugar a índices de fragilización y a profundidades fragilizadas mayores, como se aprecia en la Figura 4.13.

En el caso de los ensayos realizado con carga de hidrógeno *in-situ*, hay que tener en cuenta que el hidrógeno se introduce al mismo tiempo que la probeta se carga mecánicamente, siendo preciso destacar que, durante la carga mecánica, la región de la probeta situada justo delante de la entalla (concentrador de tensión) sufre una fuerte deformación plástica. El efecto que tiene la deformación plástica sobre la absorción de hidrógeno en este acero ya fue estudiado por Zafra et al. [27,28]. En ese estudio, Zafra realizó ensayos de permeación sobre este mismo acero, tras la aplicación de diferentes porcentajes de deformación plástica (entre 10% y 50%). Empezando con una densidad de corriente de 0.5 mA/cm², que se aumentó en pasos de 1 mA/cm² hasta alcanzar la saturación, dicha

investigación concluyó que la concentración de hidrógeno dependía del grado de deformación plástica aplicada con la tendencia que se indica en la Figura 4.14. En esta figura se puede observar que la concentración de hidrógeno que satura el acero en equilibrio con el medio hidrogenado aumenta mucho con la pre-deformación plástica, obteniéndose un aumento de más de cuatro veces en dicha concentración cuando se aplicó una pre-deformación plástica del 50 % (el contenido de hidrógeno en equilibrio pasó de 2.4 ppm a 9.9 ppm).

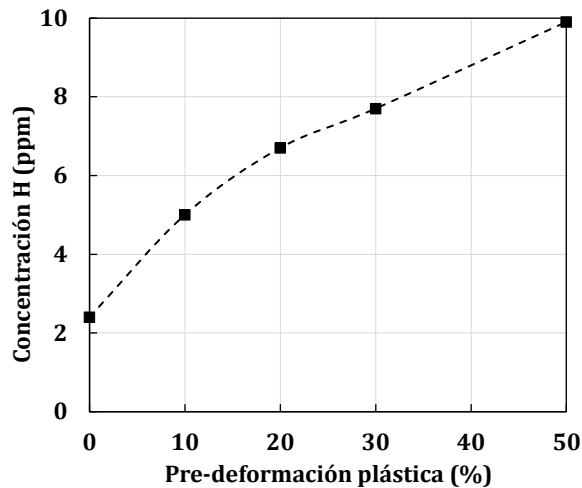


Figura 4.14. Concentración de hidrógeno a saturación frente a la pre-deformación plástica aplicada en el acero 42CrMo4-700 ([28])

Así, y de acuerdo con la teoría de Oriani [26], los átomos de hidrógeno son atraídos hacia la región donde la tensión hidrostática aplicada, σ_H , es mayor, hasta que se alcanza una concentración de equilibrio, C_H , que se puede estimar a partir de la ecuación (4.4).

$$C_H = C_0 e^{\frac{\sigma_H V_H}{RT}} \quad (4.4)$$

dónde C_0 es la concentración de hidrógeno difusible en ausencia de carga y V_H es el volumen parcial molar de hidrógeno, aproximadamente $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Hmol}$ en una microestructura férrea. De acuerdo con esta teoría, la cantidad de hidrógeno que se acumula en la región de proceso situada justo delante del frente de la entalla (región en la que opera la máxima tensión hidrostática) en los ensayos con carga de hidrógeno *in-situ* en el momento del fallo es mucho mayor que la concentración C_0 medida en las probetas no deformadas plásticamente, y también significativamente mayor que la cantidad de hidrógeno presente en las probetas precargadas gaseosa o electroquímicamente.

La Figura 4.15 muestra, de forma esquemática, la distribución de la tensión hidrostática, σ_H , y de la deformación, ε_p , en el frente de la entalla durante el ensayo de tracción realizado con carga de hidrógeno aplicada *in-situ*. En esta figura, igualmente se representa la distribución de hidrógeno en el interior de la probeta tras distintos tiempos de ensayo C_H^1, C_H^2, C_H^3 . Lógicamente, el valor de la concentración de hidrógeno a lo largo del ensayo dependerá de la actividad de hidrógeno, a_H , que indica la capacidad del medio para introducir hidrógeno en el acero. La acumulación de hidrógeno en la zona de proceso, Z_p , aumenta al hacerlo la actividad del hidrógeno del medio (composición de la solución y densidad de corriente aplicada) y, sobretodo, al aumentar la deformación plástica generada en el frente de la entalla.

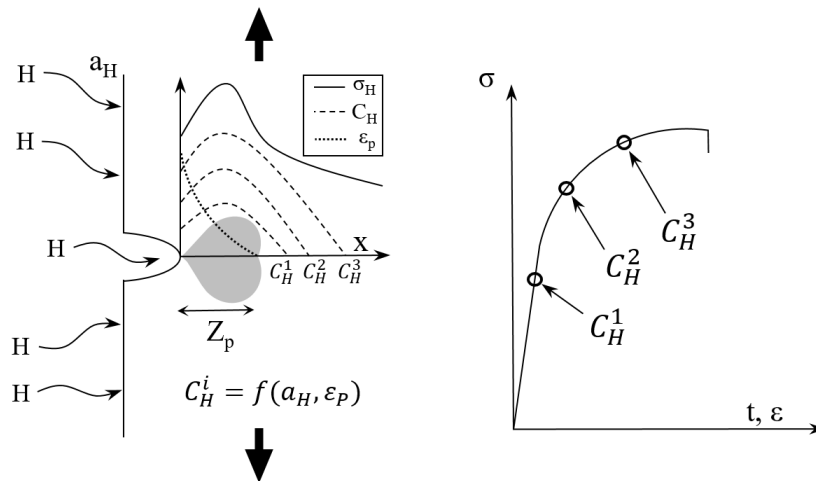


Figura 4.15. Esquema de la evolución de la concentración de hidrógeno ($C_H^1, C_H^2, C_H^3 \dots$) en el ensayo de tracción con carga electroquímica aplicada in-situ.

Además, la profundidad de la zona fragilizada que se ha medido en los ensayos de tracción realizados sobre las probetas entalladas debería corresponder con la región que se ha recibido un mayor contenido en hidrógeno en el curso del ensayo. Para corroborar este punto de un modo sencillo, se ha utilizado la expresión (4.5), que permite calcular la distribución de hidrógeno en el supuesto de un flujo de hidrógeno unidireccional en una placa semi-infinita (ley de Fick):

$$C_x/C_s = 1 - \operatorname{erf}(x/2(D \cdot t)^{1/2}) \quad (4.5)$$

C_s y C_x son respectivamente las concentraciones de hidrógeno en la superficie de la probeta y a una profundidad x , D es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero ($2.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en el acero 42CrMo4-700), t , es el tiempo y erf , la función error. Tomando el coeficiente de difusión del hidrógeno medido en el acero 42CrMo4-700 ($D=2.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), se ha calculado la distancia para la que se alcanzaría una concentración de hidrógeno suficientemente alta ($C_x=C_s/2$) en los ensayos realizados en el medio ácido con y sin óxido de arsénico. Los resultados obtenidos se han graficado en la Figura 4.16 frente a la profundidad fragilizada (puntos azules), obteniéndose distancias de penetración de hidrógeno excesivas (la línea recta trazada en la figura muestra idénticos valores de las dos variables representadas). A este respecto, debe tenerse en cuenta que el hidrógeno entra desde la zona plástica generada delante de la entalla, por lo que el coeficiente de difusión será en este caso apreciablemente menor y el contenido de hidrógeno absorbido mayor. Tomando entonces el coeficiente de difusión del hidrógeno correspondiente al acero 42CrMo4-700 deformado plásticamente un 50% ($D=7.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), se ha calculado ahora la distancia para la que se alcanzaría una cierta concentración de hidrógeno ($C_x=0.1 C_s$) y los resultados obtenidos se han graficado en la misma figura utilizando símbolos de color naranja. La correspondencia que se ha obtenido de este modo entre la profundidad fragilizada y la penetración del hidrógeno ha sido ahora ya mucho mejor.

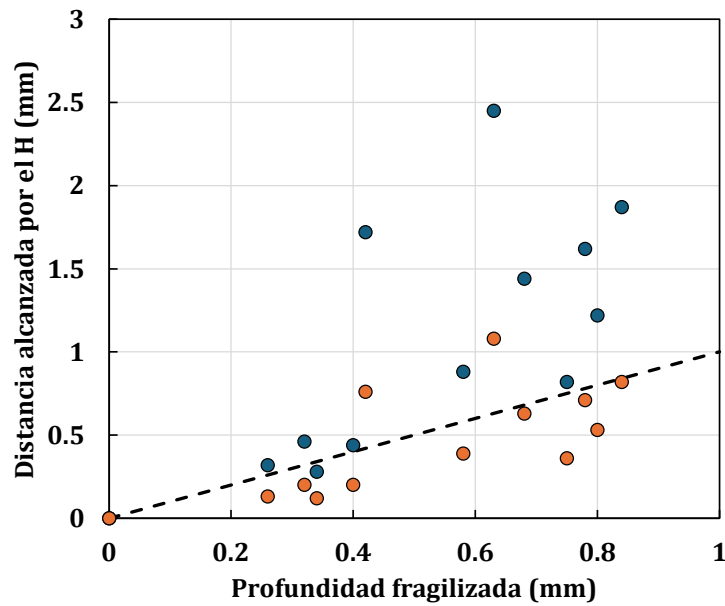


Figura 4.16. Relación entre la profundidad fragilizada y la profundidad que alcanza el hidrógeno. Puntos azules ($D=2.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_x/C_s=0.5$), puntos naranjas ($D=7.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_x/C_s=0.1$). Ensayos $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y $1\text{M H}_2\text{SO}_4+\text{As}_2\text{O}_3$, $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

4.1.3.2. Ensayos de tenacidad con carga de hidrógeno *in-situ*

Los ensayos para la determinación de la tenacidad a la fractura a temperatura ambiente se realizaron tanto en condiciones normales de laboratorio (al aire), condición que se tomó como referencia, como con carga de hidrógeno electroquímico *in-situ*, permitiendo la entrada de hidrógeno a la vez que se producía la carga mecánica.

Los ensayos de fractura *in-situ* del acero 42CrMo4-700 se realizaron bajo tres condiciones de entrada de hidrógeno diferentes. Para conseguir dichos ambientes se utilizaron diferentes electrolitos y diferentes densidades de corriente. Así, por un lado, se utilizó un electrolito acuoso salino (3%NaCl) bajo una densidad de corriente de $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, y por otro, un electrolito ácido aditivado con trióxido de arsénico aplicando densidades de corriente de 0.2 y $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Estas condiciones de ensayo suponen respectivamente concentraciones de hidrógeno de 0.62 , 0.86 y 1.22 ppm (medidas en probetas sin carga mecánica). Como se había comentado anteriormente, este acero sometido a una situación realista, en la que el componente se encuentra sometido a $1000\text{-}1200$ bares de hidrógeno a 40°C , contendría en torno a $0.4\text{-}0.5 \text{ ppm}$ de hidrógeno, por lo que incluso la condición menos severa de las utilizadas, sería una condición más exigente que la real.

En primer lugar, se analizó la influencia de la velocidad de desplazamiento en el ensayo bajo la condición más exigente. Para ello se utilizó el medio ácido aditivado con trióxido de arsénico como electrolito, se aplicó una densidad de corriente de $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y se varió la velocidad de ensayo entre 0.01 y $1 \text{ mm}/\text{min}$.

Las curvas carga-desplazamiento obtenidas en el ensayo realizado al aire, en ausencia de hidrógeno ($v=1 \text{ mm}/\text{min}$) y en los ensayos llevados a cabo bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ* se muestran en la Figura 4. 17. Se puede observar que en los ensayos *in-situ*, a medida que disminuye la velocidad de desplazamiento utilizada, también lo hace la carga máxima alcanzada

y sobrepasada esa carga la pendiente de la curva es más abrupta. Que la carga máxima se alcance antes indica que la grieta empieza a crecer antes, y el que exhiba una caída más abrupta indica que su crecimiento es más rápido al disminuir la velocidad de desplazamiento. Nótese que disminuir la velocidad de desplazamiento implica aumentar el tiempo de ensayo, tiempo que proporcionamos para que el hidrógeno difunda hacia el interior de la probeta.

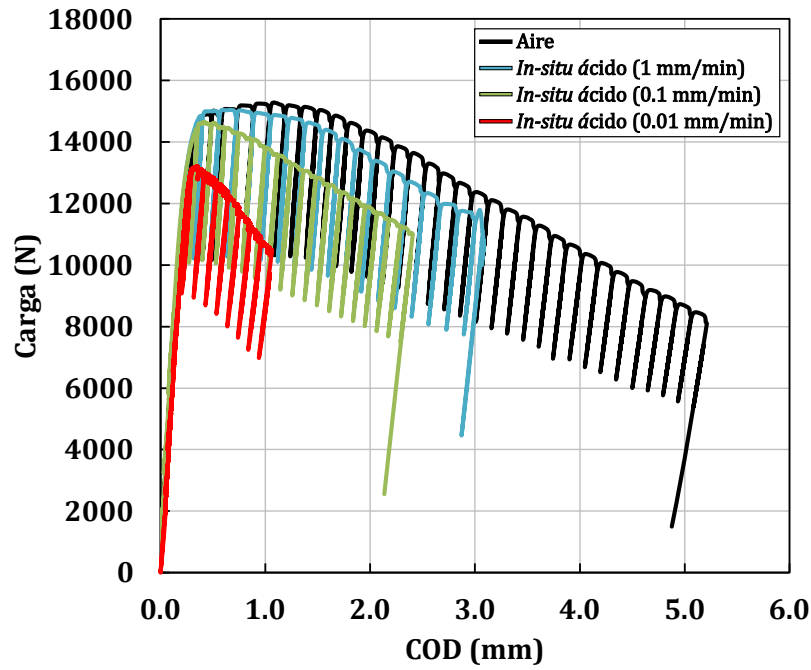


Figura 4.17. Curvas Carga-COD en ensayos de tenacidad a la fractura del acero 42CrMo4-700 realizados al aire y con carga in-situ con el electrolito ácido bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm². Influencia de la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo

La influencia de la velocidad de desplazamiento se manifiesta también con claridad en las curvas J-R. En la figura 4.18 se representan las curvas J-R obtenidas para los casos mencionados. Como ya se ha comentado en la metodología, el valor utilizado para evaluar la fragilización en los ensayos de tenacidad a la fractura fue $J_{0.2}$, valor de J necesario para un crecimiento real de la grieta igual a 0.2 mm (punto de corte de la curva de resistencia J con la línea de enrocamiento desplazada 0.2 mm). En la Figura 4.18 se observa que el valor de $J_{0.2}$ disminuye desde 420 kJ/m² en el ensayo realizado al aire hasta un valor mínimo de 101 kJ/m² en la condición más agresiva y bajo la velocidad más lenta (0.01 mm/min).

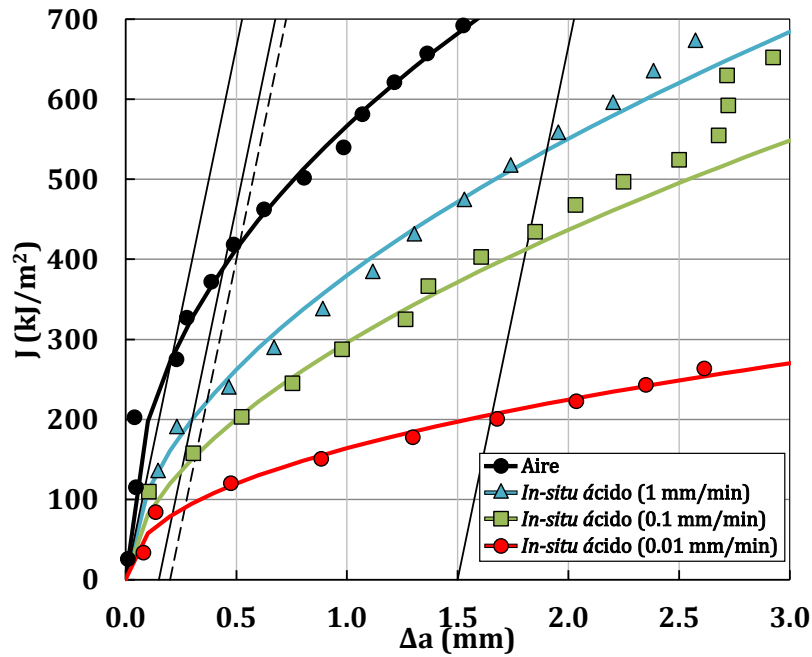


Figura 4.18. Curvas J-R obtenidas con el acero 42CrMo4-700 ensayado al aire y con carga de hidrógeno in-situ con electrolito ácido bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm². Influencia de la velocidad de desplazamiento empleada en el ensayo.

La Tabla 4.7 recoge los valores de J para el inicio del crecimiento de grieta, $J_{0.2}$, obtenidos en estos ensayos junto a sus correspondientes índices de fragilización, $IFH_{J_{0.2}}$. Así mismo. Se muestra el valor de J necesario para que la grieta crezca 1 mm (desde 0.2 hasta 1.2 mm), $J_{1.2-0.2}$. Como puede observarse, conforme disminuye la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo, no solo disminuye $J_{0.2}$ sino también el valor de J necesario para que la grieta crezca 1 mm.

Tabla 4. 7. Tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ (kJ/m²), e índices de fragilización obtenidos en ensayos con carga de hidrógeno in-situ con electrolito ácido bajo una corriente de 0.5 mA/cm² para diferentes velocidades de desplazamiento en el acero 42CrMo4-700 y valores de J necesarios para hacer crecer la grieta 1 mm, $J_{1.2-0.2}$.

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	$J_{1.2-0.2}$ (kJ/m ²)	$IFH_{J_{0.2}}$ (%)
Aire	1	420	300	---
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=0.5 mA/cm ²	1	220	260	47.6
	0.1	165±5.0	209	60.7
	0.01	101±7.5	125	75.9

Siendo evidente que el daño producido aumentaba al disminuir la velocidad de desplazamiento los ensayos en los otros dos ambientes se realizaron únicamente utilizando la velocidad más lenta (0.01 mm/min). Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran, respectivamente, las curvas Carga-COD y J-R obtenidas en estos ensayos. La fragilización debida a la entrada de hidrógeno se observa con claridad tanto en unas curvas como en otras. Se hace notar el descenso progresivo de la posición de las curvas J-R al aumentar la agresividad del ensayo.

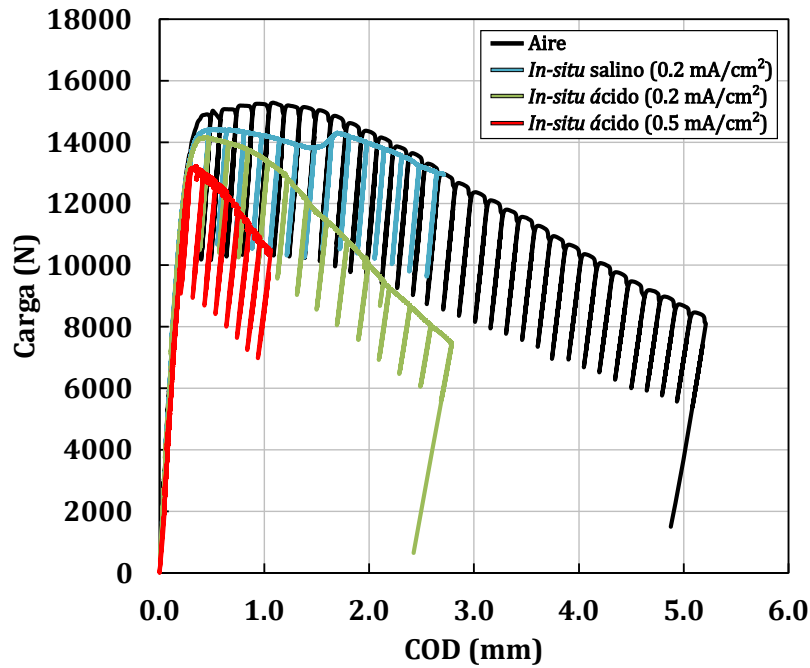


Figura 4.19. Influencia del electrolito. Curvas Carga-COD para el acero 42CrMo4-700 ensayado al aire e in-situ con electrolito ácido bajo diferentes electrolitos y densidades de corriente.

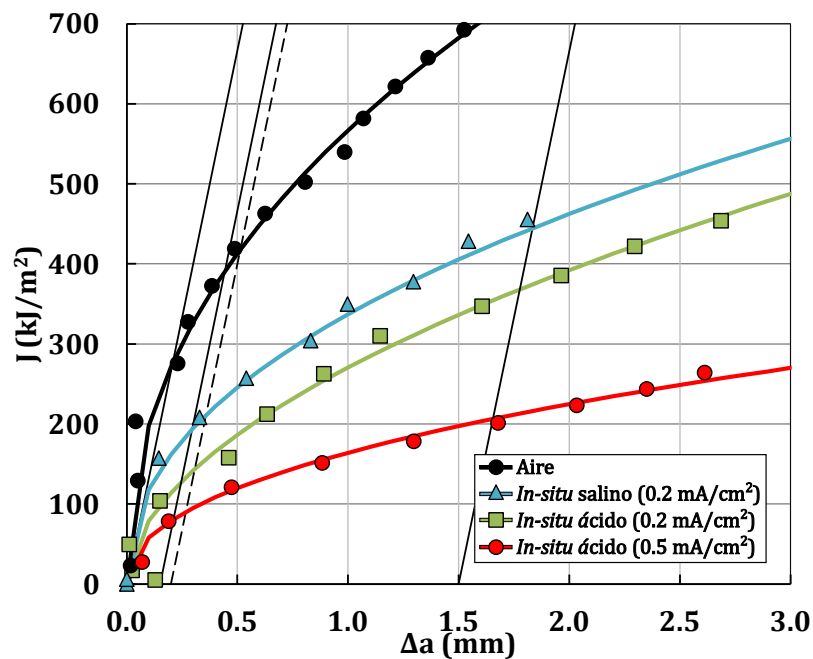


Figura 4.20. Influencia del electrolito. Curvas J-R para el acero 42CrMo4-700 ensayado al aire e in-situ bajo diferentes electrolitos y densidades de corriente.

En la tabla 4.8 se muestran los valores de $J_{0.2}$ y $J_{1.2-0.2}$ obtenidos. Para la condición menos severa (electrolito salino) ya se obtiene una fragilización importante del 50.6% ($J_{0.2} = 207 \text{ kJ/m}^2$), subiendo hasta 67.1% y 75.9% bajo las otras dos condiciones. Nótese que el valor de la tenacidad a fractura, $J_{0.2}$, llega a bajar hasta los 101 kJ/m^2 en el caso más exigente (electrolito ácido bajo una corriente de 0.5 mA/cm^2). Recuérdese de nuevo, que la menos agresiva introduce aproximadamente la misma

cantidad de hidrógeno (0.62 ppm) que la utilización de presiones de hidrógeno muy elevadas (>1000 bares).

Tabla 4. 8. Tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ (kJ/m²), e índices de fragilización obtenidos en ensayos *in-situ* con diferentes electrolitos y densidades de corriente para el acero 42CrMo4-700 y valores de J necesarios para hacer crecer la grieta 1 mm, $J_{1.2-0.2}$.

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	$J_{1.2-0.2}$ (kJ/m ²)	IFH _{$J_{0.2}$} (%)
Aire	1	420	300	---
3% NaCl $i=0.2$ mA/cm ²	0.01	207±2.5	197	50.6
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.2$ mA/cm ²	0.01	138±2.5	192	67.1
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.5$ mA/cm ²	0.01	101±7.5	125	75.9

Estos resultados se compararon con los obtenidos previamente por este mismo grupo de investigación mediante ensayos de tenacidad a la fractura utilizando probetas compactas de este mismo acero precargadas en un reactor de hidrógeno a alta presión y temperatura (19.5 MPa, 450°C) pero ensayadas en condiciones normales de laboratorio (ensayos *ex-situ*). En ese caso, la concentración de hidrógeno alcanzada fue de 1.2 ppm [77]. Utilizando en aquella ocasión una velocidad de ensayo igual a la empleada aquí, 0.01 mm/min, la fragilización obtenida fue del 41%, es decir, significativamente inferior a la obtenida en los ensayos con carga de hidrógeno *in-situ* bajo la condición menos severa (50.6 % para el electrolito salino y una densidad de corriente de 0.2 mA/cm²).

También se compararon estos resultados con los obtenidos por Yamabe et al. [71], en un acero templado y revenido similar al utilizado en este trabajo. Yamabe llevó a cabo ensayos de fractura bajo presión de hidrógeno aplicada *in-situ*, utilizando para ello presiones de hidrógeno de 45 y 115 MPa. Aplicando las ecuaciones (3.1) y (3.2), las presiones citadas equivaldrían a contenidos de hidrógeno en equilibrio en el acero iguales a 0.23 y 0.45 ppm de H respectivamente. La condición menos severa utilizada en este trabajo (medio salino, 0.2 mA/cm²) introducía una cantidad de hidrógeno similar a la correspondiente a la presión de 115 MPa, sin embargo, la fragilización observada en este trabajo, del 50.6%, se asemeja más a la obtenida por Yamabe bajo 45 MPa de hidrógeno (IFH = 54%), y es claramente inferior a la condición de 115 MPa de presión de hidrógeno, para la que determinó una fragilización del 91%. De todos modos, los aceros y los tratamientos térmicos aplicados no eran exactamente los mismos, y esa puede ser la explicación de las diferencias observadas al comparar ambos trabajos.

Pasando ahora al análisis fractográfico, en la Figura 4.21 se muestran las superficies de fractura de las probetas ensayadas en medio salino (Figuras 4.21 b).e)). En esta figura, y a modo de comparación, también se incluye una imagen representativa de la superficie de fractura de una probeta ensayada al aire (Figura 4.21 a)).

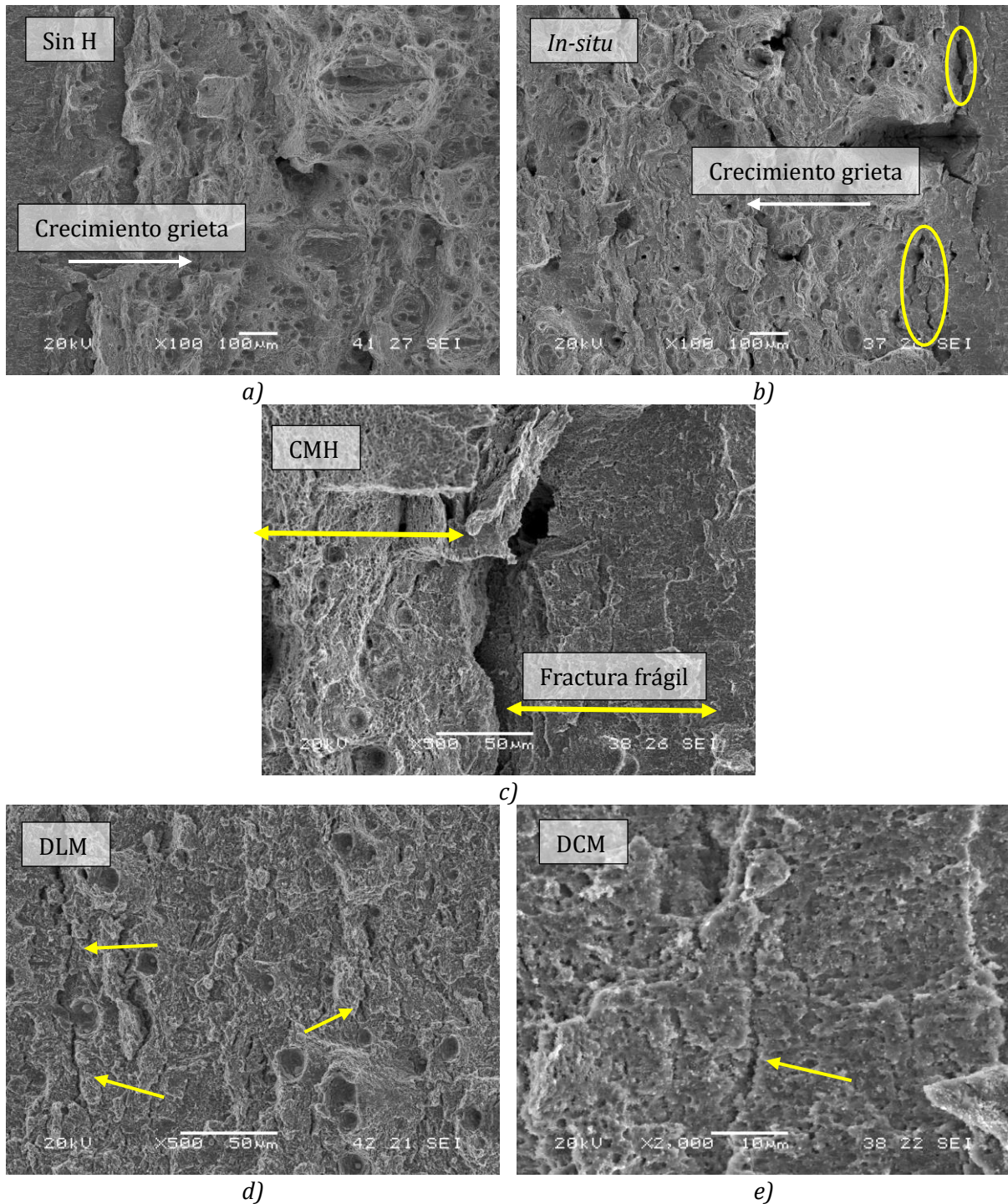


Figura 4.21. Superficies de fractura de probetas SENB del acero 42CrMo4-700, (a) ensayadas al aire, e *in-situ* con un electrolito salino, (b) vista general, (c) detalle del cambio mecanismo, (d) detalle descohesión lajas/bloques martensita (DLM), (e), detalle descohesión matriz de carburos (DCM).

Comparando las vistas generales de las probetas ensayadas a aire (Figura 4.21 a)) con la ensayada *in-situ* empleando un electrolito salino ((Figura 4.21 b)), se observa que al aire el micromecanismo de fallo es totalmente dúctil, pero en la probeta ensayada en presencia de hidrógeno, aunque el micromecanismo predominante seguía siendo dúctil, se advertía la presencia de un micromecanismo frágil justo en la zona en la que la grieta comenzó a crecer a partir de la pregrieta por fatiga. Asimismo, también se apreciaba la presencia de grietas secundarias (señaladas con elipses amarillas) en las probetas ensayadas *in-situ*. Como se aprecia en la Figura 4.30 c), la

extensión del micromecanismo frágil fue de unas 200 μm , tras lo cual el modo de fractura pasó a ser dúctil (Figura 4.21 c)). Además, dentro de la zona frágil se encontraron dos micromecanismos de fallo operativos diferentes, descohesión de las intercaras entre las laminas y bloques de martensita (Figura 4.21 d) y descohesión de los carburos de la fase matriz (DCM) (Figura 4.21 e)). Este último micromecanismo de fractura se produce en virtud de la acumulación de hidrógeno en estas intercaras hasta dar lugar a su descohesión bajo las elevadas tensiones locales imperantes [77,134]. La aparición de estos mecanismos, junto a la presencia de grietas secundarias, denota sin ninguna duda la acción del hidrógeno.

