



*Escuela Técnica Superior de Ingenieros de
Caminos, Canales y Puertos.*
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



CARACTERIZACIÓN DE LOS EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN ACEROS DE ALTA Y MEDIA RESISTENCIA MEDIANTE TÉCNICAS *SMALL PUNCH*

Trabajo realizado por:

Santiago Merino Gutiérrez

Dirigido por:

Borja Arroyo Martínez

José Alberto Álvarez Laso

Titulación:

**Máster Universitario en Ingeniería
de Caminos, Canales y Puertos.**

Santander, septiembre de 2017

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS DE ALTA RESISTENCIA	7
2.1. INTRODUCCIÓN	7
2.2. EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS	9
2.2.1. Fisuración inducida por hidrógeno interno – IHAC.....	9
2.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno ambiental –HEAC.....	10
2.2.3. Similitudes y diferencias	11
2.3. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN INTEGRIDAD ESTRUCTURAL CON DAÑOS TOLERANTES	12
2.3.1. Similitud con mecánica de fractura y crecimiento subcrítico de grieta ..	12
2.3.2. Resistencia a la fractura	14
2.3.3. Ensayos de laboratorio estándar	15
2.3.4. Complicaciones.....	15
2.4. IMPORTANCIA TECNOLÓGICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN COMPONENTES DE ALTA RESISTENCIA	16
2.5. FENOMENOLOGÍA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	18
2.5.1. Aceros de alta resistencia	18
2.5.2. Superaleaciones.....	20
2.5.3. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000.....	23
2.5.4. Aleaciones Beta-Titanio	24
2.6. VARIABLES IMPORTANTES QUE AFECTAN A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	27
2.6.1. Variables mecánicas de fractura	28
2.6.2. Variables metalúrgicas	28
2.6.2.1. Resistencia de la aleación.....	28
2.6.2.2. Composición y microestructura de la aleación.....	29
2.6.2.2.1. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000: contenido de Cu y condición de precipitación.....	30
2.6.2.2.2. Aleaciones Beta-Titanio: Precipitación Alfa	31
2.6.2.2.3. Superaleaciones de níquel y aceros: Tamaño de grano.....	32
2.6.2.2.4. Aceros: Pureza	33
2.6.3. Variables químicas	34
2.6.3.1. Concentración de hidrógeno en IHAC	34
2.6.3.2. Actividad productora de hidrógeno ambiental en HEAC	36
2.6.3.2.1. Ambientes gaseosos.....	36
2.6.3.2.2. Ambientes electrolíticos acuosos	37
2.6.3.3. Temperatura	38
2.6.3.3.1. Fragilización por hidrógeno interna.....	39
2.6.3.3.2. Fragilización por hidrógeno ambiental	40
2.7. BASE MECÁNICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	44

2.7.1.	<i>Función de la fragilización por hidrógeno en corrosión bajo tensión.....</i>	45
2.7.1.1.	Ejemplo de experimentos para aleaciones de aluminio de la serie 7000	45
2.7.1.2.	Avances químicos	46
2.7.1.2.1.	Dependencia del potencial de electrodo	46
2.7.2.	<i>Mecanismos de daño por hidrógeno.....</i>	48
2.7.2.1.	Descohesión potenciada por hidrógeno - HEDE	48
2.7.2.2.	Plasticidad localizada influida por hidrógeno	51
2.7.2.2.1.	Emisión de dislocaciones inducida por adsorción - AIDE.....	51
2.7.2.2.2.	Plasticidad localizada potenciada por hidrógeno - HELP.....	52
2.8.	MECANISMOS BASADOS EN MODELOS QUÍMICO-MICROMECAÑICOS DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	53
2.8.1.	<i>Mecánica de fisuración en la punta.....</i>	<i>54</i>
2.8.2.	<i>Acumulación de hidrógeno en la punta de la grieta.....</i>	<i>56</i>
2.9.	INCERTIDUMBRES Y NECESIDADES	57
2.9.1.	<i>Cuestiones relativas a la mecánica de fractura.....</i>	<i>57</i>
2.9.1.1.	<i>Restricciones para las muestras</i>	<i>57</i>
2.9.1.2.	Trayectoria de la prefisuración	58
2.9.1.3.	Modo mixto de fragilización por hidrógeno	58
2.9.1.4.	Exposición transitoria.....	59
2.9.1.5.	Fisuras de interacción	60
2.9.1.6.	Distribución de las propiedades de los materiales fisurados	60
2.9.2.	<i>Necesidades de investigación.....</i>	<i>61</i>
2.9.2.1.	Mecanismo de daño por hidrógeno.....	61
2.9.2.2.	Química de la fisuración y producción de hidrógeno	62
2.9.2.3.	Mecánica de fisuración en la punta	62
2.9.2.4.	Captura de hidrógeno	63
2.10.	CONCLUSIONES	63
CAPÍTULO 3. ENSAYOS EN AMBIENTE AGRESIVO		67
3.1.	INTRODUCCIÓN	67
3.2.	ENSAYOS DE TRACCIÓN UNIAxIAL.....	68
3.2.1.	<i>Deformación constante.....</i>	<i>68</i>
3.2.2.	<i>Carga constante.....</i>	<i>69</i>
3.2.3.	<i>Velocidades de deformación lenta.....</i>	<i>70</i>
3.3.	ENSAYOS DE FLEXIÓN.....	72
3.4.	ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE “U”	74
3.5.	ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE “C”	76
CAPÍTULO 4. EL ENSAYO SMALL PUNCH		79
4.1.	INTRODUCCIÓN	79
4.2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	80
4.2.1.	<i>Dispositivos experimentales</i>	<i>80</i>
4.2.2.	<i>Probetas empleadas.....</i>	<i>82</i>
4.2.3.	<i>Procedimiento de ensayo al aire o convencional</i>	<i>83</i>
4.2.4.	<i>Resultados de los ensayos convencionales.....</i>	<i>84</i>
4.3.	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN MEDIANTE ENSAYOS SMALL PUNCH	87

4.3.1. Correlaciones empíricas entre las propiedades de tracción y los resultados del ensayo <i>Small Punch</i>	87
4.3.2. Aproximaciones analíticas para la determinación de las propiedades de tracción a partir de ensayos <i>Small Punch</i>	88
4.3.3. Determinación de las propiedades de tracción mediante herramientas numéricas	89
4.4. DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A FRACTURA MEDIANTE ENSAYOS <i>SMALL PUNCH</i>	89
4.5. TÉCNICAS SPT PARA EVALUAR LA FRAGILIZACIÓN	95
CAPÍTULO 5. MATERIALES Y METODOLOGÍA	99
5.1. INTRODUCCIÓN	99
5.2. MATERIALES EMPLEADOS	99
5.2.1. <i>Presentación</i>	99
5.2.2. <i>Composición química</i>	100
5.2.3. <i>Microestructura</i>	102
5.2.4. <i>Propiedades mecánicas en tracción</i>	104
5.3. AMBIENTE FRAGILIZADOR EMPLEADO	107
5.3.1. <i>Polarización catódica (Carga catódica)</i>	107
5.4. ENSAYOS NORMALIZADOS DE FRACTURA A BAJA VELOCIDAD	109
5.4.1. <i>Probetas empleadas</i>	109
5.4.2. <i>Montaje experimental y velocidad de ensayo</i>	110
5.4.3. <i>Metodología empleada</i>	112
5.5. APROXIMACIÓN MEDIANTE ENSAYOS SPT	113
5.5.1. <i>Probetas empleadas y condiciones de ensayo</i>	114
5.6. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE ENSAYOS <i>SMALL PUNCH</i>	116
5.6.1. <i>Diseño del dispositivo experimental</i>	116
5.6.2. <i>Cámara ambiental</i>	120
5.6.3. <i>Aspectos ambientales</i>	121
5.6.3.1. <i>Composición de las soluciones</i>	121
5.6.3.2. <i>Potencial eléctrico</i>	122
5.6.3.3. <i>Temperatura</i>	124
5.6.3.4. <i>Efecto del pH</i>	124
5.6.4. <i>Ustillaje</i>	125
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	128
6.1. INTRODUCCIÓN	128
6.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	129
6.2.1. <i>Determinación del K_{IEAC} mediante ensayos mecánicos de fractura convencionales</i>	129
6.2.2. <i>Determinación de $K_{Jth-EAC}$ mediante ensayos estáticos <i>Small Punch</i> en ambiente</i>	131
6.2.2.1. <i>Acero Cr-Ni-Mn</i>	132
6.2.2.2. <i>Acero X80</i>	134
6.2.2.3. <i>Acero S420</i>	137
6.2.3. <i>Discusión sobre la estimación de la tenacidad y las velocidades de punzamiento</i>	139

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO..... 144
 7.1. CONCLUSIONES.....144
 7.2. TRABAJO FUTURO145
REFERENCIAS 148

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La caracterización mecánica de elementos de responsabilidad empleados en diferentes campos de la ingeniería, industria y construcción entre otros, es un procedimiento de crucial importancia para poder garantizar la fiabilidad y seguridad de este tipo de piezas, ya que permite establecer los umbrales de resistencia de los materiales que las constituyen así como llevar a cabo un análisis sobre las consecuencias que tienen sobre la evolución de estos el transcurso del tiempo y la exposición a ambientes agresivos.

Las estructuras y componentes off-shore se encuentran sometidos a ambientes marinos durante toda su vida en servicio, por lo que son especialmente sensibles a padecer fenómenos de fisuración subcrítica y degradación por ambiente, como corrosión bajo tensión o fragilización por hidrógeno. Del mismo modo, los elementos estructurales de que constan las plataformas petrolíferas o las líneas de tuberías de transporte de hidrocarburos pueden verse igualmente afectadas por la fenomenología anterior.

El objetivo global de este Trabajo de Fin de Máster es instaurar las bases para caracterizar y analizar el comportamiento mecánico de aceros de alta y media resistencia en condiciones de fisuración inducida por hidrógeno a través de una novedosa técnica de ensayos no convencionales, llamado ensayo *Small Punch*. La aplicación de esta metodología se antoja muy conveniente en aquellos escenarios, tales como los descritos en el párrafo anterior, donde la escasez de material no permite llevar a cabo caracterizaciones mecánicas mediante ensayos convencionales. Además, ha de tenerse en cuenta que, debido al incesante aumento de la demanda energética, deben explotarse yacimientos fósiles que se encuentran mar adentro, lo cual hace que este tipo de estructuras sean cada vez más frecuentes.

Para alcanzar este fin, es menester realizar un análisis completo del fenómeno de la fragilización por hidrógeno. Asimismo, ha de llevarse a cabo un análisis de las técnicas *Small Punch* y de los ensayos en ambiente agresivo, dado que el material se encontrará en esta situación.

Una vez finalizado este primer bloque teórico, se propondrá una metodología experimental que permita encontrar un parámetro denominado factor de intensidad de tensiones de iniciación de propagación en ambiente.

Puesto que tanto la metodología como la utilización de este tipo de ensayos para el fin propuesto en este Trabajo de Fin de Máster apenas han sido desarrolladas con anterioridad, cabe destacar que se precisará el diseño de un dispositivo experimental para la realización del ensayo *Small Punch* en condiciones de fragilización por hidrógeno, previo establecimiento de las condiciones y requisitos que ha de cumplir dicho instrumento.

Para concluir, se llevarán a cabo ensayos con polarización catódica y diferentes grados de fragilización. Se analizarán exhaustivamente los resultados obtenidos, estudiando la respuesta de la probeta ante la modificación de las condiciones de ensayo. El fin último será comprobar si se origina la rotura de la probeta debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión al haberse producido la propagación de fisuras en el material.

Cabe destacar en que en este Trabajo de Fin de Máster se sugiere una técnica incipiente que una vez desarrollada, en ningún momento buscará sustituir la seguridad que confieren los ensayos convencionales, sino ofrecer una herramienta para realizar caracterizaciones en aquellas situaciones donde no sea posible llevar a cabo estos últimos, aportando parámetros experimentales, aunque con sus incertidumbres propias. Por todo ello este Trabajo de Fin de Máster servirá como base para el desarrollo ulterior e investigación del método aquí expuesto.

CAPÍTULO 2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS DE ALTA RESISTENCIA

2.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 40 años se han producido importantes avances que permiten la optimización y gestión efectiva de la integridad estructural de componentes en aplicaciones de alto rendimiento. Fundamentalmente, el desarrollo de materiales con excepcionales relaciones entre resistencia a tracción y tenacidad a la fractura. Estas modernas aleaciones han de satisfacer las necesidades tecnológicas para la optimización y gestión de rendimiento de los componentes en exigentes condiciones de fatiga y fractura.

En contra de estos éxitos, el hidrógeno degrada seriamente la resistencia a la fractura de las aleaciones metálicas de alta resistencia. En el Modo I, los niveles de factor de intensidad (K) que producen agrietamiento subcrítico son bajos, del orden de 5 a 25% de K_{IC} , como se indica por las áreas sombreadas en la Fig. 2.1. En resumen, las mejoras de la tenacidad llevadas a cabo en décadas de investigación metalúrgica están en peligro por la denominada fragilización por hidrógeno.

El objetivo de este capítulo es establecer las bases necesarias para el control de la fragilización por hidrógeno subcrítica en metales de alta resistencia por evaluación de la integridad estructural. Las ideas a desarrollar en este capítulo son las siguientes:

- a) Definición de las formas de fragilización por hidrógeno en el capítulo 2.2.
- b) La relación entre la mecánica de la fractura y los datos de laboratorio para permitir la predicción de componentes, capítulo 2.3.
- c) la importancia tecnológica de la fragilización por hidrógeno en capítulo 2.4.
- d) un resumen de los datos que describen los fenómenos de degradación de hidrógeno, capítulo 2.5.
- e) los efectos de las variables importantes de la fragilización, capítulo 2.6.
- f) la evaluación del estado de la técnica en la comprensión mecanicista básica, capítulo 2.7.

- g) micromecánica y modelado químico para predecir las propiedades de los materiales, capítulo 2.8.
- h) las incertidumbres críticas que impiden predecir la vida útil, capítulo 2.9.

Este capítulo se centra principalmente en metales de alta y muy alta resistencia a tracción en los que la exposición al hidrógeno permite la propagación de grietas.

Dado que este capítulo es el más extenso del presente Trabajo de Fin de Máster y por la abundancia de bibliografía consultada para su redacción, se ha creído conveniente simplemente señalar el autor al que se hace referencia y cuyos trabajos han sido utilizados como fuente en cada caso en el propio capítulo 2. Para el resto de capítulos, en el último apartado del documento, “Referencias”, aparece detallada la bibliografía pertinente.

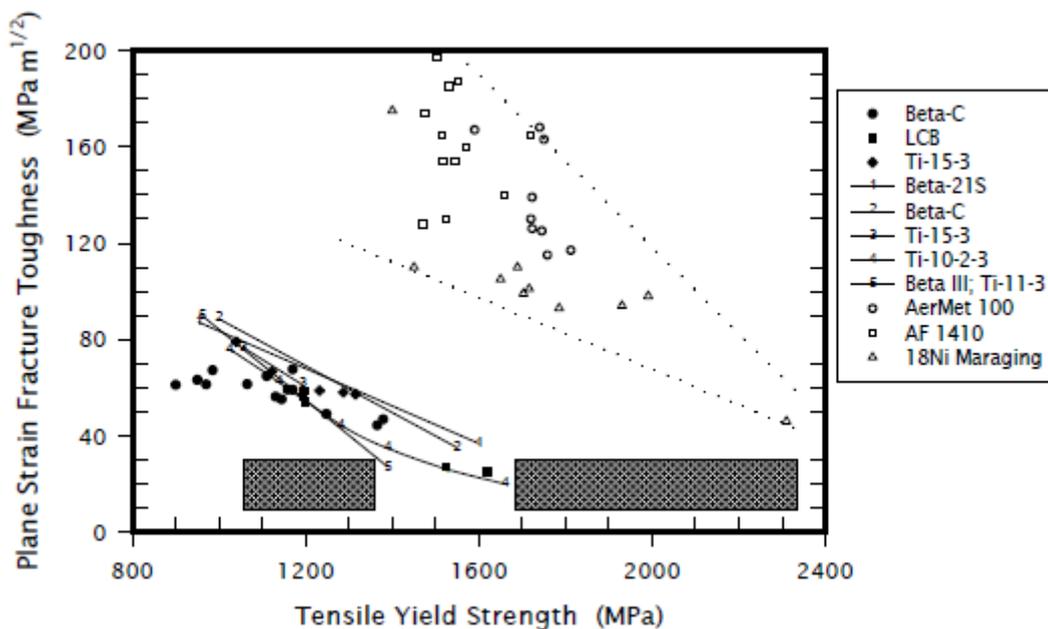


Figura 2.1. Relación entre el límite elástico y la tenacidad a la fractura en deformación plana para aleaciones de alta resistencia α -precipitación, aleaciones endurecidas β -Ti y templado de aceros martensíticos de aleación fracturada en aire húmedo a 25°C. Las áreas sombreadas representan generalmente el límite inferior del régimen de intensidad de tensiones para los casos IHAC y HEAC.

2.2. EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS

Teniendo en cuenta la resistencia a la propagación de grietas en aleaciones de alta resistencia afectadas por hidrógeno se consideran *Internal Hydrogen Assisted Cracking* (IHAC – Fisuración inducida por hidrógeno interno) o *Hydrogen Environment Assisted Cracking* (HEAC – Fisuración inducida por hidrógeno ambiental). Estos fenómenos son también llamados fragilización interna por hidrógeno (IHE) y fragilización por hidrógeno medioambiental (HEE), respectivamente.

En aleaciones de alta resistencia, los efectos del hidrógeno son localizados en la punta de la grieta. IHAC y HEAC se distinguen por la fuente del hidrógeno que se encuentra en la punta de la grieta y por la zona de proceso de fractura (FPZ), pero por lo demás comparten aspectos comunes. Este punto de vista se resume en la Fig. 2.2.

2.2.1. Fisuración inducida por hidrógeno interno – IHAC

El hidrógeno atómico se puede introducir a lo largo de la microestructura por operaciones de fabricación (por ejemplo, fundición, soldadura, limpieza de superficies químicas, electroquímica mecanizado, galvanoplastia, y el tratamiento térmico), así como por la exposición al medio ambiente (por ejemplo, reacciones electroquímicas catódicas a bajas temperaturas y exposición de hidrógeno gaseoso a temperaturas elevadas). El crecimiento de la grieta subcrítica se produce cuando el hidrógeno "cargado" de metal es posteriormente cargado, como se muestra en la parte derecha de la figura 2.2. La carga provoca una redistribución de hidrógeno disuelto de la microestructura que rodea a la zona de la punta de la grieta para facilitar el crecimiento de la grieta. La carga no es necesaria durante la absorción de hidrógeno, y la producción de hidrógeno del ambiente en la punta de la grieta durante la carga no es significativa ya que el entorno de carga suele ser benigno.