Cuando se utilizó el electrolito ácido, la fragilización observada tanto en las curvas Carga-COD como en las J-R, también se vio reflejada en las superficies de fractura de las probetas. De este modo, comparando ya a pocos aumentos las superficies de fractura de los ensayos realizados en ausencia de hidrógeno (Figura 4.22 a)) y en el medio ácido bajo una densidad de corriente de 0.2 mA/cm² (Figura 4.22 b)) se observaron diferencias muy significativas debidas a la presencia de hidrógeno. Ahora, el aspecto general de la región de crecimiento de grieta en el ensayo con carga de hidrógeno *in-situ* fue totalmente frágil. Al observar bajo un mayor número de aumentos esta zona, se encontraron dos micromecanismos de fallo operativos. El primero de ellos, mostrado en la Figura 4.22 c), se encontró en la zona más próxima a la pregrieta por fatiga, es decir, en la zona donde se inició el crecimiento de la grieta en el ensayo, y se trataba de un micromecanismo mixto que aunaba la descohesión de las intercaras entre los bloques y laminas de martensita con la descohesión de los carburos con la fase matriz (pequeños huecos visibles en la superficie de fractura). Además, la presencia de grietas secundarias fue todavía más evidente que en las probetas ensayadas en el medio salino (flechas amarillas de la Figura 4.22 c)). Además, ahora, a medida que la grieta avanzaba, el micromecanismo se volvía más frágil, hasta llegar a convertirse, como se muestra en la Figura 4.31 d), en un único micromecanismo de fallo, la descohesión de las intercaras entre las laminas y bloques de martensita. Estas observaciones se justifican asumiendo que bajo estas condiciones de carga de hidrógeno *in-situ*, a medida que el ensayo progresa, la concentración de hidrógeno en la región de proceso situada justo delante de la grieta es cada vez mayor (el mecanismo DLM exige una mayor concentración de hidrógeno que el DCM). Señalar, finalmente, que en los ensayos realizados bajo la condición más agresiva (medio ácido a 0.5 mA/cm²), la superficie de fractura obtenida fue aún más frágil, observándose a lo largo de todo el crecimiento de grieta la descohesión de las intercaras entre las laminas y bloques de martensita (Figura 4.22 e)) como único micromecanismo de fallo.

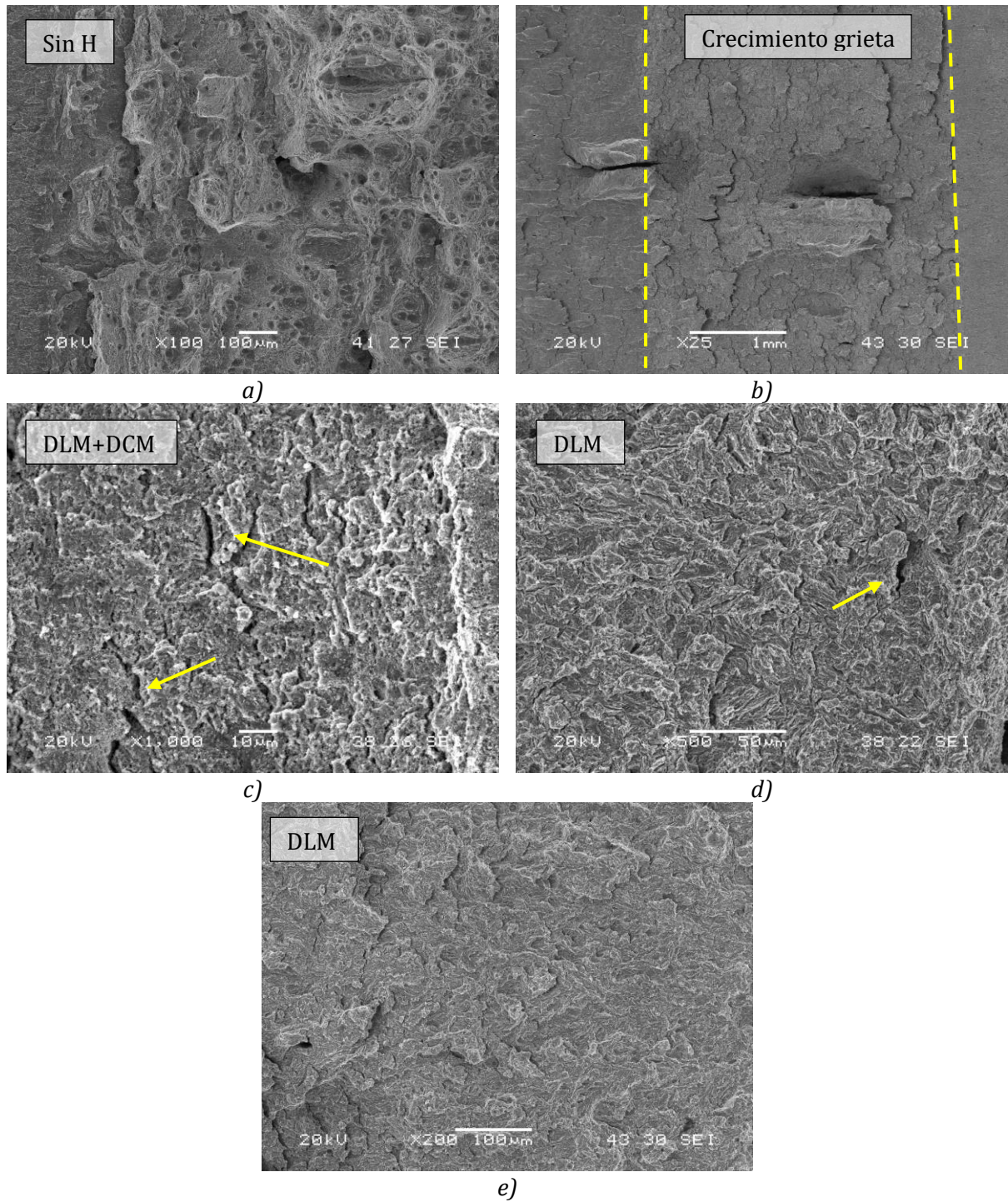


Figura 4.22. Superficies de fractura de probetas SENB del acero 42CrMo4-700 (a) ensayadas al aire, (b) con el electrolito ácido bajo una densidad de corriente de 0.2 mA/cm^2 , vista general, (c), detalle micromecanismo mixto (DLM+DCM), (d) detalle descohesión lascas/bloques martensita, (e) con el electrolito ácido bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm^2 (DLM).

4.1.3.2.1. Discusión de los resultados

En la Figura 4.23 se resumen, gráficamente, los valores de la tenacidad a fractura y los índices de fragilización correspondientes a los distintos casos analizados.

Señalar, en primer lugar, y del mismo modo que se había visto en los ensayos de tracción, la diferencia de resultados entre las probetas precargadas y las ensayadas bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ* reside principalmente en el diferente contenido de hidrógeno presente en la región de proceso situada justo delante del frente de la grieta en ambos supuestos. Mientras que en las probetas precargadas de hidrógeno gaseoso se había medido un contenido de hidrógeno igual a 1.17 ppm tras carga a 19.5 MPa y 450°C (utilizando probetas sin carga mecánica), en los ensayos con carga de hidrógeno *in-situ*, debido a la fuerte deformación plástica que la carga mecánica genera en el extremo de la grieta, la cantidad de hidrógeno que entra durante el ensayo de fractura es sin duda ostensiblemente mayor y, por lo tanto, cabe esperar una mayor fragilización. De aquí, de nuevo, la importancia de realizar siempre ensayos con carga de hidrógeno *in-situ* a la hora de evaluar la susceptibilidad de cualquier material que deba trabajar en contacto con este elemento, ya que representa de manera más fiel la condición real de servicio.

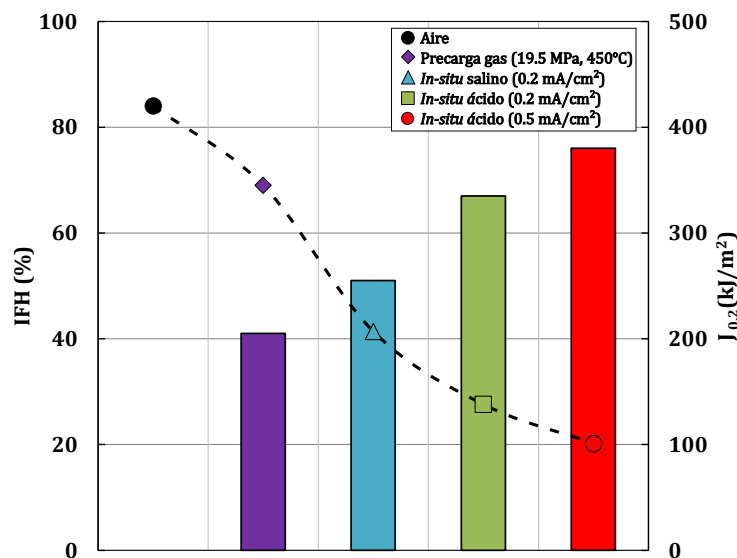


Figura 4.23. Índices de fragilización de hidrógeno, $IFH_{J_{0.2}}$ (barras) y tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ (iconos) en ensayos de fractura realizados bajo diferentes condiciones.

Pasando ahora a discutir las diferencias entre los resultados de los ensayos *in-situ* realizados en las distintas condiciones, se calcula, de manera similar a como se había explicado en los ensayos de tracción, la evolución del contenido de hidrógeno a lo largo de estos ensayos, utilizando la ecuación 4.5. Así, introduciendo el valor del coeficiente de difusión del hidrógeno a temperatura ambiente en el acero 42CrMo4-700 ($2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s), se puede calcular la distancia máxima que alcanza el hidrógeno en el curso del ensayo ($C_x = 0.005 C_s$). Recuérdese que C_s es la concentración de hidrógeno superficial y C_x la concentración de hidrógeno presente a una distancia X de la superficie. La Figura 4.24 recoge esta evolución de manera gráfica.

Este hidrógeno, que entra en la probeta desde el medio acuoso por el extremo de la grieta, difunde y se acumula en el máximo de tensión hidrostática, se localiza delante de la grieta a una

distancia, X_{max} , puede estimarse en función del valor de la tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ y del límite elástico del acero: $X_{max} = J_{0.2}/\sigma_{ys}$ [135].

Sabiendo el límite elástico del acero 42CrMo4-700 es 622 MPa, en la tabla 4.9 se muestran los valores de X_{max} calculados para las diferentes condiciones de ensayo bajo carga *in-situ*. Como puede observarse, para la misma velocidad de ensayo, el valor de X_{max} disminuye conforme aumenta la severidad del medio, pasando de 0.33 mm para el electrolito salino ($i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$) a 0.22 mm con el electrolito ácido a la misma densidad de corriente y llegando a 0.16 mm para este mismo electrolito con una densidad de corriente de 0.5 mA/cm^2 . Obviamente, con el mismo electrolito, esta distancia disminuye conforme lo hace la velocidad de ensayo.

Tabla 4.9 Distancia a la que se localiza el máximo de tensión hidrostática (X_{max}) medida desde el extremo de la grieta para las diferentes condiciones ensayadas con el acero 42CrMo4-700 y tiempo de ensayo para el que se alcanzó $J_{0.2}$.

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	Tiempo $J_{0.2}$ (min)	X_{max} (mm)
3% NaCl $i=0.2 \text{ mA/cm}^2$	0.01	116	0.33
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.2 \text{ mA/cm}^2$	0.01	103	0.22
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.5 \text{ mA/cm}^2$	1	2	0.35
	0.1	17	0.27
	0.01	100	0.16

Si analizamos ahora con más detalle la penetración del hidrógeno en el acero 42CrMo4-700 (Figura 4.24 b)) vemos que éste difunde bastante rápido en este acero, por lo que apenas se necesitan unos pocos minutos para que llegue a la región de máxima triaxialidad, situada a las distancias X_{max} recogidas en la tabla 4.9. Teniendo en cuenta que el tiempo que tardó en alcanzarse $J_{0.2}$ en estos ensayos, sobre todo cuando se utilizó la menor velocidad de desplazamiento (0.01 mm/min), es de 100 minutos o más (ver tabla 4.9), se puede asegurar que esta velocidad de desplazamiento es más que suficiente para conseguir que el hidrógeno que entra desde el electrolito, se acumule en la zona de proceso, para dar lugar a la fragilización del acero.

4. Resultados y discusión

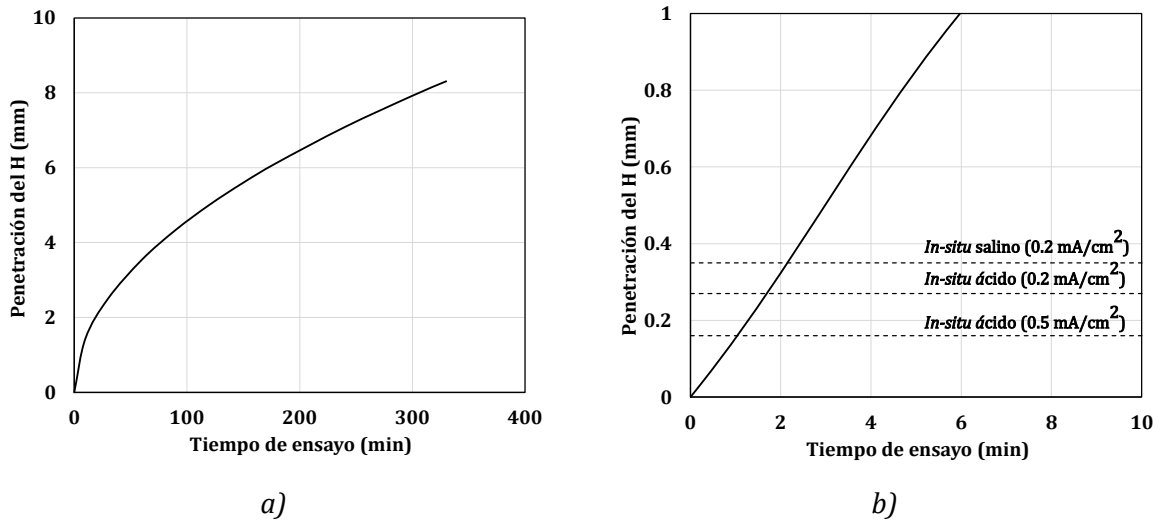


Figura 4.24. (a) Distancia penetrada por el hidrógeno en función del tiempo de ensayo de tenacidad a la fractura en el acero 42CrMo4-700, (b) ampliación de (a), mostrando también las distancias a las que se localiza el máximo de la tensión hidrostática en los ensayos realizados.

4.2. Acero DSS2205

4.2.1. Caracterización microestructural

La Figura 4.25 recoge la microestructura del acero DSS2205 obtenidas para la sección longitudinal (Figura 4.25 a)) y para la sección transversal (Figura 4.25 b)) a la laminación. Como ya se ha comentado anteriormente, este acero dúplex tiene dos fases: ferrita (fase más oscura) y austenita (más clara). La fracción volumétrica de cada fase, determinadas mediante contaje manual de puntos, fué de 54% ferrita (ésta es la fase matriz continua), y 46% austenita (fase dispersa). Estas fracciones fueron también analizadas a través del análisis EBSD (Figura 4.3.c)), obteniéndose aproximadamente los mismos porcentajes para cada fase.

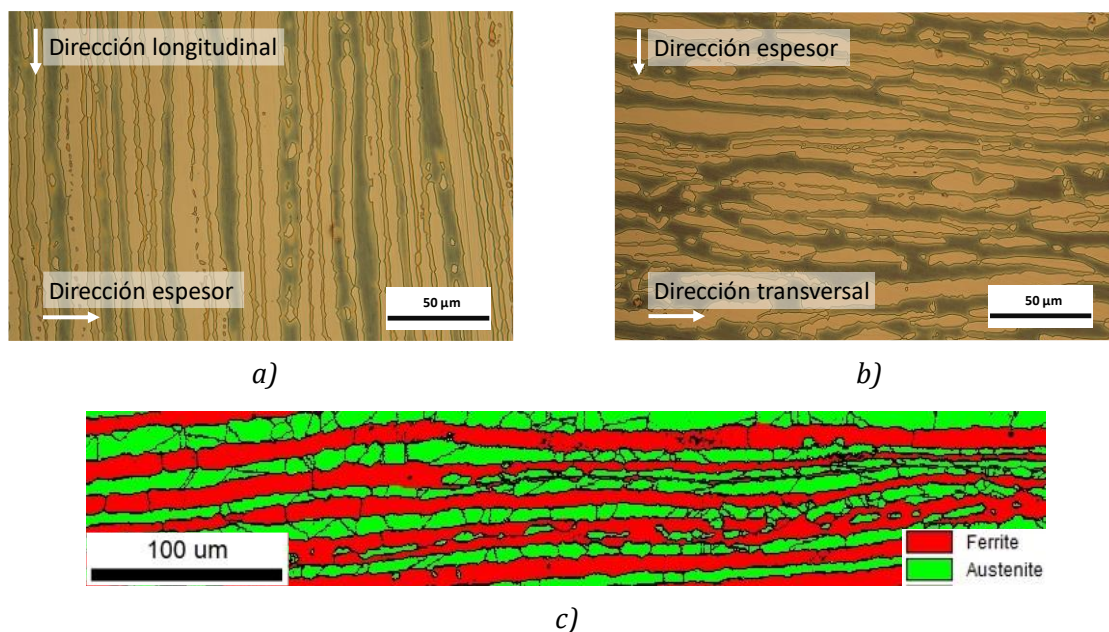


Figura 4.25. Microestructura del acero DSS2205 (a) sección longitudinal, (b) transversal y (c) tras análisis EBSD.

Como puede observarse, las bandas de ferrita y austenita se encuentran claramente orientadas en la dirección longitudinal (Figura 4.25 a)) y transversal (Figura 4.25 b)), apiladas en la dirección del espesor (dirección normal) de la chapa, siendo el espesor medio de las bandas de aproximadamente 10 μm . Dada esta orientación preferente, y en virtud de los diferentes coeficientes de difusión del hidrógeno en la ferrita y en la austenita (mucho más lento en la austenita [18]), se espera que el comportamiento en presencia de hidrógeno *in-situ*, sea diferente cuando una grieta crezca en la dirección longitudinal (paralela a las bandas de ferrita y austenita), que cuando crezca en la dirección del espesor (perpendicular a las bandas). Este es uno de los puntos que se analiza más adelante. En cuanto a la dureza de este acero, el valor obtenido fue de 186 ± 4 HB.

4.2.2. Interacción hidrógeno-microestructura

4.2.2.1. Contenido de hidrógeno

Al igual que para el acero 42CrMo4-700, se realizó un análisis sencillo por elementos finitos en Abaqus introduciendo en este caso el coeficiente de difusión aparente obtenido por Iacovello et al. [103] de $7.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ y utilizando probetas de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$. Para el acero DSS2205 se obtuvo que para conseguir una saturación del 99% se necesitan 75 días de carga. Al no ser práctico estar 75 días cargando el acero DSS2205, para este trabajo todos los contenidos de hidrógeno obtenidos uqe se muestran a continuación son obtenidos tras 24 horas de carga. Es importante señalar que tras 24 horas de carga, la condición está lejos de la saturación (tendríamos hidrógeno únicamente en la región superficial de la probeta).

Los contenidos de hidrógeno tras la realización de cargas tanto gaseosas como electroquímicas se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Contenidos de hidrógeno en el acero DSS2205 para diferentes condiciones de carga gaseosa y electroquímica.

Medio	Condición	Contenido de H (ppm)
Gas	300°C / 19.5 MPa / 24h	32.95±1.33
	40°C / 19.5 MPa / 24h	1.11±0.22
1M H ₂ SO ₄ +0.25g/L As ₂ O ₃	0.5 mA/cm ² / 24h	24.25±4.15
	0.1 mA/cm ² / 24h	6.07±0.68
3% NaCl	0.05 mA/cm ² / 24h	4.45±1.32
	0.02 mA/cm ² / 24h	2.92±0.04

En este caso, la carga gaseosa a alta temperatura se ha limitado a 300°C con objeto de no alterar la microestructura del acero, obteniéndose una concentración de hidrógeno muy elevada (33 ppm). Pasando ahora a analizar la carga de hidrógeno gaseoso a temperatura ambiente extrema (40°C), debe tenerse en cuenta que en este caso 24 horas son insuficientes para alcanzar la saturación (el hidrógeno no se encuentra homogéneamente distribuido por la microestructura del acero, sino que se encuentra concentrado cerca de la superficie), por lo que no es correcto realizar los mismos cálculos que para el acero 42CrMo4-700. De cualquier manera, a título aproximativo y con la idea de fijar las condiciones de los ensayos mecánicos con carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*, se utilizaron de nuevo las ecuaciones (3.1) y (3.2) obteniéndose así un valor de “solubilidad aparente”, $S_{\text{app}40^\circ\text{C}}$, de $0.079 \text{ ppm}/\text{bar}^{1/2}$ para el acero DSS2205. En la tabla 4.11 se recogen, siguiendo

4. Resultados y discusión

el mismo razonamiento empleado con el acero 42CrMo4-700, los valores del contenido aproximado de hidrógeno que resultan para las diferentes presiones de servicio.

Tabla 4.11. Contenidos de hidrógeno en el acero DSS2205 para diferentes presiones de servicio.

Presión (bar)	P=100	P= 200	P= 500	P = 800	P = 1000	P=1200
Fugacidad (bar)	f= 106	f = 226	f = 677	f = 1301	f =1837	f=2490
C_H (ppm)	0.77	1.11	1.95	2.70	3.21	3.74

$*C_H = S \cdot (f)^{1/2} // f = P \cdot e^{bP/RT} // S_{app40^\circ C} = 0.079 \text{ ppm}/\text{bar}^{1/2}$

A la vista de estos resultados (recuérdese que son solo estimativos), la concentración de hidrógeno introducida utilizando la mayor presión de hidrógeno estaría en torno a 4 ppm.

Utilizando la carga electrolítica y el medio ácido con una densidad de corriente de 0.5 mA/cm² (24.2 ppm), conseguir introducir tan solo 4 ppm con este medio implicaría el uso de una densidad de corriente demasiado baja y difícil de controlar. Por esta razón, en la búsqueda de las condiciones electroquímicas que introdujesen esa cantidad de hidrógeno en el acero, en esta ocasión sólo se utilizó el electrolito salino. Esta decisión se debe a que este electrolito, no solo consigue introducir la cantidad de hidrógeno deseada, sino que minimiza el riesgo que implica la utilización de los electrolitos ácidos. En la Figura 4.26 se registra la relación obtenida entre el contenido en hidrógeno introducido y la densidad de corriente utilizada con este electrolito, relación que se recoge en la ecuación (4.6).

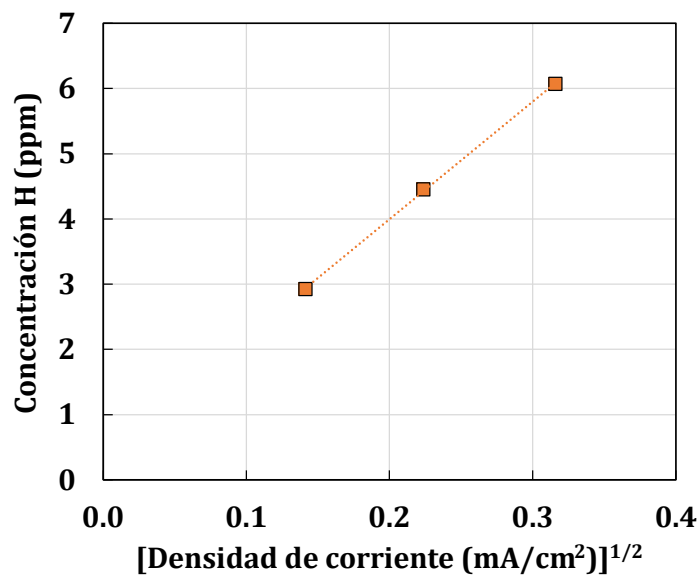


Figura 4.26. Contenido de hidrógeno en el acero DSS2205 frente a la raíz cuadrada de la densidad de corriente (carga electroquímica en el medio acuoso salino).

$$C_H (\text{medio salino, 24 h}) [\text{ppm}] = 18.003 \cdot (i[\text{mA}/\text{cm}^2])^{1/2} + 0.3951 \quad (4.6)$$

Utilizando la ecuación (4.6) se obtiene que las 4 ppm de hidrógeno se alcanzarían aplicando una densidad de corriente de tan solo 0.04 mA/cm² y si la densidad de corriente disminuye hasta 0.02 mA/cm², la cantidad de hidrógeno introducida tras 24 h de carga es ya de casi 3 ppm (2.92 ppm).

Los resultados obtenidos en este apartado se utilizaron para fijar las condiciones de los ensayos mecánicos bajo carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*.

4.2.2.2. Ensayos de permeación

El estudio de la permeación de hidrógeno en el acero DSS2205 se realizó utilizando únicamente un transitorio ya que, como veremos a continuación, se trata de ensayos muy largos que, además, dan lugar a unas curvas de permeación bastante peculiares.

En este caso también se modificó la metodología empleada en relación con la utilizada con el acero 42CrMo4-700, ya que se utilizó el mismo electrolito, 0.1M NaOH, en ambas celdas. Además, la superficie de las muestras expuesta a la celda anódica no se paladizó, sino que se le aplicó de entrada una diferencia de potencial de +335mV respecto al electrodo de Ag/AgCl durante 24 horas, tal y como indica la norma correspondiente [104]. En la Figura 4.27 se muestra una de las curvas de permeación obtenidas. Como puede observarse, para una misma densidad de corriente de 1 mA/cm², aplicada en la celda de carga de hidrógeno, se obtuvo una curva de permeación con tres escalones. Yao et al. [136] obtuvieron una curva similar en su estudio de permeación de hidrógeno en un acero dúplex 2205 bajo presión hidrostática.

La aparición de diferentes escalones sin haber cambiado la densidad de corriente aplicada significa que el hidrógeno difunde a través de la probeta de este acero siguiendo tres cinéticas distintas. Una pequeña parte de hidrógeno (en torno al 18% si tenemos en cuenta la altura del primer escalón) atraviesa la probeta con relativa rapidez (en unos 40.000 s o 11 h). La altura del segundo escalón corresponde ya a la llegada de aproximadamente el 50% del hidrógeno introducido por la superficie de carga y su movimiento ha sido significativamente más lento ya que ha tardado mucho más en atravesar la probeta (en torno a 150.000 s o 41 h). Finalmente, el tercer escalón corresponde ya a la llegada del 50% del hidrogeno restante que se ha movido a través de la probeta de permeación de un modo aún más lento (ha tardado 250.000 s o 3 días en atravesar la probeta).

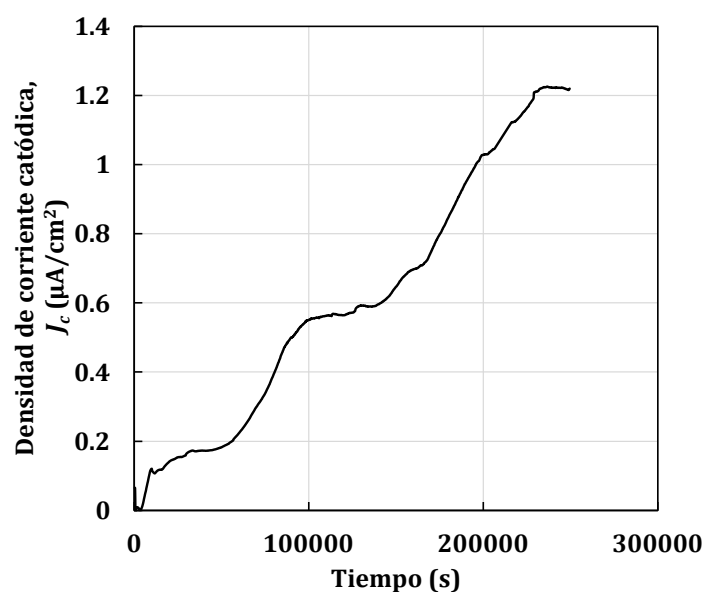


Figura 4.27. Permeación de hidrógeno en el acero DSS2205 para una densidad de corriente aplicada de 1 mA/cm²(solución 0.1M de NaOH).

En el caso presentado en la Figura 4.27 la dirección de la difusión del hidrógeno en la probeta de permeación era paralela a las bandas de ferrita/austenita (dirección de la laminación), difundiendo preferentemente a través de la ferrita, ya que esta fase tiene un coeficiente de difusión de hidrógeno mucho mayor que el de la austenita. Sin embargo, esta difusión se verá ralentizada por las trampas de hidrógeno presentes en el acero y, más concretamente, de acuerdo con varios estudios, por la presencia de las intercaras ferrita/austenita, consideradas la trampa principal en los aceros inoxidables dúplex. En concreto, Wu et al. y Turk et al. [60,137] estudiaron el efecto del atrapamiento de hidrógeno en la difusión de los aceros dúplex, coincidiendo en asegurar que el hidrógeno que se desplaza por la ferrita es atraído fuertemente por las intercaras ferrita/austenita pero que para que los átomos de hidrógeno pasen a la citada intercara deben superar una cierta barrera energética.

La Figura 4.28 representa, de modo esquemático, los niveles energéticos asociados al atrapamiento de hidrógeno en la microestructura del acero dúplex. La energía para la difusión del hidrógeno en la ferrita, E_a , es de tan solo 8 kJ/mol, mientras que esta misma energía en la austenita es 55 kJ/mol. Además, el hidrógeno que se mueve a través de las bandas de ferrita es fuertemente atraído por las intercaras ferrita/austenita y queda parcialmente atrapado en estas intercaras, de las que puede terminar saliendo hacia la austenita, fase por la que se mueve muy lentamente.

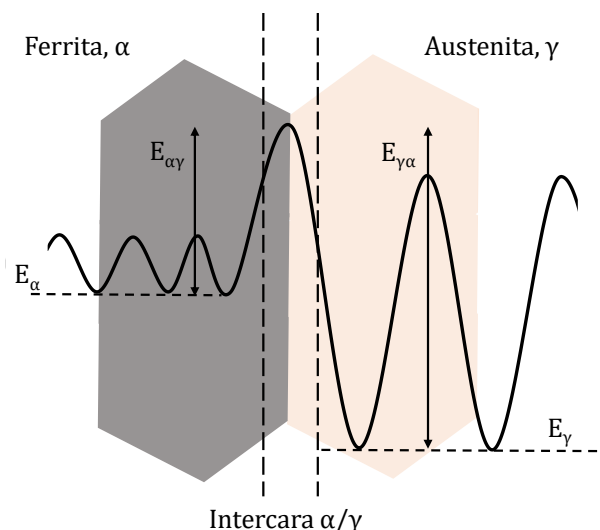


Figura 4.28. Esquema de los niveles energéticos en el acero DSS2205.

Teniendo en cuenta estas aportaciones y volviendo a la Figura 4.27, los tres escalones que se observan en la curva de permeación se pueden explicar de manera sencilla. Así, y dado que como se ha dicho, el hidrógeno difunde principalmente a través de la ferrita, las bandas de ferrita deben verse como canales por los que el hidrógeno puede desplazarse con una cierta rapidez. Además, al ser la ferrita la fase matriz, el hidrógeno atraviesa fácilmente la probeta, dando lugar así al primer escalón de la Figura 4.27. Sin embargo, el coeficiente de difusión asociado a este primer escalón, D_{app} es igual a $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, valor mucho mayor que el coeficiente de difusión medido en la ferrita pura ($7.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). La elevada concentración de aleantes, Cr, Ni y Mo [138] y la presencia de las intercaras entre las dos fases constitutivas, son los responsables de esta diferencia, haciendo que el movimiento del hidrógeno en la ferrita sea más lento que en el hierro puro. De este modo, el hidrógeno que consigue atravesar la muestra más rápidamente sería el que circuló por la región central de las bandas de ferrita, dando así lugar al primer escalón del gráfico de permeación. El segundo escalón de la curva

de permeación, con un $D_{app} = 1.37 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, lo atribuimos al flujo de hidrógeno que, circulando también por las bandas de ferrita, lo hace en la región de éstas que se encuentra más próxima a las intercaras ferrita/austenita. Este hidrógeno está fuertemente atraído por estas intercaras y su movimiento resultará ralentizado, dando así lugar a un coeficiente de difusión muy inferior al primero (aproximadamente un orden de magnitud inferior). Por último, al tercer escalón muestra un valor de $D_{app} = 6.02 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ y se corresponde con el hidrógeno que ha ido entrando en las bandas de austenita y ha ido difundiendo por esta fase durante todo el ensayo (la duración total de estos ensayos fue de 3-4 días). Como se había comentado anteriormente, de acuerdo con la altura de los escalones, el 50% de todo el hidrógeno había llegado en los escalones 1 y 2 y el 50% restante en el escalón 3, porcentajes que se corresponden muy bien con una distribución de fases 50/50 del acero 2205, ya que los dos primeros escalones correspondían a hidrógeno que había difundido por la ferrita y el tercero a hidrógeno difundiendo por la austenita. Asimismo, destacamos que este tercer coeficiente de difusión es unas 500 veces inferior al primero y más de 40 veces inferior al segundo, y su valor es similar al obtenido por Iacovello et al. ($7.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)[103], siendo considerado el coeficiente de difusión aparente del acero DSS2205. En la Figura 4.29 se presenta un esquema explicativo de cómo ocurre la difusión del hidrógeno en el acero dúplex 2205 durante el ensayo de permeación: el hidrógeno que se mueve con relativa rapidez por la zona central de las bandas de ferrita es el que primero atraviesa la probeta, a continuación llega el hidrógeno que desplazándose también a través de las bandas de ferrita, lo hace más cerca de las intercaras ferrita/austenita, de modo que la presencia de estas trampas fuertes ralentiza considerablemente su movimiento, siendo finalmente, el hidrógeno que se desplaza a través de las bandas de austenita, el último en atravesar la probeta.

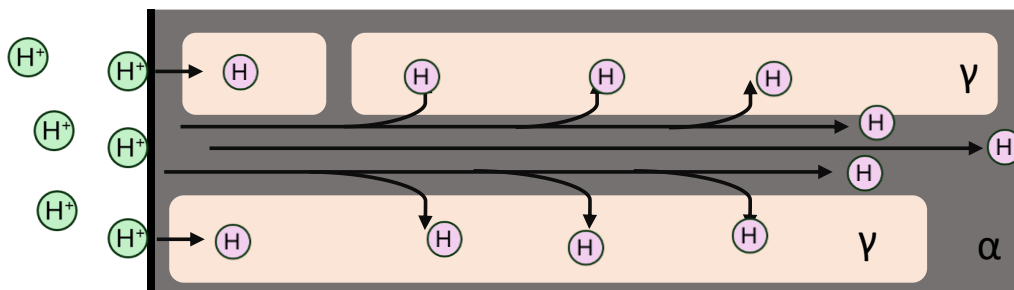


Figura 4.29. Esquema de la difusión de hidrógeno en el acero DSS2205.

4.2.2.3. Curvas de desorción y energías de atrape

El estudio de la desorción del hidrógeno en el acero DSS2205 tras carga de hidrógeno a una presión de 19.5 MPa y 300°C, se realizó utilizando láminas cuyo espesor coincidía con dos direcciones diferentes. Una favorable, en la que se facilita la difusión del hidrógeno por la fase ferrita, en concreto la dirección de difusión correspondía a la dirección transversal a la laminación (probetas T) y, otras en las que se ponía el mayor impedimento posible a la difusión del hidrógeno, ya que la dirección principal de difusión se encontraba orientada perpendicularmente a las bandas de ferrita/austenita (probetas S). En la Figura 4.30 se muestran las curvas de desorción de hidrógeno obtenidas en la dirección T (Figura 4.30 a)) y en la dirección S (Figura 4.30 b)). Es importante señalar que las muestras que se utilizaron en estos ensayos fueron de 10x10x1 mm, por lo que la dirección de difusión preferente fue la del espesor, de 1 mm.

4. Resultados y discusión

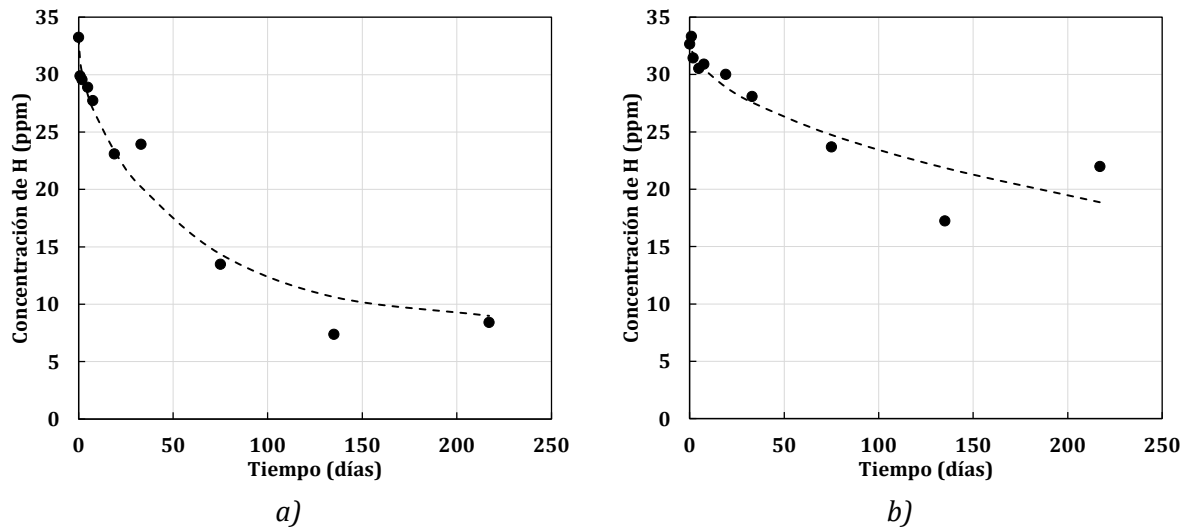


Figura 4.30. Curva de desorción del acero DSS2205. a) desorción en la dirección transversal (T), b) desorción en la dirección del espesor (S).

En el caso de las probetas T se alcanzó un contenido de hidrógeno irreversible igual a 8 ppm tras aproximadamente 135 días (4.5 meses) de mantenimiento de las probetas al aire a temperatura ambiente. Sin embargo, la cantidad de hidrógeno retenida en las probetas S al cabo de un tiempo similar fue de 20 ppm. Como el hidrógeno retenido de modo irreversible debería ser el mismo en ambos tipos de probetas, debe suponerse que las probetas S no han terminado de descargarse, se necesitaría un tiempo mayor para la salida de todo el hidrógeno de estas probetas. El hidrógeno inicial medido en ambos tipos de probetas era prácticamente el mismo (33 ppm) ya que al llevar la muestra a saturación a alta temperatura y presión (300°C y 19.5 MPa) la direccionalidad de las bandas o la presencia de trampas no tienen ya influencia alguna. Sin embargo, en la desorción de hidrógeno a temperatura ambiente, se observó una clara diferencia entre ambas direcciones. El hidrógeno ha salido mucho más rápidamente de las probetas T, en las que se midió un contenido de hidrógeno difusible igual a 25 ppm ($33 - 8 = 25$ ppm). Este comportamiento se explica en virtud de la direccionalidad de las bandas de ferrita/austenita ya mencionada. Las bandas de ferrita se encuentran bien orientadas en el camino de difusión del hidrógeno en las probetas T, mientras que en el caso de las probetas S el camino de difusión del hidrógeno se encuentra entorpecido por la presencia de bandas de austenita orientadas transversalmente.

En la Figura 4.30 la línea discontinua corresponde al mejor ajuste obtenido en el análisis por elementos finitos aplicado a los datos experimentales. Dicho análisis arrojó un valor de D_{app} de $1.90 \cdot 10^{-14}$ m²/s para la dirección T. Se trata de un valor que no se aleja demasiado del valor obtenido en los ensayos de permeación, que fue $6.02 \cdot 10^{-14}$ m²/s. La diferencia observada puede deberse a que en la aproximación numérica no se tuvo en cuenta el hidrógeno perdido durante la fase de enfriamiento desde la temperatura de la carga gaseosa (300°C) y la temperatura de extracción de las probetas del autoclave (90°C aprox.).

No se pudo ejecutar un análisis similar cuando la difusión tenía lugar en la dirección S porque no se completó la curva de desorción ya que la salida de hidrógeno en estas probetas fue demasiado lenta.

Para obtener la densidad de trampas y un valor estimado de las energías de atrape se utilizó el enfoque basado en el modelo de difusión de Oriani [26], que además de la presencia de trampas tiene en cuenta la tortuosidad en el camino de difusión del hidrógeno, como se explicó en el capítulo 3. Haciendo uso de este modelo, y teniendo en cuenta que el parámetro que tiene en cuenta la tortuosidad, ω , toma valores entre 0 (camino con un obstáculo insalvable) y 1 (camino totalmente libre), inicialmente se asignó un valor de tortuosidad de $\omega^T = 0.52$ para la dirección T y $\omega^S = 0.26$ para la N [18]. Con estos valores y realizando un proceso iterativo con los valores de E_b y N_T en ambas direcciones, el mejor ajuste con la curva experimental se obtuvo para $E_b^T = E_b^N = 52.5$ kJ/mol, $N_T^T = 7.0 \times 10^{-4} N_L$, y $N_T^S = 1.4 \times 10^{-3} N_L$. No obstante, y asumiendo que al igual que E_b , la densidad de trampas N_T debería ser independiente de la dirección del bandeado, se fijó un $N_T = 7.0 \times 10^{-4} N_L$ para ambas direcciones. Con los valores obtenidos $E_b = 52.5$ kJ/mol, y $N_T = 7.0 \times 10^{-4} N_L$, se tomó $\omega^T = 0.52$ y se iteró ahora con el valor de ω^N . El mejor ajuste para los datos experimentales se obtuvo para un $\omega^S = 0.10$, valor bastante más bajo que el utilizado en el caso anterior, lo que denota que en nuestro acero había una mayor tortuosidad en la dirección N que la reportada por Turnbull et al. [18].

En el caso del acero DSS2205 también se realizaron análisis de desorción térmica (TDA) al objeto no sólo de detectar las trampas presentes en el material sino también de obtener los valores de la energía atrapamiento, E_b , de dichas trampas. Las rampas de calentamiento utilizadas fueron 600, 900, 1200 y 2400 °C/h. En la Figura 4.31 se muestran las curvas de detección de hidrógeno obtenidas para las diferentes rampas de calentamiento.

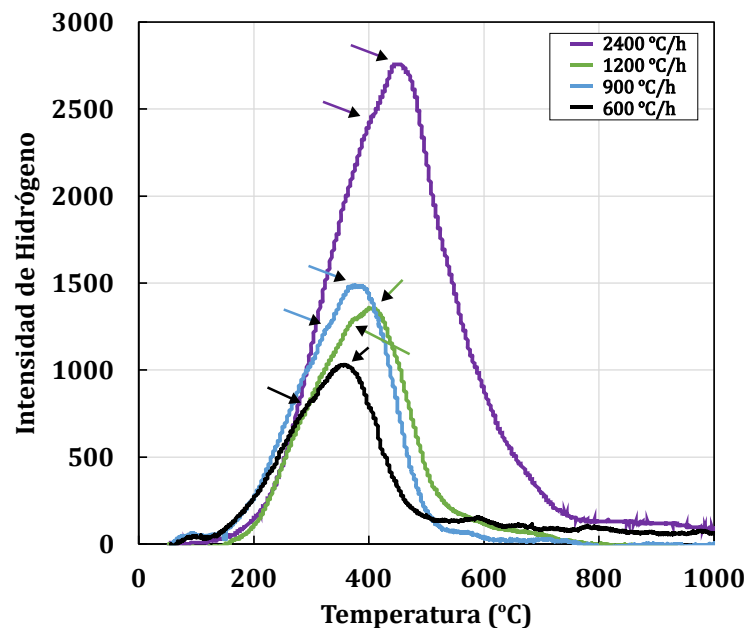


Figura 4.31. Perfil de desorción de hidrógeno para el acero DSS2205 para diferentes rampas de calentamiento.

Los perfiles de desorción obtenidos nos permitieron identificar dos picos (identificados con flechas en la Figura 4.31). El primero se visualiza como un ligero hombro que aparece en el perfil de desorción, mientras que el segundo es ya un pico perfectamente nítido. En la tabla 4.12 se muestran los valores de temperatura correspondientes a ambos picos, T_p , correspondientes a cada uno de los picos para cada temperatura.

Tabla 4.12. Temperaturas, T_p , para cada pico y para diferentes temperaturas. Acero DSS2205.

Rampa calentamiento (°C/h)	1 ^{er} pico (°C)	2 ^o pico (°C)
2400	403	443
1200	371	407
900	327	390
600	305	367

Haciendo uso de los valores de T_p obtenidos, se obtuvo la relación entre $\ln(\phi/T_p^2)$ y $1/T_p$, realizando un ajuste lineal, tal y como se representa en la Figura 4.32. A través de este ajuste es posible obtener el valor de E_b correspondiente a cada tipo de trampa con unos coeficientes de determinación R^2 bastante elevados, especialmente en el caso del segundo pico, que era el más visible. Los valores de E_b obtenidos fueron de 23.5 para el primer pico y de 50.4 kJ/mol para el segundo. A raíz de estos valores, el primero se puede asociar a la existencia de dislocaciones y/o bordes de grano α/α y γ/γ , mientras que el segundo se relaciona con las intercaras ferrita/austenita [60,137].

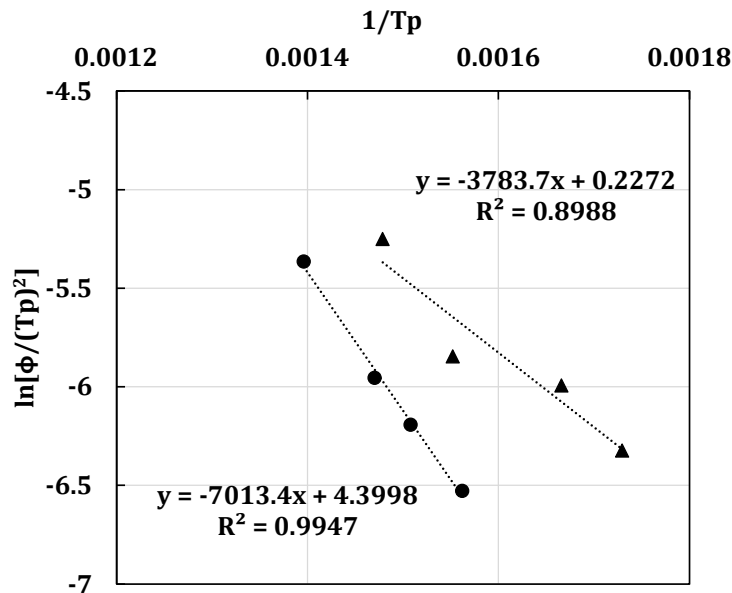


Figura 4.32. Regresión lineal para la obtención de energías de atrapamiento en el acero DSS2205.

De este modo, teniendo en cuenta tanto los resultados numéricos como de los valores experimentales de los ensayos de desorción, se confirmó que en el acero DSS2205 existe una trampa de hidrógeno principal con una energía de atrapamiento situada entre 50-53 kJ/mol. Además, esta trampa, según la bibliografía consultada [60,137,139-141], corresponde a las intercaras ferrita/austenita, que son las regiones en las que el hidrógeno queda más fuertemente atrapado en los aceros inoxidable dúplex. De cualquier manera, la energía medida es muy similar a la energía de atrapamiento del hidrógeno en la austenita que, como ya se había indicado, se estima igual a 55 kJ/mol.

4.2.3. Ensayos mecánicos *in-situ* bajo carga electroquímica de hidrógeno

En primer lugar, se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de tracción y posteriormente se sigue con los ensayos utilizados para la determinación de tenacidad a la fractura.

4.2.3.1. Ensayos de tracción con carga de hidrógeno *in-situ*

A raíz del efecto de la velocidad observado en el acero 42CrMo4-700, en el caso del acero DSS2205 se decidió estudiar la fragilización por hidrógeno utilizando únicamente velocidades de ensayo lentas (0.01 y 0.002 mm/min) y ensayos con carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*. Por otro lado, debido al carácter anisótropo del acero DSS2205, se decidió estudiar el comportamiento de este acero en dos direcciones: longitudinal (longitud de la probeta paralela a la dirección de laminación) y la transversal (perpendicular a la anterior en el plano de laminación). No fue posible ensayar en la dirección normal o del espesor, ya que la chapa tenía tan solo 10 mm de espesor, lo que imposibilitaba la extracción de probetas en dicha dirección.

4.2.3.1.1. Ensayos de tracción sobre probetas lisas

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre probetas lisas tanto al aire como bajo las distintas condiciones de carga electroquímica de hidrógeno *in-situ*, así como los índices de fragilización relativos tanto a la resistencia a la tracción, σ_u , al alargamiento, A , y a la reducción de área, RA , se recogen en la tabla 4.13. En dicha tabla también se recogen datos sobre la velocidad de ensayo utilizada, el tiempo hasta la finalización del ensayo y la dirección de la probeta ensayada.

Tabla 4.13. Ensayos de tracción sobre probetas lisas al aire y bajo carga de hidrógeno *in-situ*. Índices de fragilización relativos a la resistencia a la tracción, IFH_{σ_u} , alargamiento, IFH_A , y reducción de área, IFH_{RA} .

Condición	Velocidad (mm/min)	Tiempo (min)	Dirección	σ_{ys} (MPa)	σ_u (MPa) [IFH_{σ_u}]	A (%) [IFH_A]	RA (%) [IFH_{RA}]
Aire	0.4	29	Longitudinal	524	787	39.5	70.1
		26	Transversal	533	797	33.1	56.5
3% NaCl $i=0.02$ mA/cm ²	0.002	1135	Longitudinal	484	736 [7%]	39.4 [0%]	58.1 [17%]
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.1$ mA/cm ²	0.01	485	Longitudinal	442	689 [12%]	20.8 [47%]	16.9 [76%]
		485	Transversal	494	719 [10%]	14.1 [57%]	6.7 [88%]
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.5$ mA/cm ²	0.01	470	Longitudinal	470	676 [14%]	20.0 [49%]	22.0 [69%]
		490	Transversal	490	721 [10%]	16.7 [50%]	4.2 [93%]

Aunque el límite elástico y resistencia a la tracción al aire es similar entre ambas direcciones, tanto el alargamiento como la reducción de área es menor en la dirección transversal. El límite elástico disminuyó ligeramente en los ensayos realizados *in-situ*. Aunque es cierto que este ablandamiento puede deberse al hecho de que estos ensayos se realizaron a una velocidad más lenta

que el ensayo al aire, diversos autores relacionan dicho ablandamiento con la actuación del micromecanismo conocido como HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) [142,143]. Este mecanismo reduce la energía de interacción entre las dislocaciones y facilita su movimiento bajo esfuerzos menores, lo que se traduce en un descenso del límite elástico. Es importante señalar que esto ocurre únicamente cuando la concentración presente en el material es baja. Por otro lado, como puede observarse, a medida que la agresividad del medio aumenta, la fragilización resultante también aumenta, si bien los índices de fragilización apenas llegan al 14% en la resistencia mecánica, mientras que llegan a alcanzar el 93% en el caso de la reducción de área en las probetas transversales.

Es importante recordar que la condición de ensayo en el medio salino (3% NaCl) bajo una densidad de corriente de 0.02 mA/cm², era la condición que se había fijado como realista ya que introducía la misma cantidad de hidrógeno que cuando se aplica una fuerte presión de hidrógeno gaseoso (véanse las tablas 4.10 y 4.11). Los resultados que se muestran en la tabla 4.13 dan cuenta que, bajo esa condición realista, la fragilización del acero DSS2205 es relativamente baja, ya que la resistencia solo ha disminuido levemente, el alargamiento es el mismo que el obtenido en ausencia de hidrógeno y el índice de fragilización relativo a la reducción de área se ha mantenido en niveles moderados (IFH_{RA}=17%). Por otro lado, cuando se trabaja en condiciones muy agresivas (electrolito ácido) se llegan a observar índices de fragilización de alrededor del 50% para el alargamiento y de casi el 90% la reducción de área bajo la condición más agresiva. No se observó una diferencia significativa en cuanto a fragilización cuando la densidad de corriente aumentó de 0.1 a 0.5 mA/cm² utilizando el electrolito ácido aditivado con trióxido de arsénico.

En la Figura 4.33 se muestran las curvas tensión-deformación representativas de cada una de las condiciones ensayadas. Se aprecia que el hidrógeno apenas modifica la forma de la curva tensión-deformación del acero, centrándose su efecto principal, en disminuir la deformación plástica a rotura, lo que se traduce en reducciones significativas tanto del alargamiento como de la reducción de área, que son tanto mayores cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno que se introduce en la probeta desde el medio hidrogenante.

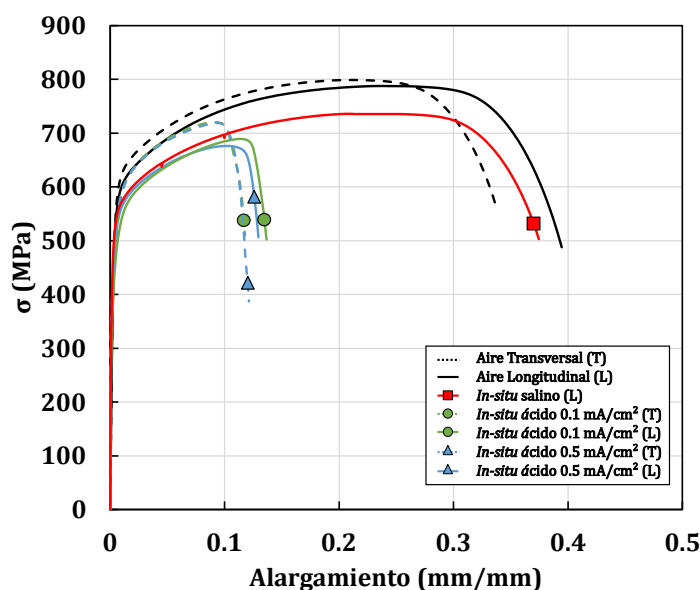


Figura 4.33. Curvas tensión deformación para ensayos de tracción con probeta lisa a diferentes condiciones sobre el acero DSS2205.

Estos resultados van en concordancia con los observados en la bibliografía. Lisa et al [37], estudiaron la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de un acero dúplex 2205 utilizando probetas precargadas en un electrolito ácido similar al utilizado en este trabajo y bajo una densidad de corriente ligeramente superior ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ + tiourea; $i = 0.8 \text{ mA/cm}^2$), obteniendo índices de fragilización en el alargamiento en entorno al 28 y al 43% para probetas precargadas respectivamente durante 1 y 7 días. respectivamente La cantidad de hidrógeno que midieron tras 7 días de precarga fue de 214 ppm.

Por otro lado, Peral et al.[70] realizaron ensayos de tracción con carga de hidrógeno *in-situ* en un reactor de hidrógeno a 70 y a 140 bares sobre un acero dúplex 2205 utilizando una velocidad de ensayo de 0.12 mm/min. En este caso, la situación más desfavorable ensayada, 140 bares, se comparó con la condición menos agresiva estudiada en esta tesis, la cual introducía una cantidad de hidrógeno equivalente a la que se introduciría bajo una presión de 1000 bares. Sin embargo, la fragilización observada por Peral et al. del 19% para el alargamiento y del 46% para la reducción de área, fue mayor que la que se ha obtenido en este trabajo utilizando el medio salino. Es necesario continuar ensayando aceros con carga de hidrógeno gaseosa y electroquímica aplicadas *in-situ* con objeto de conocer mejor la correspondencia entre ambas exposiciones.

Con el objetivo de identificar los micromecanismos de fallo operativos en cada caso, se observaron todas las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Los micromecanismos de fallo observados en las probetas transversales y en las longitudinales fueron los mismos, por lo que para simplificar la comprensión de los resultados únicamente se muestran las micrografías obtenidas en las probetas longitudinales. En el caso de las probetas ensayadas al aire (Figura. 4. 34. a) y b)), la rotura se produjo en virtud de un micromecanismo totalmente dúctil, caracterizado por la nucleación, crecimiento y coalescencia de microhuecos (CMH).

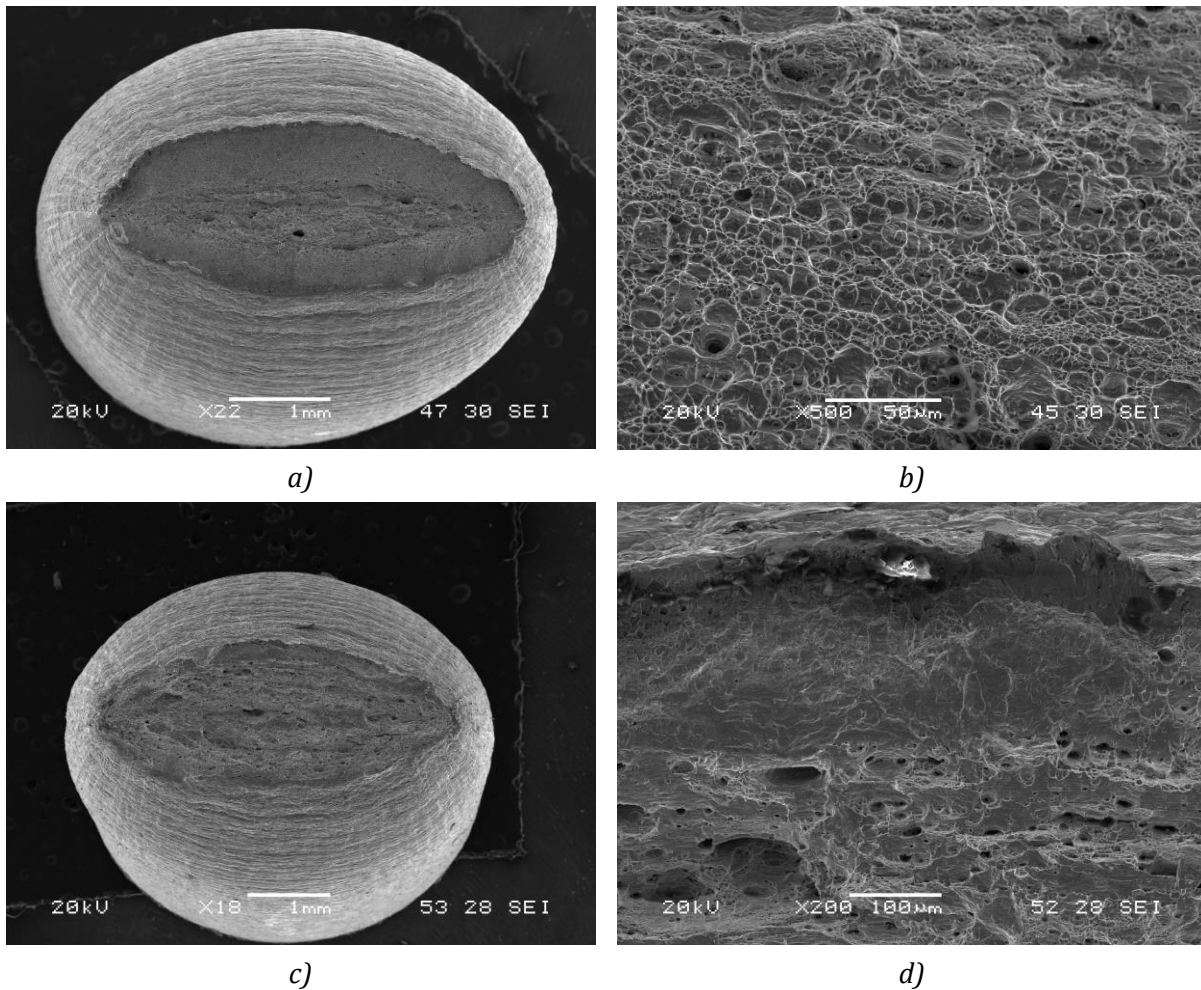


Figura 4.34. Superficies de fractura de las probetas lisas del acero DSS2205, (a) ensayadas al aire, vista general, (b) detalle microhuecos, y (c) ensayadas *in-situ* con electrolito salino, vista general, y (d) detalle de la región más superficial.

En la Figura 4.34 a) también se aprecia la fuerte anisotropía exhibida por este material, que muestra una mayor deformación en la dirección transversal que en el espesor. En la condición de ensayo *in-situ* menos agresiva (Figura 4.34 c) electrolito salino), no se observó de forma clara ningún micromecanismo frágil, si bien los microhuecos se mostraban mucho más deformados que en la probeta ensayada al aire, y el único aspecto distintivo fue la presencia de una región estirada en la zona más próxima a la superficie, con una profundidad de algo más de 100 μm (Figura 4.34 d)).

Cuando se realizaron los ensayos *in-situ* con el electrolito ácido, independientemente de la densidad de corriente empleada, se observaron dos micromecanismos de fallo diferentes: coalescencia de microhuecos en el centro de las probetas y fractura frágil en la zona más próxima a la superficie (ver Figura 4. 35 a)).