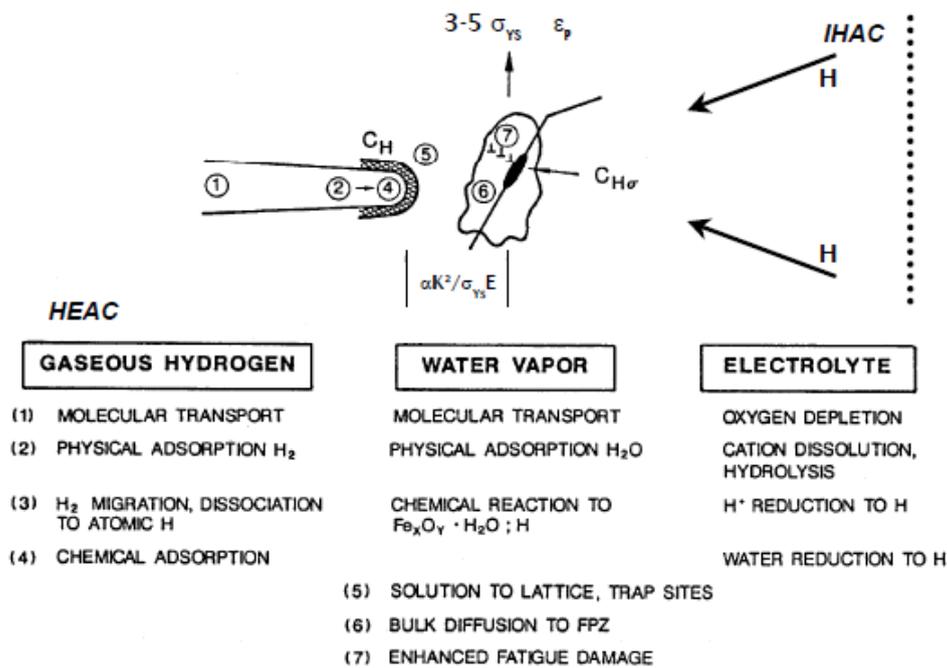


Figura 2.2. Secuencia de los procesos elementales que suministran hidrógeno perjudicial para la zona de proceso de fractura en la punta de la grieta, ya sea durante HEAC para el hidrógeno gaseoso, vapor de agua o un electrolito, o IHAC para una microestructura de hidrógeno precargado. La línea de puntos indica el límite exterior de la zona plástica. Los esfuerzos de tracción son maximizados a cierta distancia por delante de la punta, proporcional a K_2/σ_{YSE} .

2.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno ambiental –HEAC

El HEAC implica la acción conjunta de carga mecánica y reacción química.

El hidrógeno atómico se produce predominantemente en superficies limpias cerca de la punta de la grieta, seguido por la captación de hidrógeno y la posterior fragilización como se muestra en las partes izquierda e inferior de la figura 2.2.

De izquierda a derecha, el hidrógeno atómico (H) es producido por adsorción química disociativa de H₂, mediante reacciones químicas para los gases tales como vapor de agua o H₂S, o mediante reacciones catódicas electroquímicas para electrolitos ácidos o alcalinos. Una vez producido, el hidrógeno difunde por delante de la punta de la grieta dañando la zona de proceso de fractura. Este escenario presenta el mecanismo por corrosión bajo tensión (SCC) bajo la acción del hidrógeno y el agrietamiento por tensión

causado por sulfuro para aleaciones acuosas H_2S electrolíticas. Pueden ocurrir reacciones electroquímicas que conducen a la disolución del metal y formación de la película pasiva en la punta, concurrente con la producción de hidrógeno, que afectan al crecimiento de la grieta. La medida en que el hidrógeno domina el daño es controvertida, pero el mecanismo HEAC para SCC se acepta ampliamente para metales de alta resistencia tal como se expone en 2.7.1.

2.2.3. Similitudes y diferencias

IHAC y HEAC comparten características comunes para metales de alta resistencia. En cada modo se producen daños subcríticos a niveles de intensidad de tensiones muy por debajo de K_{IC} . IHAC y HEAC actúan a través de caminos de grietas microscópicas similares; habitualmente intergranular, interfacial, o a lo largo de planos cristalográficamente definidos a través de los granos; en contraste con la morfología basada en microhuecos típica de fractura dúctil en aleaciones de alta resistencia (Shipley y Becker, 2002). Ambos se ven afectados de manera similar por variables como el nivel de K aplicada, velocidad de carga (dK/dt), resistencia a tracción de la aleación, composición de las impurezas del borde de grano, temperatura y concentración de hidrógeno en la zona de proceso de fractura (FPZ). En cada caso, los fuertes gradientes de concentración de hidrógeno y la tensión sobre la punta de la grieta gobiernan el crecimiento de la misma. Tanto IHAC como HEAC actúan si un acero es precargado en un entorno de producción de hidrógeno.

La cinética de las etapas de producción y de transporte de hidrógeno ambiental ilustradas en la Fig. 2.2 deben controlar las velocidades de HEAC dependiendo de las condiciones de fisuración específicas. Los daños producidos en la zona de proceso de fractura, y en particular la situación de los procesos de daño por delante de la punta de la grieta, difieren para IHAC y HEAC.

2.3. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN INTEGRIDAD ESTRUCTURAL CON DAÑOS TOLERANTES

2.3.1. Similitud con mecánica de fractura y crecimiento subcrítico de grieta

La mecánica de fractura elástico lineal proporciona una base fundada para la incorporación de la fragilización por hidrógeno en los métodos de gestión de integridad estructural (Barsom, 1987; Barsom y Rolfe, 1987). Los altos niveles de resistencia de las aleaciones aquí estudiadas minimizan la necesidad de un análisis elastoplástico más complejo.

Dado que el hidrógeno facilita la propagación de la fisuración subcrítica a niveles de intensidad de tensiones por debajo de K_{IC} , es necesario para un modelo de integridad estructural predecir: (a) la carga y las condiciones umbral de tamaño de grieta por debajo de las cuales IHAC y HEAC es poco probable que ocurran, y / o (b) la vida residual de un componente basado en las velocidades de fragilización por hidrógeno. da/dt depende únicamente de K para una condición de aleación y exposición de hidrógeno dada, independiente de la carga y la geometría de la grieta. El umbral de crecimiento de la grieta y la velocidad se miden en el laboratorio con una muestra de mecánica de fractura. Para la tensión límite y tamaño de fisura se prevé utilizar el umbral de crecimiento de la grieta medida.

La dependencia de $K - da/dt$ es común para una amplia gama de IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia; la forma específica se ilustra en las Figs. 2.3 y 2.4 para un acero 18Ni Maraging fragilizado en H_2 a baja presión, así como un acero martensítico templado y revenido en tres entornos de producción de hidrógeno, respectivamente. Para estos aceros, la K_{IC} excede $100 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (Fig. 2.1), mientras que HEAC se produce a niveles de K por encima de 15 a $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. El comportamiento de crecimiento de la grieta se define por cuatro características: (a) un umbral K , K_{TH} (u otra terminología), por debajo del cual no se produce crecimiento de grieta estable, (b) Etapa I justo por encima de K_{TH} donde da/dt aumenta fuertemente con el aumento de K debido al control mecánico del daño por fisuración en la punta, (c) Fase II donde la velocidad de crecimiento de la grieta (da/dt II) es independiente de K debido a la velocidad de reacción / control de la difusión H , y (d) Fase III donde los aumentos da/dt

con el aumento de K se acercan a K_{IC} debido a la superposición de daños (fractura dúctil). En algunos casos, la velocidad de crecimiento de la grieta en la Etapa II depende de una función potencial de K , con el exponente reducido sustancialmente en comparación con la etapa I de fractura pero mayor que 0 (Nelson, 1983). La relación precisa entre da/dt y K depende de una amplia variedad de métodos de ensayo, la exposición ambiental, la concentración de hidrógeno, temperatura, resistencia de la aleación y las variables metalúrgicas (2.5. y 2.6).

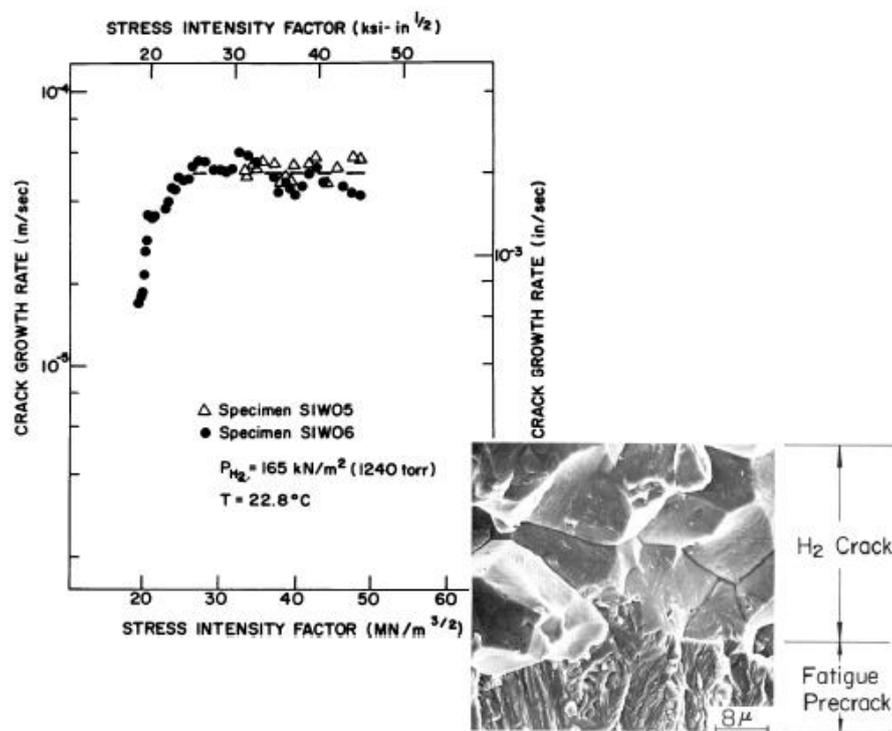


Figura 2.3. Relación entre la intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica producida en un acero 18Ni Maraging por la exposición simultánea a gas hidrógeno purificado a baja presión a 23°C y a carga constante. HEAC es predominantemente a lo largo del borde de grano de austenita. (Gangloff y Wei, 1977, 1978).

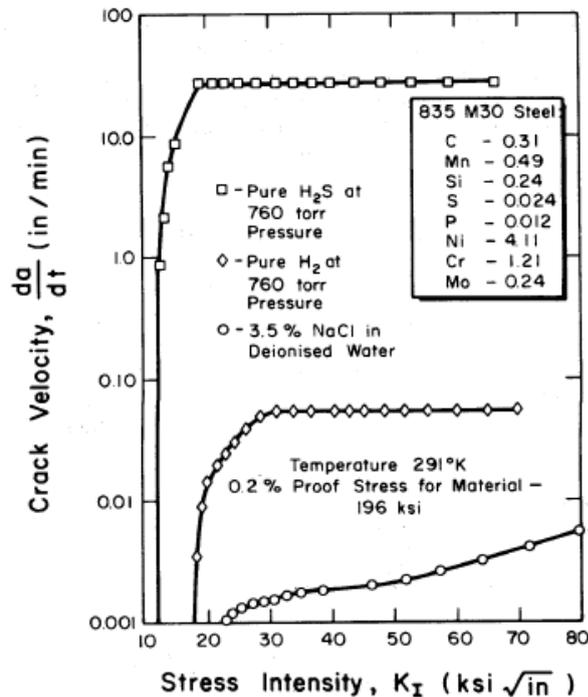


Figura 2.4. Dependencia entre la intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica producida en un acero martensítico templado durante la exposición a tres ambientes distintos que producen hidrógeno atómico en la punta de la grieta durante aumento lento de la carga, produciendo $dK/dt = 0,18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$. ($1 \text{ ksi}\sqrt{\text{in}} = 1,098 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $1 \text{ in/min} = 0.423 \text{ mm/s}$, $1 \text{ ksi} = 6,89 \text{ MPa}$, y $1 \text{ torr} = 133,3 \text{ Pa}$.) (McIntyre y Priest, 1972).

2.3.2. Resistencia a la fractura

Además de promover el crecimiento de la grieta subcrítica en aleaciones de alta resistencia, el hidrógeno distribuido por la punta puede reducir la resistencia a la tensión de rotura. Este modo de degradación de hidrógeno no ha sido muy estudiado para aleaciones de alta resistencia, pero los resultados muestran que puede ocurrir. Por ejemplo, un K_{IC} de $\sim 140 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para la fractura de microhuecos en un acero de muy alta resistencia se redujo a niveles de 50 a $90 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ debido a la predisolución de hidrógeno, como se muestra en 2.5. (Thomas et al., 2003). Esta forma de fragilización por hidrógeno se facilita mediante la aplicación de cargas que son suficientemente rápidas para impedir que sea dependiente del tiempo IHAC o HEAC, y no implica un cambio en el modo de fractura microscópico.

Además, ha sido probado que el hidrógeno promueve el agrietamiento en aceros de baja resistencia Cr-Mo y eleva la temperatura de transición dúctil - frágil bajo cargas de impacto (Sakai, et al., 1997). Este modo de fallo no es habitualmente relevante para aleaciones de alta resistencia.

2.3.3. Ensayos de laboratorio estándar

Los experimentos de laboratorio para caracterizar el límite y la velocidad de la fragilización por hidrógeno son bastante más complejos que los métodos que se ocupan de la tenacidad a fractura o propagación de grietas por fatiga.

La Norma E1681 estándar está siendo mejorada para guiar la medida experimental de K_{TH} y da/dt (Vigilante et al., 2000). Alternativamente, un investigador puede seguir los procedimientos descritos en compilaciones (ASM International, 1985; Sedriks, 1990; Baboian, 1995) o en trabajos específicos.

Una muestra estándar de mecánica de fractura es prefisurada, fatigada y tensionada bajo carga constante o programada con aumento de carga, constante o CMOD (desplazamiento creciente de la grieta en la apertura de la boca), o constante K. La carga constante se logra habitualmente usando una viga en voladizo y un peso constante. La longitud de la grieta, carga, CMOD y tiempo se miden durante la propagación de la grieta subcrítica para definir los datos, similares a los mostrados en las figuras. 2.3 y 2.4. La longitud de la grieta se puede medir de forma automática, ya sea con el potencial eléctrico de corriente continua o método de cumplimiento elástico. Para IHAC, la muestra prefisurada se expone al ambiente antes que a la carga, para permitir la carga de hidrógeno por reacción electroquímica o gaseosa. La muestra de hidrógeno precargado se carga entonces en un ambiente húmedo para producir fragilización interna por hidrógeno. Para IHAC, se requiere una calibración para relacionar la exposición ambiental con la concentración de hidrógeno. Para HEAC, la química ambiental debe ser controlada durante el crecimiento de la grieta.

2.3.4. Complicaciones

Además de la complejidad de los experimentos y la falta de bases de datos, la incorporación de la fragilización por hidrógeno en el modelado de la integridad

estructural es cuestionada por complicaciones e incertidumbres importantes. IHAC y HEAC se ven afectados por una serie de variables que interactúan (cap. 2.6.) y requieren un número considerable de experimentos que pueden ser de duración prolongada. Hay que considerar la importancia de la velocidad de carga y el formato de carga. Los efectos del tamaño de la muestra, las fisuras de pequeño tamaño, el camino de la prefisura, el modo de carga, las grietas que interactúan, y la distribución estadística de las propiedades de fragilización por hidrógeno se discuten en el capítulo 2.9.

2.4. IMPORTANCIA TECNOLÓGICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN COMPONENTES DE ALTA RESISTENCIA

La fragilización por hidrógeno debe considerarse en una metodología de gestión de la integridad estructural global. En primer lugar, las aleaciones de alta resistencia a base de Fe, Ni, Ti y Al son altamente susceptibles a la fragilización por hidrógeno. Como se ilustra en la Fig. 2.1, los altos niveles de resistencia a la fractura por deformación plana, que son típicos de estas aleaciones, se reducen hasta en un orden de magnitud por la exposición al hidrógeno. El agrietamiento por hidrógeno degrada el tamaño crítico de la grieta, el nivel de tensión que actúa, y la vida útil.

El problema del agrietamiento por hidrógeno es significativo debido a la ubicuidad de hidrógeno. El hidrógeno se introduce fácilmente en aleaciones durante la fabricación y la exposición y promueve IHAC. Hay una amplia gama de ambientes que pueden producir hidrógeno atómico en la punta.

Estos ejemplos incluyen algunos aceros de alta resistencia, aceros perlíticos para pretensado de hormigón, aceros inoxidable endurecidos por precipitación y aleaciones con base de níquel para gaseoductos y oleoductos, así como tuberías de la industria aeroespacial y aplicaciones nucleares, aleaciones endurecidas Al-Zn-Mg-Cu para la construcción de fuselaje, y aleaciones endurecidas β -Ti para usos marinos y aeroespaciales.

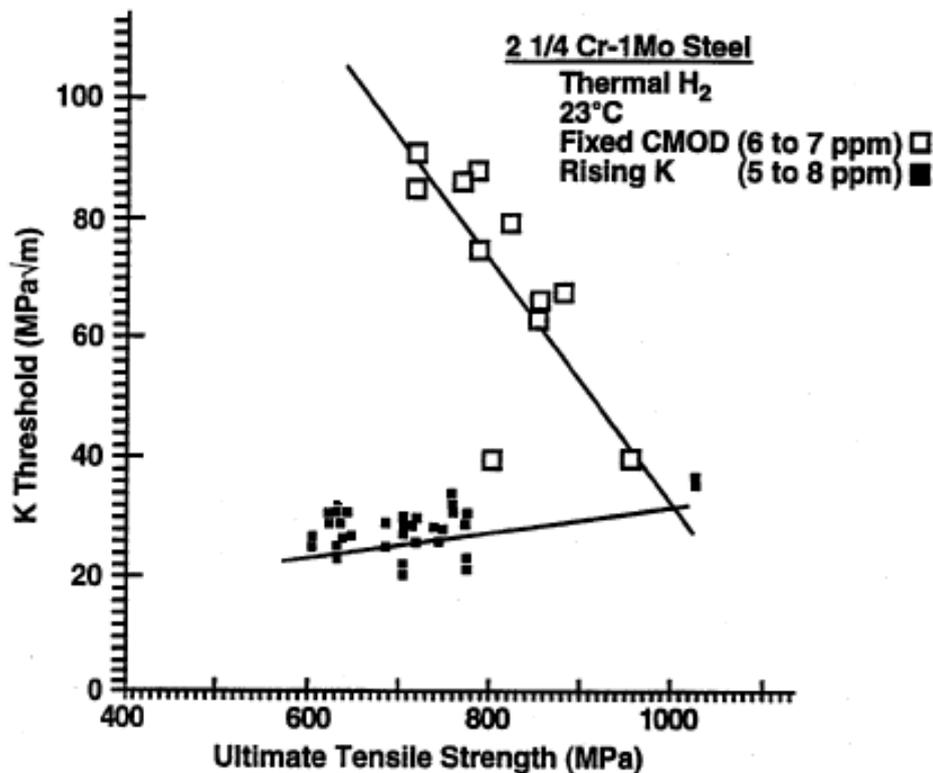


Figura 2.5. Efecto del formato de carga, incluyendo CMOD fijo con caída de K (□) y CMOD creciente causando la iniciación de crecimiento de grietas bajo el aumento de K , en IHAC de una aleación de acero templado bainítico que contiene una cantidad constante de hidrógeno precargado. (Gangloff, 1998)

Por ejemplo, la base de datos Metadex contiene casi 1.000 publicaciones desde 1990 que incluye las cuatro palabras clave: hidrógeno, fragilización, resistencia y fuerza. Unos 1000 documentos adicionales se publicaron entre 1980 y 1990. A pesar de esta amplia investigación, el problema de fragilización por hidrógeno no se resuelve, hasta el punto de que este modo de fallo puede impedir la gestión adecuada de la integridad estructural. La mayoría de las aleaciones modernas basadas en Fe, Ni, Ti y Al siguen siendo susceptibles a la fragilización por hidrógeno. Los científicos del campo de los materiales no han sido capaces de producir aleaciones de alta resistencia que sean realmente inmunes a este tipo de agrietamiento. Condiciones de fabricación y entornos

de servicio inesperados a menudo promueven agrietamiento por hidrógeno. Los mecanismos de IHAC y HEAC son controvertidos (cap. 2.7.).