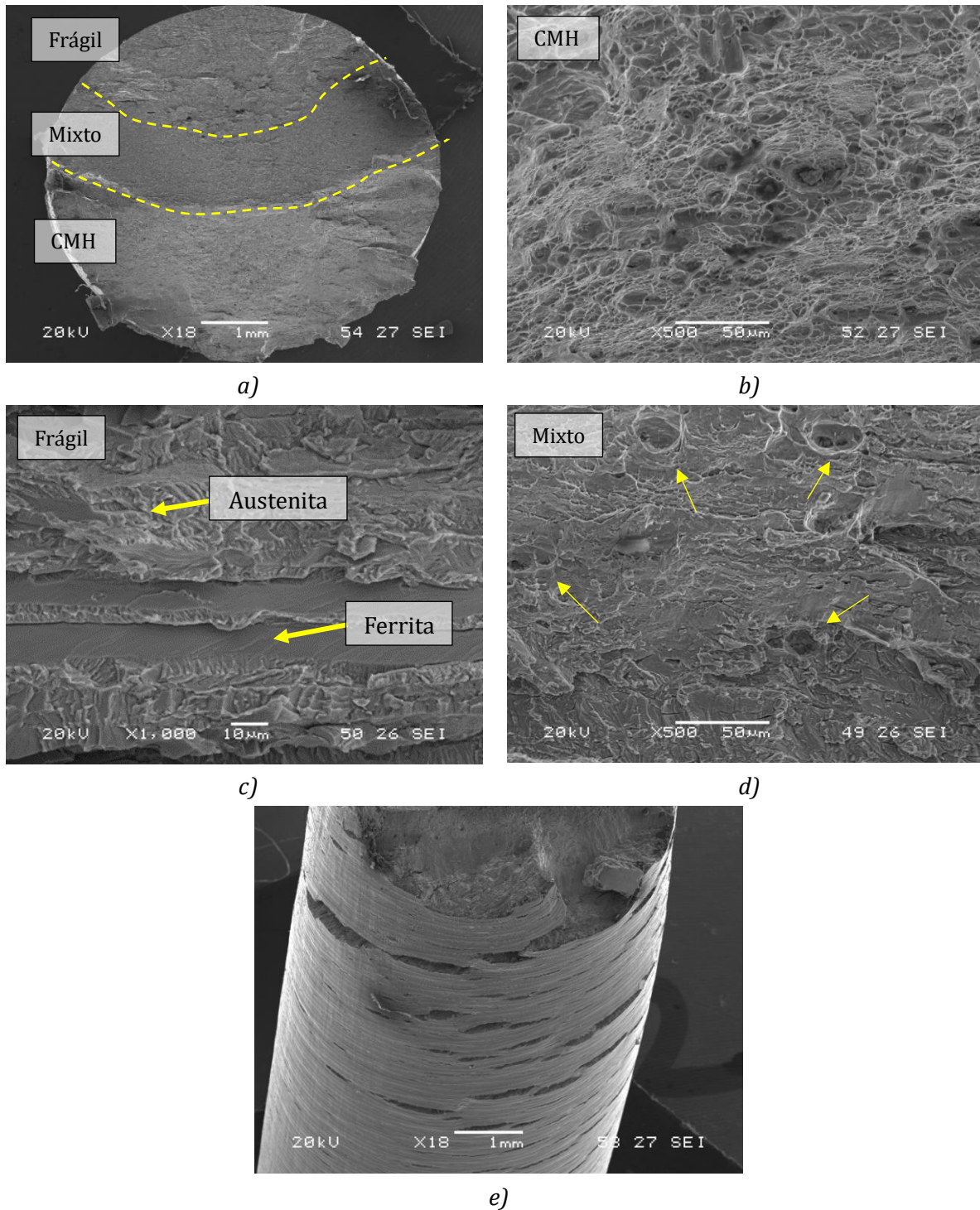


Figura 4.35. Superficies de fractura de las probetas lisas del acero DSS2205, (a) ensayadas con el electrolito ácido, vista general, (b) detalle los microhuecos, (c) detalle de las bandas ferrita/austenita (zona frágil), (d) detalle del mecanismo de fallo mixto, y (e) detalle de las grietas superficiales a lo largo del fuste de la probeta.

La fractura frágil observada corresponde a un micromecanismo de cuasi-clivaje caracterizado por clivajes planos en la ferrita y zonas con una morfología más rugosa en la austenita. Entre las zonas con micromecanismos totalmente dúctiles (Figura 4.35 b)) y totalmente frágiles (Figura 4.35 c)) se observó una región con un micromecanismo mixto, en la que se apreciaban clivajes junto con microhuecos (señalados con flechas en la Figura 4.35 d)). Por último, en la Figura 4.35 e) se recoge el

aspecto del fuste de la probeta que se encontraba en contacto con el electrolito, que como en el caso del otro acero, presenta grietas secundarias, atribuibles a fuertes acumulaciones de hidrógeno en las intercaras ferrita/austenita.

4.2.3.1.2. Ensayos de tracción sobre probetas entalladas

La tabla 4.14 resume tanto los resultados obtenidos como las condiciones en las que fueron realizados los ensayos de tracción sobre probetas entalladas del acero DSS2205. De nuevo, la resistencia a la tracción obtenida al aire es similar para ambas direcciones, sin embargo, en los ensayos realizados *in-situ* hay cierta diferencia en la resistencia a la tracción.

Tabla 4.14. Resistencia a la tracción entallada (σ_{TE}) e índices de fragilización (IFH) correspondientes a ensayos con probetas entalladas del acero DSS2205 al aire y bajo carga electroquímica de hidrógeno

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	Tiempo (min)	Dirección	σ_{TE} (MPa)	IFH σ_{TE} (%)	Zona fragilizada (mm)
Aire	0.4	7	Longitudinal	1370±	---	---
		7	Transversal	1392±	---	---
3% NaCl i=0.02 mA/cm ²	0.002	1187	Longitudinal	1251±	9	0.15
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=0.1 mA/cm ²	0.01	207	Longitudinal	1214±	11	0.43
		250	Transversal	1142±	18	0.49
	0.002	702	Longitudinal	930±	32	0.70
		1247	Transversal	1084±	22	0.53
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=0.5 mA/cm ²	0.01	149	Longitudinal	1002±	27	0.56
		181	Transversal	959±	31	0.69
	0.002	689	Longitudinal	872±	36	---

Como ocurría con las probetas lisas, tanto los índices de fragilización como la profundidad de la región fragilizada aumentan con la agresividad del medio y también al disminuir la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo. De este modo, la mayor fragilización observada (IFH σ_{TE} = 36%) se obtuvo utilizando un electrolito ácido aditivado trióxido de arsénico, bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm² y una velocidad de ensayo de 0.002 mm/min. Señalar, además, que aunque en la tabla 4.14 no se recoge, la reducción de área medida en todas las probetas ensayadas fue prácticamente igual a cero.

La Figura 4.36 recoge las curvas tensión-deformación de las probetas entalladas ensayadas al aire y con carga *in-situ* de hidrógeno. En ella se puede observar, claramente, la tendencia descendente de la resistencia a tracción a medida que aumenta la agresividad del medio.

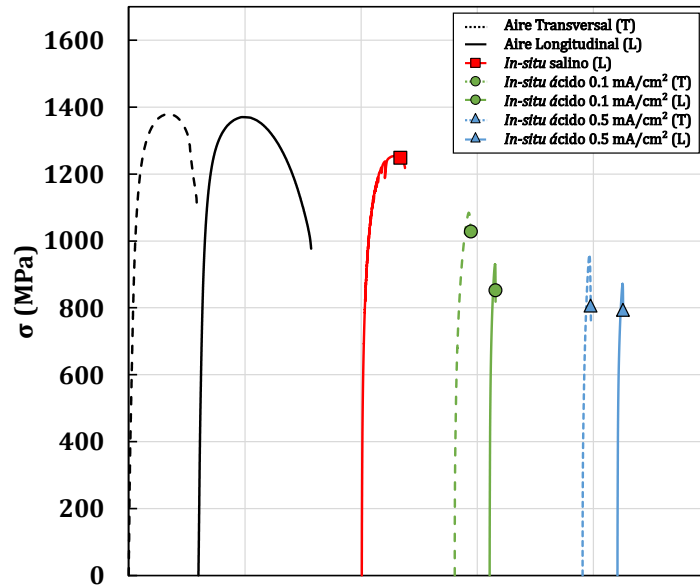


Figura 4.36. Curvas tensión deformación obtenidas en ensayos de tracción con probeta entallada en diferentes condiciones. Acero DSS2205.

Por su parte, en la Figura 4.37 se muestran las superficies de fractura de estas probetas ensayadas bajo la menor velocidad de desplazamiento en los distintos medios.

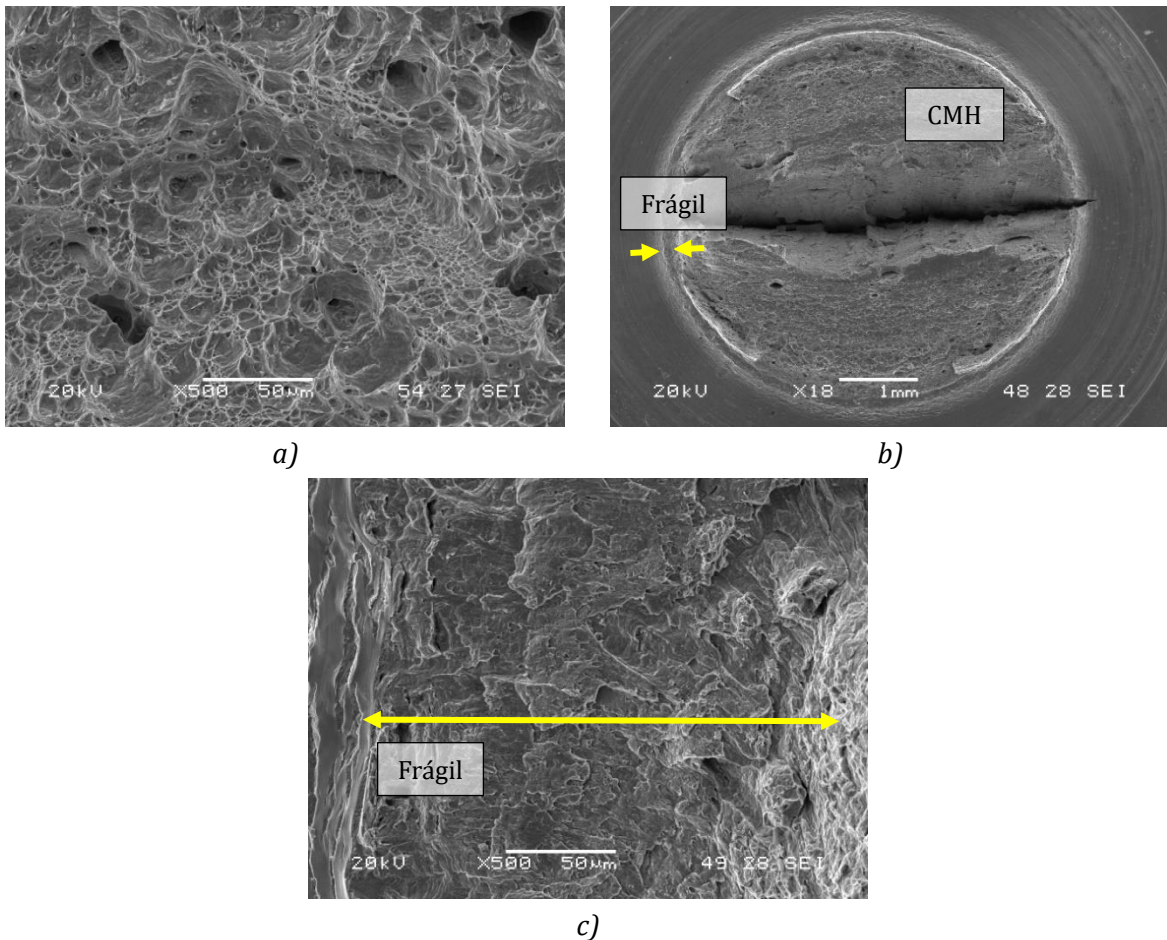


Figura 4.37. Superficies de fractura de las probetas entalladas del acero DSS2205, (a) ensayadas al aire, y (b) con el electrolito salino, vista general, (c) detalle zona estirada.

En el caso de la probeta ensayada al aire, el micromecanismo operativo fue totalmente dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos (Figura 4.37 a)). En los ensayos realizados con carga de hidrógeno *in-situ* con el electrolito salino el micromecanismo predominantemente sigue siendo el dúctil (coalescencia de microhuecos), pero también se constató la presencia de un anillo exterior, con una profundidad muy pequeña, de unas 15-20 μm con un aspecto diferente (Figura 4.37 b)). En la Figura 4.37 c) se muestra un detalle a más aumentos de esta región, en la que apenas se aprecian microhuecos, y que asemeja ser una región muy deformada, como la que ya se había visto en las probetas de tracción lisas.

Por otro lado, en la Figura 4.38 se recoge el aspecto de las superficies de fractura de estas probetas ensayadas en el medio más agresivo, con las dos densidad de corriente. Se hace notar que, a pesar de que los parámetros mecánicos obtenidos con ambas densidades habían sido bastante parecidos, en la superficie de fractura se encontraron diferencias significativas. Cuando se utilizó una densidad de corriente de 0.1 mA/cm², ya en la imagen de la vista general tomada a pocos aumentos (Figura 4.38 a)) se observan nítidamente las dos regiones características en estas probetas, región dúctil en el centro, y anillo exterior caracterizado por un micromecanismo de fractura frágil. La profundidad de este anillo es claramente dependiente de la severidad del medio y del tiempo de ensayo (obsérvense los resultados de la “zona fragilizada” en la tabla 4.14). Así, cuando se observa la superficie de fractura de las probetas ensayadas bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm² (Figura 4.38 b)) el micromecanismo de fractura frágil ocupa prácticamente la totalidad de la sección de la probeta, exhibiendo únicamente algunas pequeñas zonas dúctiles (señaladas en la figura con elipses amarillas). Además, se observó también la presencia de grietas en la dirección del bandeado ferrita/austenita (señaladas en la figura con flechas). Este tipo de superficie de fractura es típico de aceros dúplex y así lo han reportado otros investigadores [37,70,141,144,145].

Indicar, por último, qué en todos los ensayos realizados con el electrolito ácido, independientemente de la densidad de corriente aplicada, en la región frágil se pudieron diferenciar claramente las bandas de ferrita y austenita, observándose una fractura de cuasi-clivaje muy plana en la ferrita mientras que la morfología de la fase austenítica era mucho más rugosa, lo que denota una cierta plasticidad de esta fase. La Figura 4.38 c) recoge una imagen representativa del aspecto exhibido por ambas fases en esa zona.

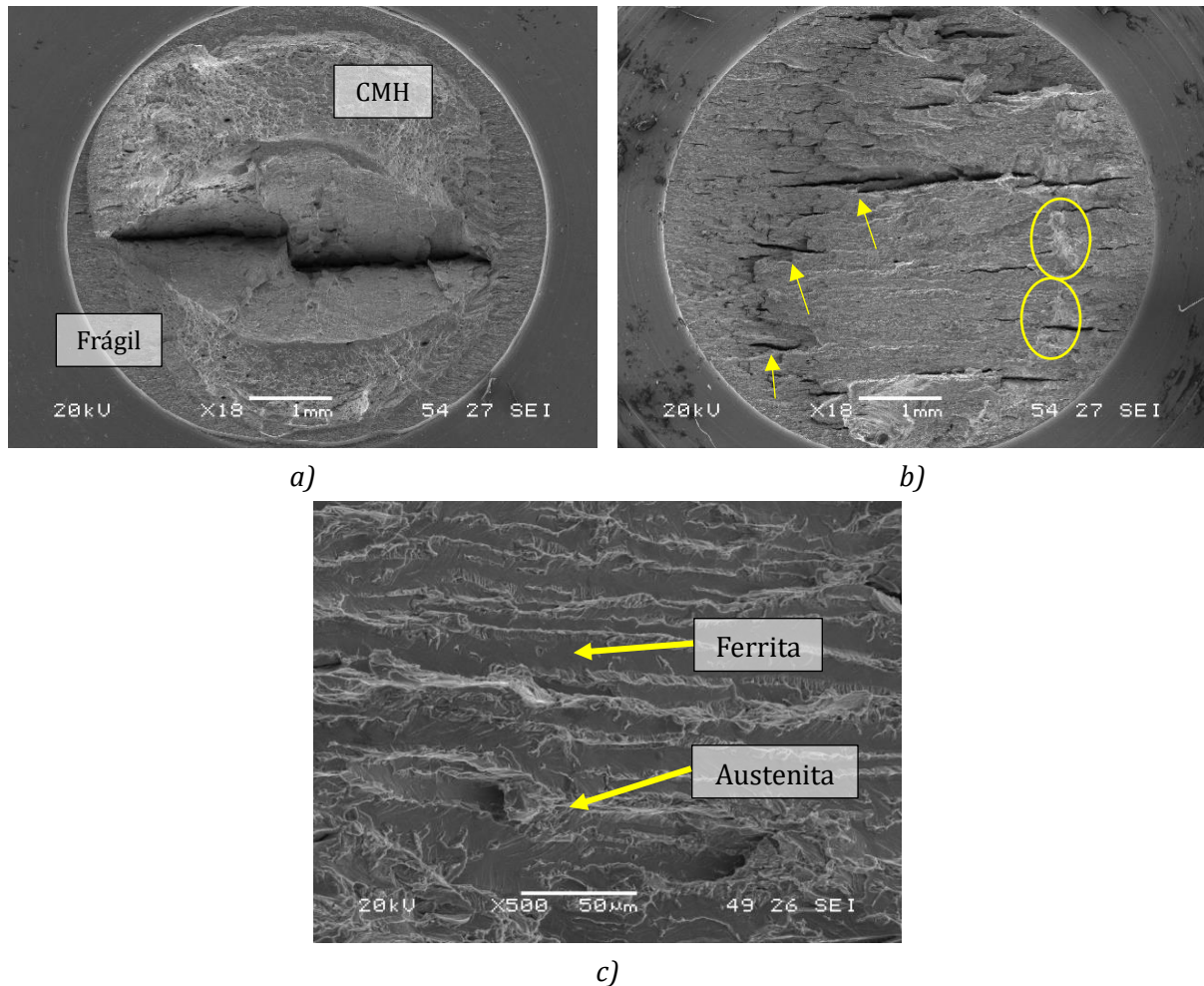


Figura 4.38. Superficies de fractura de probetas entalladas del acero DSS2205 ensayadas en electrolito ácido, (a) $i = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, (b) $i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$, (c) detalle zona frágil.

4.2.3.1.3. Discusión de los resultados

Como se ha demostrado en este trabajo el acero DSS2205 es susceptible de fragilización por hidrógeno, sobre todo en ambientes muy agresivos, siendo un hecho conocido también que la microestructura juega un papel muy importante en dicha susceptibilidad [18,60]. El acero DSS2205 está compuesto por dos fases, ferrita y austenita, en proporciones parecidas (aproximadamente 50/50). En las chapas laminadas en caliente, como la que se ha utilizado en este trabajo, la austenita, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC), es el constituyente disperso y adopta una morfología, tipo lámina, alargada en dirección longitudinal (y transversal en menor medida), y apilada en la dirección del espesor, mientras que la ferrita, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (BCC), actúa como constituyente matriz.

La diferente estructura cristalina de ambas fases será la responsable del diferente comportamiento de las mismas ante el hidrógeno. Así, la red FCC de la austenita, con un mayor factor de empaquetamiento atómico (menos espacio libre) hace que la difusividad del hidrógeno en esta fase sea entre 10^5 - 10^6 veces más pequeña (más lenta) que, en la ferrita, pero a cambio, al disponer de intersticios más voluminosos, la solubilidad del hidrógeno en la austenita es entre 2-3 órdenes de magnitud superior que en la ferrita [18,146].

4. Resultados y discusión

De este modo, tras ser absorbido, el hidrógeno difunde en la microestructura del acero DSS2205 a través de la ferrita, acumulándose, mayoritariamente en las intercaras ferrita/austenita. Wu et al. [147], utilizando técnicas de microimpresión de hidrógeno (HMT) y microscopía de barrido con sonda Kelvin (SKPFM), demostraron que las intercaras ferrita/austenita eran las trampas mayoritarias de este tipo de aceros y, además, diferentes autores [144,148] observaron la presencia de grietas inducidas por la presencia de hidrógeno a lo largo de dichas intercaras. Así se explica la presencia de las grietas que se había mostrado en la Figura 4.38 b). Este tipo de grietas se muestran con más detalle en la Figura 4.39. Estas grietas estarían entonces localizadas en las intercaras ferrita/austenita del acero dúplex.

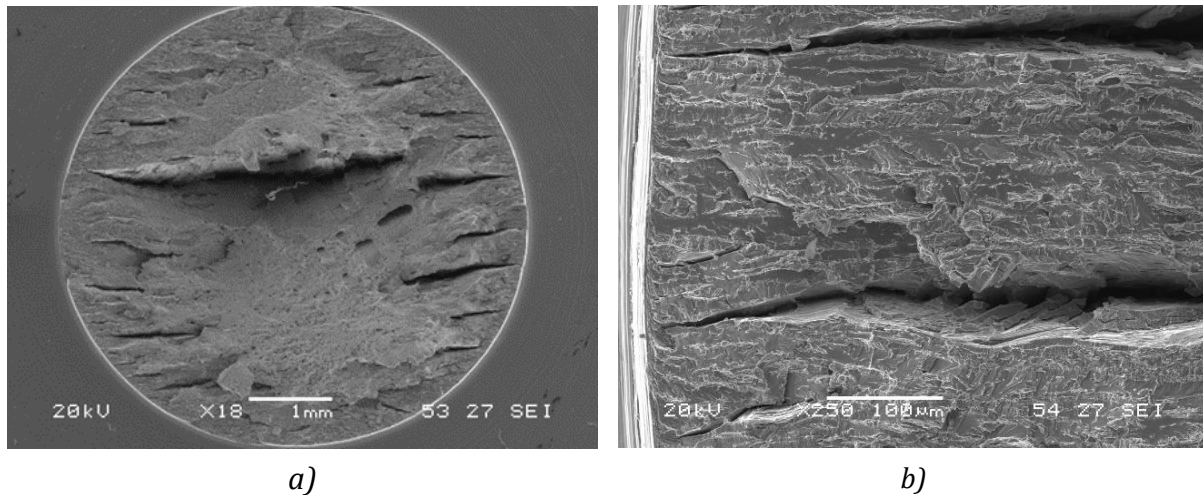


Figura 4.39. Superficie de fractura de probeta de tracción entallada del acero DSS2205 ensayada in-situ (electrolito ácido), (a) vista general con grietas secundarias, (b) detalle de las grietas.

El camino preferente que seguiría el hidrógeno en su difusión en función de la orientación de las bandas ferrita/austenita se muestra esquemáticamente en la Figura 4.40. La mayoría del hidrógeno, como ya se ha comentado, difunde a través de la ferrita mientras que las bandas de austenita actúan prácticamente como barreras a dicha difusión. De este modo, la difusión del hidrógeno tiene un comportamiento aproximadamente similar en las probetas longitudinales y transversales. Sin embargo, en la dirección del espesor se tendría un camino mucho más tortuoso y, por lo tanto, una difusión apreciablemente más lenta en las probetas longitudinales. De hecho, Wu et al [147] observaron un coeficiente de difusión significativamente inferior en la dirección del espesor en comparación con la dirección longitudinal.

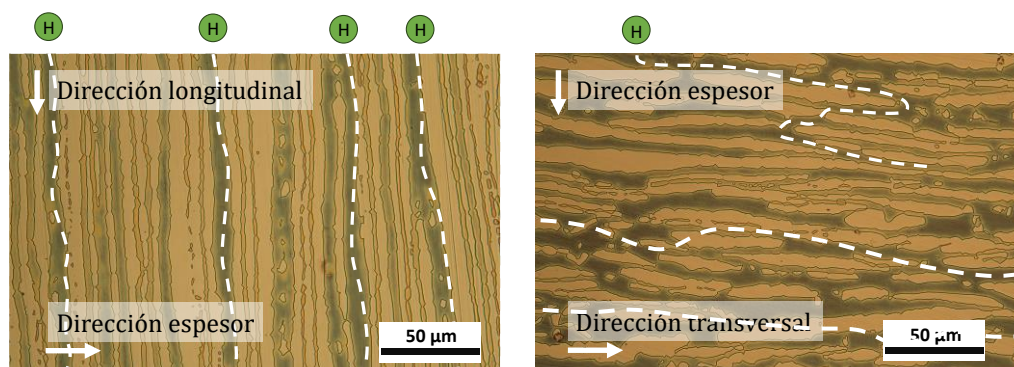


Figura 4.40. Difusión del hidrógeno en la dirección longitudinal, transversal y del espesor.

Por otro lado, la poca diferencia en cuanto a índices de fragilización observada entre las probetas longitudinales y transversales se refleja, gráficamente, en la Figura 4.41, en la que se comparan los índices de fragilización de probetas tanto lisas como entalladas, obtenidos en las dos direcciones utilizando el electrolito ácido. Excepto la reducción de área medida en probetas lisas, el resto de los parámetros son similares en ambos tipos de probetas. El efecto de la orientación de la probeta en el caso de la reducción de área está claramente relacionado con la sección ovalada observada en la superficie de rotura de las probetas lisas (ver Figuras 4.34 a) y c)), en las que el eje menor de la elipse corresponde a la dirección del espesor de la chapa original, es decir a la dirección en la que se apilan unas sobre otras las bandas ferrita/austenita.

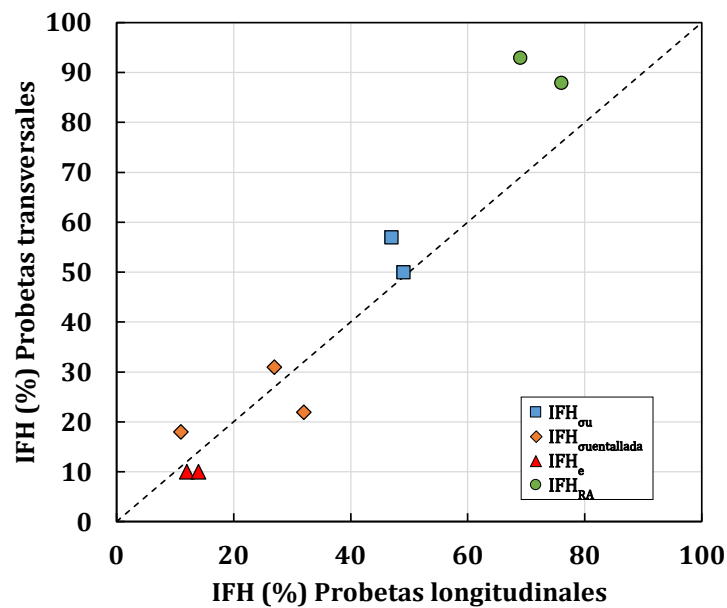


Figura 4.41. Comparación de los índices de fragilización de hidrógeno (ensayos de tracción sobre probetas lisas y entalladas) de las probetas con orientación longitudinal y transversal

En lo que respecta a la influencia de la entalla, en la Figura 4.42 se muestran los índices de fragilización correspondientes a la resistencia a la tracción en probetas lisas y entalladas para diferentes condiciones de ensayo. Se observa que la fragilización exhibida por las probetas entalladas es siempre mayor y que, además, esta diferencia se acentúa cuanto mayor es la severidad o agresividad del medio (mayor actividad de hidrógeno). Volviendo a recordar la teoría de Oriani, ya mencionada anteriormente, el hidrógeno se acumula en la región de la probeta que está sometida a la mayor tensión hidrostática, dando lugar a concentraciones locales de hidrógeno que son tanto mayores cuanto mayor es dicha tensión hidrostática. Obviamente, los niveles de tensión hidrostática son siempre apreciablemente mayores en las probetas entalladas debido al efecto concentrador de tensiones que provoca la entalla y, consecuentemente, la acumulación de hidrógeno y a su vez la fragilización observada es siempre apreciablemente mayor en esta geometría.

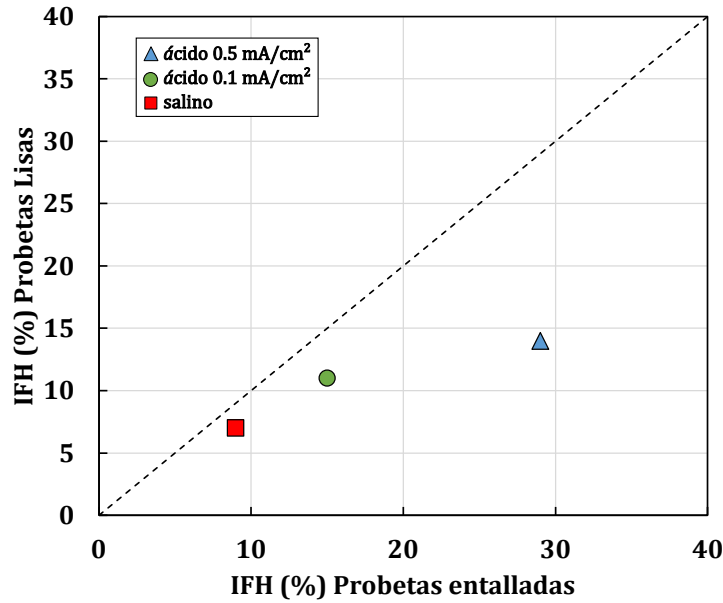


Figura 4.42. Índices de fragilización de hidrógeno respecto a la resistencia a la tracción medidos en ensayos sobre probetas lisas y entalladas en diferentes ambientes.

Por último, operando del mismo modo que se había explicado con el acero 42CrMo4-700, se utilizó la ecuación (4.5) para determinar la profundidad hasta la que llegaría el hidrógeno en los ensayos de tracción entallada realizados utilizando el electrolito ácido (se han utilizado los resultados obtenidos con las probetas longitudinales y transversales). Los resultados que se obtienen utilizando un coeficiente de difusión del hidrógeno igual a $6.02 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, que es el que se ha obtenido en este grado de acero en los ensayos de permeación de hidrógeno, predicen, en todos los casos, penetraciones muy bajas, de entre 0.1 y 0.2 mm, lo que no concuerda con la profundidad de la zona fragilizada que siempre estaba por encima de 0.5 mm. No obstante, si se recalculan estas profundidades de penetración del hidrógeno utilizando ahora el coeficiente de difusión calculado en el primer transitorio $D_{\text{app}} = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, que corresponde a la llegada del primer flujo de hidrógeno a través de la ferrita, los resultados ya se asemejan mucho con la profundidad fragilizada, como puede verse en la Figura 4.43. La bisectriz trazada en esta figura muestra la perfecta correspondencia entre las profundidades calculadas y medidas, por lo que parecería entonces que bastaría la llegada de este primer flujo de hidrógeno para propiciar la fragilización del acero DSS2205.

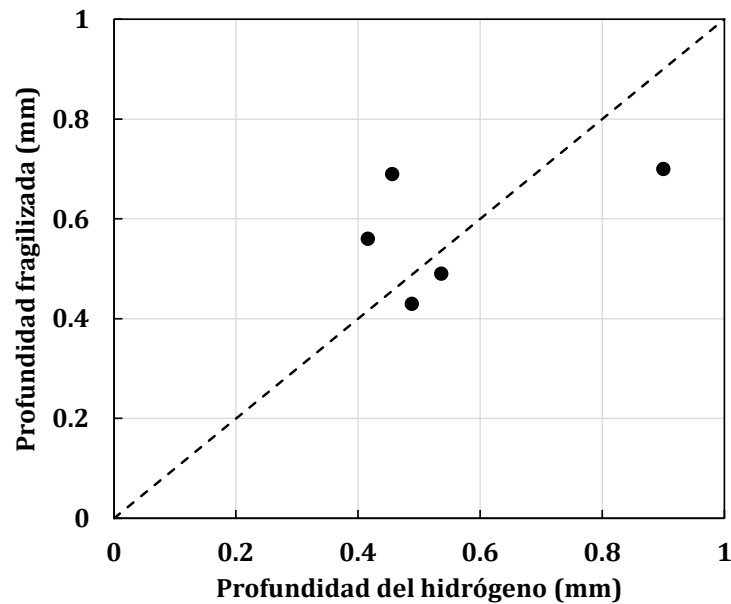


Figura 4.43. Relación entre la profundidad fragilizada y la profundidad que alcanza el hidrógeno en los ensayos de tracción entallada. Acero DSS2205.