El agrietamiento por hidrógeno en componentes de alto rendimiento es controlado por uno o varios enfoques, incluyendo: (1) la sustitución de aleación, (2) cambios metalúrgicos que a menudo conducen a la reducción de resistencia de la aleación, (3) inhibición medioambiental de HEAC, (4) la reducción de la tensión aplicada o residual a través de modificaciones de diseño y fabricación, y (5) la mejora de la inspección para detectar grietas existentes. Un plan de integridad estructural integral debe cuantificar y facilitar dichas mejoras.

2.5. FENOMENOLOGÍA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Los datos de laboratorio que describen las relaciones de intensidad de tensión de las velocidades subcríticas de IHAC y HEAC, así como las vías microscópicas de la fisura, son importantes para los modelados de integridad estructural para controlar la fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia. Estos mismos datos proporcionan una base para entender los mecanismos de daño del frente de grieta (cap. 2.7.) y el modelado micromecánico-químico de K_{TH} y da/dt (cap. 2.8.). Nuevos resultados de experimentos realizados en la Universidad de Virginia se muestran aquí, y demuestran que la fragilización por hidrógeno sigue degradando las aleaciones de alta resistencia más modernas.

2.5.1. Aceros de alta resistencia

Las aleaciones de acero de alta y muy alta resistencia con estructura martensítica templada y σ_{YS} de 1200 a 2200 MPa se debilitan gravemente debido al hidrógeno. (Carter, no datado; Kerns et al., 1977; Dautovich and Floreen, 1977; Nelson, 1983; Gangloff, 1986, 2003; Moody et al., 1990; McEvily, 1990; Interrante y Raymond, 1995; McMahan, 2001).

El trabajo pionero de Troiano y sus ayudantes verificó la severa fragilización por hidrógeno interna en aleaciones de acero de baja resistencia como AISI 4340 (Johnson

et al., 1958; Steigerwald et al., 1960; Troiano, 1960), y este comportamiento fue ampliado por la subsiguiente investigación usando mecánica de fractura (Dautovich y Floreen, 1973; Gerberich et al., 1988). Aquí, de 1 a 5 partes por millón en peso (ppm) de H predisuelto favoreció el crecimiento subcrítico de fisuras a niveles de K de 10 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ y valores de da/dt hasta 20 $\mu\text{m/s}$ para aceros de alta resistencia con σ_{YS} de 1400-2000 MPa y niveles de K_{IC} de 60-150 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Considerando HEAC, los datos da/dt vs. K en Figs. 2.3 y 2.4 ilustran que una amplia variedad de ambientes produce un importante crecimiento subcrítico de fisuras en aceros martensíticos templados. En los ambientes específicos se incluyen H_2 , H_2S gaseosos, y vapor de agua.

Las IHAC y HEAC subcríticas se producen a lo largo de los bordes de grano de la austenita en aceros normales martensíticos bonificados como AISI 4340, no tratado por control de impurezas, así como en aceros martensíticos envejecidos de mayor pureza (Fig. 2.3) (McMahon, 2001; Eliaz et al., 2002).

Los aceros modernos de muy alta resistencia siguen siendo gravemente debilitados por hidrógeno ambiente o predisuelto, como se demuestra con el comportamiento del acero AerMet®100. En este caso, la muy elevada resistencia se desarrolla mediante la precipitación del carburo metálico a nanoescala en la martensita y la alta tenacidad a la fractura es lograda debido al control de las impurezas y optimización del temple (Olson, 1997). Este acero moderno es vulnerable al fuerte HEAC e IHAC que progresa en gran medida a lo largo de vías transgranulares a través de la microestructura de la martensita.

Por ejemplo, la figura 2.6 muestra el perjudicial efecto del H electroquímicamente predisuelto desde una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la K umbral para el inicio del crecimiento subcrítico de fisuras con arreglo a un aumento lento del CMOD en diversos índices (Thomas, 2000; Thomas et al., 2003).

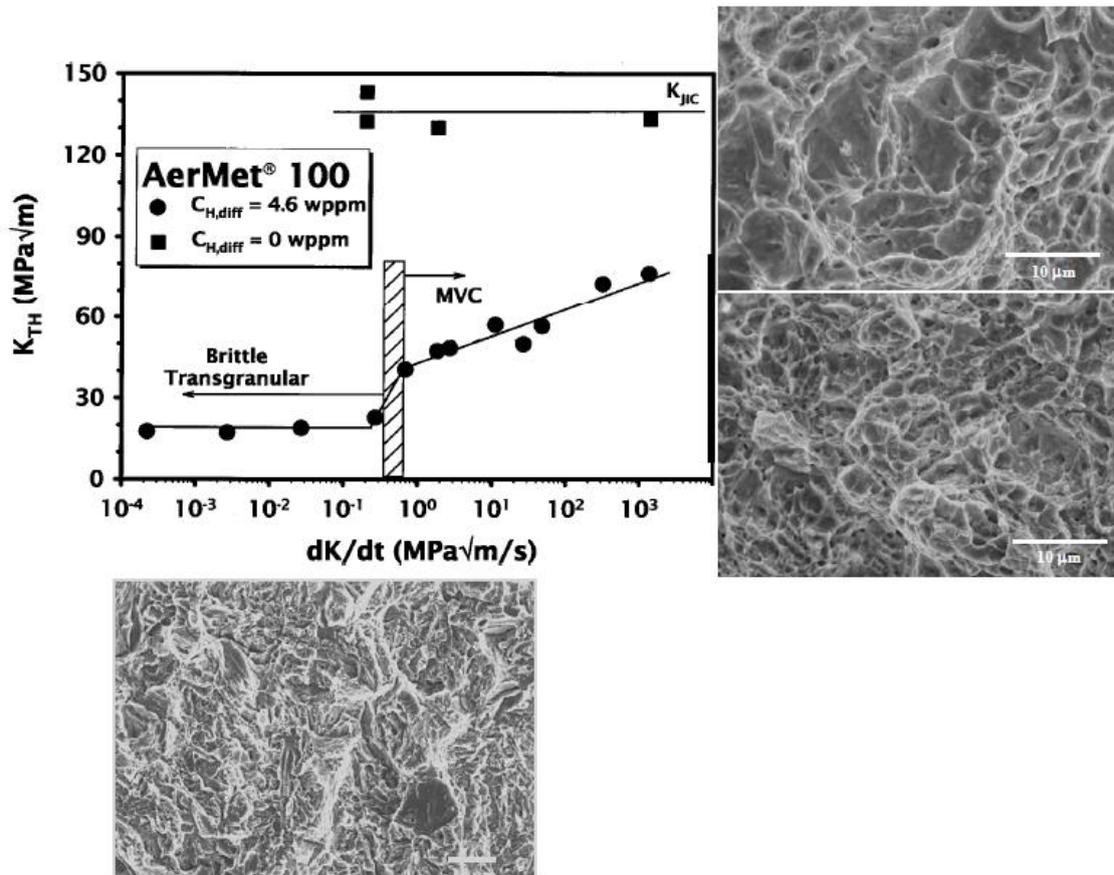


Figura 2.6. Umbral de intensidad de tensiones del CMOD creciente vs. dK/dt aplicado al inicio para AerMet®100 precargado a $CH-DIFF = 4.6$ wppm. Para dK/dt menor que $0.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$, la rotura frágil transgranular se produce para $K_{TH} < 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Para dK/dt mayor que $0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$, la fractura se produce por MVC a $K_{TH} < 60 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. La tenacidad a fractura por el esfuerzo elastoplástico en el plano libre del hidrógeno del AerMet®100 es $132\text{-}143 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. (Thomas, 2000; Thomas et al. 2003; Gangloff y George, 2002a).

2.5.2. Superalesiones

Las superalessiones a base de hierro y níquel con matriz cúbica de austenita centrada en la cara que es endurecida por precipitación debido a fases intermetálicas basadas en Titanio, Aluminio y Niobio, son propensas a una fuerte fragilización por hidrógeno como revelan estudios iniciales que tienen que ver con la exposición a alta presión de H_2 (Jewett et al., 1973; Fritzemeier, 1990).

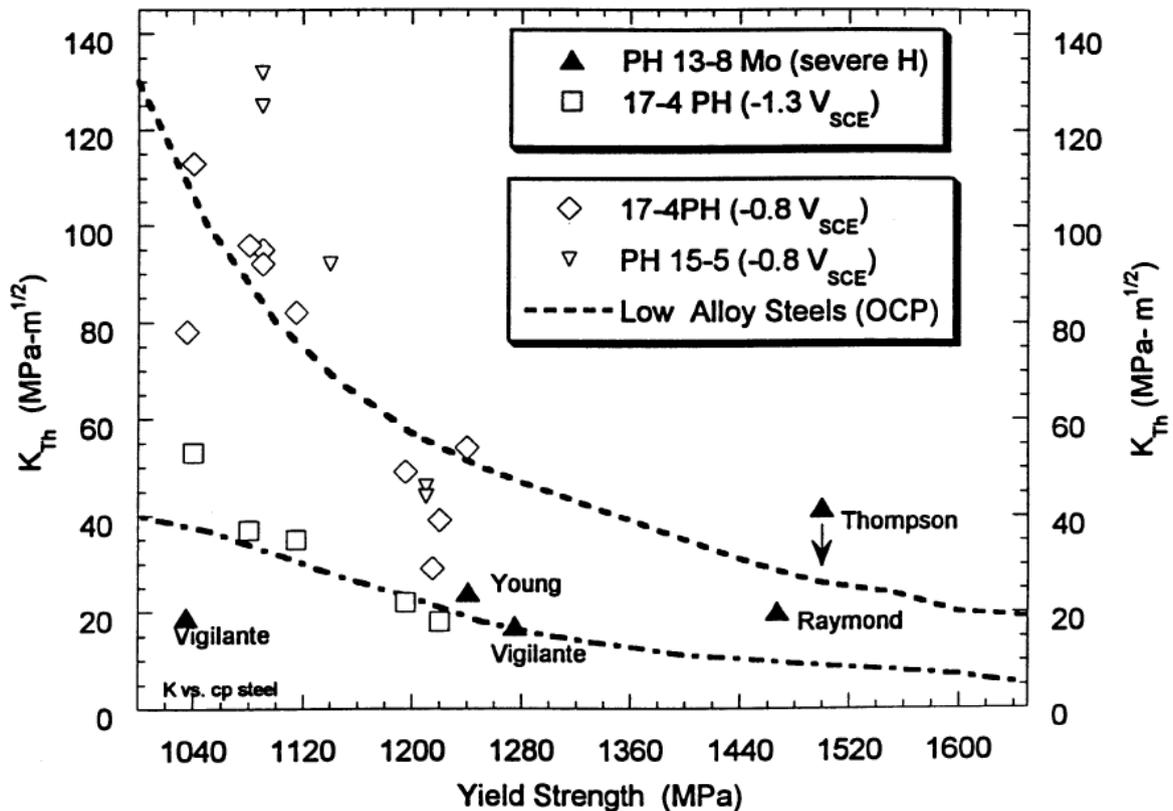


Figura 2.7. Relación entre el límite elástico y el umbral de intensidad de tensiones para HEAC de acero inoxidable endurecido por precipitación, acentuada en productores electrolíticos de H de neutros a ácidos con abundante polarización catódica. (Scully, 2002). La línea discontinua refleja los límites de ovs dependientes de K_{TH} para aceros bonificados de baja aleación ensayado en potencial libre. (Gangloff, 1986)

Las superaleaciones de hidrógeno libre se agrietan por procesos de microhuecos de alta K_{IC} pero IHAC y HEAC avanzan debido a una mezcla de separación intragranular y agrietamiento transgranular asociada a planos de deslizamiento $\{111\}$ en austenita (Moody et al., 1986; Moody et al., 1988; Moody et al., 1990b; Moody et al., 2001, Symons, 2001). La proporción de cada modalidad depende de variables metalúrgicas

tales como tamaño de grano, así como de la concentración de hidrógeno, temperatura y control de la modalidad de CMOD. El agrietamiento intragranular predomina en condiciones que producen niveles del umbral de intensidad de tensiones de $50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, mientras que el plano de deslizamiento del agrietamiento transgranular es favorecido por menores contenidos de H y mayores umbrales.

Como ejemplo, el hidrógeno introducido en la zona de procesamiento del frente de la grieta reduce sustancialmente la intensidad de tensiones para la fragilización por hidrógeno en aleaciones a base de hierro IN903 a 23°C , como se establece en la Fig. 2.8 (Moody et al., 1988, 1990b).

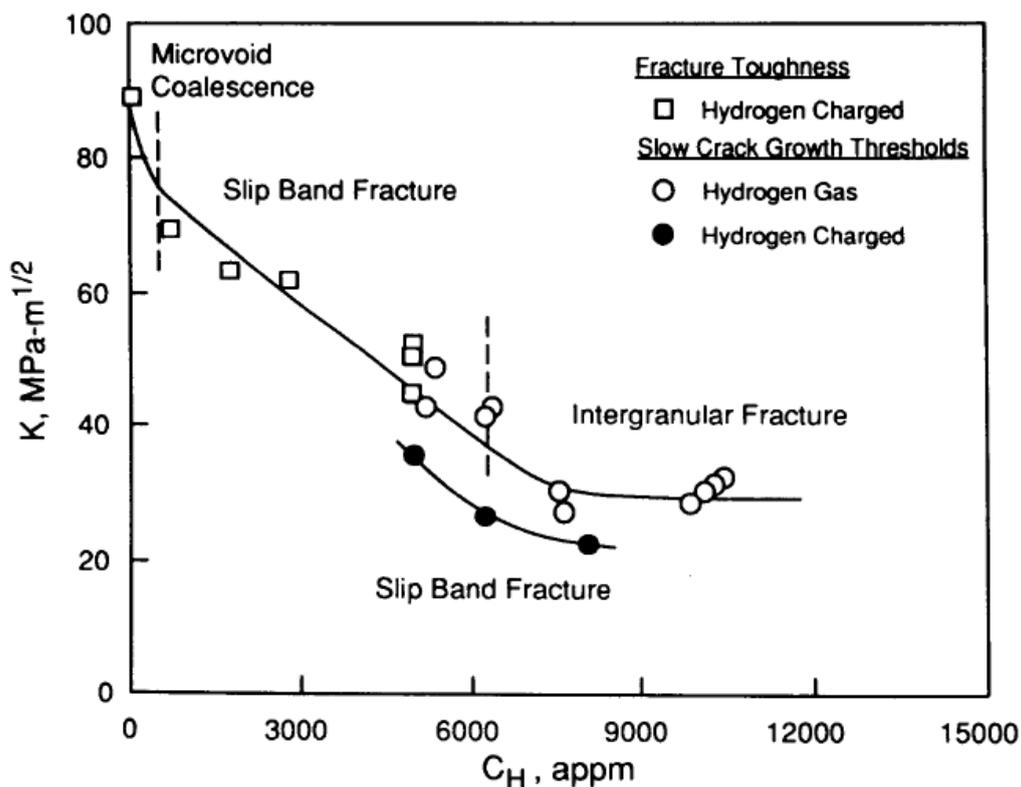


Figura 2.8. Dependencia entre la concentración de hidrógeno total en el frente de grieta y el umbral de intensidad de tensiones para la fragilización por hidrógeno en endurecimiento por precipitación de la aleación IN903 ($\sigma_{YS} = 1080 \text{ MPa}$): (a) solicitado con hidrógeno precargado en atmósfera húmeda para condiciones de carga de CMOD creciente (K_{IC-H} at $dK/dt = 0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$) o CMOD fijo (K_{IHAC}), y (b) solicitado con CMOD fijo (K_{IHEAC}) a alta presión de H_2 sin precarga. Todos los experimentos fueron realizados a 23°C . La concentración de H se calculó de acuerdo con el método descrito

en el texto y ampliado en cap. 2.8. (Moody, Perra y Robinson, 1988, 1990b: Derechos de autor "The Minerals, Metals and Materials Society").

Para cada uno de los casos la concentración del H atómico en el frente de grieta se calculó basándose en la determinación experimental del contenido de H en el equilibrio, para una exposición sin tensión de la superaleación en un ambiente con unas condiciones determinadas de presión de H₂ (PH₂) y temperatura (T), combinado con una intensificación debido a las tensiones hidrostáticas del frente de grieta, como se detalla en cap. 2.8.

2.5.3. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia, particularmente las de la serie 7000 que son endurecidas por precipitación mediante adición de zinc, magnesio y cobre, son sensibles a intensa fisuración subcrítica intergranular y transgranular en ambientes gaseosos húmedos y electrolíticos. La fragilización por hidrógeno interna se produce como resultado de una preexposición sin tensiones a vapor de agua o aire húmedo, habitualmente a temperaturas elevadas (~100°C), y seguida por una sollicitación a temperatura ambiente (Scamans et al., 1976; Christodoulou y Flower, 1980; Tuck, 1985). Este IHAC también se produce por precarga electroquímica de H (Gest y Troiano, 1974; Albrecht et al., 1977). Además, las aleaciones de aluminio de la serie 7000 se fisuran subcríticamente cuando son sometidas a tensión en vapor de agua o soluciones acuosas que contienen habitualmente iones cloro (Speidel y Hyatt, 1972; Speidel, 1975; Gruhl, 1984; Holroyd, 1990; Young y Scully, 2002).

El crecimiento típico de fisuración subcrítica cinética se muestra en Fig. 2.9 mediante dos aleaciones de aluminio de la serie 7000 con envejecimiento máximo ($\sigma_{YS} \sim 500$ MPa) sollicitadas en agua destilada o en una solución acuosa clorada a potencial de corrosión libre y 23°C. Esta figura explica la variabilidad en los datos sobre la velocidad de crecimiento de fisuras para experimentos con múltiples réplicas.

Una característica principal de las aleaciones de aluminio de la serie 7000 es que HEAC es atenuado y posiblemente eliminado por sobreenvejecimiento, facilitando que la aleación contenga cobre (Sarkar et al., 1981; Holroyd, 1990).