4.2.3.2. Ensayos de tenacidad con carga de hidrógeno *in-situ*

Como ya se había adelantado en el capítulo dedicado a la metodología, en los ensayos de tenacidad a la fractura realizados con el acero DSS2205, además de la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, también se evaluó la influencia de la orientación del bandeado ferrita/austenita en relación al crecimiento de la grieta. En la Figura 4.44 se ha representado de modo esquemático como se encontraba orientado el bandeado en los dos tipos de probetas ensayadas respecto de la dirección de propagación de la grieta. Se destaca que, durante el ensayo de fractura, la grieta crece en una dirección paralela a las bandas en las probetas T-L, mientras que en las probetas T-S las bandas de austenita se encuentran orientadas transversalmente a la dirección de crecimiento de la grieta.

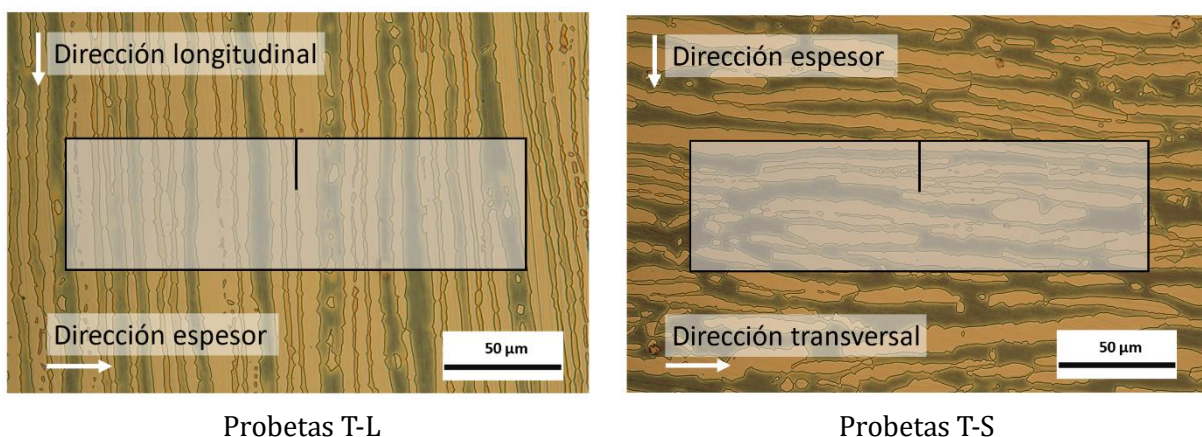


Figura 4.44. Orientación del bandeado ferrita/austenita en las probetas T-L y en las probetas T-S del acero DSS2205.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos, se realizaron ensayos bajo las mismas condiciones con los dos tipos de probeta. Con ambos tipos de probeta se evaluó la susceptibilidad a

la fragilización por hidrógeno utilizando tanto un electrolito salino (3% NaCl) bajo densidades de corriente de 0.04 y 0.5 mA/cm², como un electrolito ácido (1M H₂SO₄ + 0.25 g/L As₂O₃) bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm². Estas condiciones equivalen respectivamente a contenidos de hidrógeno de 4.04, 13.5 y 24.25 ppm. Se recuerda que se había estimado que para una presión de hidrógeno de 1000-1200 bares la cantidad de hidrógeno que se introduciría a 40°C era de 3.21-3.74 pm, por lo que la condición menos severa (electrolito salino, $i = 0.04 \text{ mA/cm}^2$) puede estimarse equivalente a una situación real de servicio bastante agresiva. Por otro lado, debido al bajo coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero DSS2205 se decidió realizar todos los ensayos a una velocidad de desplazamiento de 0.01 mm/min, excepto en los ensayos realizados al aire, en ausencia de hidrógeno, en los que se empleó una velocidad de ensayo convencional de 1 mm/min.

4.2.3.2.1. Probetas T-L

Los resultados de los ensayos de fractura obtenidos con las probetas T-L se recogen en las Figuras 4.45, 4.46 y en la tabla 4.15. Se realizaron al menos dos ensayos por condición, pero para hacer más sencilla su visualización, únicamente se representó un ensayo representativo en cada caso.

La figura 4.34 muestra las curvas Carga-COD y, al igual que se había visto con el acero 42CrMo4-700, la fragilización por hidrógeno ya se aprecia con claridad en estas curvas: a medida que entra más hidrógeno en el acero, la carga máxima registrada en el ensayo disminuye y una vez alcanzado ese máximo, la caída de la carga es más brusca. Con ello, y conforme se observa en la Figura 4.35 las curvas J-R obtenidos son más bajas y también más planas conforme crece la agresividad del medio. La tabla 4.12 recoge el valor de la tenacidad necesario para iniciar el crecimiento de la grieta, $J_{0.2}$, el índice de fragilización por hidrógeno correspondiente, $IFH_{0.2}$, así como el valor de J necesario para hacer crecer la grieta 1 mm ($J_{1.2-0.2}$).

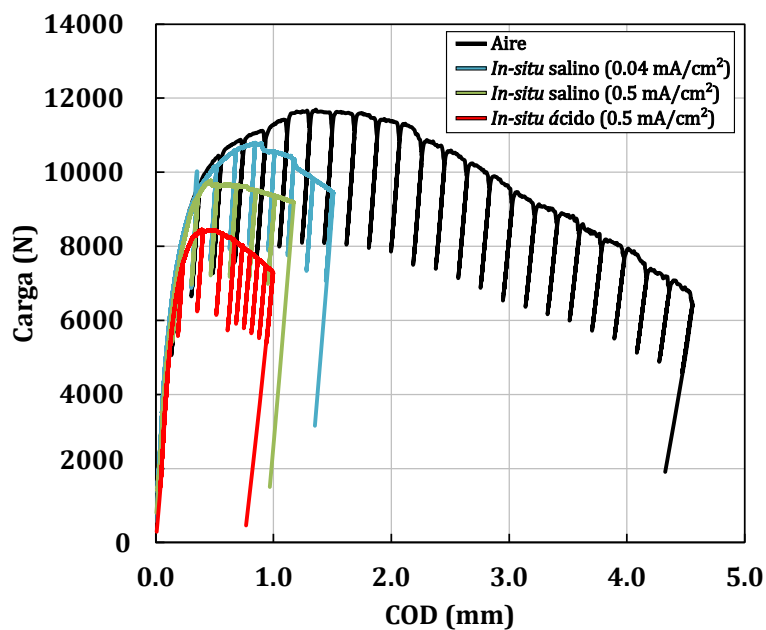


Figura 4.45. Curvas Carga-COD obtenidas con las probetas T-L del acero DSS2205 ensayado al aire e in-situ bajo diferentes electrolitos y densidades de corriente.

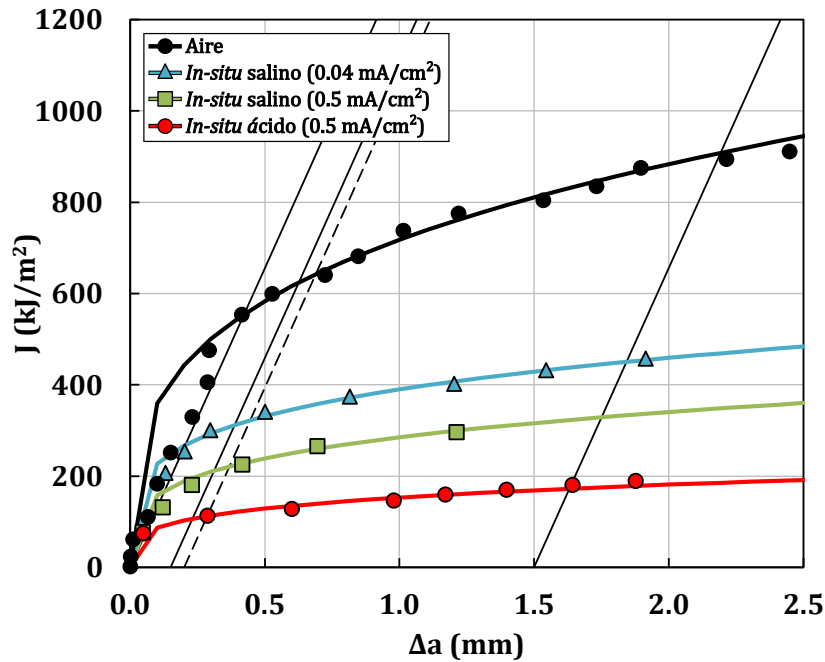


Figura 4.46. Curvas J-R obtenidas con las probetas T-L del acero DSS2205 ensayado al aire e in-situ bajo diferentes electrolitos y densidades de corriente.

Tabla 4. 15. Tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ (kJ/m²), índices de fragilización y valores $J_{1.2-0.2}$ obtenidos en ensayos in-situ con diferentes electrolitos y densidades de corriente para las probetas T-L del acero DSS2205.

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	$J_{1.2-0.2}$ (kJ/m ²)	IFH $J_{0.2}$ (%)
Aire	1	636±8	228	---
3% NaCl $i=0.04$ mA/cm ²	0.01	330±2	101	48.1
3% NaCl $i=0.5$ mA/cm ²	0.01	220±7	93	65.4
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ $i=0.5$ mA/cm ²	0.01	113±11	51	82.2

Como se recoge en la tabla 4.15, los resultados obtenidos muestran que, ya bajo la condición menos severa (electrolito salino, $i = 0.04$ mA/cm²), la tenacidad descendió de 636 a 330 kJ/m², dando lugar a un IFH _{$J_{0.2}$} = 48.1%. Por otro lado, la tenacidad del acero dúplex en presencia de hidrógeno siguió descendiendo conforme la cantidad de hidrógeno introducida era mayor, hasta 113 kJ/m² cuando se utilizó el electrolito ácido bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm², llegando en este último caso a un índice de fragilización del 82.2%. Es importante recordar que para las dos condiciones más agresivas, la cantidad de hidrógeno introducida en condiciones estáticas era ya muy superior a la que entraría bajo las presiones de hidrógeno más elevadas (ver tabla 4.4).

Pasando ahora al examen de las superficies de fractura, la Figura 4.47 recoge la superficie de fractura de una de las probetas ensayadas al aire. Se observó un mecanismo de fallo totalmente dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos.

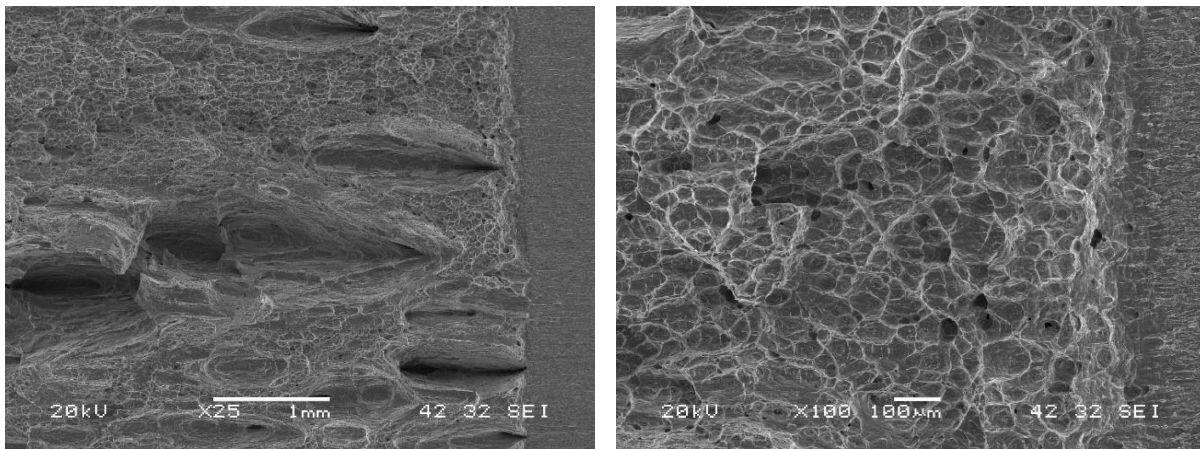


Figura 4.47. Superficies de fractura de probetas T-L del acero DSS2205 ensayadas al aire. Imágenes a diferentes aumentos.

Las superficies de fractura obtenidas en los ensayos realizados con carga *in-situ* de hidrógeno se muestran en la Figura 4.48. Ya bajo la condición menos severa, se empezó a observar la presencia de profundas grietas, situadas en el plano TL, perpendicular al plano de crecimiento de grieta (se han identificado con flechas en la Figura 4.48 b)). Estas grietas corresponden a deslaminaciones de las intercaras austenita-ferrita motivadas por las fuertes acumulaciones de hidrógeno que se habrían producido en las citadas intercaras.

Por otro lado, en esta misma condición, a pesar de que la velocidad de ensayo fue muy lenta, al inicio del crecimiento de la grieta, la concentración de hidrógeno presente en el frente de la pregrieta es aún insuficiente para modificar el mecanismo de fallo que se había observado al aire, y éste sigue siendo dúctil (Figura 4.48 c)). Sin embargo, a medida que la grieta avanza, el micromecanismo de fallo se modifica, pasando a ser frágil, clivaje (Figura 4.48 d)). Al aumentar la densidad de corriente utilizada en el medio salino, la concentración de hidrógeno aumenta, y cuando la grieta comienza a crecer ya hay suficiente cantidad para que el mecanismo de fractura sea totalmente frágil desde el inicio del ensayo (Figura 4.48 e)). Esta superficie de fractura, observada bajo un mayor número de aumentos, permitió diferenciar con claridad la morfología de fallo en las dos fases constitutivas (Figura 4.48 f)): rotura muy plana en la ferrita (clivaje puro) y apariencia rugosa en la austenita, lo que denota una cierta plasticidad antes de la rotura.

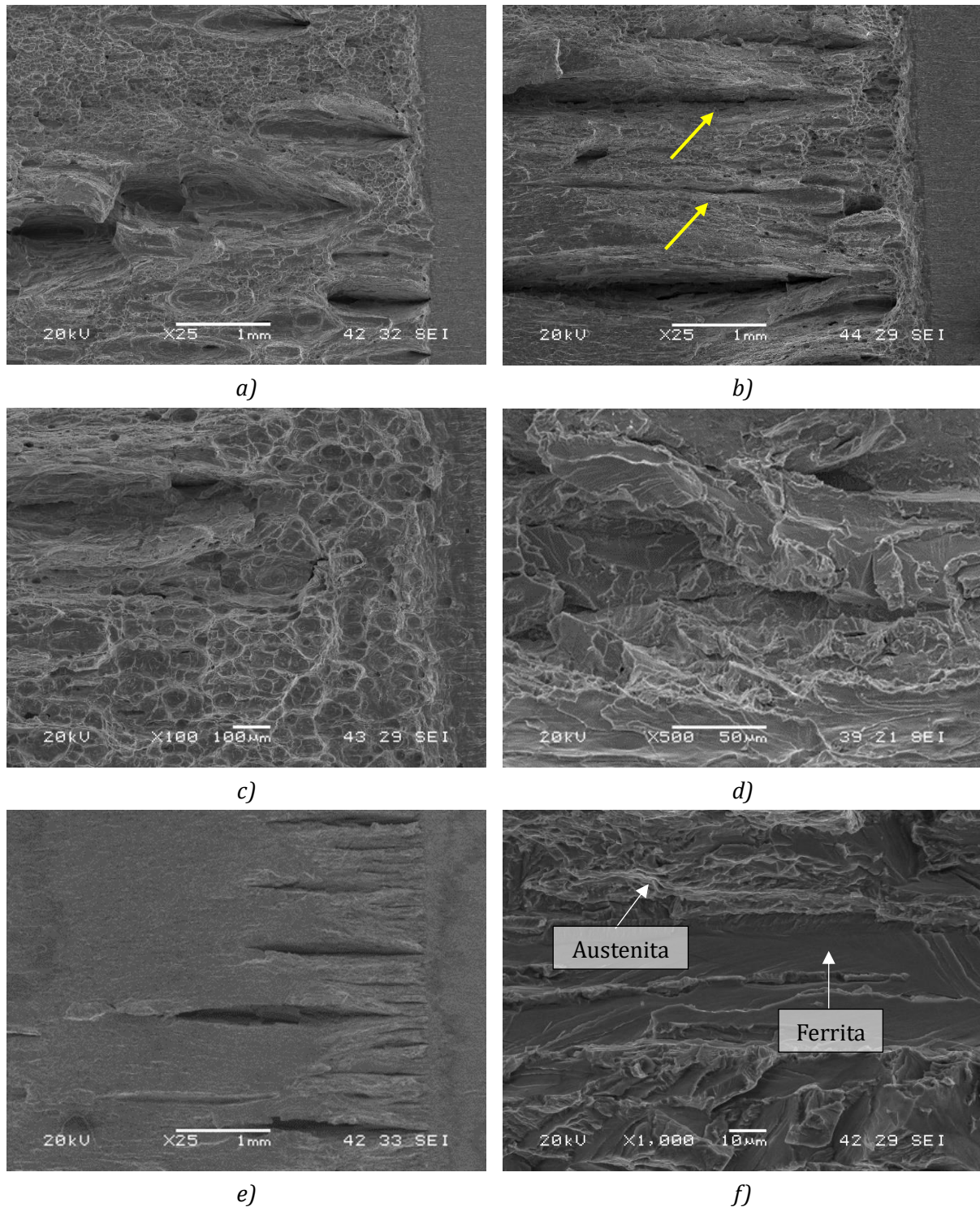


Figura 4.48. Superficies de fractura de probetas T-L del acero DSS2205, (a) ensayo al aire, (b) con electrolito salino bajo una densidad de corriente 0.04 mA/cm^2 , vista general, (c) detalle del inicio del crecimiento de la grieta (CMH), (d) detalle de la zona frágil, y bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm^2 , (e) vista general, y (f) detalle de la zona frágil.

Cuando se utilizó el electrolito ácido, y en virtud de la aún mayor entrada de hidrógeno, la superficie de fractura se muestra aún más frágil. En la Figura 4.49 se vuelve a incluir la micrografía del ensayo al aire (Figura 4.49 a)), a modo de comparación, y se muestran también fractografías obtenidas en la condición más agresiva (Figuras 4.49 b) y c)). Como puede observarse en la Figura 4.38 c), las bandas de austenita y ferrita se identifican también con bastante claridad, y también se

aprecia una mayor presencia de deslaminaciones, así como el inicio de alguna de ellas marcadas con flechas amarillas en la misma imagen.

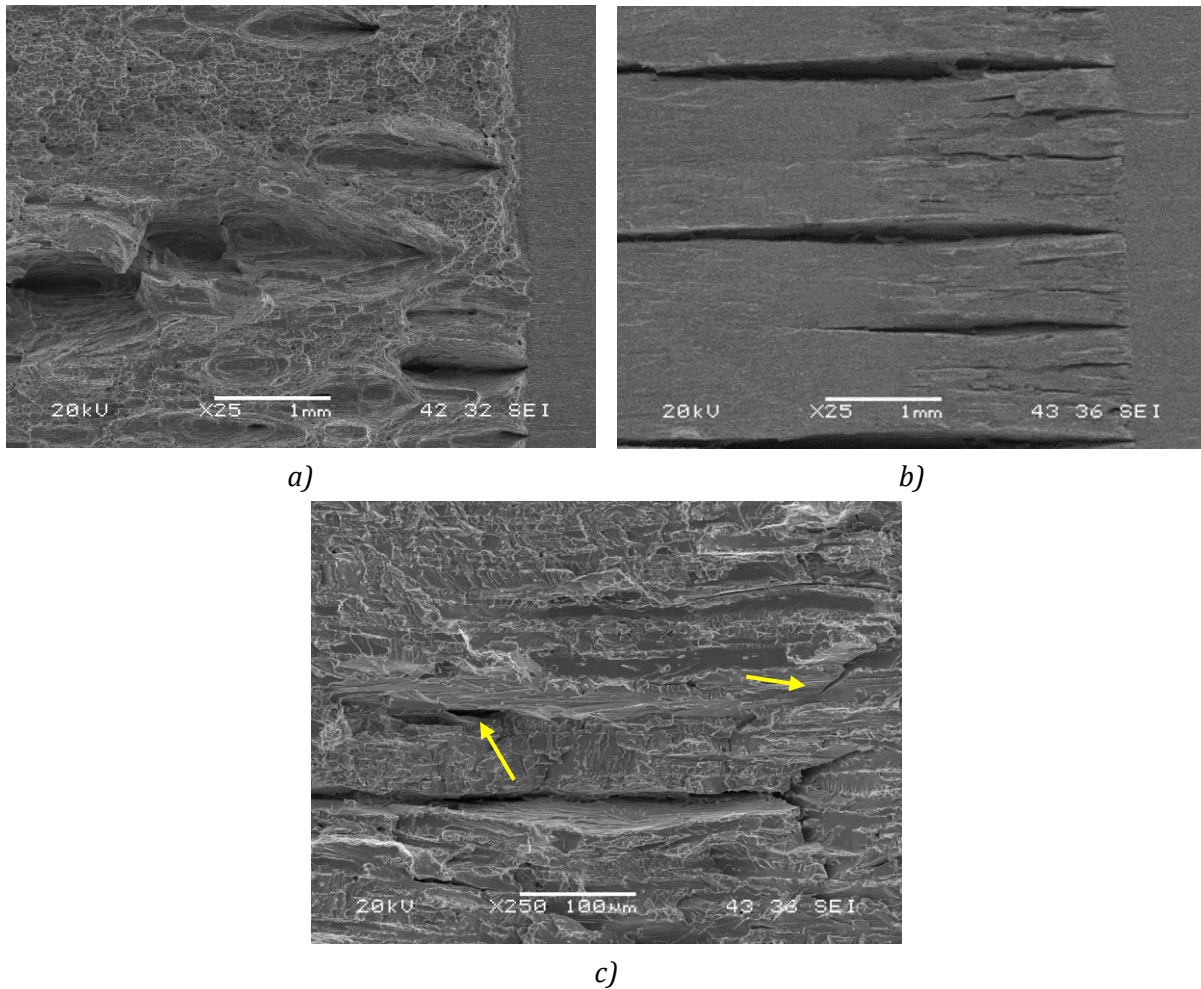


Figura 4.49. Superficies de fractura de las probetas T-L del acero DSS2205, (a) ensayadas al aire, con electrolito ácido bajo una densidad de corriente 0.5 mA/cm^2 , (b) vista general, (c) detalle deslaminaciones..

4.2.3.2.2. Probetas T-S

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre las probetas T-S del acero dúplex 2205 se recogen en Figuras 4.50, 4.51 y en la Tabla 4.16. Como ya había ocurrido en los ensayos descritos con anterioridad, el efecto del hidrógeno y su agresividad es ya patente en las curvas Carga-COD (Figura 4.50) y se traduce en un descenso progresivo de las curvas J-R (Figura 4.40), que además son cada vez más planas. Como el ancho de las probetas T-S era de apenas 10 mm (espesor de la chapa original), el máximo crecimiento de grieta posible durante el ensayo fue de apenas 1-1.5 mm, dando así lugar a pocos puntos experimentales entre las líneas de exclusión trazadas en la determinación de las curvas J-R. Por esta razón, el ajuste en este tipo de probetas se realizó únicamente con el método de la normalización, comentado en la metodología.

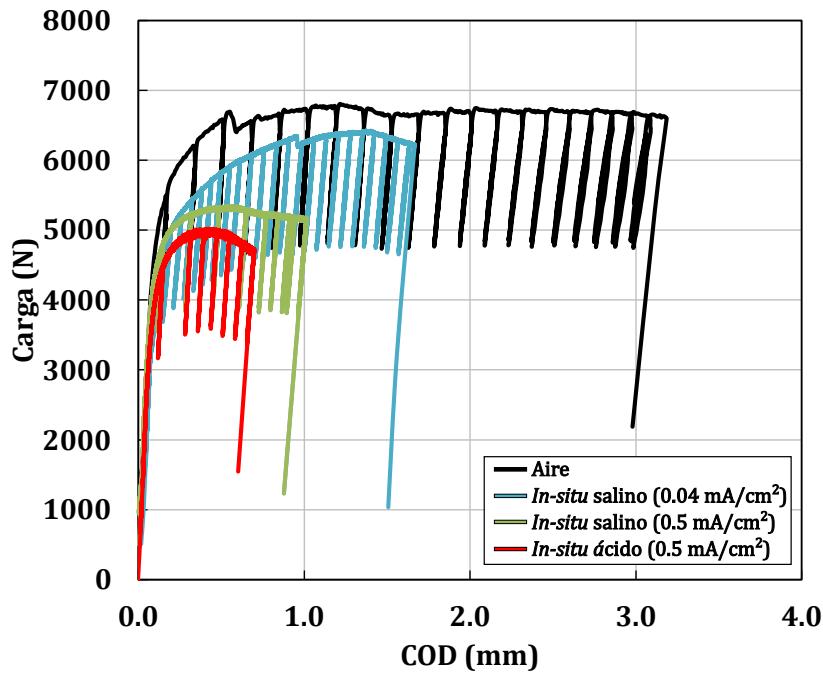


Figura 4.50. Curvas Carga-COD de las probetas T-S del acero DSS2205 ensayado al aire e in-situ bajo diferentes electrolitos y densidades de corriente.

Fijándonos en las curvas J-R (Figura 4.51), se observó que los puntos experimentales generados en el ensayo realizado al aire siguen una trayectoria similar a la de la línea de enromamiento (obsérvense sobre todo los últimos puntos registrados en el ensayo), lo que denotaría un crecimiento de grieta mínimo o incluso la ausencia de crecimiento de la grieta en el ensayo (hecho observado posteriormente en el examen microfractográfico). No obstante y a modo de comparación, se ha estimado un valor de $J_{0.2} = 800$ kJ/m² para la tenacidad a la fractura de este acero utilizando las probetas T-S.

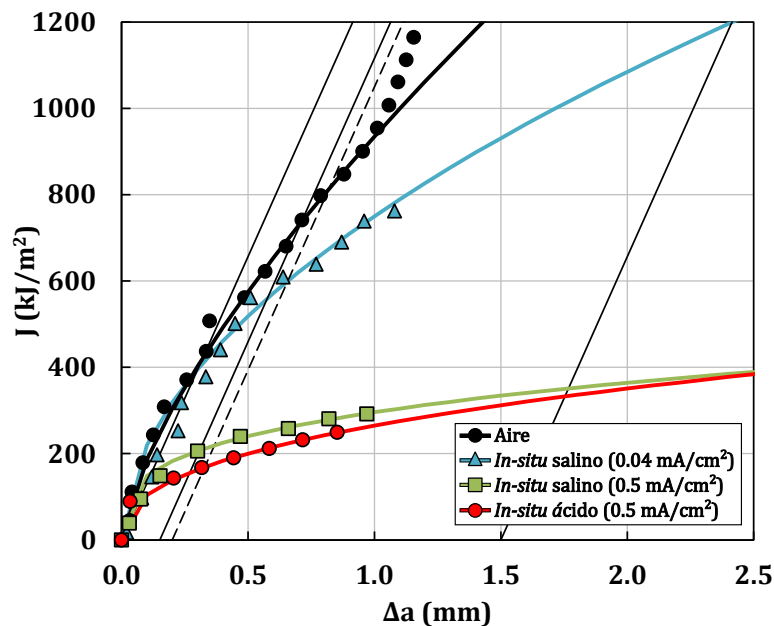


Figura 4.51. Curvas J-R para las Probetas T-S del acero DSS2205 ensayado al aire e in-situ bajo diferentes electrolitos y densidades de corriente.

Tabla 4. 16. Tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ (kJ/m²), índices de fragilización y valores de $J_{1.2-0.2}$ obtenidos en ensayos con carga de hidrógeno *in-situ* y diferentes electrolitos y densidades de corriente con las probetas T-N del acero DSS2205.

Ambiente	Velocidad ensayo (mm/min)	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	$J_{1.2-0.2}$ (kJ/m ²)	IFH $J_{0.2}$ (%)
Aire	1	800±9	1017	---
3% NaCl i=0.04 mA/cm ²	0.01	628±40	835	21.5
3% NaCl i=0.5 mA/cm ²	0.01	224±9	107	72.0
1M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ i=0.5 mA/cm ²	0.01	184±20	123	77.0

En el ensayo realizado con carga de hidrógeno con el medio menos severo (salino 0.04 mA/cm²), la tenacidad a la fractura ha descendido un 21.5%, desde unos 800 kJ/m² (aunque recuérdese que este valor es solo aproximado y se ha determinado gráficamente en la figura 4.40, dado que en realidad la grieta no había crecido) hasta 628 kJ/m². La influencia del hidrógeno fue mucho más evidente cuando se aumentó la densidad de corriente hasta los 0.5 mA/cm² y, sobre todo, cuando se utilizó el electrolito ácido con trióxido de arsénico, obteniéndose respectivamente tenacidades a la fractura iguales a 224 y 184 kJ/m². Es importante recordar de nuevo que la concentración de hidrógeno introducida en estos últimos ensayos era muy alta, en comparación con la que entraría bajo las mayores presiones de hidrógeno que se utilizan en los servicios reales

Como ya habíamos comentado, en la superficie de fractura de las probetas ensayadas al aire no se observó crecimiento alguno de la grieta, sino una zona fuertemente deformada (zona enromada) justo después de la pregrieta, como se puede ver en la Figura 4.52 a). En esta misma figura, se observa que incluso ensayado al aire el acero presenta deslaminaciones de las bandas ferrita/austenita. Por su parte, en todas las probetas T-S ensayadas *in-situ* se observaron deslaminaciones en **plano TL** (Figura 4.52 b)), es decir, las deslaminaciones tienen lugar en el plano en el que se sitúan las intercaras austenita-ferrita en la microestructura de este acero. Estas deslaminaciones compiten con su crecimiento con la grieta generada por fatiga y actuando como “crack arresters”, evitando así la propagación de la grieta, y dando lugar valores de $J_{0.2}$ relativamente elevados. En los ensayos llevados a cabo con el electrolito salino y la densidad de corriente más baja (0.04 mA/cm²), se observó una zona dúctil (que llegó a alcanzar 800 μm en alguna zona concreta del espesor de la probeta) inmediatamente después de la pregrieta, seguida de una región plana caracterizada por el micromecanismo frágil de clivaje (Figura 4.52 b). En esta misma condición de ensayo, bajo un mayor número de aumentos, se observaron también pequeñas deslaminaciones dentro de la zona dúctil descrita anteriormente (Figura 4.52 c)). Finalmente, en la Figura 4.52 d) se muestra la región en la que actuó ya el micromecanismo frágil, caracterizado por la presencia de clivajes en las bandas de ferrita y fractura con una cierta plasticidad (zonas rugosas, aparentemente muy deformadas) en las bandas de austenita.

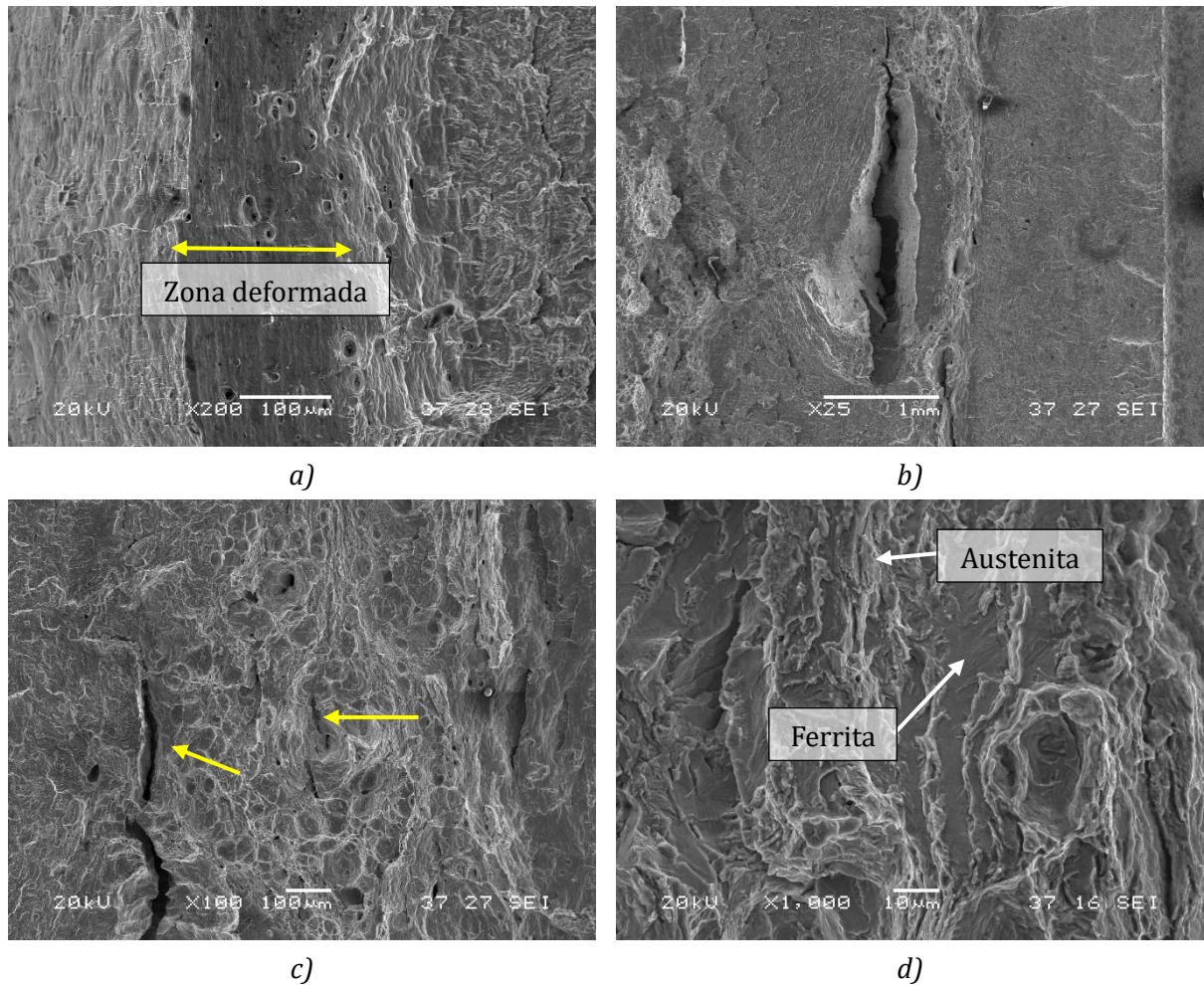


Figura 4.52. Superficies de fractura de las probetas T-S del acero DSS2205 ensayadas (a) al aire, y con electrolito salino bajo una densidad de corriente de 0.04 mA/cm^2 , (b) vista general, (c) detalle de pequeñas deslaminaciones al final de la región dúctil, (d) detalle de la rotura frágil.

Observando los valores de $J_{0.2}$ mostrados en la tabla 4.13 y las curvas J-R de la Figura 4.40, la diferencia entre el electrolito salino bajo la densidad de corriente de 0.5 mA/cm^2 y el electrolito ácido fue bastante pequeña. De igual modo, apenas ha habido diferencias apreciables en las superficies de fractura observadas en las probetas ensayadas en ambas condiciones. En ambos casos, la cantidad de hidrógeno presente ya cuando empieza a crecer la grieta es suficiente para provocar un crecimiento de grieta frágil (Figuras 4.53 a) y b)). Además, a una distancia inferior a $100 \mu\text{m}$ del final de la pregrieta se encontró una gran deslaminación, perpendicular al avance de la grieta, que incluso llegaba a atravesar el espesor completo de la probeta en el caso del electrolito ácido. Como ya se comentó anteriormente, estas deslaminaciones tienen un efecto inhibitor del crecimiento de la grieta. Bajo un mayor número de aumentos, se pudo observar con un mayor grado de detalle tanto el aspecto de la superficie de fractura en estas dos probetas como el inicio de las citadas deslaminaciones, que, como ya se comentó, siguen las intercaras de las bandas ferrita/austenita presentes en el acero dúplex (Figuras 4.53 c) y d)).

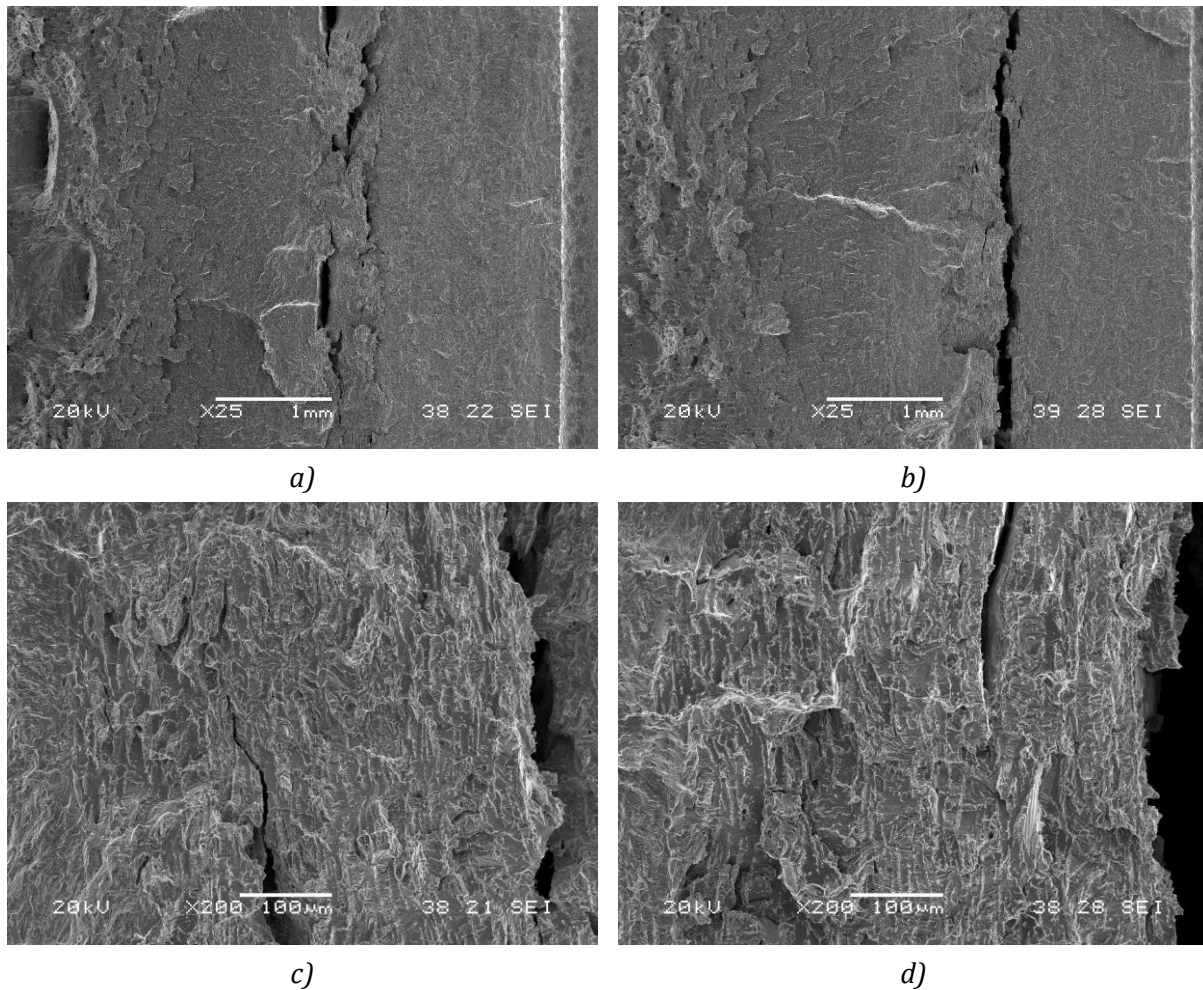


Figura 4.53. Superficies de fractura de las probetas T-S del acero DSS2205 ensayadas bajo una densidad de corriente 0.5 mA/cm^2 con (a, c) el electrolito salino y (b, d) con el electrolito ácido con trióxido de arsénico, (a, b) vista general, (c, d) detalle de las superficies de fractura con deslaminaciones secundarias.

4.2.3.2.3. Discusión de los resultados

En la Figura 4.53 se muestra un esquema del plano de fractura (plano LS en las probetas T-L y plano TS en las probetas T-S) su orientación respecto a las bandas de ferrita/austenita en las dos geometrías de probeta estudiadas. En dichas figuras también se ha marcado, con una línea roja, la posición de las deslaminaciones. Se aprecia entonces que las deslaminaciones observadas en las superficies de fractura de todas las probetas tienen lugar siempre en el plano TL.

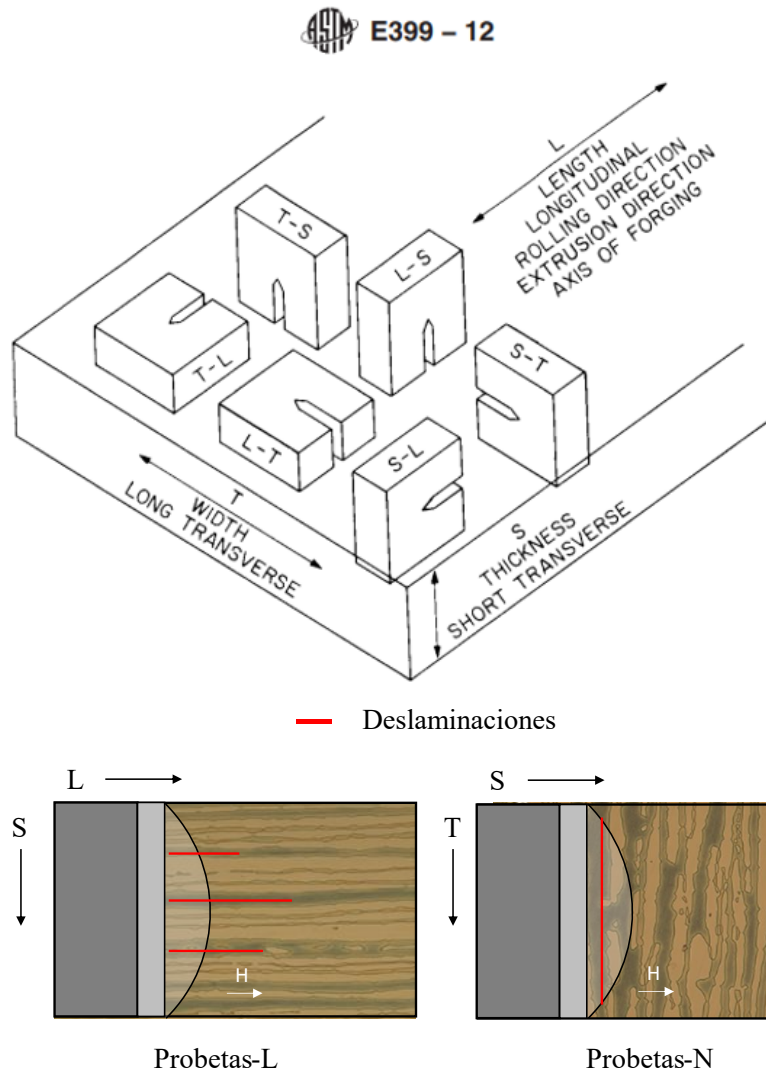


Figura 4.53. Orientación del bandeo ferrita/austenita en relación a la superficie de fractura de las probetas T-L y en las probetas T-S y localización de las deslaminaciones observadas.

Por su parte, los valores de $J_{0.2}$ obtenidos en todos los ensayos de tenacidad a la fractura se han representado de forma conjunta en la Figura 4.53. En todos los escenarios estudiados, se obtuvieron mayores valores de tenacidad con las probetas T-S. Esta diferencia puede explicarse desde dos puntos de vista. El primero de ellos, ya se ha comentado anteriormente, y tiene que ver con la presencia de las deslaminaciones. En el caso de las probetas T-S, las deslaminaciones generadas ya desde el inicio del crecimiento de la pregrieta por fatiga dificultan el crecimiento de ésta. Este tipo de comportamiento es común en materiales anisótropos [149,150]. La segunda razón, está relacionada con la entrada de hidrógeno desde la punta de la grieta. La difusión del hidrógeno, perpendicular al bandeo, que tiene lugar en las probetas T-S es mucho más tortuosa y lenta que cuando entra paralelamente a las bandas ferrita/austenita (probetas T-L).

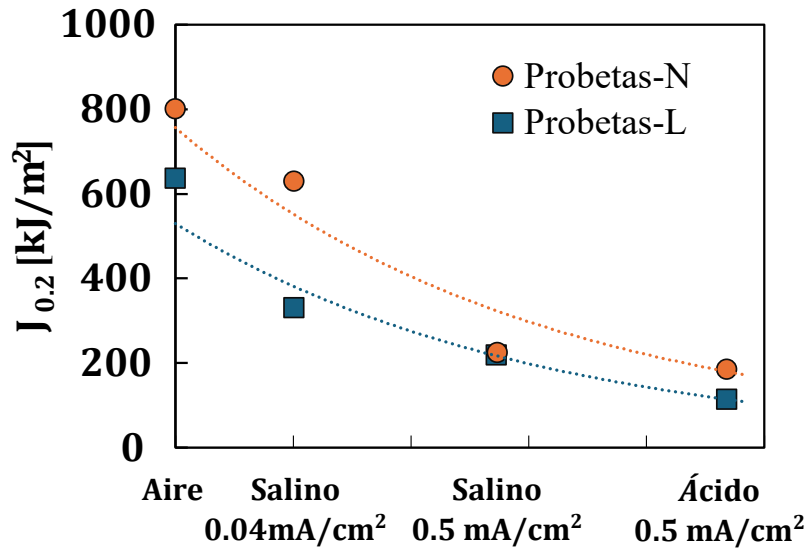


Figura 4.55. Tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$, bajo diferentes condiciones de ensayo realizados utilizando probetas T-L y T-S.

Este último enfoque puede verse mejor acudiendo a la Figura 4.56. Al igual que se explicó en los ensayos de tracción, como el coeficiente de difusión del hidrógeno es varios órdenes de magnitud mayor en la ferrita que en la austenita, el hidrógeno difunde mucho más rápido en las probetas T-L a través de las bandas de ferrita, que están orientadas en la dirección de entrada del hidrógeno (Figura 4.56 a)). Sin embargo, en las probetas T-S, las bandas de ferrita y austenita se encuentran apiladas en la dirección perpendicular a la de entrada y difusión del hidrógeno, por lo que el camino de difusión es mucho más tortuoso (Figura 4.56 b)) y, por lo tanto, la difusión será apreciablemente más lenta. Además, durante estos ensayos, el hidrógeno se acumula en las intercaras ferrita/austenita promoviendo la aparición de las ya mencionadas deslaminaciones. En los ensayos con las probetas T-S, debido a la corta distancia que recorre el hidrógeno, estas acumulaciones ocurren cerca o inmediatamente después de la pregrieta.

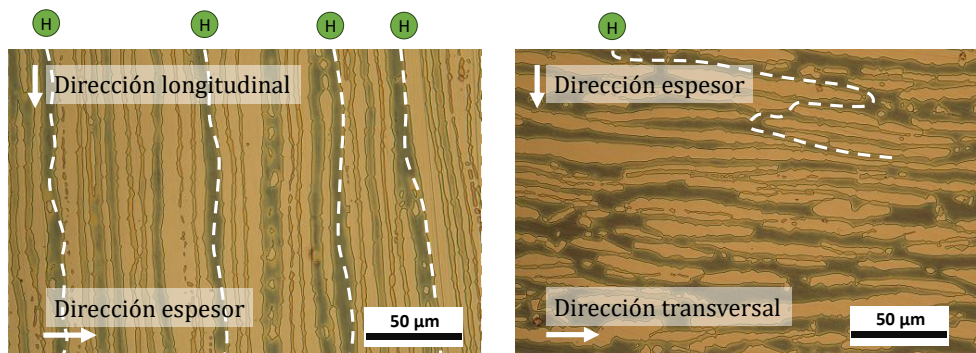


Figura 4.56. Difusión del hidrógeno en (a) las probetas T-L y (b) en las probetas T-S, en los ensayos realizados con entrada in-situ de hidrógeno

En base a la observación de las superficies de fractura, las deslaminaciones inicialmente se explicaron en virtud de fuertes de acumulaciones de hidrógeno que tenían lugar en las intercaras ferrita/austenita, hasta dar lugar a su descohesión cuando se alcanzaba una concentración crítica. Esta explicación es consistente con los resultados obtenidos por otros investigadores [145,151,152].

La acumulación de hidrógeno en estas intercaras se puede explicar por el mecanismo propuesto por Okayasu et al. [153]. Estos investigadores explican como difunde el hidrógeno a través de la microestructura del acero DSS2205 en el curso de los ensayos de tenacidad a la fractura con carga *in-situ* de hidrógeno. En la zona plástica generada en el frente de la grieta, las dislocaciones pueden transportar hidrógeno en su movimiento y cuando se encuentran con zonas de alta energía de atrapamiento de hidrógeno, como son las intercaras ferrita/austenita [140], las dislocaciones ceden el hidrógeno que transportan, que se acumula en esas intercaras, hasta alcanzar una concentración crítica suficiente para dar lugar a la aparición de grietas, como las deslaminaciones que se han observado en este trabajo. Esta misma explicación es también válida asumiendo que el hidrógeno difunde preferentemente a través de la ferrita y se va acumulando progresivamente en las intercaras ferrita-austenita. Wu et al. también estudiaron la influencia de la microestructura y el carácter anisótropo del acero DSS2205 [147,154,155]. De acuerdo con estos autores, la dirección del bandado en relación con la posición de la grieta juega un papel decisivo en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del acero, de modo que la resistencia a la fractura aumenta cuando la grieta crece perpendicularmente al bandado. Por otro lado, Claeys et al. [37] estudiaron el efecto del hidrógeno en la transformación martensítica de la fase austenita en el acero DSS2205, confirmando dicha transformación y, además, observaron la presencia de grietas en la austenita.

En base a estas observaciones, en el curso de esta tesis y en colaboración con el grupo de trabajo Sustainable Materials Science de la Universidad de Gante, se realizó un estudio utilizando la técnica EBSD con la finalidad de determinar la situación de las deslaminaciones en la microestructura del acero DSS2205. En la Figura 4.57 se puede apreciar que las grietas progresan normalmente a lo largo de las intercaras ferrita-austenita, llegando a atravesar la ferrita para continuar su progresión por otra intercara.

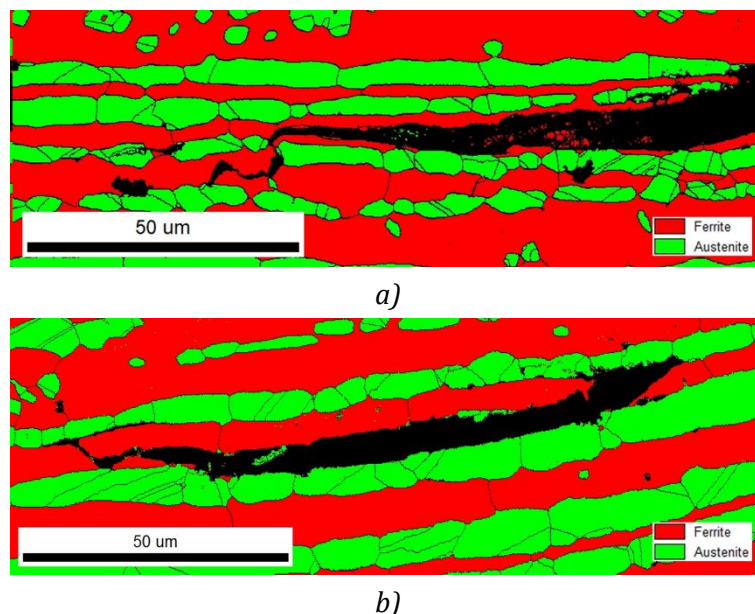


Figura 4.57. Ejemplos de propagación de las grietas en las probetas T-L ensayadas (a) con el electrolito salino y 0.04 mA/cm^2 y (b) con electrolito ácido y 0.5 mA/cm^2 .

En la tabla 4.17 se recogen los valores de la distancia a la que estaría el valor máximo de tensión hidrostática respecto a la punta de la grieta, X_{max} , obtenidos sabiendo que $X_{max} = J_{0.2}/\sigma_{ys}$, utilizando

el límite elástico y el valor $J_{0.2}$ obtenido para cada ensayo. Como valor del límite elástico para el acero DSS2205 se ha tomado 528 MPa, independientemente del tipo de probeta. Puede observarse que los valores de X_{max} son siempre menores en el caso de las probetas T-S y esa distancia va siendo más pequeña conforme crece la agresividad del medio.

Tabla 4.17 Distancia a la que se sitúa el máximo de la tensión hidrostática (X_{max}) para las diferentes condiciones ensayadas con el acero DSS2205 y tiempos para los que se alcanzó en los ensayos el valor $J_{0.2}$.

Ambiente	Geometría Probeta	Tiempo $J_{0.2}$ (min)	X_{max} (μm)
3% NaCl $i=0.04 \text{ mA/cm}^2$	Probeta T-L	135	630
	Probeta T-S	142	1180
3% NaCl $i=0.5 \text{ mA/cm}^2$	Probeta T-L	106	420
	Probeta T-S	73	430
1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$ $i=0.5 \text{ mA/cm}^2$	Probeta T-L	83	210
	Probeta T-S	76	350

Asimismo, y del mismo modo que se hizo con el acero 42CrMo4-700, se estimó la evolución del contenido de hidrógeno en los ensayos de fractura realizados con carga *in-situ* de hidrógeno, utilizando la expresión (4.6). En el caso del acero DSS2205 se utilizaron los tres coeficientes de difusión que se determinaron en los ensayos de permeación electroquímica, $6.02 \cdot 10^{-14}$, $1.37 \cdot 10^{-13}$ y $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, que corresponden respectivamente a la difusión del hidrógeno a través de la austenita, a través de la ferrita con un ritmo ralentizado por las trampas y a la difusión por el centro de las bandas de ferrita (sin apenas interferencia). Se hace notar también que estos coeficientes se habían medido con una orientación de probeta que solo nos va a permitir analizar las probetas T-L (la difusión de hidrógeno en las probetas T-S sería significativamente más lenta. La Figura 4.58 muestra, gráficamente, los resultados obtenidos tras esa simulación. En dicha figura también se ha representado el tiempo requerido para alcanzar el valor de $J_{0.2}$ y la posición del punto de máxima triaxialidad, X_{max} , en cada una de las condiciones analizadas (morada la menos severa, naranja la intermedia y roja la más severa).

Como puede observarse, las condiciones para la fragilización en las probetas T-L sólo se alcanzaría en la condición más severa y utilizando un coeficiente de difusión próxima al más rápido (punto rojo en la Figura 4.58). Sin embargo, hemos podido observar que la entrada de hidrógeno ha fragilizado el acero DSS2205 en todos los casos. Este hecho podría fundamentarse, en el caso de las probetas T-L, en que el hidrógeno entraría relativamente rápido a través de la ferrita que en este caso se encontraría muy bien orientada favoreciendo la difusión, por lo que el coeficiente de difusión real sería mayor que los empleados en el cálculo recogido la Figura 4.58.

Sin embargo, en el caso de las probetas T-S, la dirección de entrada del hidrógeno coincide con la dirección en la que la difusión es más lenta y, además, en estas probetas la distancia a recorrer por el hidrógeno para la fragilización, X_{max} , es aún mayor, por lo que la fragilización solo parece posible si,

como se indicaba en la referencia [153], las dislocaciones transportarían el hidrógeno en su rápido movimiento en la zona plástica.

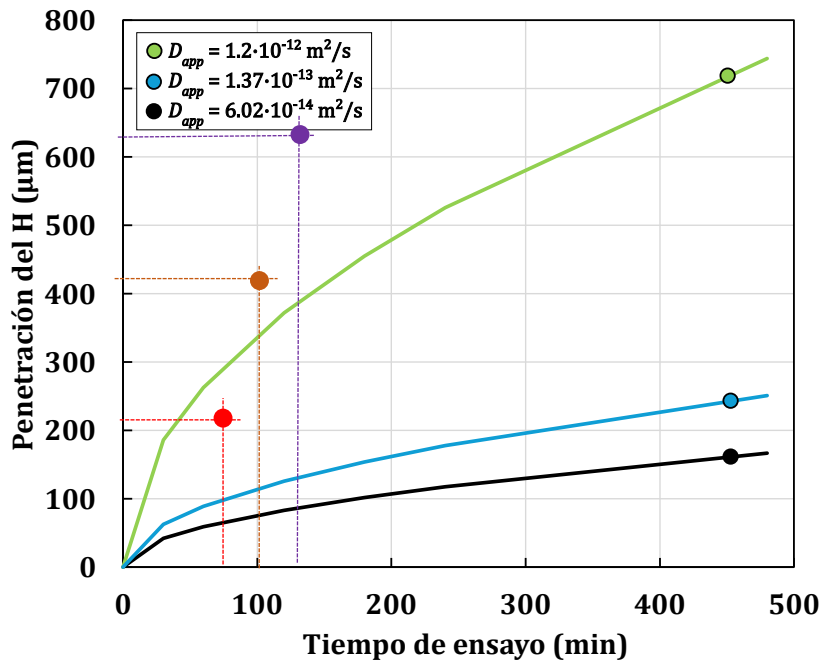


Figura 4.58. Distancia penetrada por el hidrógeno durante los ensayos de tenacidad a la fractura realizados con carga *in-situ* de hidrógeno con el acero DSS2205.

En la Figura 4.59 se presenta el mecanismo más probable a la hora de explicar la fragilización en el acero DSS2205 en los ensayos de tenacidad a la fractura realizados con carga *in-situ* de hidrógeno. En el caso de las probetas T-L, el hidrógeno que entra desde el extremo de la grieta difunde fácilmente a lo largo de las bandas de ferrita (tanto por difusión como atrapado en las dislocaciones móviles). Por otro lado, en estas probetas, las deslaminaciones (líneas azules en la Figura 4.59) a lo largo de las intercaras ferrita/austenita, aparecen y crecen paralelamente al plano de grieta, afectando muy poco al crecimiento de la grieta principal.

Sin embargo, en las probetas T-S, la disposición de las bandas ferrita/austenita es prácticamente perpendicular a la dirección de avance de las grietas, de modo que no solo las deslaminaciones inhiben el crecimiento de la misma, sino que las propias bandas de austenita, con un coeficiente de difusión muchísimo más pequeño, entorpece el avance del hidrógeno y, consecuentemente, dificulta el proceso de fragilización.

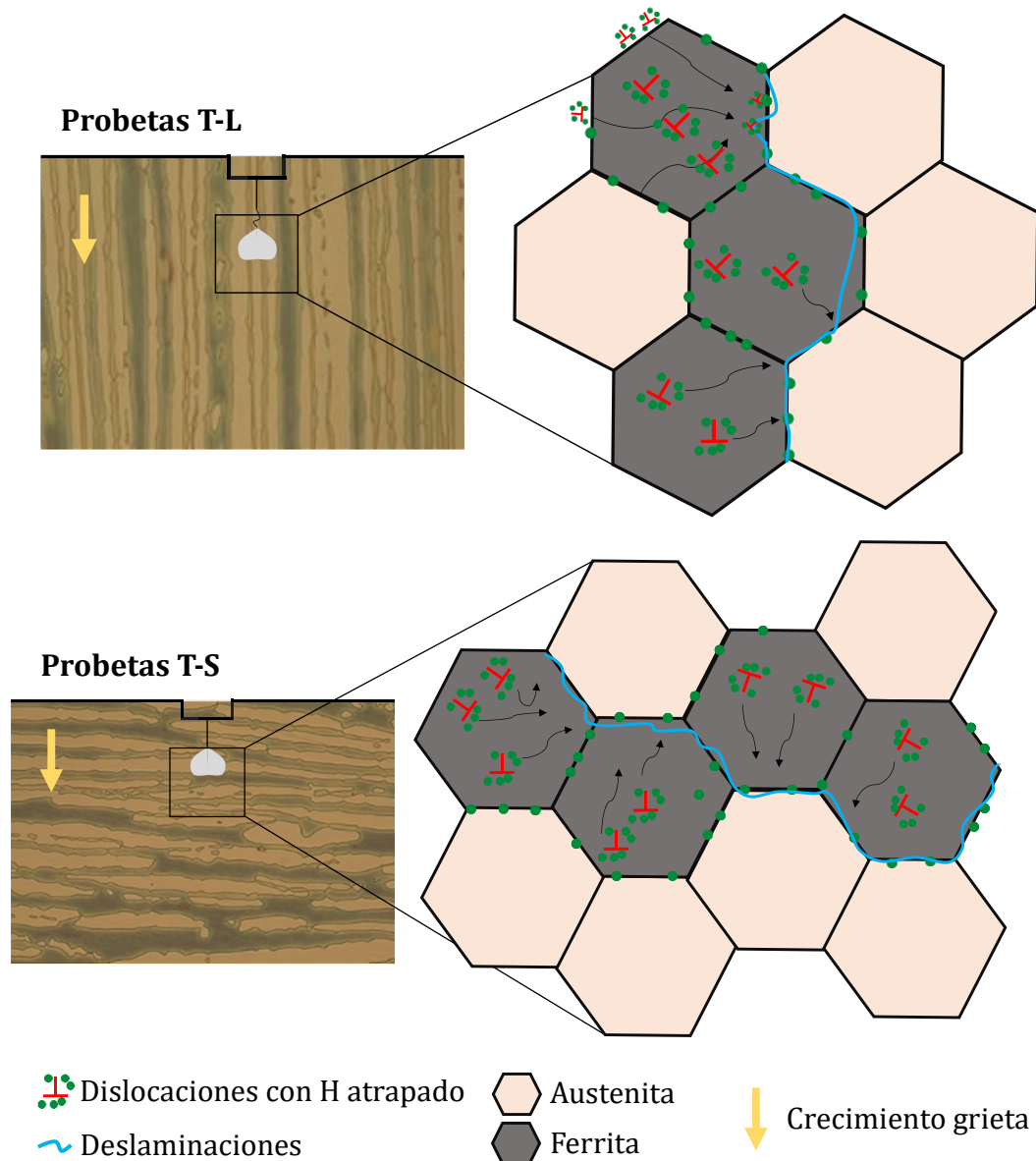


Figura 4.59. Mecanismo de fragilización por hidrógeno propuesto para los ensayos de tenacidad a la fractura con carga in-situ de hidrógeno realizados con el acero DSS2205.