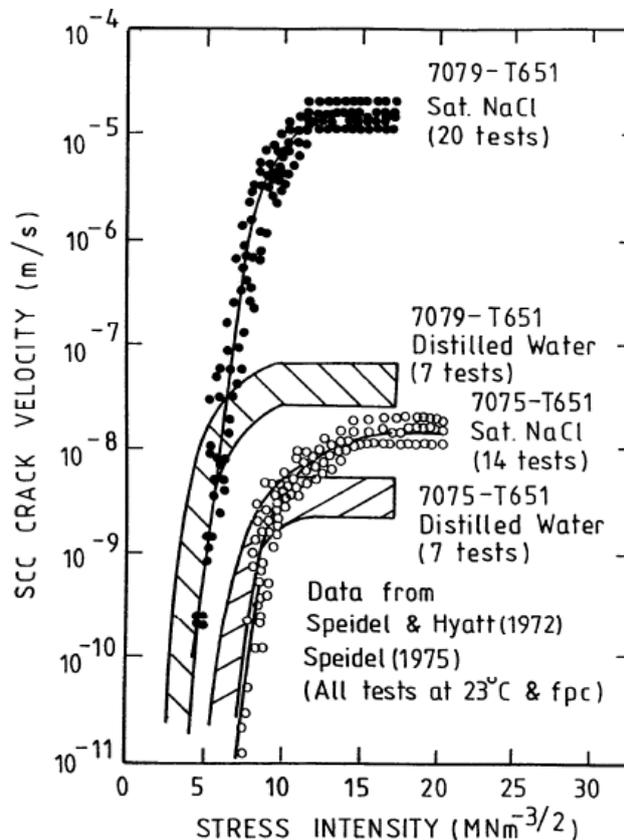


Figura 2.9. Relación de dependencia entre la intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de fisuración subcrítica para dos aleaciones de aluminio de la serie 7000 con envejecimiento máximo solicitadas en agua destilada o en una solución acuosa clorada a potencial de corrosión libre y 23°C. La orientación de la fisura es TL (tensión paralela a la dirección transversal (T) y crecimiento de la fisura en la dirección longitudinal (L)). (Holroyd, 1990; reproducido de Speidel y Hyatt, 1972; Speidel, 1975; Derechos de autor NACE International, reimpresso con permiso.)

2.5.4. Aleaciones Beta-Titanio

Las aleaciones de Titanio- β cúbica centrada, endurecida por finos precipitados de la estructura hexagonal compacta (HC) de la fase α , presenta una alta relación robustez-

peso y resistencia a la corrosión, pero es susceptible a una importante fragilización por hidrógeno (Feeney y Blackburn, 1970; Wanhill, 1975; Young et al., 1995). Esta fisuración difiere del comportamiento de las aleaciones de titanio α y $\alpha + \beta$ porque la solubilidad del H en β es elevada y la fase hídrica frágil seguramente no interviene en la fragilización por hidrógeno (Gaudett y Scully, 2000; Teter et al., 2001). Dos factores son requisitos imprescindibles relativos a la fragilización por hidrógeno subcrítica para que se produzcan las aleaciones β/α -Ti: un prefisurado por fatiga, así como un valor límite de envejecimiento y/o el α vinculado debe estar presente en la matriz β .

La aparición del IHAC transgranular en una aleación β -Ti con H precargado con envejecimiento máximo se muestra en Fig. 2.10 (Hayes, 2000; Gangloff, 2001).

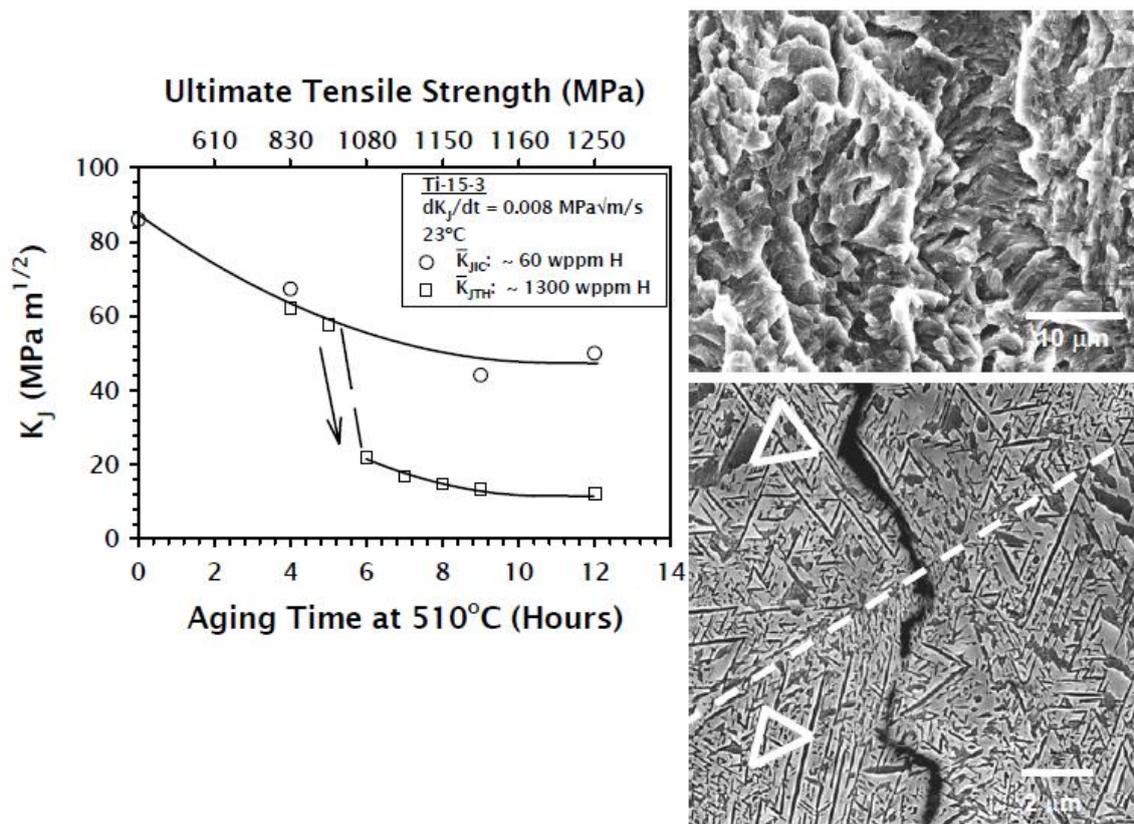


Figura 2.10. El fractógrafo SEM muestra la morfología del progreso IHAC transgranular para un proceso de envejecimiento de 12 h y la sección transversal muestra que la fragilización por hidrógeno avanza a lo largo de las superficies de contacto β/α , con las “agujas” α (fase oscura) presentes en tres variantes mostradas por los triángulos de cualquier lado del ángulo mayor del borde de grano (línea discontinua).

El comportamiento HEAC de las aleaciones beta-titanio envejecidas es notablemente diferente del IHAC. La figura 2.11 muestra que toda la microestructura de la fase Beta, producida por solubilización sin envejecimiento, es inmune al HEAC durante la carga de CMOD creciente en una solución clorura neutra. Esta inmunidad persiste en el estado inicial de envejecimiento térmico en la fase α (Sommerday, 1998b; Gangloff, 2001; Sommerday et al., 2003).

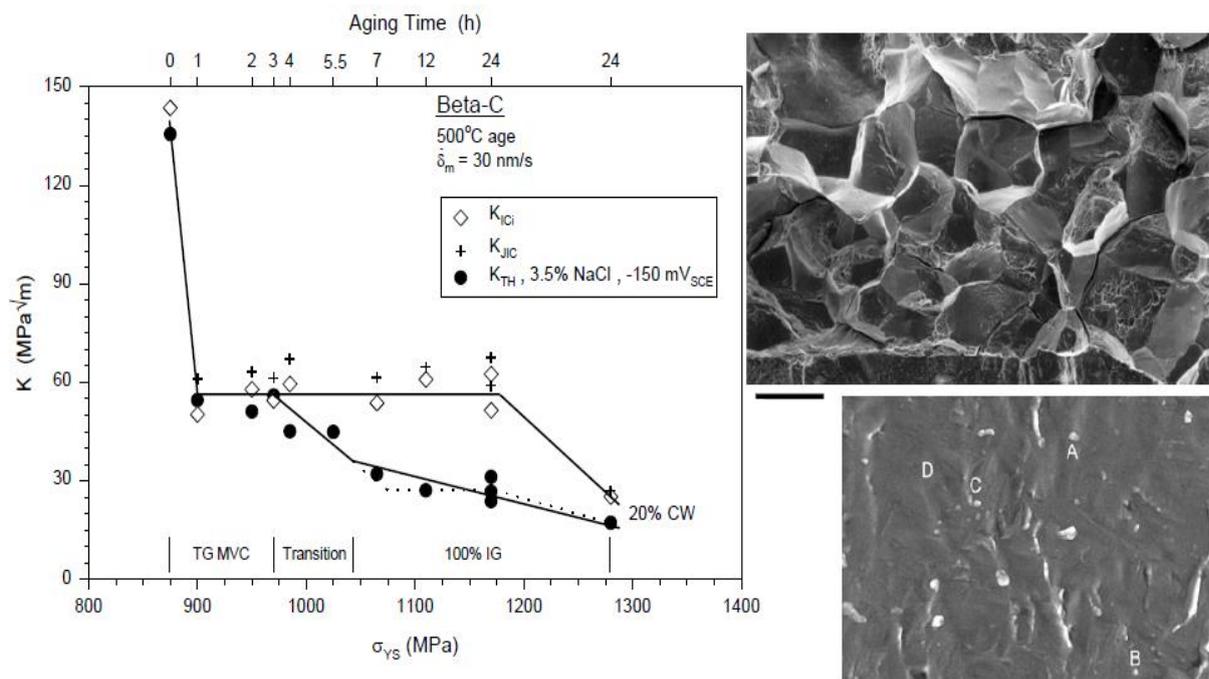


Figura 2.11. La máxima y mínima resistencia de fisuración se consiguió para un 20% con trabajo en frío antes del envejecimiento para provocar la precipitación de partículas finas α . Los fractógrafos SEM muestran la morfología del 100% del HEAC intergranular para procesos de envejecimiento de 6 a 24 h (máximo, μm bar) y el aumento de la imagen del aspecto superficial intergranular en estas microestructuras STA (mínimo, 250 nm bar). (Sommerday, 1998; Sommerday et al., 2002).

Las velocidades subcríticas de HEAC en aleaciones de β/α -Ti son muy rápidas, en el orden de 10 a 40 $\mu\text{m/s}$, e independientes de la K aplicada, como se muestra en la Fig. 2.12.

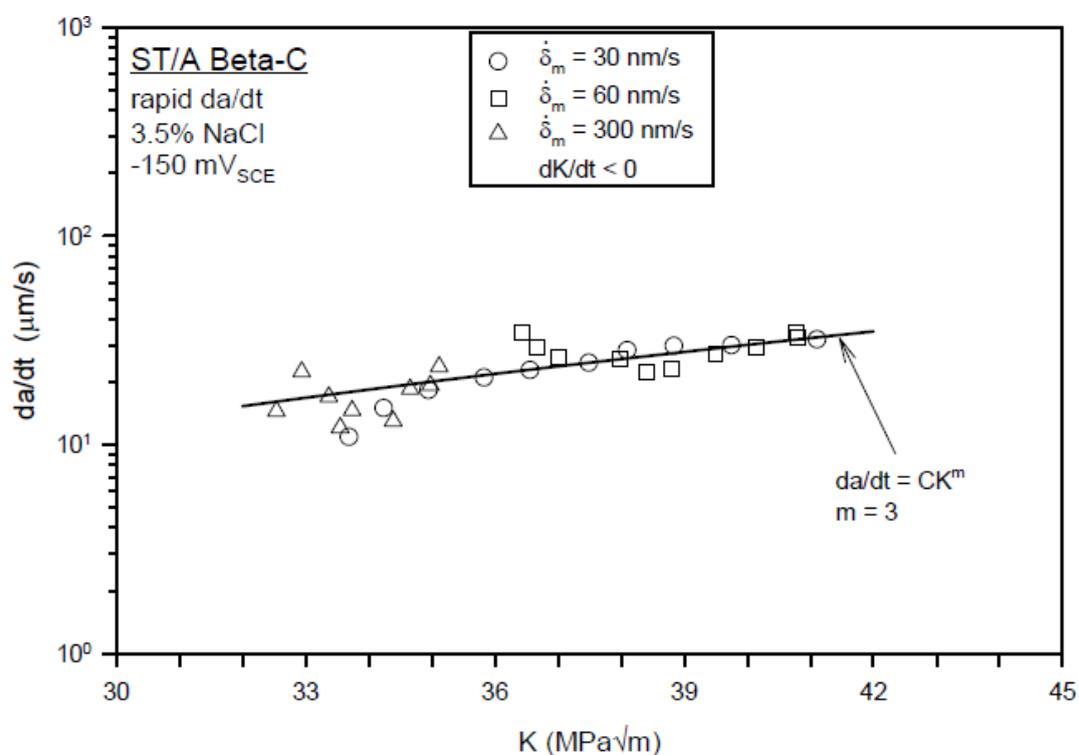


Figura 2.12. Las velocidades de crecimiento de fisuración son independientes de la velocidad de aplicación de la carga entre 30 y 300 nm/s (Sommerday et al., 2000).

2.6. VARIABLES IMPORTANTES QUE AFECTAN A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La velocidad de la fragilización por hidrógeno subcrítica es regida por K, dado por el umbral y da/dt frente a las propiedades de K. Sin embargo, un gran número de

variables mecánicas, metalúrgicas, ambientales y químicas que afectan a la cinética del IHAC y HEAC.

2.6.1. Variables mecánicas de fractura

Las variables mecánicas que afectan a las propiedades de velocidad de crecimiento relativas al IHAC y HEAC incluyen el formato de carga (CMOD fijo, CMOD creciente o carga constante) y velocidad (dK/dt).

Investigadores del Laboratorio de Investigación Naval de Estados Unidos sostuvieron que el umbral de intensidad de tensiones para HEAC es reducido por superposición de una carga cíclica de escasa amplitud en un K fijo o creciente (Bayles et al., 1993).

Los resultados de los experimentos presentados hasta la fecha son más bien interpretados como crecimiento de fisuración por fatiga debido a la elevada presión ambiental (Gangloff, 1990; Horstmann and Gregory, 1991).

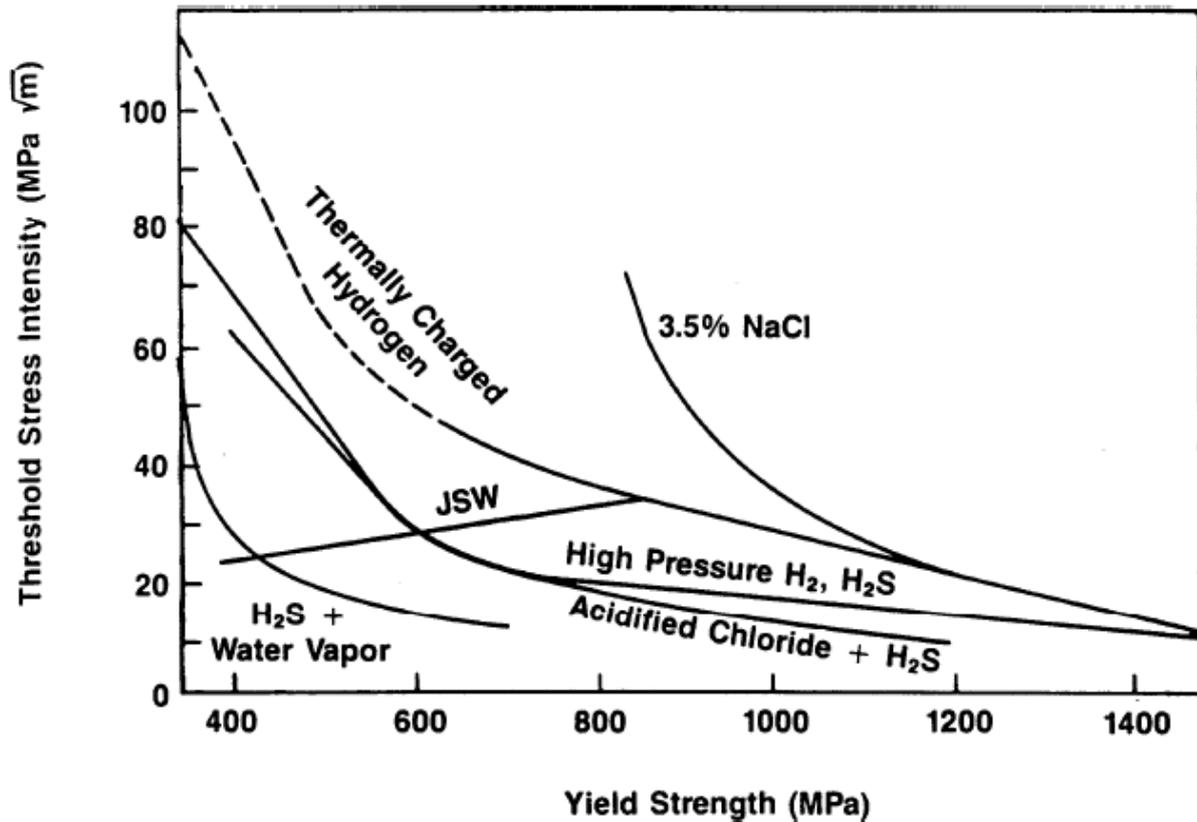
2.6.2. Variables metalúrgicas

La interpretación y aplicación de los resultados de Bernstein y Thompson (1976,1980) al modelado de integridad estructural queda en entredicho por tres factores:

- a) el límite elástico varía simultáneamente con uno o más cambios microestructurales que afectan a la mecánica del frente de fisuración.
- b) un efecto metalúrgico de la fragilización por hidrógeno puede variar en diferentes regímenes de variables químicas y mecánicas.
- c) los mecanismos de producción de H, absorción y daño son controvertidos.

2.6.2.1. Resistencia de la aleación

Para cada ambiente, la dependencia de la resistencia del umbral de intensidad de tensiones presenta dos regímenes de comportamiento: K_{TH} decrece con el aumento del



límite elástico del acero, notablemente para resistencias más bajas, y más gradualmente en el régimen de resistencias altas o muy altas. La relación entre el límite elástico y el factor de intensidad de tensiones para distintos tipos de acero se muestra en la Fig. 2.13.

Figura 2.13. La forma de las líneas dibujadas representa los resultados de más de 400 mediciones del factor límite de intensidad de tensiones para IHAC y HEAC en C-Mn y aleaciones de acero expuestas a variadas condiciones ambientales a 23°C. JSW tiene que ver con los resultados presentados por la Asociación Japonesa del Acero al principio de la década de 1980. La mayoría de otros umbrales fueron medidos con cargas cuasiestáticas, relacionándose esto con una detención del agrietamiento (Gangloff, 1986, 1988).

2.6.2.2. Composición y microestructura de la aleación

2.6.2.2.1. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000: contenido de Cu y condición de precipitación

La composición y microestructura de la aleación predomina en la resistencia de IHAC y HEAC de las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación de la serie 7000 (Holroyd, 1990; Burleigh, 1991; Starke y Staley, 1995). Algunos ejemplos incluyen el efecto del envejecimiento de HEAC en la aleación AA7050 en aire saturado de vapor de agua, Fig. 2.14 (Young y Scully, 2002). En dicha ilustración, la velocidad de desarrollo de la fragilización por hidrógeno subcrítica disminuye uniformemente con el incremento del tiempo de envejecimiento, mientras el límite de elasticidad presenta el máximo previsto en un tiempo de envejecimiento medio.

El mecanismo de dependencia del envejecimiento de HEAC en las aleaciones de aluminio de la serie 7000 no está claro a pesar de que hayan transcurrido cuatro décadas de investigación (Speidel, 1975; Thompson y Bernstein, 1980; Pickens et al., 1987; Holroyd, 1990; Burleigh, 1991; Young, 1999; Young y Scully, 2002).