4.3. Uso de los aceros 42CrMo4-700 y DSS2205 para el almacenamiento y distribución de hidrógeno

En este apartado final se ha evaluado la aplicabilidad de los dos tipos de aceros estudiados, 42CrMo4-700 y DSS2205 para su uso en el almacenamiento y transporte de hidrógeno teniendo en cuenta la normativa vigente existente y los materiales que hoy en día se utilizan para dicho propósito.

La European Industrial Gases Association (EIGA) junto al código ASME B31.12 han fijado unos requisitos de obligado cumplimiento para la fabricación de depósitos destinados a contener hidrógeno a presión, así como gasoductos para el transporte este gas [80–82]. Dicha normativa estipula que en el caso de los depósitos que vayan a ser utilizados para almacenar hidrógeno a muy alta presión (hasta 800-1000 bares), el límite elástico del acero debe ser menor de 855 MPa, requisito destinado a limitar la fragilización por hidrógeno, dado que la susceptibilidad a la fragilización por

hidrógeno aumenta al hacerlo el límite elástico del acero. Por su parte, para la fabricación de gasoductos, que son elementos que van típicamente soldados y trabajan a presiones inferiores (normalmente por debajo de 200 bares), la normativa exige el uso de un acero con un carbono equivalente menor a 0.45% y una tenacidad a la fractura, K_{IC} mayor que $55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

En la Figura 4.60 se recoge la variación del coeficiente de difusión y de la densidad de trampas con el límite elástico de algunos aceros destinados al almacenamiento (aceros CrMo y CrMoV sometidos a diferentes tratamientos térmicos de temple y revenido) y transporte de hidrógeno (grado API 5L), junto con los correspondientes valores medidos en los dos aceros estudiados en esta tesis doctoral, DSS2205 y 42CrMo-700.

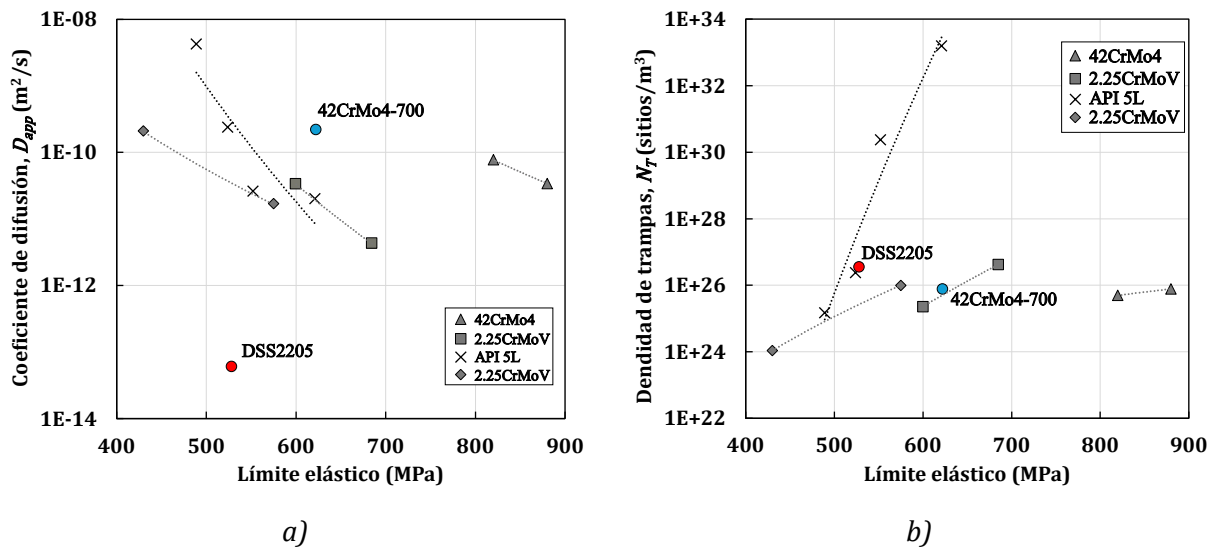


Figura 4.60. (a) Coeficiente de difusión y (b) densidad de trampas frente al límite elástico de diferentes aceros destinados al almacenamiento y transporte de hidrógeno [57,156–160].

La figura 4.X nos muestra que, de forma general, al aumentar el límite elástico del acero también aumenta la densidad de trampas microestructurales de hidrógeno y disminuye el coeficiente de difusión. Por otro lado, también se observa que, a mayor densidad de atrapamiento, el coeficiente de difusión disminuye para todos los grados de acero representados en la figura. A este respecto, debe tenerse en cuenta que todos los mecanismos de endurecimiento utilizados para aumentar el límite elástico de los aceros (adición de aleantes, afino de grano, enfriamientos rápidos, deformación plástica en frío, etc.) generan trampas de hidrógeno (precipitados, juntas de grano, dislocaciones, etc.) y el incremento de la densidad de estas trampas se traduce en la disminución del coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero. Por otro lado, se destaca la posición del punto representativo del acero DSS2205 en estos gráficos, ya que mientras su densidad de trampas se sitúa en el mismo nivel que la del resto de los aceros, su coeficiente de difusión de hidrógeno es muy inferior al de los demás aceros representados. La razón está en la microestructura dúplex ($50\%\alpha/50\%\gamma$) de este acero frente a la microestructura 100% ferrítica del resto. El bajo valor del coeficiente de difusión del hidrógeno de este acero se consigue con una densidad de trampas relativamente baja, al tratarse de trampas de alta energía de atrapamiento (austenita e intercaras austenita/ferrita) que dificultan mucho la movilidad del hidrógeno.

Hemos visto también en este trabajo que el límite elástico del acero 42CrMo4-700 no disminuía con la entrada de hidrógeno (el límite elástico de este acero medido al aire era igual a 622 MPa),

mientras que el del acero DSS2205 bajaba ligeramente desde los 528 MPa al aire hasta 484 MPa (valor obtenido con carga electroquímica de hidrógeno desde el medio salino bajo 0.02 mA/cm²).

Por otro lado, la tenacidad a la fractura de estos aceros se ha medido bajo diferentes condiciones de entrada de hidrógeno en los ensayos con carga *in-situ*, por lo que en este análisis vamos a fijarnos exclusivamente en las situaciones que más se aproximaban al comportamiento esperado en una situación de servicio bajo alta presión de hidrógeno. En el caso del acero 42CrMo4-700, el medio salino bajo 0.2 mA/cm² introducía en el acero una cantidad de hidrógeno algo mayor (0.62 ppm) que la mayor presión de hidrógeno estimada de servicio, mientras que en el acero DSS2205 la situación aproximadamente equivalente correspondía al medio salino bajo 0.04 mA/cm² (4.04 ppm). Tomando la tenacidad $J_{0.2}$ medida al aire y bajo las condiciones citadas y utilizando la expresión que define la equivalencia entre $J_{0.2}$ y K_{Jc} ($K_{Jc} = [J_{0.2}E/(1-\nu^2)]^{1/2}$) se han obtenido los resultados que se exponen en la tabla 4.X.

Tabla 4.18. Límite elástico en hidrógeno y tenacidades al aire y en hidrógeno. Aceros 42CrMo4-700 y DSS2205

Material	σ_{ys} (en H) (MPa)	K_{Jc} (al aire) (MPa·m ^{1/2})	K_{Jc} (en H) (MPa·m ^{1/2})
42CrMo4-700	622	304	213
DSS2205	484	372	269

Se destaca que los valores estimados de K_{Jc} bajo presión de hidrógeno de estos dos aceros cumplen sobradamente con el límite que establece el código ASME B31.12 ($K_{Jc} \geq 55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

Por otro lado, en la Figura 4.61 se han representado los valores de la tenacidad a la fractura, K_{Jc} , de diferentes aceros utilizados en el transporte de hidrógeno (incluyendo uniones soldadas) junto a los correspondientes a los aceros 42CrMo4-700 y DSS2205 estudiados en este trabajo. Se destaca que los valores de la tenacidad obtenidos con los dos aceros 42CrMo4 y DSS2205, tanto al aire como especialmente en presencia de hidrógeno, son muy superiores a los del resto de los aceros representados.

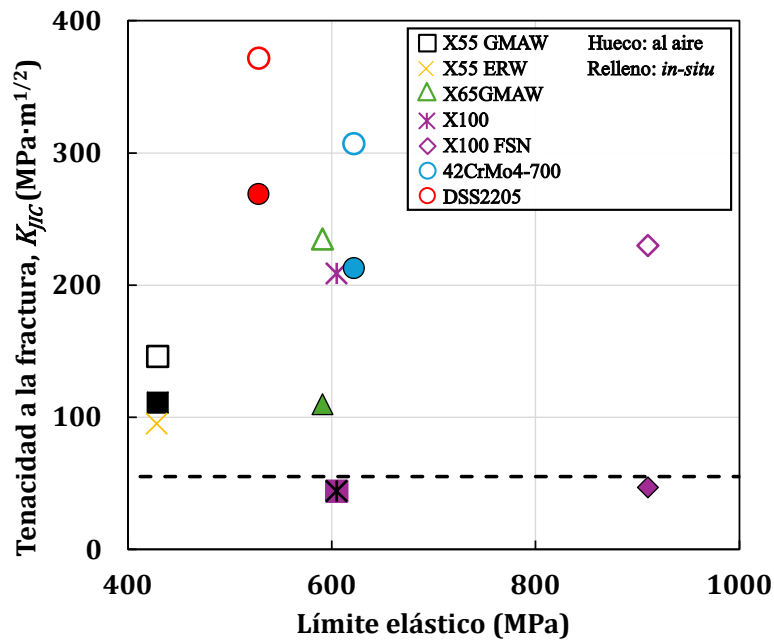


Figura 4.61. Tenacidad a la fractura vs. límite elástico. Diferentes aceros API 5L ensayados bajo presión de hidrógeno y aceros 42CrMo4-700 y DSS2205 (datos de [161])

Así, y a pesar de que tanto el acero 42CrMo4-700 como el acero DSS2205 tienen un carbono equivalente bastante mayor que 0.45%, utilizando precalentamiento, un soldeo con los parámetros adecuados y, si fuera necesario, tratamiento térmico post-soldo, su soldabilidad no revestiría mayores problemas. La aplicación de un tratamiento térmico post-soldo permitiría reducir la excesiva dureza que podría adquirir la ZAT del acero 42CrMo4-700 y, también, llevar la relación γ/α al valor 50%/50% que se habría perdido en la ZAT del DSS2205 (la zona de grano grueso que en el soldeo de este acero alcanza una temperatura muy alta se enriquece en ferrita).

Pasando ahora a comparar el comportamiento de los dos aceros estudiados en este trabajo, el acero DSS2205 tiene un coeficiente de difusión de hidrógeno inferior y una tenacidad superior (tanto al aire como en presencia de hidrógeno) que el acero 42CrMo4-700, pero su límite elástico es algo menor. Por otro lado, el acero ferrítico 42CrMo4-700 tiene una microestructura homogénea, por lo que la distribución del hidrógeno atrapado será también homogénea, mientras que el acero DSS2205, debido a su microestructura bifásica bandeada, tiene un coeficiente de difusión de hidrógeno dependiente de la orientación, destacando igualmente el fuerte atrapamiento de hidrógeno en regiones específicas de su microestructura (intercaras ferrita/austenita), propensas al inicio del agrietamiento por hidrógeno. Por estas razones parecería que el acero 42CrMo4-700 sería la mejor opción de las dos. Además, el menor coste del acero 42CrMo4-700 lo señala también como un candidato óptimo.

En base a la propuesta del acero 42CrMo4-700 como la mejor de las dos opciones, y con objeto de optimizar su comportamiento bajo presión de hidrógeno, dado que el mecanismo de fragilización principal en este acero se ha visto que era la descohesión de las intercaras entre laminas, bloques y paquetes martensíticos, se recomendaría aumentar la densidad de estas intercaras internas, para lo que habría que disminuir el tamaño de estas unidades microestructurales. De este modo, el hidrógeno solubilizado localmente se repartiría en una superficie mayor, por lo que su concentración

por unidad de superficie interna disminuiría y, por lo tanto, también lo haría la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del acero). El afino de estas unidades microestructurales se podría llevar a cabo mediante el afino del tamaño de grano austenítico.

No obstante, de optar por el acero DSS2205, su optimización microestructural conllevaría la reducción del espesor de las bandas ferrita/austenita. Se facilitaría de este modo el atrapamiento de hidrógeno en estas intercaras, por lo que el coeficiente de difusión del hidrógeno disminuiría y, además, aumentaría la superficie por unidad de volumen de estas intercaras internas, reduciéndose la concentración de hidrógeno por unidad de superficie de éstas y, con ello, la susceptibilidad al agrietamiento. Para conseguir la reducción del espesor del bandeado, la forma de actuar más sencilla, sería incrementando el grado de reducción aplicado en la laminación del acero.

En cualquier caso, y para los dos tipos de acero, el afino de la unidad microestructural que resulte más fragilizada (lajas/bloques martensíticos en un caso y bandas de ferrita/austenita en el otro), incrementaría la tenacidad a la fractura del acero en presencia de hidrógeno, tal y como se recoge esquemáticamente en la figura 4.62.

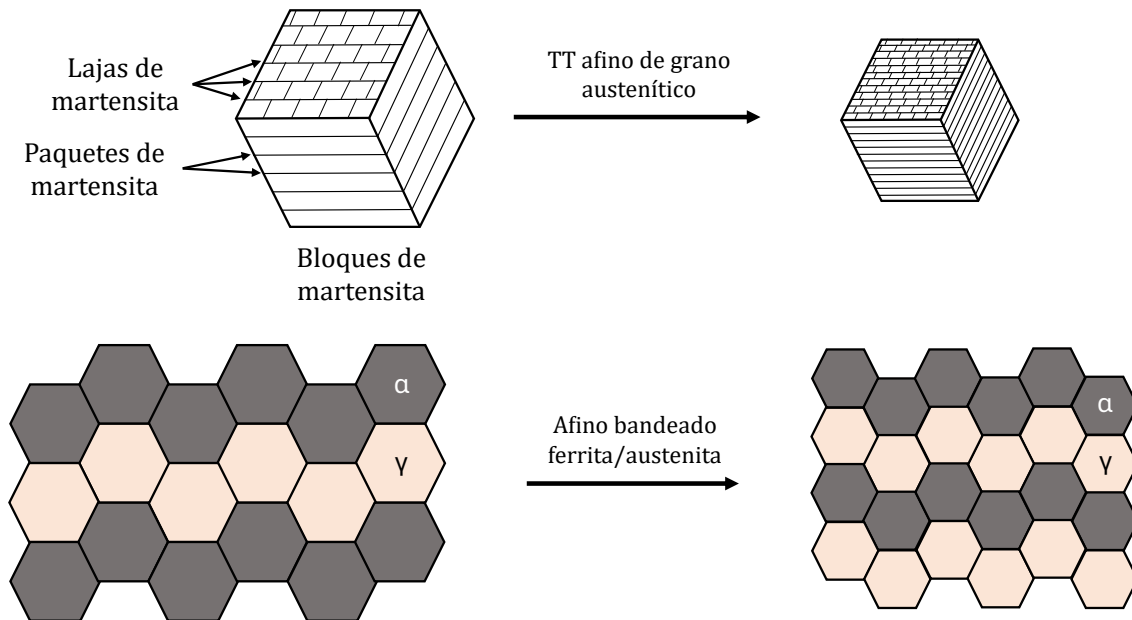


Figura 4.62. Propuesta de mejora microestructural para un mejor comportamiento frente a la fragilización por hidrógeno.



Conclusiones



A lo largo de este trabajo se ha discutido la interacción del hidrógeno con la microestructura en dos aceros, un acero templado y revenido (42CrMo4-700) y un acero inoxidable dúplex (DSS2205), el efecto de éste en las propiedades mecánicas, que se han medido bajo entrada de hidrógeno electroquímico *in-situ*, y la viabilidad de su uso en el almacenamiento y/o el transporte de hidrógeno. Además, se ha tratado de emular una condición realista de servicio bajo presión de hidrógeno utilizando carga electroquímica desde medios acuosos. Las conclusiones extraídas en esta tesis se han agrupado en función de los objetivos que se habían planteado al inicio.

En relación con el método de carga: carga gaseosa frente a carga electroquímica

- El contenido de hidrógeno medido en el acero 42CrMo4-700 tras carga gaseosa en una condición realista de servicio (19.5 MPa y 40°C) fue de 0.14 ppm. Bajo la condición de gas a presión más exigente (1000-1200 bar), el contenido de hidrógeno introducido ascendería a 0.41-0.48 ppm. Un contenido de hidrógeno similar a éste se pudo obtener tras carga electroquímica utilizando un electrolito ácido con trióxido de arsénico, utilizando sólo la solución ácida y, también, con un electrolito salino aplicando respectivamente densidades de corriente iguales a 0.03, 1 y 0.2 mA/cm².
- Para el acero DSS2205, el contenido de hidrógeno tras carga gaseosa en la condición de servicio realista (19.5 MPa y 40°C) fue 1.11 ppm. Para una presión de hidrógeno de 1000-1200 bar, se estimó que el contenido de hidrógeno se podría situar entre 3.21 y 3.74 ppm. En este caso, la condición de carga electroquímica de hidrógeno que simulaba la condición exigente pero realista de servicio indicada era utilizando un electrolito salino bajo una densidad de corriente de 0.04 mA/cm².

Estudio de la difusión y atrapamiento del hidrógeno

- Se obtuvieron los coeficientes de difusión del hidrógeno en los aceros utilizando la técnica de permeación electroquímica. En un trabajo previo, se había obtenido un coeficiente D_{app} de $2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s para el acero 42CrMo4-700, mientras que en el caso del acero DSS2205 se demostró la existencia de tres cinéticas diferentes de difusión del hidrógeno a través de la microestructura de este acero que muestra una microestructura bandeada de ferrita y austenita, donde la ferrita es la fase matriz: 1) una difusión relativamente rápida por la región central de las bandas de ferrita, con poca interacción con las intercaras ferrita/austenita, 2) una difusión bastante más lenta, ya muy influenciada por la presencia de las citadas intercaras, que se comprobó que eran trampas de alto nivel energético y (3) difusión a través de las bandas de austenita. En este acero se determinaron tres coeficientes de difusión aparentes, D_{app} , respectivamente iguales a $1.2 \cdot 10^{-12}$ m²/s $1.37 \cdot 10^{-13}$ m²/s y $6.02 \cdot 10^{-14}$ m²/s).
- En el caso del acero DSS2205 se demostró la existencia de trampas con alta energía de atrapamiento (50.4 kJ/mol), que se estimó debían corresponder a las intercaras ferrita/austenita. Esta energía de trampa es mucho mayor que las que se habían determinado en un trabajo previo con el acero 42CrMo4-700, energías iguales a 13.4 kJ/mol, 16.8 kJ/mol y 21.3 kJ/mol, que se había atribuido respectivamente a intercaras matriz-carburos, intercaras entre bloques/paquetes/lajas de martensita y a las dislocaciones.

5. Conclusiones

- La presencia, por un lado, de austenita, fase en la que el hidrógeno difunde de un modo extremadamente lento y, por otro, de trampas con una energía de atrapamiento muy alta (intercaras ferrita/austenita) justifican que la difusión del hidrógeno en el acero DSS2205 sea mucho más lenta que en el acero 42CrMo4-700.

Puesta a punto de una metodología para la realización de ensayos mecánicos con carga de hidrógeno in-situ

- Se observó la necesidad de exponer al medio hidrogenante una superficie lo suficientemente grande tanto en los ensayos de tracción como en los ensayos de tenacidad a la fractura, con objeto de garantizar que la densidad de corriente aplicada para la generación de hidrógeno en la superficie de la probeta se mantuviera prácticamente constante en todo el ensayo, independientemente de la deformación de la probeta o del crecimiento de grieta.
- Se demostró la necesidad de utilizar una velocidad de ensayo suficientemente lenta con objeto de dar tiempo suficiente para la difusión del hidrógeno hasta la zona de proceso operativa en el ensayo. Con este mismo objetivo, utilizando el coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación objeto de ensayo, se aconseja estimar la distancia que penetraría el hidrógeno teniendo en cuenta la duración total del ensayo. Con estas consideraciones se estimó una velocidad de desplazamiento óptima igual a 0.01 mm/min en el caso de los aceros analizados en este trabajo. Se demostró que esta velocidad es lo suficientemente lenta para desarrollar el fenómeno de fragilización y, a su vez, lo suficientemente rápida para dar lugar a tiempos de ensayo razonables, sin llegar a observar pérdidas de eficiencia en el electrolito.

Influencia del hidrógeno en el comportamiento mecánico de los aceros

- Los resultados obtenidos en este trabajo con el acero 42CrMo4-700 demostraron que la realización de los ensayos con carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ* daba lugar a mayores índices de fragilización que la que se desarrollaba en los ensayos *ex-situ* utilizando probetas precargadas de hidrógeno.
- La fragilización observada en el acero 42CrMo4-700 y en el acero DSS2205, tanto en ensayos de tracción como en los ensayos de determinación de la tenacidad a la fractura, fue tanto mayor cuanto mayor era la actividad de hidrógeno en el medio acuoso (pH, adición de As_2O_3 y densidad de corriente aplicada) y/o cuanto menor era la velocidad de ensayo utilizada.
- Se observó que la entrada de hidrógeno en los dos aceros daba lugar a su acumulación en la región de proceso, lo que se tradujo en el cambio del mecanismo de fallo operativo, que en ambos casos pasó de un mecanismo totalmente dúctil en ausencia de hidrógeno a un mecanismo frágil en presencia de éste.
- En el acero 42CrMo4-700, se vio que, al aumentar la actividad del hidrógeno del medio, el mecanismo de fallo frágil consistió, primero en la descohesión de las intercaras entre la fase matriz ferrítica y los carburos precipitados en el revenido y, luego, la descohesión de las intercaras entre bloques, paquetes y láminas de martensita, siendo este último el mecanismo que dio lugar a la mayor fragilización y el predominante en las condiciones de ensayo más agresivas.

- En el acero DSS2205, la fractura frágil observada en los ensayos realizados en presencia de hidrógeno consistió en la actuación de un mecanismo de cuasi-clivaje caracterizado por clivajes planos en la ferrita y zonas rugosas, con una cierta deformación previa, en la austenita. Además, en este acero se observó también la presencia de grietas secundarias, generadas en virtud de la descohesión de las intercaras ferrita/austenita debido a las fuertes acumulaciones de hidrógeno que tiene lugar en ellas.
- En los ensayos de tracción, la orientación de las bandas ferrita/austenita en el acero DSS2205 no es un parámetro diferencial, ya que siempre existe un camino de difusión relativamente rápido para el hidrógeno a través de la fase matriz ferrítica. Sin embargo, en los ensayos utilizados para la determinación de la tenacidad a la fractura, la orientación del bandeo respecto a la dirección de avance de la grieta tiene una clara influencia en la fragilización del acero, observándose una menor fragilización en las probetas T-S, en las que las bandas ferrita/austenita estaban dispuestas en una orientación perpendicular a la del crecimiento de la grieta.

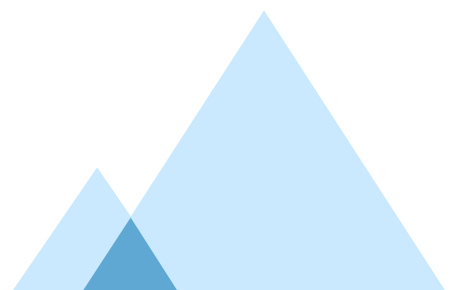
Trabajo futuro

En este trabajo se ha desarrollado una metodología experimental para la realización de ensayos con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ* con objeto de emular una condición de servicio real bajo presión gaseosa de hidrógeno y de evitar, dentro de lo posible, el uso de instalaciones muy caras y todavía poco disponibles que emplean hidrógeno a presión. Esta metodología ha sido aplicada con éxito para evaluar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de dos aceros estructurales bastante diferentes, un acero templado y revenido 42CrMo4-700 y un acero inoxidable dúplex DSS2205, mediante ensayos de tracción y de determinación de la tenacidad a la fractura. En este mismo contexto se proponen las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Puesta a punto de una metodología para determinar la velocidad de crecimiento de grieta por fatiga en función de la amplitud del factor de intensidad de tensión, ΔK , utilizando igualmente carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*.
- Dada la importancia que tienen las uniones soldadas en la fabricación de depósitos y tuberías, tendría un alto interés práctico el estudio del comportamiento mecánico de las uniones soldadas realizadas con estos dos mismos aceros, utilizando igualmente ensayos mecánicos bajo carga electroquímica de hidrógeno *in-situ* y tratamientos térmicos específicos capaces de reproducir la región de la ZAT más susceptible a la fragilización.
- Otra línea de trabajo de alto interés sería la adaptación de estas metodologías de ensayo para el análisis de aleaciones con coeficiente de difusión de hidrógeno muy pequeño, como es el caso por ejemplo de los aceros austeníticos, en cuyo caso deberían utilizarse probetas precargadas a alta temperatura, ya que de otro modo el hidrógeno que alcanzaría la zona de proceso en las probetas en los tiempos habituales de ensayo sería demasiado bajo.



Conclusions



In the course of this work, the interaction of hydrogen with the microstructure of two structural steels, a quenched and tempered steel (42CrMo4-700) and a duplex stainless steel (DSS2205), the effect of hydrogen on their mechanical properties, which have been measured under *in-situ* electrochemical hydrogen charging, and the feasibility of their use in hydrogen storage and/or transport, have been discussed. In addition, a realistic service condition under hydrogen pressure using electrochemical charging from aqueous media was emulated. The conclusions drawn in this thesis have been summarized according to the objectives that had been set at the beginning.

In relation to the charging method: gaseous vs electrochemical charging

- The hydrogen content measured in 42CrMo4-700 steel after gaseous charging at a realistic service condition (19.5 MPa and 40°C) was 0.14 ppm. Under the most demanding gas pressure condition (1000-1200 bar), the hydrogen content introduced would be about 0.41-0.48 ppm. A hydrogen content similar to this could be obtained after electrochemical charging using an acid electrolyte with arsenic trioxide, using only the acid solution, and, also, with a saline electrolyte applying respectively current densities equal to 0.03, 1 and 0.2 mA/cm².
- For DSS2205 steel, the hydrogen content after gaseous charging at the realistic service condition (19.5 MPa y 40°C) was 1.11 ppm. For a hydrogen pressure of 1000-1200 bar, it was estimated that the hydrogen content would attain between 3.21 and 3.74 ppm. In this case, the electrochemical hydrogen charging condition that simulated this high demanding specific condition can be achieved using a saline electrolyte under a current density of 0.04 mA/cm².

Study of hydrogen diffusion and trapping

- Hydrogen diffusion coefficient in steels were obtained using the electrochemical permeation technique. In a previous work, a D_{app} coefficient of $2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s for 42CrMo4-700 steel, while in the case of DSS2205 steel it was demonstrated the existence of three different kinetics of hydrogen diffusion through the microstructure of this Steel which shows a banded microstructure of ferrite and austenite, where ferrite is the matrix phase: 1) a relatively fast diffusion through the central region of the ferrite bands, with little interaction with the ferrite/austenite interfaces, 2) a rather slower diffusion, already strongly influenced by the presence of the aforementioned interfaces, which were found to be high energy traps, and 3) diffusion through the austenite bands. Three apparent diffusion coefficients, D_{app} , respectively equal to $1.2 \cdot 10^{-12}$ m²/s, $1.37 \cdot 10^{-13}$ m²/s y $6.02 \cdot 10^{-14}$ m²/s were experimentally determined.
- In the case of DSS2205 steel, the existence of traps with high trapping energy (50.4 kJ/mol) was demonstrated, which was estimated to correspond to the ferrite/austenite interfaces. This trapping energy is much higher than those that had been determined in a previous work with 42CrMo4-700 steel, with energies equal to 13.4 kJ/mol, 16.8 kJ/mol y 21.3 kJ/mol, which had been attributed respectively to matrix-carbide interfaces, interfaces between martensite block/packets/laths and to dislocations.
- The presence, of austenite, a phase in which hydrogen diffuses extremely slowly, and, on the hand, of traps with a very high energy (ferrite/austenite interfaces) justify that hydrogen diffusion in DSS2205 steel is much slower than in 42CrMo4-700 steel.

Development of a methodology for mechanical testing with in-situ hydrogen charging

- In order to ensure that the current density applied for hydrogen generation on the specimen surface remains almost constant throughout the test, a sufficiently large area of the specimen must be exposed to the aqueous medium, independently of specimen deformation and crack growth.
- The need to use a sufficiently slow displacement rate was demonstrated in order to allow enough time for hydrogen diffusion until the process zone. With this consideration, and optimum displacement rate of 0.01 mm/min was fixed for the steels analyzed in this work. It was demonstrated that this speed is slow enough to develop the embrittlement phenomenon and, at the same time, fast enough to lead to reasonable test times, without observing efficiency losses in the electrolyte.

Influence of hydrogen on the mechanical behavior of steels

- The results obtained in this work with 42CrMo4-700 steel showed that the performance of *in-situ* electrochemical hydrogen charging test resulted in higher embrittlement indexes than developed in *ex-situ* tests using hydrogen precharged specimens.
- The embrittlement observed in 42CrMo4-700 steel and DSS2205 steel, both in tensile tests and in fracture toughness determination tests, was higher the higher the hydrogen activity in the aqueous medium (pH, addition of As_2O_3 and applied current density) and the lower the displacement rate applied in the test
- The entrance of hydrogen into both steels resulted in its accumulation in the process region giving rise to a change of the operative failure micromechanism, which in both cases changed from a fully ductile mechanism in the absence of hydrogen to a brittle micromechanism in the presence of hydrogen.
- As the hydrogen activity of the aqueous medium increased, the brittle failure mechanism in 42CrMo4-700 steel consisted first of decohesion of the interfaces between the ferritic matrix phase and the carbides precipitated on tempering and then decohesion of the boundaries between martensite packets, blocks and laths, the latter being the mechanism that resulted in the greatest embrittlement and the predominant one under the most aggressive test condition.
- In DSS2205 steel, the brittle fracture observed in the tests carried out in the presence of hydrogen consisted of the action of a quasi-cleavage micromechanism characterized by flat cleavages in the ferrite and rougher zones, showing certain previous deformation, in the austenite. In addition, the presence of secondary cracks was also observed in this steel, due to the decohesion of the ferrite/austenite interfaces, where strong accumulations of hydrogen take place.
- The orientation of the ferrite/austenite banding in DSS2205 steel in tensile tests was not a differential parameter in tensile tests because there was always a relatively quick diffusion path for hydrogen through the ferritic matrix phase regardless of band orientation. However, in the tests used for fracture toughness determination, the orientation of the banding with

respect to the crack propagation has a clear influence on the steel embrittlement, with lower embrittlement observed in the T-S specimens where the ferrite/austenite bands had an orientation perpendicular to that of the crack growth.

Future work

In this work, an experimental methodology for in-situ electrochemical hydrogen charging tests has been developed to simulate a real service condition under hydrogen gas pressure, avoiding the use of very expensive and still not widely available facilities employing pressurized hydrogen. This methodology has been successfully applied to evaluate the susceptibility to hydrogen embrittlement of two different structural steels, a quenched and tempered 42CrMo4-700 steel and a duplex stainless steel DSS2205, using tensile and fracture toughness determination tests. In this same context, the following lines of future work are proposed, in order to complete:

- Development of a methodology to determine the fatigue crack propagation rate as a function of the amplitude of the stress intensity factor, ΔK , also using electrochemical hydrogen charging applied *in-situ*.
- Given the importance of welded joints in the manufacture of vessels and pipelines, it would be of great practical interest to study the mechanical behavior of welded joints made with these two steels, also using mechanical test under *in-situ* electrochemical hydrogen charging and specific thermal treatments able to reproduce the HAZ (region most susceptible to embrittlement).
- Another line of work of high interest would be the adaptation of these test methodologies for the analysis of alloys with very small hydrogen diffusion coefficient, as is the case for example of austenitic steels, in which high temperature precharged specimens should be used, since otherwise hydrogen would not be able to attain the corresponding process zone.



Bibliografía



- [1] International Energy Agency (IEA). Global CO₂-Emissions 2022. Encyclopedia of Sustainable Management 2023:600–600. https://doi.org/10.1007/978-3-031-25984-5_300288.
- [2] UN DESA. World Population Prospects 2022 : Summary of Results Ten key messages. United Nations , Department of Economic and Social Affairs , Population Division 2022:2–3.
- [3] International Energy Agency (IEA). Global CO₂ emissions rebounded to their highest level in history in 2021. Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021 2022:1–3.
- [4] Zygierewicz ASSL. Renewable energy directive. European Parliamentary Research Service 2021;1:32–8.
- [5] Unión Europea. The EU's 2021-2027 long-term Budget and NextGenerationEU. Facts and figures. 2021. <https://doi.org/10.2761/91357>.
- [6] EU Monitor. Communication COM/2020/301: A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. Communication From the Commission To the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions 2020;53.
- [7] comissions E. Hydrogen Europe. Hydrogen Transport & Distribution 2019.
- [8] International Energy Agency. The Future of Hydrogen. The Future of Hydrogen 2019. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>.
- [9] van Rossum R, Jens J, La Guardia gemma. European Hydrogen Backbone 2020:24.
- [10] Hirth JP. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel 1980;11.
- [11] Singh R, Singh V, Arora A, Mahajan DK. In-situ investigations of hydrogen in fl uenced crack initiation and propagation under tensile and low cycle fatigue loadings in RPV steel. Journal of Nuclear Materials 2020;529:151912. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151912>.
- [12] Popov BN, Lee J, Djukic MB. Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking. Third Edit. Elsevier Inc.; 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>.
- [13] Silverstein R, Eliezer D, Glam B, Eliezer S, Moreno D. Evaluation of hydrogen trapping mechanisms during performance of different hydrogen fugacity in a lean duplex stainless steel. J Alloys Compd 2015;648:601–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.029>.
- [14] Pressouyre GM. Trap theory of Hydrogen embrittlement. Acta Metallurgica 1980;28:895–911. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90106-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90106-6).
- [15] Djukic MB, Bakic GM, Sijacki Zeravcic V, Sedmak A, Rajicic B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. Eng Fract Mech 2019;216. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>.
- [16] Wang T, Zhang H, Liang W. Hydrogen embrittlement fracture mechanism of 430 ferritic stainless steel: The significant role of carbides and dislocations. Materials Science and Engineering A 2022;829:142043. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142043>.
- [17] Michler T, San Marchi C, Naumann J, Weber S, Martin M. Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels. Int J Hydrogen Energy 2012;37:16231–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.071>.

- [18] Turnbull A, Hutchings RB. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy. *Materials Science and Engineering A* 1994;177:161–71. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90488-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90488-X).
- [19] Turnbull A. *Hydrogen diffusion and trapping in metals*. Woodhead Publishing Limited; 2012. <https://doi.org/10.1533/9780857095374.1.89>.
- [20] Jo JW, Kim JN, Lee CS. Increasing the resistance to hydrogen embrittlement in martensitic steel by partial phase transformation and tempering. *Materials Science and Engineering A* 2022;856:143960. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143960>.
- [21] Peral LB. Efectos del hidrógeno en la tenacidad a la fractura y fatiga de aceros cromo-molibdeno y cromo-molibdeno-vanadio para su uso en contacto con hidrógeno a presión. Tesis Doctoral 2019.
- [22] Vrbek K, Lamut J, Marolt M, Knap M. Changes in hydrogen content during steelmaking. *Archives of Metallurgy and Materials* 2015;60:295–9. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0047>.
- [23] Uribe Pérez I, Velosa Pacheco AB, Zabala Capacho LE. Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros. *El Hombre y La Máquina* 2011:123–42.
- [24] Bailey N. *Weldability of Ferritic Steels*. Abington Publishing, ASM International, USA 1994.
- [25] Darken L, Smith R. Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid 1949:1–16. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-5.1.1>.
- [26] Oriani RA. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica* 1970;18:147–57.
- [27] Zafra A. Study on hydrogen diffusivity and embrittlement of quenched and tempered 42CrMo4 steel. 2021.
- [28] Zafra A, Belzunce J, Rodríguez C. Hydrogen diffusion and trapping in 42CrMo4 quenched and tempered steel: Influence of quenching temperature and plastic deformation. *Mater Chem Phys* 2020;255:123599. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123599>.
- [29] Beachem CD. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). *Metallurgical Transactions* 1972;3:441–55. <https://doi.org/10.1007/BF02642048>.
- [30] Troiano AR. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals: (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture). *Metallography, Microstructure, and Analysis* 1960;5:557–69. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>.
- [31] Oriani RA. Hydrogen - the Versatile Embrittler. *Corrosion* 1987;43:390–7. <https://doi.org/10.5006/1.3583875>.
- [32] Huang S, Hui H, Peng J. Prediction of hydrogen-assisted fracture under coexistence of hydrogen-enhanced plasticity and decohesion. *Int J Hydrogen Energy* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.033>.
- [33] Lynch SP. ENVIRONMENTALLY ASSISTED CRACKING: OVERVIEW OF EVIDENCE FOR AN ADSORPTION-INDUCED PROCESS 1988;36:2639–61.
- [34] Que Z, Seifert HP, Mazánová V, Spätig P. Hydrogen embrittlement on fracture resistance of low-alloy reactor pressure vessel steel with high dynamic strain aging at 288 °C. *Mater Lett* 2022;308:0–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131269>.

- [35] Cauwels M, Depraetere R, De Waele W, Hertelé S, Verbeken K, Depover T. Effect of stress triaxiality on the hydrogen embrittlement micromechanisms in a pipeline steel evaluated by fractographic analysis. *Materials Science and Engineering: A* 2023;886. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145689>.
- [36] Peral LB, Díaz A, Colombo C, Alegre J, Cuesta II. Effect of electrochemical charging on the hydrogen embrittlement susceptibility of a low-alloyed tempered martensitic steel submitted to high internal pressure. *Int J Hydrogen Energy* 2024;63:657–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.034>.
- [37] Claeys L, De Graeve I, Depover T, Verbeken K. Hydrogen-assisted cracking in 2205 duplex stainless steel: Initiation, propagation and interaction with deformation-induced martensite. *Materials Science and Engineering: A* 2020;797:140079. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140079>.
- [38] Martiniano GA, Silveira Leal JE, Rosa GS, Bose Filho WW, Piza Paes MT, Franco SD. Effect of specific microstructures on hydrogen embrittlement susceptibility of a modified AISI 4130 steel. *Int J Hydrogen Energy* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.147>.
- [39] Park JS, Jung SP, Kim SJ. Mitigating hydrogen embrittlement of advanced high-strength steel by controlling carbides (cementite and alloy carbides) and microstructural modification. *Journal of Materials Research and Technology* 2024;28:4703–9. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.036>.
- [40] Li S, Lee D, Zhao Y, Ramamurty U. Acta Materialia Hydrogen-induced softening and embrittlement in 316L stainless steel fabricated using laser-powder bed fusion. *Acta Mater* 2024;274:119959. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119959>.
- [41] Kim DH, Moallemi M, Kim KS, Kim SJ. Hydrogen embrittlement micromechanisms and direct observations of hydrogen transportation by dislocations during deformation in a carbon-doped medium entropy alloy. *Journal of Materials Research and Technology* 2022;20:18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.061>.
- [42] Zhou H, Sun X, Tong Z, Cheng G, Xu B, Xiao X, et al. Effects of tempering temperature on the precipitation behaviors of nanoparticles and their influences on the susceptibility to hydrogen embrittlement of a Cr–Mo–V steel. *Int J Hydrogen Energy* 2024;50:254–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.002>.
- [43] Panda A, Davis L, Ramkumar P, Amirthalingam M. The role of retained austenite against hydrogen embrittlement and white etching area formation in bearing steel under dynamic loading. *Int J Hydrogen Energy* 2024;58:1359–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.155>.
- [44] Peral LB, Díaz A, Arniella V, Belzunce J, Alegre JM, Cuesta II. Influence of hydrogen on the hydraulic fracture behavior of a 42CrMo4 steel welds: Effect of the prior austenite grain size. *Eng Fract Mech* 2023;289:109414. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2023.109414>.
- [45] Zafra A, Harris Z, Korec E, Martínez-Pañeda E. On the relative efficacy of electropermeation and isothermal desorption approaches for measuring hydrogen diffusivity. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:1218–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.025>.
- [46] Dadfarnia M, Sofronis P, Neeraj T. Hydrogen interaction with multiple traps: Can it be used to mitigate embrittlement? *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:10141–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.027>.

- [47] Lee JY, Lee JL, Lee JL. A trapping theory of hydrogen in pure iron. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 1987;56:293–309. <https://doi.org/10.1080/01418618708214387>.
- [48] Zakroczymski T. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals. *Electrochim Acta*, vol. 51, Pergamon; 2006, p. 2261–6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.151>.
- [49] Jemblie L, Olden V, Akselsen OM. A coupled diffusion and cohesive zone modelling approach for numerically assessing hydrogen embrittlement of steel structures. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:11980–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.211>.
- [50] Yamaguchi T, Nagumo M. Simulation of Hydrogen Thermal Desorption under Reversible 2003;43:514–9.
- [51] Pressouyre GM. A classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transactions A* 1979;10:1571–3. <https://doi.org/10.1007/BF02812023>.
- [52] Kumnick AJ, Johnson HH. Deep Trapping for Hydrogen Iron. *Acta Metallurgica* 1980;28:33–9.
- [53] Depover T, Verbeken K. Thermal desorption spectroscopy study of the hydrogen trapping ability of W based precipitates in a Q&T matrix. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:5760–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.184>.
- [54] Gu JL, . Chang KD, . Fang HS, . Bai BZ. Delayed Fracture Properties of 1500 MPa Bainite/Martensite Dual-phase High Strength Steel and Its Hydrogen Traps. *ISIJ International* 2002;42:1560–4. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.1560>.
- [55] Dabah E, Lisitsyn V, Eliezer D. Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* 2010;527:4851–7. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.016>.
- [56] MAV Devanathan ZS. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 1962;270:90–102. <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>.
- [57] Zafra A, Peral LB, Belzunce J. Hydrogen diffusion and trapping in A 42CrMo4 quenched and tempered steel: Influence of tempering temperature. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:31225–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.134>.
- [58] Imdad A, Zafra A, Arniella V, Belzunce J. Hydrogen Diffusivity in Different Microstructures of 42CrMo4 Steel. *Hydrogen* 2021;2:414–27. <https://doi.org/10.3390/hydrogen2040023>.
- [59] Peral LB, Zafra A, Fernández-Pariente I, Rodríguez C, Belzunce J. Effect of internal hydrogen on the tensile properties of different CrMo(V) steel grades: Influence of vanadium addition on hydrogen trapping and diffusion. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:22054–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.228>.
- [60] Wu W, Zhang X, Li W, Fu H, Liu S, Wang Y, et al. Effect of hydrogen trapping on hydrogen permeation in a 2205 duplex stainless steel: Role of austenite–ferrite interface. *Corros Sci* 2022;202:110332. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2022.110332>.
- [61] G142-98(2004). Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure , High Temperature, or Both. *ASTM Book of Standards* 1998;03:1–8. <https://doi.org/10.1520/G0142-98R22.2>.

- [62] CSA Group. ANSI/CSA CHMC 1-2014, Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications - Metals 2012;1-88.
- [63] National Aeronautics and Space Administration (NASA). Guidelines for Hydrogen System Design, Materials selections, operations storage and transportation. NSS 174016 Washington, DC 1997.
- [64] Zafra A, Peral LB, Belzunce J, Rodríguez C. Effect of hydrogen on the tensile properties of 42CrMo4 steel quenched and tempered at different temperatures. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:9068-82. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.158>.
- [65] Arniella V, Álvarez G, Belzunce J, Rodríguez C. Hydrogen embrittlement of 2205 duplex stainless steel in in-situ tensile tests. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 2023;124. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2023.103794>.
- [66] Ogawa Y, Hino M, Nakamura M, Matsunaga H. Pearlite-driven surface-cracking and associated loss of tensile ductility in plain-carbon steels under exposure to high-pressure gaseous hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:6945-59. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.137>.
- [67] Lee SI, Lee JM, Lee SY, Kim HJ, Suh JY, Shim JH, et al. Tensile and fracture behaviors of austenitic high-manganese steels subject to different hydrogen embrittlement test methods. *Materials Science and Engineering A* 2019;766:138367. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138367>.
- [68] Wang M, Akiyama E, Tsuzaki K. Crosshead speed dependence of the notch tensile strength of a high strength steel in the presence of hydrogen. *Scr Mater* 2005;53:713-8. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.014>.
- [69] Wu W, Liu S, Zhang X, Li W, Li J. Effect of test temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of a duplex stainless steel. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:38521-34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.087>.
- [70] Peral LB, Díaz A, Rodríguez Aparicio R, Alegre JM, Cuesta II. Evaluating hydrogen embrittlement susceptibility of a 2205 DSS. *Procedia Structural Integrity* 2024;54:212-7. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.01.075>.
- [71] Yamabe J, Itoga H, Awane T, Matsuo T, Matsunaga H, Matsuoka S. Pressure Cycle Testing of Cr-Mo Steel Pressure Vessels Subjected to Gaseous Hydrogen. *Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME* 2016;138. <https://doi.org/10.1115/1.4030086>.
- [72] Ogawa Y, Matsunaga H, Yamabe J, Yoshikawa M, Matsuoka S. Unified evaluation of hydrogen-induced crack growth in fatigue tests and fracture toughness tests of a carbon steel. *Int J Fatigue* 2017;103:223-33. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.06.006>.
- [73] Nibur KA, Somerday BP, Marchi CS, Foulk JW, Dadfarnia M, Sofronis P. The relationship between crack-tip strain and subcritical cracking thresholds for steels in high-pressure hydrogen gas. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2013;44:248-69. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1400-5>.
- [74] Scheid A, Sartori M, Renck T, dos Santos FP, Borges MF, Kwietniewski CEF. Effect of K-rate and cathodic protection potential on fracture toughness of the super duplex stainless steel UNS S32750. *Eng Fract Mech* 2017;184:296-306. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.09.019>.

- [75] San Marchi C, Somerday BP, Zelinski J, Tang X, Schiroky GH. Mechanical properties of super duplex stainless steel 2507 after gas phase thermal precharging with hydrogen. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2007;38 A:2763–75. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9286-3>.
- [76] Yamabe J, Takakuwa O, Matsunaga H, Itoga H, Matsuoka S. Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:13289–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.055>.
- [77] Peral LB, Zafra A, Belzunce J, Rodríguez C. Effects of hydrogen on the fracture toughness of CrMo and CrMoV steels quenched and tempered at different temperatures. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:3953–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.084>.
- [78] Eliaz N, Shachar A, Tal B, Eliezer D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. *Eng Fail Anal* 2002;9:167–84. [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(01\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(01)00009-7).
- [79] Lukito H, Szklarska-Smialowska Z. Susceptibility of medium-strength steels to hydrogen-induced cracking. *Corros Sci* 1997;39:2151–69. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00099-1).
- [80] European Industrial Gases Association E. Gaseous Hydrogen Installations EIGA Doc 15/21 revision 15/06 2021.
- [81] European Industrial Gases Association. Hydrogen Cylinders and Transport Vessels 2003.
- [82] The American Society of Mechanical Engineers. ASME B31.12 - Hydrogen Piping and Pipelines. Asme International 2014;2011:1–272.
- [83] Nguyen TT, Park J, Bae KO, Baek UB. Hydrogen-related degradation of fracture properties and altered fracture behavior of Cr–Mo steel used in hydrogen stationary vessels. *Int J Hydrogen Energy* 2024;53:1009–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.327>.
- [84] Nguyen TT, Heo HM, Park J, Nahm SH, Beak UB. Damage assessment and mechanical performance of Cr–Mo steel used in hydrogen storage vessels. *Eng Fail Anal* 2021;120:105031. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.105031>.
- [85] Matsunaga H, Yoshikawa M, Kondo R, Yamabe J, Matsuoka S. Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr–Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:5739–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.098>.
- [86] Wang R. Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel. *Corros Sci* 2009;51:2803–10. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2009.07.013>.
- [87] Li H, Niu R, Li W, Lu H, Cairney J, Chen YS. Hydrogen in pipeline steels: Recent advances in characterization and embrittlement mitigation. *J Nat Gas Sci Eng* 2022;105:104709. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104709>.
- [88] Mohtadi-Bonab MA, Masoumi M, Szpunar JA. A comparative fracture analysis on as-received and electrochemically hydrogen charged API X60 and API X60SS pipeline steels subjected to tensile testing. *Eng Fail Anal* 2021;129:105721. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105721>.

- [89] Jia G, Lei M, Li M, Xu W, Li R, Lu Y, et al. Hydrogen embrittlement in hydrogen-blended natural gas transportation systems: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:32137–57. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.266>.
- [90] Zhang H, Zhao J, Li J, Yu B, Wang J, Lyu R, et al. Research progress on corrosion and hydrogen embrittlement in hydrogen–natural gas pipeline transportation. *Natural Gas Industry B* 2023;10:570–82. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2023.11.001>.
- [91] Naufal F, Firdaus DF, Prasiwi NF, Sofyan B, Ariati M. Effect of acicular ferrite produced by heat treatment on toughness of API 5L X65 steel pipe. *International Conference on Advances in Science & Technology* 2014:72–4.
- [92] Mónica Moreno Barriga, Andrés Noruega Cundar, Lidia Catro Cepeda. Caracterización de acero API 5l grado A. *Polo Del Conocimiento* 2021;6:1–27. <https://doi.org/10.23857/pc.v6i1.2165>.
- [93] Li J, Gao X, Du L, Liu Z. Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel. *J Mater Sci Technol* 2017;33:1504–12. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.013>.
- [94] Liu J, Zhao M, Rong L. Overview of hydrogen-resistant alloys for high-pressure hydrogen environment: on the hydrogen energy structural materials. *Clean Energy* 2023;7:99–115. <https://doi.org/10.1093/ce/zkad009>.
- [95] Park GT, Koh SU, Jung HG, Kim KY. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corros Sci* 2008;50:1865–71. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.007>.
- [96] Penev M, Zuboy J, Hunter C. Economic analysis of a high-pressure urban pipeline concept (HyLine) for delivering hydrogen to retail fueling stations. *Transp Res D Transp Environ* 2019;77:92–105. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2019.10.005>.
- [97] Tvrdý M, Havel S, Hyspecká L, Mazanec K. Hydrogen embrittlement of CrMo and CrMoV pressure vessel steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 1981;9:355–65. [https://doi.org/10.1016/0308-0161\(81\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0308-0161(81)90008-9).
- [98] Briottet L, Moro I, Escot M, Furtado J, Bortot P, Tamponi GM, et al. Fatigue crack initiation and growth in a CrMo steel under hydrogen pressure. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:17021–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.080>.
- [99] Abdollah-Zadeh A, Salemi A, Assadi H. Mechanical behavior of CrMo steel with tempered martensite and ferrite-bainite-martensite microstructure. *Materials Science and Engineering: A* 2008;483–484:325–8. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.179>.
- [100] Jia G, Lei M, Li M, Xu W, Li R, Lu Y, et al. Hydrogen embrittlement in hydrogen-blended natural gas transportation systems: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:32137–57. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.266>.
- [101] Silverstein R, Sobol O, Boellinghaus T, Unger W, Eliezer D. Hydrogen behavior in SAF 2205 duplex stainless steel. *J Alloys Compd* 2017;695:2689–95. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.184>.
- [102] ASTM. Standard Practice for Evaluation of Disbonding of Bimetallic Stainless Alloy / Steel Plate for Use in High-Pressure , High-Temperature Refinery. *Cell* 2001;01:1–6. <https://doi.org/10.1520/G0146-01R13.1>.

6. Bibliografía

- [103] Iacoviello F, Galland J, Habashi M. A thermal outgassing method (T.O.M.) to measure the hydrogen diffusion coefficients in austenitic, austeno-ferritic and ferritic-perlitic steels. *Corros Sci* 1998;40:1281-93. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00145-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00145-5).
- [104] States U. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake , Permeation , and Transport in Metals by an Electrochemical Technique 1 2011;i. <https://doi.org/10.1520/G0148-97R11.2>.
- [105] Zafra A, Peral LB, Belzunce J. Hydrogen diffusion and trapping in A 42CrMo4 quenched and tempered steel: Influence of tempering temperature. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:31225-42. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.134>.
- [106] McNabb A, Foster PK. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Trans Met Soc AIME* 1963;227:618-27.
- [107] Krom AHM, Bakker AD. Hydrogen trapping models in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 2000;31:1475-82. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0032-0>.
- [108] Manolatos P, Jerome M, Galland J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. *Electrochim Acta* 1995;40:867-71. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00343-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00343-Y).
- [109] Kiuchi K, McLellan RB. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. *Acta Metallurgica* 1983;31:961-84. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X).
- [110] Filho CJC, Mansur MB, Modenesi PJ, Gonzalez BM. The effect of hydrogen release at room temperature on the ductility of steel wire rods for pre-stressed concrete. *Materials Science and Engineering: A* 2010;527:4947-52. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.042>.
- [111] Sofronis P, McMeeking RM. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *J Mech Phys Solids* 1989;37:317-50. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(89\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-5096(89)90002-1).
- [112] Sofronis P, McMeeking RM. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *J Mech Phys Solids* 1989;37:317-50. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096\(89\)90002-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096(89)90002-1).
- [113] Krom AM, Bakker A. Hydrogen trapping models in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B* 2000;31:1475-82. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0032-0>.
- [114] Nagumo M. Manifestations of Hydrogen Embrittlement. 2016. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0161-1_6.
- [115] Lee JY, Lee JL, Choo WY. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Aisi 4340 Steel. 1982;13:423-7.
- [116] UNE-EN. ISO 6892-1 2019.
- [117] Neuber Heinz. Theory of notch stresses: principles for exact stress calculation, Berlin, Julius Springer, 1937., Washington, D.C.: Navy Dept. David Taylor model basin,; 1945.
- [118] ASTM. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness 1 n.d. <https://doi.org/10.1520/E1820-09>.

- [119] Parameswaran P, Saroja S, Vijayalakshmi M, Raghunathan VS. Decomposition modes of austenite in Cr-Mo ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 1996;232:226–32. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00397-2).
- [120] Bouzouni M, Gavalas E, Papaefthymiou S. Modeling the microstructure evolution during quenching & partitioning of a conventional CrMo alloy steel. *Comput Mater Sci* 2022;206:111265. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111265>.
- [121] Hoffmann B, Vöhringer O, Macherauch E. Effect of compressive plastic deformation on mean lattice strains, dislocation densities and flow stresses of martensitically hardened steels. *Materials Science and Engineering A* 2001;319:299–303. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00978-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00978-9).
- [122] Pillot S, Coudreuse L. Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, Its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes* 2012:51–93. <https://doi.org/10.1533/9780857093899.1.51>.
- [123] Parvathavarthini N, Saroja S, Dayal RK, Khatak HS. Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr-1% Mo ferritic steel: Correlation with microstructure. *Journal of Nuclear Materials* 2001;288:187–96. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00706-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00706-6).
- [124] Sakamoto Y, Mantani T. Effect of Quenching and Tempering on Diffusion of Hydrogen in Carbon Steel By Yoshiichi Sakamoto * and Tadashi Mantani * The effect of quenching and tempering structure of various carbon steels on the diffusivity and solubility of hydrogen were studied at 1976;17:743–8.
- [125] Peral LB, Díaz A, Alegre JM, Cuesta II. Hydrogen uptake and diffusion kinetics in a quenched and tempered low carbon steel: experimental and numerical study. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:35347–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.286>.
- [126] Peral LB, Fernández-Pariente I, Colombo C, Rodríguez C, Belzunce J. The positive role of nanometric molybdenum–vanadium carbides in mitigating hydrogen embrittlement in structural steels. *Materials* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/ma14237269>.
- [127] Yin R, Fu R, Gu N, Liu Y. A Study of Hydrogen Embrittlement of SA-372 J Class High Pressure Hydrogen Storage Seamless Cylinder (≥ 100 MPA). *Materials* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/ma15217714>.
- [128] Eichinger M, Pengg J, Raab S, Mori G. On the hydrogen uptake of line pipe steels L80 and P110 under gaseous hydrogen charging up to 1000 bar and 200 °C. *Int J Hydrogen Energy* 2024;50:388–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.144>.
- [129] Wei FG, Tsuzaki K. Hydrogen trapping phenomena in martensitic steels. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, Its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes* 2012:493–525. <https://doi.org/10.1533/9780857093899.3.493>.
- [130] Zhao Y, Seok MY, Choi IC, Lee YH, Park SJ, Ramamurty U, et al. The role of hydrogen in hardening/softening steel: Influence of the charging process. *Scr Mater* 2015;107:46–9. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.017>.

- [131] Hu Q, Cheng YF. Effect of electrochemical hydrogen-charging conditions on nanomechanical properties of X80 pipeline steel. *Eng Fail Anal* 2024;160:108242. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108242>.
- [132] Nagao A, Smith CD, Dadfarnia M, Sofronis P, Robertson IM. The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel. *Acta Mater* 2012;60:5182–9. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.040>.
- [133] Takeda Y, McMahon CJ. Strain Controlled Vs Stress Controlled Hydrogen Induced Fracture in a Quenched and Tempered Steel. *Metallurgical Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science* 1981;12 A:1255–66. <https://doi.org/10.1007/BF02642339>.
- [134] Zafra A, Álvarez G, Belzunce J, Alegre JM, Rodríguez C. Fracture toughness of coarse-grain heat affected zone of quenched and tempered CrMo steels with internal hydrogen: Fracture micromechanisms. *Eng Fract Mech* 2021;241. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107433>.
- [135] Anderson TL. *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. CHOICE: Current Reviews for Academic Libraries 2017;55:90.
- [136] Yao J, Macdonald DD, Macdonald M, Cao F, Dong C. Hydrogen permeation in 2205 duplex stainless steel under hydrostatic pressure and simulation by COMSOL. *Materials and Corrosion* 2019;70:838–52. <https://doi.org/10.1002/maco.201810552>.
- [137] Turk A, Pu SD, Bombač D, Rivera-Díaz-del-Castillo PEJ, Galindo-Nava EI. Quantification of hydrogen trapping in multiphase steels: Part II – Effect of austenite morphology. *Acta Mater* 2020;197:253–68. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.039>.
- [138] Dwivedi SK, Vishwakarma M. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:21603–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>.
- [139] Silverstein R, Eliezer D. Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels. *J Alloys Compd* 2017;720:451–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.286>.
- [140] Silverstein R, Eliezer D. Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels. *J Alloys Compd* 2017;720:451–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.286>.
- [141] Silverstein R, Sobol O, Boellinghaus T, Unger W, Eliezer D. Hydrogen behavior in SAF 2205 duplex stainless steel. *J Alloys Compd* 2017;695:2689–95. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.184>.
- [142] Deconinck L, Lu X, Wang D, Johnsen R, Verbeken K, Depover T. Hydrogen enhanced localised plasticity of single grain α titanium verified by in-situ hydrogen microcantilever bending. *Int J Hydrogen Energy* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.135>.
- [143] Birnbaum H. Hydrogen-enhanced localized plasticity--a mechanism for hydrogen-related fracture 1994;176:191–202.
- [144] Young MC, Chan SLI, Tsay LW, Shin CS. Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds. *Mater Chem Phys* 2005;91:21–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.042>.

- [145] Chou SL, Tsai WT. Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* 1999;270:219–24. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00174-4).
- [146] Marchi CS, Somerday BP, Robinson SL. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:100–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008>.
- [147] Wu W, Liu S, Li W, Li J. Identification of microstructure factors affecting hydrogen embrittlement of a 2205 duplex stainless steel. *Corros Sci* 2022;208:110643. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110643>.
- [148] Maeda MY, Koyama M, Nishimura H, Cintho OM, Akiyama E. Hydrogen-assisted damage evolution in nitrogen-doped duplex stainless steel. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:2716–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.152>.
- [149] Cauwels M, Depraetere R, De Waele W, Hertelé S, Verbeken K, Depover T. Effect of hydrogen charging on Charpy impact toughness of an X70 pipeline steel. *Procedia Structural Integrity*, vol. 42, Elsevier B.V.; 2022, p. 977–84. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.12.123>.
- [150] Xue L, Keim V, Paredes M, Nonn A, Wierzbicki T. Anisotropic effects on crack propagation in pressurized line pipes under running ductile fracture scenarios. *Eng Fract Mech* 2021;249. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2021.107748>.
- [151] Şeşen BM, Mansoor M, Örnek C. Elucidating the dynamics of hydrogen embrittlement in duplex stainless steel. *Corros Sci* 2023;225. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111549>.
- [152] Sobol O, Straub F, Wirth T, Holzlechner G, Boellinghaus T, Unger WES. Real Time Imaging of Deuterium in a Duplex Stainless Steel Microstructure by Time-of-Flight SIMS. *Sci Rep* 2016;6:1–7. <https://doi.org/10.1038/srep19929>.
- [153] Okayasu M, Fujiwara T. Effects of microstructural characteristics on the hydrogen embrittlement characteristics of austenitic, ferritic, and γ - α duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* 2021;807:140851. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140851>.
- [154] Wu W, Liu S, Zhang X, Li W, Li J. Effect of test temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of a duplex stainless steel. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:38521–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.087>.
- [155] Wu W, Fu H, Zhang X, Li W, Liu S, Li J. Effect of anisotropy and slip transfer on hydrogen-assisted cracking of a 2205 duplex stainless steel: A critical analysis. *Corros Sci* 2023;213. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.110988>.
- [156] Castaño Rivera P, Ramunni VP, Bruzzoni P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corros Sci* 2012;54:106–18. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.008>.
- [157] Dong CF, Xiao K, Liu ZY, Yang WJ, Li XG. Hydrogen induced cracking of X80 pipeline steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2010;17:579–86. <https://doi.org/10.1007/s12613-010-0360-2>.
- [158] Haq AJ, Muzaka K, Dunne DP, Calka A, Pereloma E V. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:2544–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.127>.

6. Bibliografía

- [159] Araújo DF, Vilar EO, Palma Carrasco J. A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:12194–200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.036>.
- [160] Peral LB, Amghouz Z, Colombo C, Fernández-Pariente I. Evaluation of hydrogen trapping and diffusion in two cold worked CrMo(V) steel grades by means of the electrochemical hydrogen permeation technique. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 2020;110:102771. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102771>.
- [161] Ronevich JA, Song EJ, Somerday BP, San Marchi CW. Hydrogen-assisted fracture resistance of pipeline welds in gaseous hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:7601–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.239>.