La composición y el tratamiento térmico de las aleaciones modernas de la serie 7000 se ajusta a la resistencia a la fragilización por hidrógeno (Satarke y Staley, 1995).

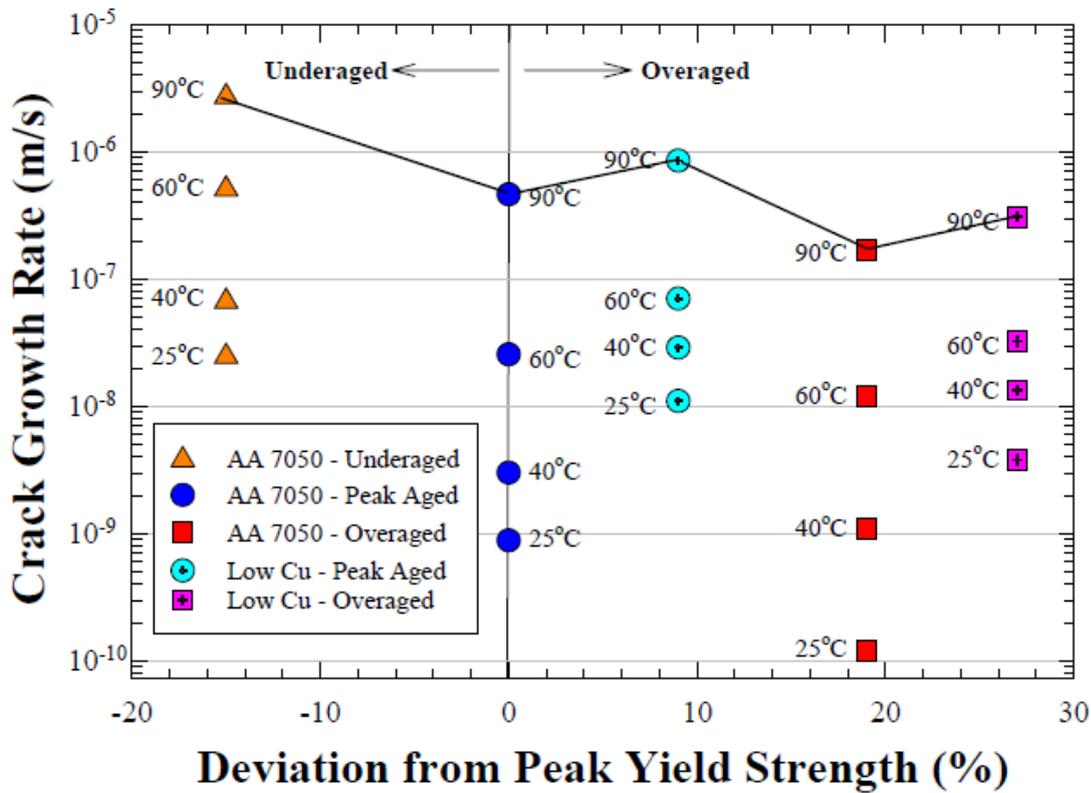


Figura 2.14. Relación entre el límite elástico, la microestructura precipitada, y la temperatura para la velocidad de crecimiento de HEAC subcrítico en AA7050 y aleación con poco contenido de Cu tensionado en aire saturado de vapor de agua (Scully y Young, 2002: Derechos de Autor "The Minerals, Metals and Materials Society").

2.6.2.2.2. Aleaciones Beta-Titanio: Precipitación Alfa

La situación contraria se produce para las aleaciones endurecidas de β -Ti, donde la susceptibilidad al IHAC transgranular y HEAC intergranular incrementa con el aumento del envejecimiento isotérmico.

Para las dos aleaciones representadas en Figs. 2.10 y 2.11, el límite para IHAC y HEAC disminuye uniformemente con el incremento de precipitación de partículas

finas α y el subsiguiente aumento del límite elástico (Sommerday, 1998b; Hayes, 2000; Gangloff, 2001; Sommerday et al., 2003).

2.6.2.2.3. Superaleaciones de níquel y aceros: Tamaño de grano

El tamaño de grano de la austenita afecta a la resistencia a la fragilización por hidrógeno de las superaleaciones endurecidas por precipitación, así como a los aceros martensíticos de alta resistencia (Bernstein y Thompson, 1976; Moody et al., 1990).

Los resultados de la Fig. 2.15 muestran que el límite de intensidad de tensiones para HEAC en IN903 durante la exposición a alta presión (207 MPa) aumenta con el incremento del tamaño de grano, d , siguiendo una relación de la forma $K_{IHEAC} \propto \sqrt{d}$ (Moody y Robinson, 1990; Sommerday y Moody, 2001).

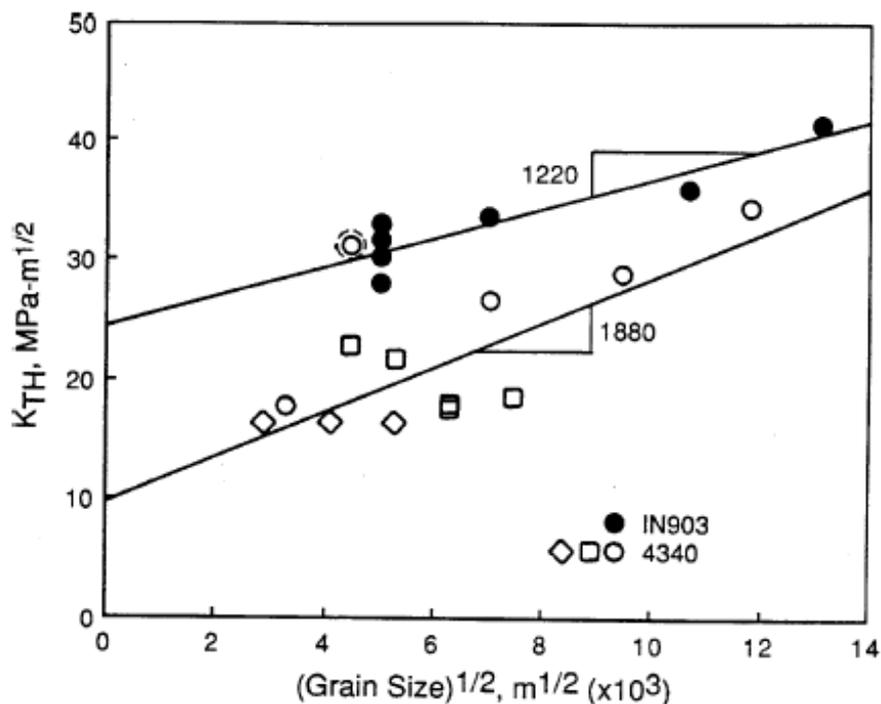


Figura 2.15. Dependencia entre el tamaño de grano de la austenita y el factor límite de intensidad de tensiones para HEAC subcrítico en una superaleación de hierro IN903 a alta presión de H_2 , así como para HEAC e IHAC en el acero martensítico templado AISI 4340, todos a 23°C. (Moody, Robinson y Garrison, 1990)

2.6.2.2.4. Aceros: Pureza

Elementos metaloides impuros afectan a la resistencia a la fragilización por hidrógeno intergranular de los aceros martensíticos. Elementos como P, S, Sn, As o Sb fragilizan los bordes de grano de la austenita en microestructuras martensíticas en ausencia de hidrógeno (Briant y Banerji, 1978, 1983), y además, interactúan con el hidrógeno para estimular el IHAC y HEAC intergranular.

Dos correlaciones importantes, reproducidas en Figs. 2.16 y 2.17, establecen el efecto de la pureza en la fragilización por hidrógeno en aceros de alta resistencia (Bandyopadhyay et al., 1983).

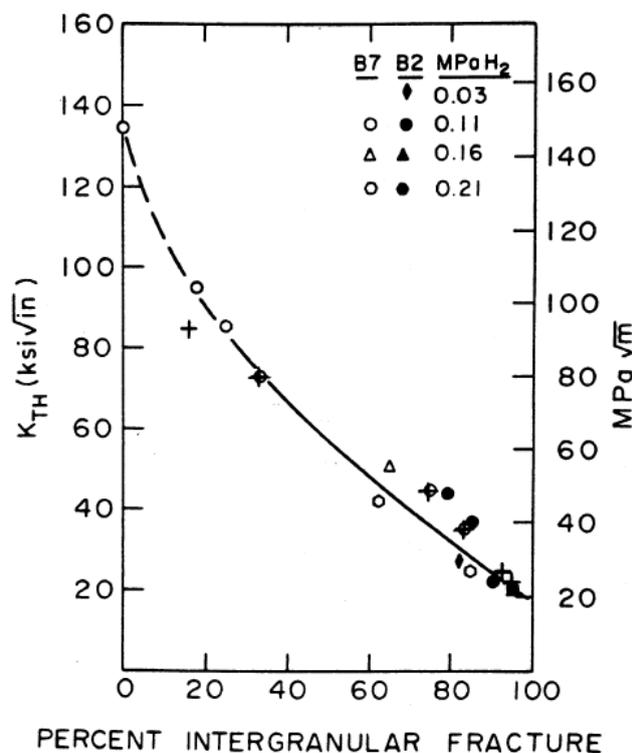


Figura 2.16. Correlación entre la cantidad de fisuración intergranular y K_{IHEAC} para aceros martensíticos templados de baja aleación con composición base AISI 4340 tensionados durante la exposición a presión moderada de H_2 a $23^\circ C$. (McMahon, 2001; Bandyopadhyay et al., 1983).

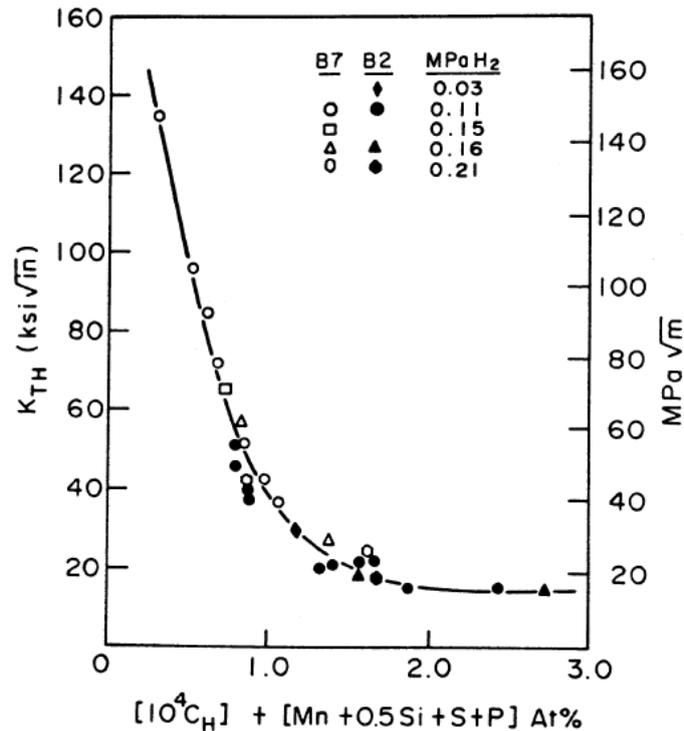


Figura 2.17. Correlación entre la concentración de impureza metaloide y de hidrógeno, y K_{IHEAC} para aceros martensíticos templados de baja aleación con composición base AISI 4340 tensionados durante la exposición a presión moderada de H_2 a 23°C . (McMahon, 2001; Bandyopadhyay et al., 1983).

2.6.3. Variables químicas

2.6.3.1. Concentración de hidrógeno en IHAC

El hidrógeno es absorbido en funciones microestructurales variadas en una aleación compleja, y ese comportamiento afecta gravemente a la solubilidad y difusión del hidrógeno, así como a IHAC y HEAC. (Oriani, 1970; Kumnick y Johnson, 1970; Pressouyre y Bernstein, 1978; Pressouyre, 1979,1983; Hirth, 1980; LeBlond y Dubois, 1983; Krom y Bakker, 2000; Scully, et al., 2000; Moody et al., 2001; Thomas, et al. 2002). La alta resistencia a la tracción y la fuerte absorción de hidrógeno a menudo están relacionadas porque las características a nanoescala que fortalecen una aleación habitualmente proporcionan lugares eficaces para la segregación de hidrógeno.

La concentración de hidrógeno, predisuelto en una microestructura de una aleación de alta resistencia, afecta al umbral de intensidad de tensiones y a la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica para IHAC. Este comportamiento es típicamente descrito por una relación de la forma:

$$K_{IHAC} = \alpha (CH-TOT)^\beta \quad (1)$$

Los resultados obtenidos para aceros bonificados del tipo AISI 4135 se ajustan bastante bien a la relación:

$$K_{TH} (MPa\sqrt{m}) = 16.1 (CH-DIFF)^{-0.10} (ppm) \quad (2)$$

K_{IHAC} decrece con el aumento del contenido difusible y total del hidrógeno, de acuerdo con la relación regresiva mostrada en los datos de la Fig. 2.18:

$$K_{IHAC} (MPa\sqrt{m}) = 40 CH-DIFF^{-0.54} (ppm)$$

$$K_{IHAC} (MPa\sqrt{m}) = 100 CH-TOT^{-0.49} (ppm) \quad (3)$$

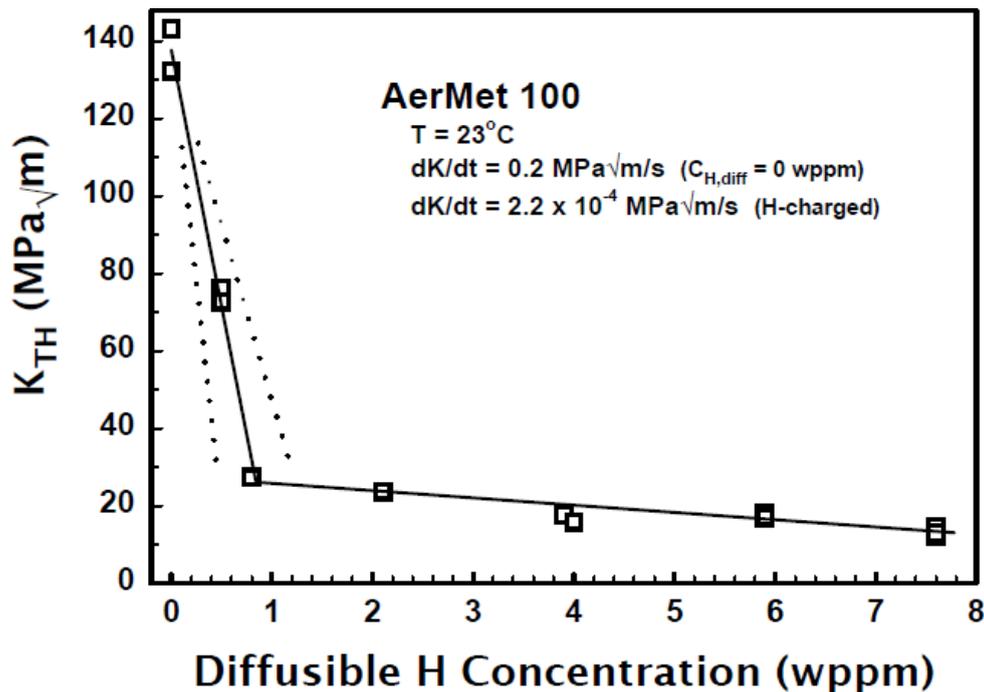


Figura 2.18. Umbral de intensidad de tensiones para IHAC en una aleación AerMet®100 con envejecimiento máximo, con una concentración difusible de hidrógeno variable disuelto electroquímicamente, y tensionado a dK/dt constante de 2.2×10^{-4} MPa√m/s. (Thomas, 2000; Thomas et al. 2002, 2003)

2.6.3.2. Actividad productora de hidrógeno ambiental en HEAC

La cantidad de hidrógeno atómico, absorbido en las superficies de las fisuras próximas a la punta, afecta seriamente al HEAC en aleaciones de alta resistencia, análogamente a la influencia de la concentración de hidrógeno predisuelto en IHAC. Esta captación de hidrógeno es controlada por variables ambientales.

2.6.3.2.1. Ambientes gaseosos

El aumento de la presión de H_2 fomenta el HEAC de alta resistencia, como se manifiesta en la disminución de K_{IHEAC} y el aumento de da/dt . La dependencia del P_{H_2} respecto del K_{IHEAC} se presenta en la Fig. 2.19 para aceros de alta y muy alta resistencia con σ_{YS} entre 1350 y 1650 MPa (Gangloff, 1986). Esta dependencia de la presión se observa en términos generales para los aceros, (Oriani y Josephic, 1974; Clarke, 1979; Bandyopadhyay, 1983; Moody et al., 1990) así como para superaleaciones a base de Fe y Ni (Moody et al., 1990).

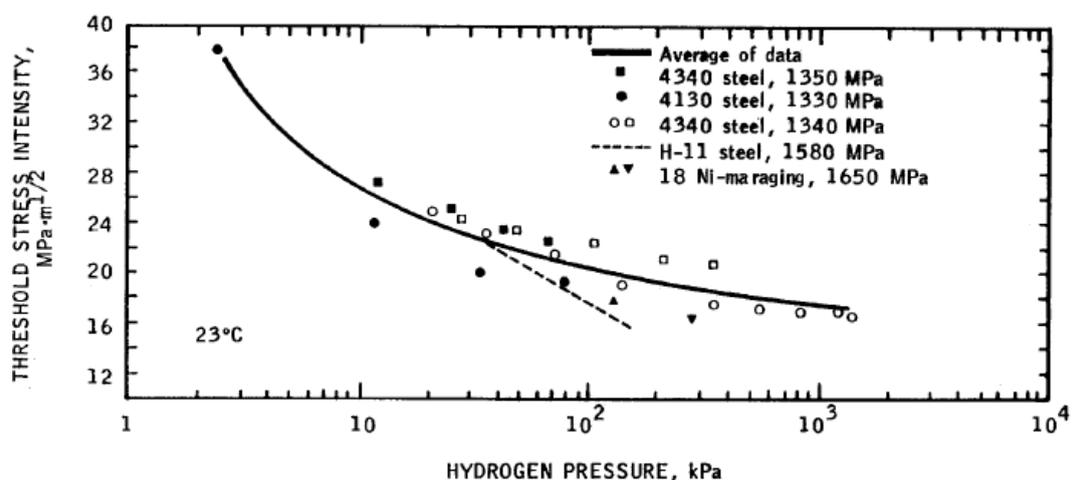


Figura 2.19. Efecto de la presión del H_2 en el factor límite de intensidad de tensiones para HEAC de varios aceros de alta y muy alta resistencia solicitados en este ambiente a 23°C (Gangloff, 1986)

2.6.3.2.2. *Ambientes electrolíticos acuosos*

Algunos datos muestran los generalmente efectos nocivos de la polarización catódica, la disminución del pH, el aumento del H₂S, temperatura y otras variables químicas sobre la susceptibilidad de las aleaciones de alta resistencia a HEAC en electrolitos.

Correlación de permeabilidad: un primer paso en la correlación de diferentes efectos ambientales en HEAC es utilizar el ensayo de permeabilidad para determinar el CH-DIFF producido en una aleación de alta resistencia en equilibrio con un gas o electrolito (Yamakawa et al., 1984, 1986; Gangloff, 1986).

Efecto del potencial de electrodo aplicado: el efecto del potencial de electrodo aplicado sobre HEAC en aleaciones de alta resistencia es importante desde las perspectivas ingenieriles y mecanicistas.

En cuanto al acero, la opinión general es que el K_{IHEAC} se reduce con el incremento de la polarización catódica, como se ilustra para el acero inoxidable 17-4 PH (Fig. 2.7) en una solución clorada y junto con Mg o Zn, o potencioestáticamente polarizado (Fujii, 1976).

El aumento de la polarización anódica también empeora el HEAC en aceros de alta resistencia; es decir, la resistencia a la fisuración puede ser más alta en las proximidades del potencial de corrosión libre, y disminuir tanto con la polarización catódica como con la anódica (Brown, 1971, 1977; Sandoz, 1977; Dautovich y Floreen, 1977; Tyler et al., 1991; Buckley, et al., 1993; Lee et al., 2000).

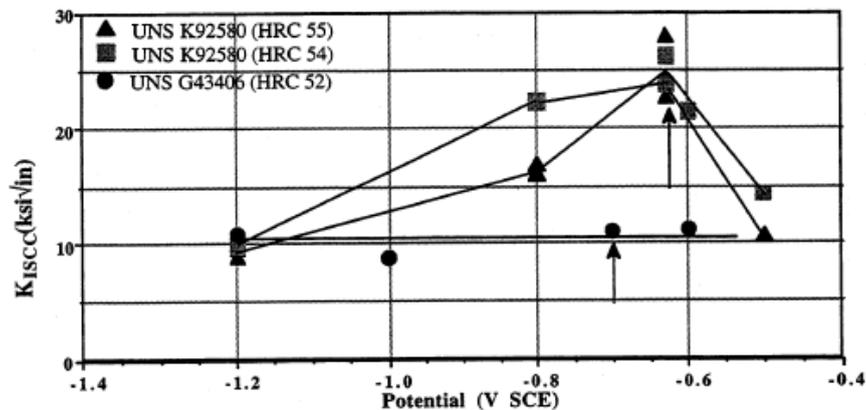


Figura 2.20. Relación entre el potencial de electrodo aplicado y la intensidad de tensión umbral para HEAC en dos aceros de ultra-alta resistencia cada uno de los cuales se tensionó en solución de cloruro neutral bajo CMOD de lento aumento a 23°C. El potencial de corrosión libre para cada acero es de entre -600 y -700 mVSCE, como se muestra por las flechas verticales, y K_{IC} es aproximadamente $130 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y $80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para cada uno de los aceros.

La dependencia del potencial de electrodo aplicado al agrietamiento ambiental en aleaciones de alta resistencia Ni y β -Ti introduce un nuevo comportamiento: la mitigación de HEAC por polarización alejada de corrosión libre. En la Fig. 2.9 se sugiere que la polarización altamente catódica mejora la resistencia a la fisuración ambiental. El efecto de la polarización anódica no se ha notificado para esta clase de superaleaciones. Los datos para aleaciones β/α -Ti estresadas en solución casi neutra NaCl, Fig. 2.21, amplifican la aparición de una fuerte inhibición catódica por agrietamiento ambiental y muestran que el umbral de intensidad de tensiones también se eleva hacia K_{IC} con el aumento de potencial anódico.

2.6.3.3. Temperatura

La gravedad de IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia se maximiza a una temperatura de +150°C del ambiente. La relación exacta depende del contenido de H_2 , la resistencia de la aleación, y la química del medio ambiente.

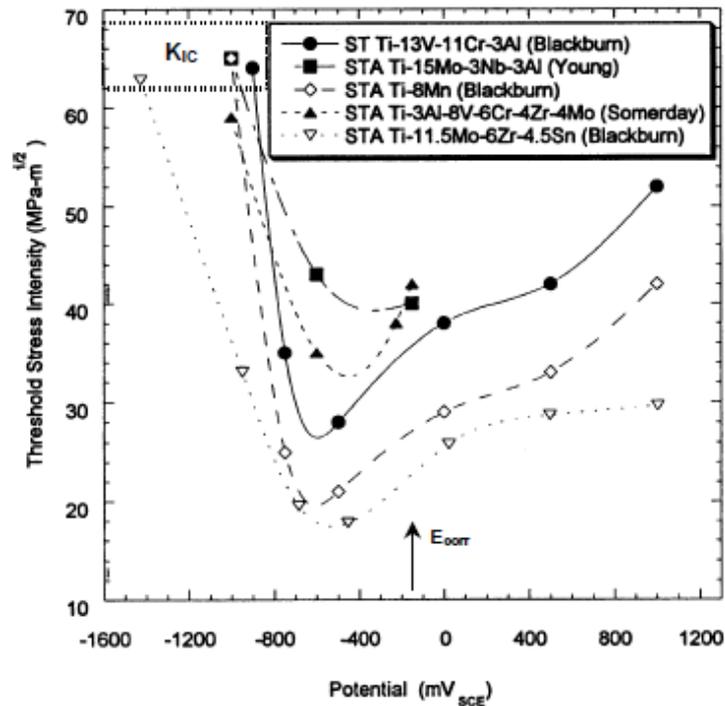
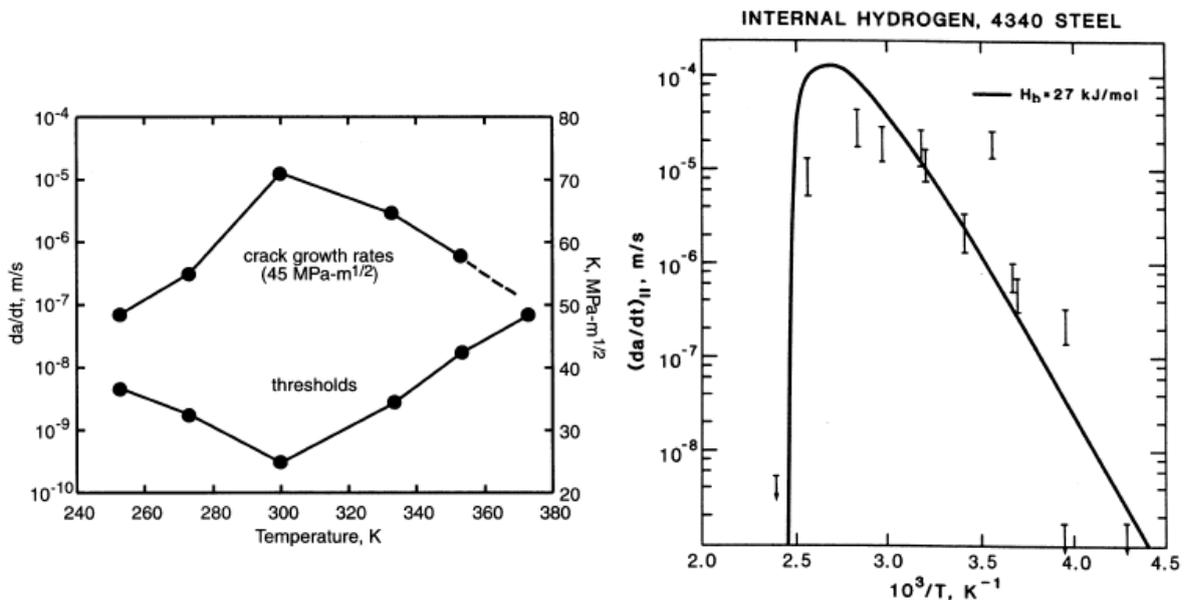


Figura 2.21. Relación entre el potencial de electrodo aplicado y la intensidad de tensiones umbral para HEAC en cinco precipitaciones α endurecidas con aleaciones β -Ti, cada una estresada en solución de cloruro, bajo aumento lento CMOD a 23°C. El potencial de corrosión libre para esta clase de aleaciones y solución de cloruro neutro está entre -100 y -200 mV_{SCE}. La resistencia a la fractura por deformación plana libre de hidrógeno para este nivel de resistencia de aleación β/α -Ti es 60-75 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

2.6.3.3.1. Fragilización por hidrógeno interna

La temperatura afecta tanto el umbral como a la velocidad para IHAC en aleaciones de alta resistencia, debido a la relación entre la temperatura y la captura de hidrógeno y la difusión.

Se muestran dos ejemplos en las figuras 2.22 y 2.23. Para ambas aleaciones a temperaturas inferiores a la máxima, da/dt depende de $1/T$ de acuerdo con una relación de Arrhenius con energías de activación de 69 kJ/mol y 27 kJ/mol para la superaleación y el acero martensítico, respectivamente. Para temperaturas por encima del máximo, da/dt decrece fuertemente para el acero y algo menos para la superaleación austenítica a base de Fe.



Figuras 2.22. y 2.23. Relación entre la temperatura y el límite de intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica para IHAC en una superaleación de acero y un acero martensítico.

2.6.3.3.2. Fragilización por hidrógeno ambiental

Al igual que para IHAC, la temperatura afecta tanto el umbral como a la velocidad para HEAC en aleaciones de alta resistencia, debido a la relación entre la temperatura y la captura de hidrógeno y la difusión.

Límite de intensidad de tensiones: El límite de intensidad de tensiones para HEAC aumenta con el aumento de la temperatura, como se ilustra a través de los datos de la figura 2.24 para varios aceros de alta resistencia sometidos a tensión durante la exposición a H₂ puro. Esto es coherente con los resultados para IHAC mostrados en la fig. 2.22. El comportamiento límite a baja temperatura debe considerarse de manera prudente, ya que ser una reacción más lenta y la velocidad de transporte de masas podrían prolongar el tiempo del análisis necesario para lograr una verdadera condición de cuasi-equilibrio. En este sentido, el aumento de K_{IIHAC} en la Fig. 2.22, y, al parecer, un aumento para los aceros martensíticos en la Fig. 2.24 pueden reflejar que se obtienen valores artificialmente altos por experimentos de duración insuficiente. El umbral intrínseco para IHAC y HEAC puede ser independiente de la temperatura o

caer suavemente con la disminución de la temperatura en régimen de baja temperatura.

Velocidad de crecimiento subcrítica: Los datos describen la relación entre la temperatura y da/dt en la Fase II para HEAC en aleaciones de alta resistencia. El comportamiento específico es diferente para H_2 puro en comparación con ambientes de vapor de agua, particularmente en el régimen de alta temperatura.

En la figura 2.25 podemos la relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica en la Fase II para HEAC en acero martensítico de muy alta resistencia.

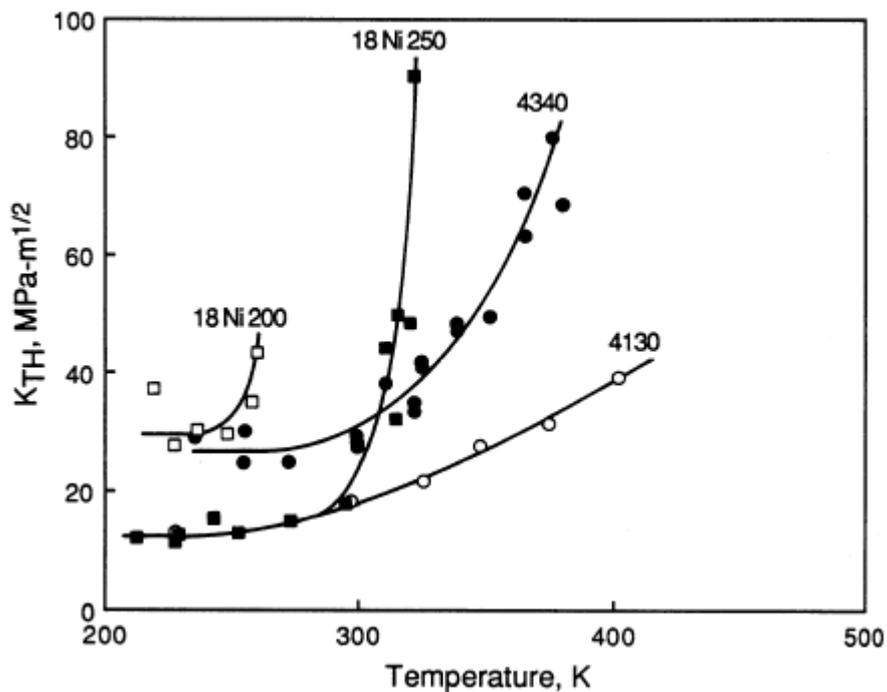


Figura 2.24. Relación entre la temperatura y el límite de intensidad de tensiones para HEAC en varios aceros martensíticos de alta resistencia y ultra-alta resistencia, ensayadas en H_2 purificado, ambas en carga constante o creciente.

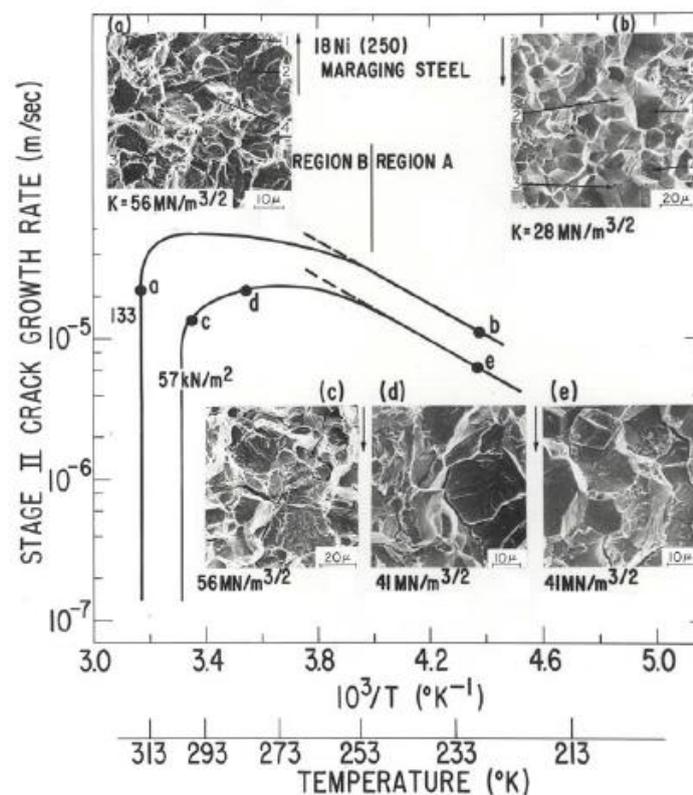


Figura 2.25. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica en la Etapa II para HEAC en acero martensítico de muy alta resistencia ($\sigma_{ys} = 1650 \text{ MPa}$).

La composición del medio ambiente afecta a la relación entre la temperatura y HEAC. Este resultado se ilustra por los datos recogidos en la Fig. 2.26 para un acero martensítico AISI 4340 templado ($\sigma_{ys} = 1345 \text{ MPa}$) tensionado durante la exposición en varios entornos (Wei, 1981; Wei y Gao, 1985).

La relación entre la temperatura y HEAC en aceros de alta resistencia 4130 y 4340 en agua pura líquida es única. Como se muestra en la Fig. 2.26, da/dt_{II} aumenta con el aumento de T hasta 80°C para el acero AISI 4340, con una mayor energía de activación de 34 kJ/mol . Se mostró un resultado idéntico en el acero de menor resistencia AISI 4130.

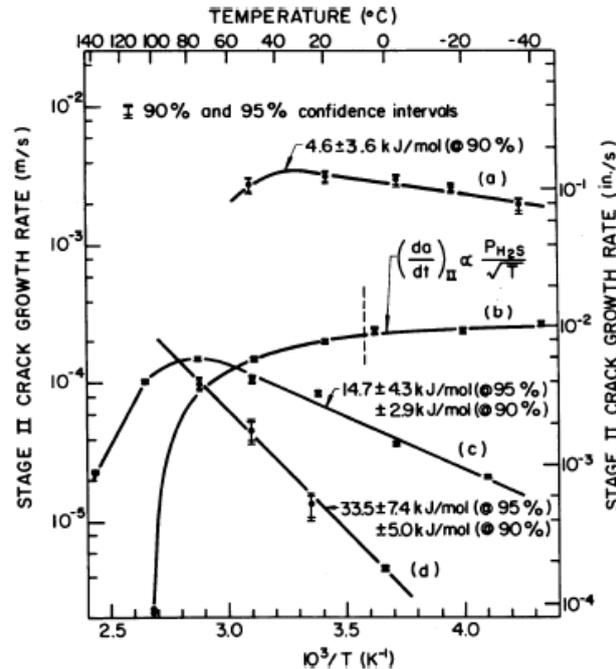


Figura 2.26. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento subcrítica en la etapa II de la grieta para HEAC en el acero de alta resistencia 4340 ($\sigma_{ys} = 1345$ MPa), tensionado a carga fija en varios entornos altamente purificados. (a) 2,7 kPa H_2S , (b) 0,13 kPa H_2S , (c) 133 kPa H_2 , y (d) agua líquida.

Aunque los datos son limitados, las superaleaciones endurecidas en precipitaciones con base Ni y las aleaciones de aluminio de la serie 7000, muestran unas velocidades de crecimiento de grieta dependientes de la temperatura paralelas al comportamiento de los aceros de alta resistencia.

El comportamiento de Arrhenius describe la dependencia de la temperatura de da/dt_{II} para aleaciones de aluminio de la serie 7000, en ambientes húmedos generalmente por debajo de $100^\circ C$, sin evidencia de velocidad de crecimiento reducida de la grieta en temperaturas más altas.

El estudio de Vogt y Speidel es único sugiriendo una máxima da/dt_{II} en esta aleación de aluminio de la serie 7000 a $30^\circ C$, con brusca disminución posterior de da/dt , seguido por un segundo aumento, como se muestra en la figura 2.27.

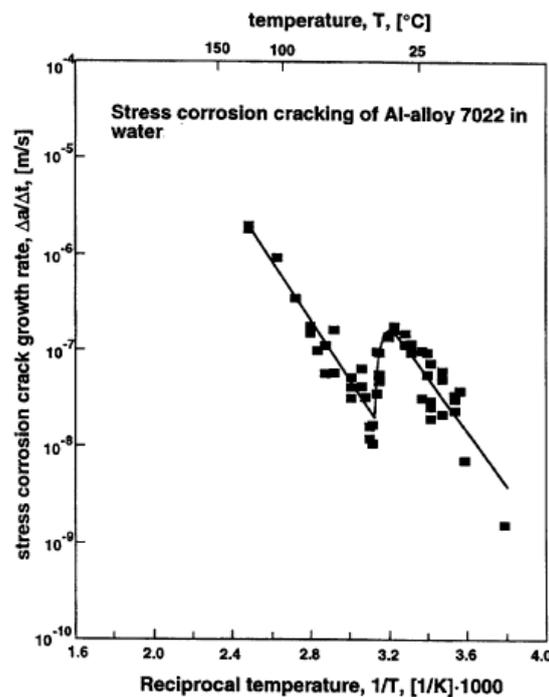


Figura 2.27. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento de la grieta en fase II en el pico de edad AA7022 ($\sigma_{ys} = 495$ MPa) solicitada en agua de alta pureza. La línea continua representa una predicción de velocidad de crecimiento de grieta por el modelo de movilidad superficial de Galvele, modificado para incluir el efecto del hidrógeno de reacción del medio ambiente en la punta de la grieta.

La energía de activación computada por una simple relación de Arrhenius a $\log(da/dt)$ vs $1/T$ para el ajuste de la curva es útil para diseñar algoritmos que describen la relación entre la temperatura y la fragilización en los modelos de integridad estructural.

Se requiere un modelo basado en el mecanismo de da/dt para explicar una dependencia de la temperatura observada mediante el establecimiento de la combinación adecuada de energías de activación que constituyen la energía de activación global calculada a partir de mediciones de la velocidad de crecimiento de grietas.

2.7. BASE MECÁNICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La comprensión mecanicista de la fragilización por hidrógeno es esencial para el desarrollo de modelos que predicen el umbral o límite micromecánico-químico y las propiedades de la velocidad de crecimiento para su uso en los modelos de integridad estructural. Dos cuestiones mecanicistas han dominado las discusiones científicas en las últimas décadas:

- 1) ¿Explica el mecanismo HEAC el crecimiento de la grieta por corrosión bajo tensión en aleaciones de alta resistencia en ambientes húmedos?
- 2) ¿Cuál es el mecanismo básico por el cual el hidrógeno causa daños importantes en la punta de la grieta y en el crecimiento de la grieta subcrítica?

2.7.1. Función de la fragilización por hidrógeno en corrosión bajo tensión

La controversia se ha centrado en la capacidad del mecanismo HEAC (Fig. 2.2) para explicar el crecimiento de la fisuración subcrítica en aleaciones sometidas a tensión en entornos en los que se da simultáneamente disolución en la punta, formación de una película pasiva, y producción de hidrógeno atómico.

2.7.1.1. Ejemplo de experimentos para aleaciones de aluminio de la serie 7000

La mayoría de opiniones han concluido que el hidrógeno provoca agrietamiento intergranular significativo en las aleaciones de aluminio de la serie 7000 sometidas a tensión en soluciones de cloruro y gases húmedos (véase la figura 2.9).

Las series 7000 de aleaciones de aluminio que no son susceptibles a HEAC en gases secos incluyendo H_2 , se agrietan en H_2 que se ioniza para producir H atómico, así como en vapor de agua a presiones que son lo suficientemente bajas para evitar la condensación y la reacción electroquímica en la punta de la grieta, pero no la producción de hidrógeno a través de la oxidación.

2.7.1.2. Avances químicos

A partir de la obra de Brown y colaboradores (Sandoz et al, 1970; Smith et al, 1970; Brown, 1977), las consideraciones modernas del agrietamiento oculto electroquímico establecen con mayor firmeza el papel de la contribución de la producción de hidrógeno, la disolución y la formación de la película pasiva en el entorno de la fragilización (Gangloff, 1984; Turnbull, 1984; Turnbull y Ferriss, 1987). Este trabajo reciente apoya el mecanismo HEAC como gobernante del crecimiento de la grieta subcrítica en aleaciones de alta resistencia. Un logro importante fue la demostración de que los efectos de diversas variables ambientales sobre K_{TH} y da/dt (2.6.3.2) son descritos por la cantidad de hidrógeno atómico producido localmente en la punta.

2.7.1.2.1. Dependencia del potencial de electrodo

Estudios electroquímicos establecen que la dependencia del potencial de electrodo del agrietamiento ambiental en aleaciones metálicas de alta resistencia se explica en el escenario HEAC. El potencial aplicado afecta tanto al pH de la grieta como al potencial de electrodo en la punta. El parámetro clave es el sobrepotencial (η_H) que gobierna la producción de hidrógeno, igualando la diferencia entre el potencial reversible dependiente del pH para la producción de hidrógeno y el potencial en la punta de la grieta.

Acero: Los efectos nocivos de polarización tanto anódica como catódica en límites de crecimiento de grietas subcríticas para acero de alta resistencia en solución de cloruro neutro (Fig. 2.20) son explicables por consideraciones de agrietamiento químico. Como el potencial se hace más anódico, el pH de la fisura disminuye debido al aumento de la disolución de cationes y la acidificación hidrolítica se vuelve más noble. Se reduce el potencial en la punta a valores más bajos que los aplicados a la superficie externa, cerca o por encima del potencial de corrosión libre. El resultado de estas dos contribuciones de polarización anódica es que η_H se hace más negativo y la concentración de hidrógeno se intensifica en la punta de la grieta; K_{TH} disminuye.

La suma de estos comportamientos explica la dependencia del potencial de electrodo de un máximo en la resistencia HEAC para aceros de alta resistencia (Fig. 2.20).

Aleaciones de aluminio de la serie 7000: La hipótesis de que en la Fase II se producen aumentos de las velocidades de crecimiento de fisuras con el aumento de la polarización anódica para la aleación AA7050 se confirmó directamente por los datos en la Fig. 2.28.

Se cortó una muestra de 1 mm de espesor de una grieta generada en solución clorhídrica, procesada para retener hidrógeno, y se sometió a espectroscopia de desorción térmica para proporcionar el contenido de hidrógeno que estaba presumiblemente dentro de la punta de la grieta durante el crecimiento grieta subcrítica. La velocidad de crecimiento de la grieta es directamente proporcional a la concentración de hidrógeno, normalizada por la raíz cuadrada del tiempo medio que la grieta fue expuesta a la solución. Esta normalización se emplea para dar cuenta de la absorción de hidrógeno durante la corrosión de la superficie de la grieta muy por detrás de la punta de la grieta. La polarización anódica produce contenido de hidrógeno normalizado más alto y mayor da/dt_{II} .

La alta presencia de hidrógeno en la FPZ, así como un mayor contenido de hidrógeno debido a la polarización anódica que se correlaciona con da/dt_{II} , son el soporte del mecanismo HEAC.

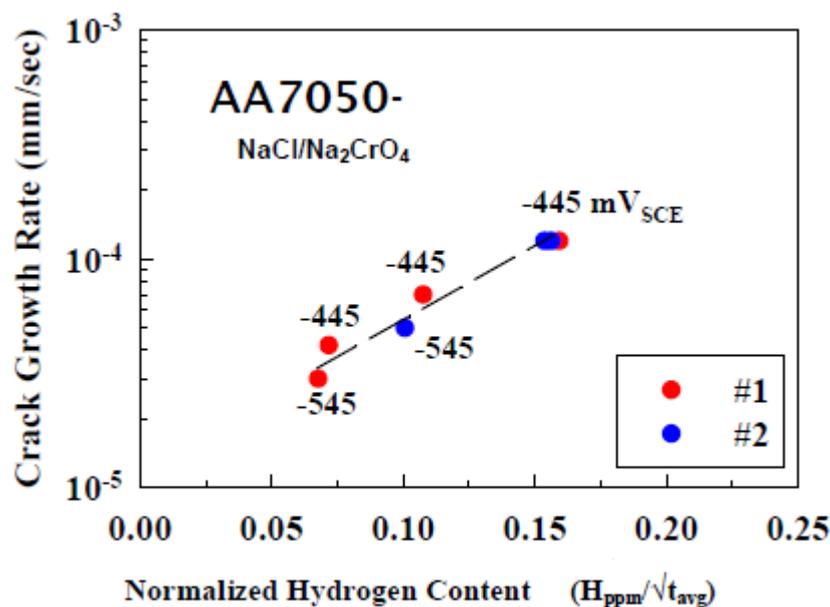


Figura 2.28. Dependencia entre da/dt y el contenido de hidrógeno de la grieta medido por espectroscopia de desorción térmica y normalizado por el tiempo medio de exposición para dos especímenes AA7050-T651 fisurados en solución ácida (Cooper et al, 2000:.)

2.7.2. Mecanismos de daño por hidrógeno

Los mecanismos fundamentales de fragilización por hidrógeno en metales han sido revisados ampliamente. Aparte del agrietamiento debido a la formación de hidruro, el mecanismo atomista de fragilización por hidrógeno es controvertido por tres razones: La descohesión mejorada con hidrógeno (HEDE), plasticidad potenciada con hidrógeno localizado (HELP) y emisión de dislocaciones inducida por adsorción (AIDE).

2.7.2.1. Descohesión potenciada por hidrógeno - HEDE

En este modelo, el hidrógeno se acumula dentro de la punta de la grieta y no reduce la resistencia de la unión cohesiva entre los átomos metálicos. Inicialmente, la acumulación de hidrógeno por encima de la solubilidad de la red sin tensión fue impulsada por la dilatación de la red debido a las tensiones hidrostáticas elásticas, mientras que investigaciones posteriores reconocieron que la captura es un mecanismo potente para la segregación de hidrógeno.

Se está produciendo un consenso que afirma que HEDE es el mecanismo dominante para IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia que no forman hidruros. Esto se debe a varias razones. En primer lugar, las grandes concentraciones de hidrógeno deben acumularse debido a las elevadas tensiones en la punta de la grieta. Por ejemplo, los cálculos del modelo de la Fig. 2.29 muestran que, en principio, se pueden acumular niveles importantes de hidrógeno a lo largo de los bordes de grano en una superaleación a base de Ni que sufre HEAC. El mayor contenido de hidrógeno se muestra en la Fig. 2.29, alcanzado cuando es sometido a tensión a 54°C en H₂, y es particularmente relevante para este debate acerca de HEDE.

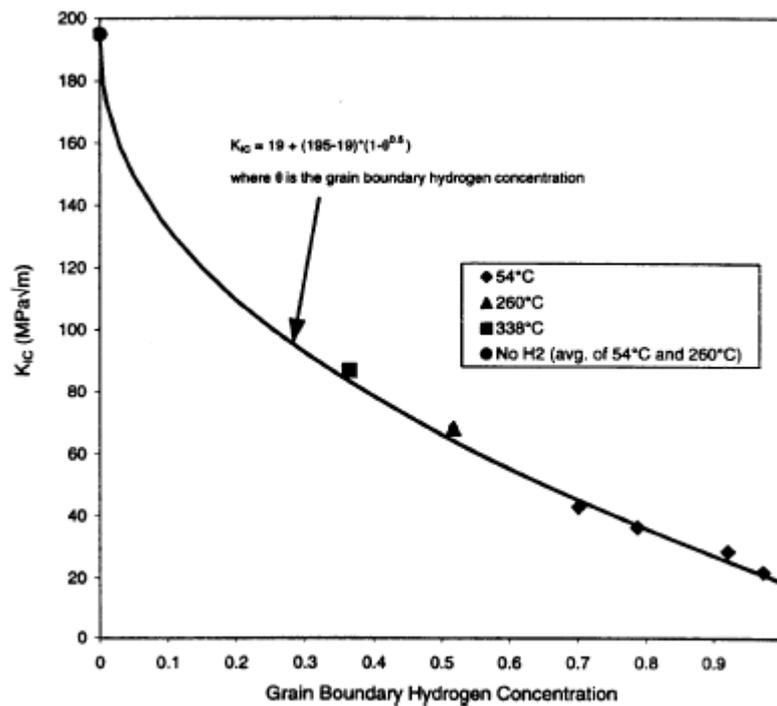


Figura 2.29. Relación entre la concentración de hidrógeno localizada y el límite de intensidad de tensiones durante HEAC en una superaleación X-750 de alta resistencia ($\sigma_{YS} = 800$ MPa) probada en H_2 a varias presiones y temperaturas bajo aumento CMOD en $dK/dt = 0,0012$ MPa $\sqrt{m/s}$. La concentración de hidrógeno mostrada (fracción de átomo de H en Ni) se calculó como localizada en los bordes de grano debido a la captura de hidrógeno en carburos de contorno ($EB = 26$ kJ/mol) junto con tensión hidrostática en la punta de la grieta estimada a partir de la teoría de plasticidad convencional como $\sigma_H = 4.5\sigma_{YS}$. Las pruebas realizadas a 260 y 338°C se realizaron a 13,8 MPa H_2 , mientras que las de 54°C se llevaron a cabo en varios niveles PH_2 entre 0,14 y 34,5 MPa.

En segundo lugar, diversos experimentos muestran directamente que la dureza de la punta de la grieta en un monocristal de Fe-3%Si sometido a tensión aumenta progresivamente con el aumento de presión de H_2 y la disminución de la temperatura; demostrado por la disminución de ángulo de la punta de la grieta (α) en la Fig. 2.29 (Vehoff y Rothe, 1983; Vehoff y Neumann, 1985). En esta figura, la línea horizontal discontinua representa el crecimiento de la grieta solo por deslizamiento, en un ángulo de apertura de la punta de la grieta, α , de 70° que es igual al ángulo entre los planos

de deslizamiento activo en el monocristal. Este ángulo disminuirá a medida que un segundo mecanismo de propagación de fisuras vaya aumentando en importancia.

En tercer lugar, las simulaciones atomistas sugieren que el hidrógeno puede reducir la cohesión atómica. (Oriani, 1987,1990; Gerberich, et al., 1991).

El mecanismo HEDE se debate debido a falta de evidencias científicas. Ante todo, no hay una demostración experimental atómica directa de que el hidrógeno disuelto en un metal disminuye la relación fuerza-desplazamiento interatómica, o altera las propiedades elásticas, o de la energía de la superficie que se derivan de tal unión. El problema principal es que la cantidad de hidrógeno que se puede disolver en una muestra para la medida de las propiedades aparentes es órdenes de magnitud menor que la que se prevé que se acumule en la zona de la punta de la grieta.

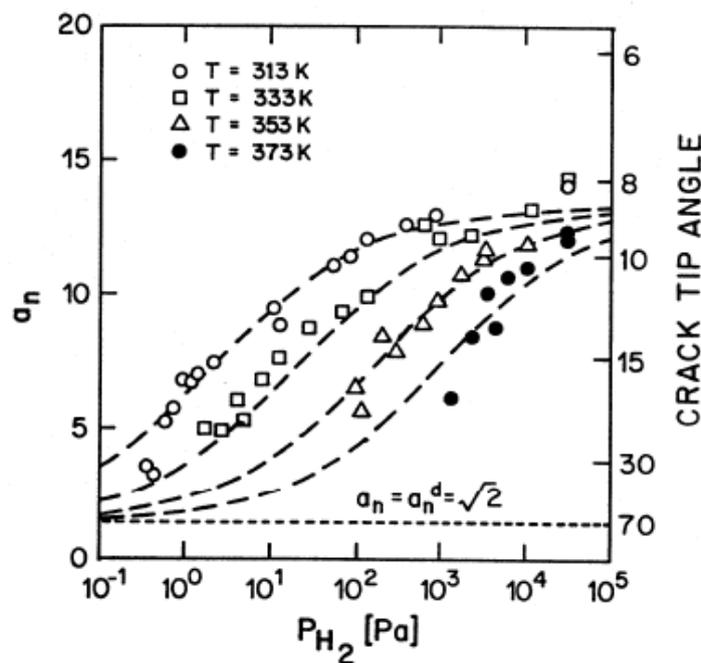


Figura 2.30. Relación entre el ángulo de apertura de la punta de la grieta α , medido *in situ*, y una presión de H_2 , para monocristales de Fe-3%Si sometidos a tensión a varias temperaturas. El parámetro a_n Representa el radio de extensión de la fisura; $a_n = \cot(\alpha/2)$. La línea punteada horizontal representa exclusivamente el crecimiento de la punta de la grieta por deslizamiento, siendo α el ángulo entre planos de deslizamiento activos en el monocristal.

2.7.2.2. Plasticidad localizada influida por hidrógeno

Beachem propuso que el hidrógeno estimula procesos de dislocación que localizan las deformaciones plásticas suficientemente como para producir el crecimiento subcrítico de la grieta con características frágiles en una escala macroscópica. Dos variaciones de esta idea han sido desarrolladas para dar a lugar a los mecanismos AIDE y HELP.

2.7.2.2.1. Emisión de dislocaciones inducida por adsorción - AIDE

AIDE atribuye al hidrógeno un mayor crecimiento de grietas debido a esta emisión concentrada de dislocaciones o desplazamientos, exactamente desde el frente de la grieta y a lo largo de la intersección de los planos que geoméricamente favorecen la apertura y el avance de grietas. Durante la carga, la deformación plástica también se desencadena dentro de la zona plástica de la punta; y se produce formación de microporos, que podría ocurrir con o sin presencia de hidrógeno disuelto.

La superficie de la grieta debería reflejar este proceso de avance y contener una alta densidad de microhuecos.

La principal evidencia para el mecanismo de AIDE es fractográfica (Beachem, 1972; Lynch, 1977, 1988). En concreto, la geometría de grietas transgranulares.

El mecanismo AIDE se cuestiona debido a las debilidades en cuanto a las evidencias o pruebas existentes. La estructura de deslizamiento de la punta de la fisura en un metal expuesto a hidrógeno nunca se ha caracterizado lo suficiente para mostrar la dislocación provocada por la emisión de hidrógeno y la extensión de la fisura geométrica asociada. Las aleaciones policristalinas de alta resistencia se ven reforzadas por una compleja serie de barreras finamente espaciadas al movimiento de la dislocación que deberían reducir la emisión de dislocaciones en la punta de la grieta. El agrietamiento intergranular es predominante en IHAC y HEAC, pero AIDE no proporciona una explicación clara de por qué esto es frecuente. La presencia de huecos intergranulares muy pequeños de HEAC y LME es controvertida. Un ejemplo de un análisis moderno-SEM se resume en la Fig. 2.31.

En conclusión, este modelo no ha sido probado y la perspectiva AIDE hasta la fecha no es útil para apoyar el análisis de la integridad estructural.

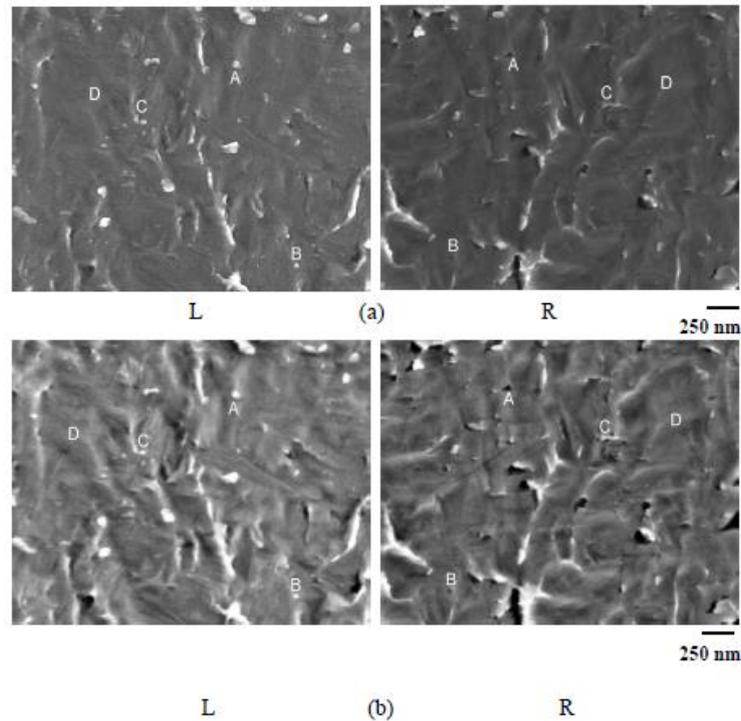


Figura 2.31. Conjunto de imágenes de emisión de campo SEM. Estas imágenes de gran aumento se formaron con la señal acumulada a partir de: (a) el detector de electrones secundarios inmediatamente por encima de la muestra, y (b) detectores de electrones secundarios duales. Las imágenes marcadas "L" y "R" se obtuvieron de las áreas de la superficie de fractura. Las características marcadas A, B y C son pares coincidentes protuberancia / cavidad; D muestra ondulaciones sutiles en la superficie de fractura. (Sommerday, et al., 2003)

2.7.2.2.2. Plasticidad localizada potenciada por hidrógeno - HELP

Birnbaum junto con otros compañeros investigadores propuso que el hidrógeno disuelto mejora la movilidad de dislocaciones, lo que da lugar a la rigurosa ubicación de la deformación plástica lo suficiente como para permitir el crecimiento de grietas subcríticas que son macroscópicamente quebradizas (Birnbaum, 1990; Birnbaum et al, 1997, Robertson, 2001).

El mecanismo de HELP difiere de AIDE en que la movilidad de las dislocaciones se mejora debido a la acumulación de hidrógeno sobre núcleos de desplazamientos, lo que resulta en una reducción de las energías elásticas de interacción entre las dislocaciones móviles y una variedad de obstáculos (Birnbaum y Sofronis, 1993; Robertson, 2001). Ya que el hidrógeno reduce la energía de interacción, la tensión requerida para el movimiento de dislocaciones se reduce y la plasticidad es mayor.

La prueba principal de HELP se encuentra en microscopía electrónica de alta tensión in situ de muestras sometidas a deformación plástica durante la exposición al vacío o H_2 (Robertson, 2001). Tales observaciones revelaron un aumento del número de desplazamientos, así como la iniciación de movimiento de la dislocación, debido a la introducción de H_2 al microscopio Lectron.

Sin embargo, los efectos del hidrógeno en el endurecimiento / ablandamiento son controvertidos, con resultados diametralmente opuestos obtenidos para la misma aleación y se cuestionan las diferencias experimentales posiblemente responsables de cada tendencia (Robertson, 2001; Birnbaum, 1990). Aunque dicha información puede confirmar que el hidrógeno interactúa con dislocaciones para afectar al flujo plástico, esto es discutible.

El mecanismo de HELP se cuestiona debido a debilidades adicionales en las pruebas sobre las que se apoya. El mecanismo no se ha desarrollado para dar predicciones semi-cuantitativas de K_{TH} o da/dt_{II} . Como tal, el modelo HELP no admite análisis de integridad estructural.

2.8. MECANISMOS BASADOS EN MODELOS QUÍMICO-MICROMECAÑICOS DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

El objetivo de los modelos químico-micromecánicos de IHAC y HEAC es predecir las relaciones de dependencia entre el límite de intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica con variables ambientales, materiales y de carga. Esto se logra centrándose en la FPZ del frente de fisura mostrado en Fig. 2.2 y desarrollando relaciones que describan:

- a) Tensión en el frente de fisura y distribuciones de tensiones plásticas
- b) Ubicación de la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura

- c) Ubicación de los lugares donde hay daño por hidrógeno a una distancia crítica (x_{CRIT}) en la FPZ del frente de fisura.

Los modelos deben incluir factores clave que rigen el IHAC y HEAC, incluyendo

- a) Producción de hidrógeno por electroquímica de la fisuración ocluida
- b) Solubilidad y movilidad del hidrógeno
- c) Vías microscópicas específicas de fisuración
- d) Mecanismo de daño del hidrógeno, tanto por descohesión como por plasticidad.

Tres complicaciones dificultan el modelo. En primer lugar, es necesario integrar los procesos de transporte y reacción masivos que impulsan el crecimiento de grietas. En segundo lugar, estos factores cambian bruscamente para distancias del orden de 0,05-10 micras en la FPZ, y finalmente, se cuestiona la ubicación del daño por hidrógeno por delante del frente de grieta. Todos los modelos desarrollados hasta la fecha contienen uno o más parámetros desconocidos que se ajustan para adaptarse a los datos experimentales. Como tal, los mejores modelos son informativos pero no totalmente predictivos para su uso en el análisis de la integridad estructural.

2.8.1. Mecánica de fisuración en la punta

Descripciones cuantitativas de la tensión en la punta de la grieta y distribución de esfuerzos son fundamentales para los modelos micromecánicos de la fragilización por hidrógeno. La singularidad y la dependencia de (distancia, x)^{-1/2} son características centrales de los esfuerzos de tracción elásticos sobre la punta de la grieta. El correcto tratamiento de plasticidad para predecir la dirección de apertura real (σ_{YY}) y tensiones de tracción hidrostáticas (σ_{HH}), así como los esfuerzos de tracción y plásticos (ϵ_P), es muy importante. Se han tomado tres enfoques, incluyendo:

- a) Mecánica de la fractura elastoplástica con el análisis de elementos finitos
- b) Esfuerzos de plasticidad de gradiente
- c) Desplazamiento-configuración del blindaje

Rice propuso el enfoque básico de la mecánica de fractura elastoplástica que ha proporcionado las bases para los modelos IHAC y HEAC en las últimas dos décadas (Rice, 1977). El ámbito de Hutchinson-Rice-Rosengren (HRR) describe esfuerzos y tensiones dentro de la zona plástica de la punta de la grieta, basado en el J-integral y aumentada por el gran análisis de esfuerzos con elementos finitos por McMeeking y otros (Anderson, 1995). Las características críticas de esta formulación son presentadas esquemáticamente por la curva marcada como *Conventional J_2 Plasticity* en Fig. 2.32.

El σ_{yy} aumenta desde cerca del σ_{ys} uniaxial en la superficie de la punta de la grieta y se combina con las distribuciones de tensiones elásticas y HRR que se descomponen como $1/x^{(1/1+n)}$ donde n es un exponente de endurecimiento que es igual a 1 para la deformación elástica y 10 a 20 para la plasticidad en aleaciones de alta resistencia. La distribución de la tensión hidrostática refleja la tendencia del σ_{yy} y el valor exacto del σ_{ys} que depende del endurecimiento de trabajo.

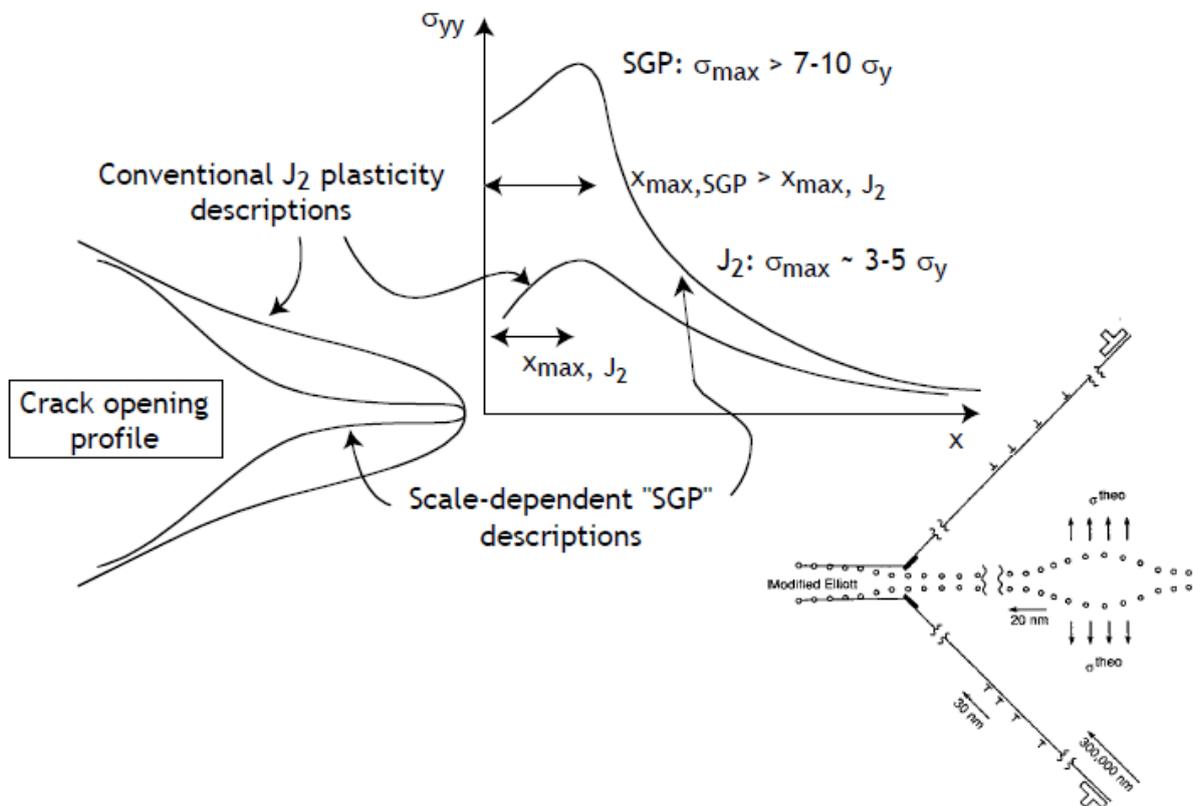


Figura 2.32. Diagramas esquemáticos de: (arriba) distribución del esfuerzo de tracción en la punta de la grieta lo que refleja la descripción convencional de plasticidad de la deformación elastoplástica, o una escala longitudinal dependiente de

la descripción de endurecimiento de la deformación casi en la punta de la grieta en presencia de un fuerte gradiente de presión (Wei y Hutchinson, 1997; Jiang et al, 2001), y (abajo a la derecha) modelo de desplazamiento discreto de la mecánica en la punta de la grieta de Gerberich y colaboradores (Gerberich et al., 1991).

IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia con niveles bajos de K aplicada están dentro del régimen de deformación en la punta de la grieta donde los efectos del gradiente de plasticidad deben ser tenidos en cuenta. Hutchinson y otros aplican esta descripción de plasticidad al problema de la punta de la grieta, y predijeron un factor de reducción de 3 en el δ_T , aumentos de σ_{YY} a 10 σ_{YS} , y aumento de σ_H a 8 σ_{YS} (Wei and Hutchinson, 1997; Jiang et al., 2001).

También se han propuesto modelos basados en la deformación plástica para describir las propiedades relativas al límite de fragilización por hidrógeno y la velocidad de crecimiento de la fisuración, en particular en superaleaciones austeníticas que presentan una cantidad sustancial de fragilización por hidrógeno transgranular asociada a bandas de deslizamiento (Moody et al, 1990b., 2001; Somerday y Moody, 2001). Estos modelos no se explican en este capítulo, ya que son específicos de IHAC y HEAC en aleaciones de menor resistencia.

2.8.2. Acumulación de hidrógeno en la punta de la grieta

El hidrógeno se acumula en la FPZ de la punta de la grieta bajo la influencia de dos fuerzas impulsoras. En primer lugar, se sabe que la concentración de hidrógeno en sitios intersticiales de la red se incrementa de manera proporcional a una dependencia exponencial de tensión hidrostática que dilata la red (Li, Oriani y Darken, 1966; Zhang and Hack, 1999).

La magnitud exacta de la punta de la grieta σ_H es de vital importancia para esta acumulación de hidrógeno, sea $\sim 3\sigma_{YS}$ de la teoría de la plasticidad J_2 convencional o $\sim 8\sigma_{YS}$ de gradiente de deformación o modelos basados en desplazamiento-blindaje.

El hidrógeno también se acumula en la punta de la fisura debido a la captura asociada a la alta densidad de desplazamientos presentes en la deformación plástica. Esta

contribución fue modelada y demuestra que es dominante siempre y cuando el blunting de punta de la grieta sea significativo, como es habitual en las aleaciones de resistencia más baja con un limitado aumento del gradiente de plasticidad de la tensión hidrostática (Krom, 1999; Taha y Sofronis, 2001).

La captura de hidrógeno en características microestructurales dentro y alrededor de la FPZ es importante para la modelización micromecánica-química de K_{TH} y da/dt_{II} . Los detalles de este comportamiento se resumieron en 2.6.3.1, y el aumento de H está controlado por la concentración de la red de H y una dependencia exponencial de temperatura incluyendo la energía de unión retenida de hidrógeno, E_B .

2.9. INCERTIDUMBRES Y NECESIDADES

Se han registrado importantes éxitos en el desarrollo del marco de la mecánica de fractura, datos de laboratorio sobre las propiedades de los materiales, y una comprensión fundamental-mecanicista necesaria para describir cuantitativamente la fragilización por hidrógeno subcrítica en modelos de integridad estructural implicando aleaciones de alta resistencia. Sin embargo, existen grandes incertidumbres.

2.9.1. Cuestiones relativas a la mecánica de fractura

2.9.1.1. Restricciones para las muestras

El tamaño de la muestra, sobre todo el espesor para fisuración del Modo I, es una variable que afecta a la fragilización por hidrógeno por ambos mecanismos de limitación mecánica y química. Un ambiente de tensión más alta en la punta de la grieta agrava la fragilización por hidrógeno, en términos de un menor K_{TH} y aumento da/dt_{II} , según lo sugerido por cada uno de los modelos micromecánicos resumidos en 2.8.

El tamaño de la muestra y la geometría pueden afectar a la concentración de hidrógeno en la punta de la grieta, y por lo tanto al K_{TH} y da/dt . Para IHAC, un gradiente de concentración de hidrógeno con insuficiente exposición a precarga da lugar a una

subida del umbral y bajada de la velocidad de crecimiento de la fisura (Thomas, et al., 2003). Para HEAC, K_{IHEAC} disminuye con la disminución de espesor y tiende a aumentar la cantidad de hidrógeno distribuido sobre la FPZ de la punta de la grieta por la reacción con el medio ambiente (Fujii, 1976; Kobayashi y Takeshi, 1985).

2.9.1.2. Trayectoria de la prefisuración

La trayectoria de la prefisuración podría afectar a la posterior velocidad de la fragilización por hidrógeno, pero los datos que muestran este comportamiento son limitados. Conceptualmente, una punta prefisurada que se encuentra separada de la posible trayectoria de la fragilización por hidrógeno en la microestructura podría presentar un K_{TH} diferente y velocidad de crecimiento temprana en comparación con una fisura incipiente situada a lo largo de la trayectoria del hidrógeno. Un estudio reciente de HEAC en aleaciones β -Ti de alta resistencia mostró que el agrietamiento durante la carga-CMOD fija en solución de cloruro ocurrió cuando la prefisuración era transgranular, como la producida por fatiga (Somersday, et al., 2000). La fragilización por hidrógeno no se produjo para la misma solución y se aplicó el nivel K cuando la prefisuración era intergranular, producido por el HEAC anterior. Este comportamiento se atribuyó al efecto de la trayectoria de la punta de la grieta y la morfología de la deformación en la punta de la grieta y la velocidad de deformación. Estudios similares no se han presentado para aceros y aleaciones de aluminio.

2.9.1.3. Modo mixto de fragilización por hidrógeno

El modo mixto de fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia ha recibido bastante menos atención que el Modo I. Varios estudios demostraron que HEAC fue importante para el acero de alta resistencia, aluminio y aleaciones de titanio- α en Modo I, pero no resuelve el Modo III de carga pura (Hayden y Floreen, 1971; St. John et al., 1973; Swanson, et al, 1981;.. Pickens et al, 1983). En contraste, otros estudios mostraron que el hidrógeno facilitó el crecimiento de fisuración subcrítica para IHAC y HEAC en aceros de alta resistencia bajo carga simple en el Modo III (Chu et al, 1986; Gao y Cao, 1998), así como de carga pura Modo II (McGuinn

y Aballe , 1982; Gao y Cao, 1998). En estos casos el umbral para la fragilización por hidrógeno era igual al reducido nivel medido para el Modo I. Resultados para modo mixto de fisuración normalmente muestran que la adición de un componente de Modo II a Modo I de carga reduce la gravedad de la afección de IHAC y HEAC (Gao y Xue, 1989; Ohsaki et al., 1997; Gao y Cao, 1998). Un ejemplo de esto se presenta en la Fig. 2.33 para IHAC y HEAC de acero martensítico.

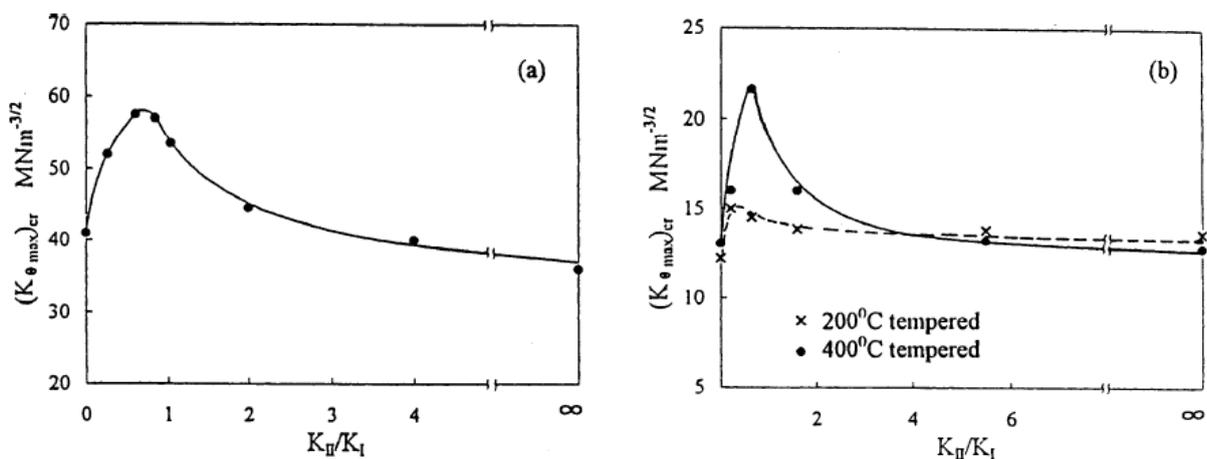


Figura 2.33. Efecto del modo de carga, representado como la relación de K_{II} / K_I aplicada, en el límite de intensidad de tensiones para: (a) IHAC y (b) HEAC en acero de alta resistencia y baja aleación ($1300 < \sigma_{YS} < 1.600 \text{ MPa}$) en H_2SO_4 . $K_{\theta \max}$ representa una combinación trigonométrica de K_I y K_{II} y la fragilización por hidrógeno era siempre en el plano normal a la máxima tensión de tracción del análisis elástico en la punta de la grieta (Gao y Cao, 1998).

2.9.1.4. Exposición transitoria

Efectos mecánicos y químicos transitorios están probablemente presentes durante el servicio de los componentes, y presentan un desafío formidable para modelar la integridad estructural. La reducción de la fragilización por hidrógeno debida al pretensado o sobrecarga de una muestra prefisurada, así como la incubación prolongada con anterioridad a la propagación de grietas en los niveles de K por encima de K_{TH} , se demostraron para las muestras de laboratorio como se trató en 2.3.5.1. (Wei

et al, 1972; Jonas, 1973; Hudak y Wei, 1981). De igual importancia, una exposición ambiental alterna probablemente afecta a la química de la fisuración y la producción y absorción de hidrógeno resultante. Un ejemplo es la exposición atmosférica que implica un electrolito de capa delgada, donde se debe aumentar la caída de tensión óhmica dentro de la grieta mientras que los cambios químicos pueden ser más suaves. Para este caso, así como la inmersión alterna en un electrolito, las reacciones anódica y catódica se ven obligadas a tener lugar en gran parte dentro de la fisura.

2.9.1.5. Fisuras de interacción

Una distribución de las fisuras que interactúan responde al modelado de integridad estructural (Parkins, 1990). La investigación hasta la fecha sobre la fragilización por hidrógeno ha analizado casi exclusivamente el comportamiento de un único Modo I de fisuración en aleaciones de alta resistencia, siguiendo el enfoque de mecánica de fractura clásica. Los estudios en áreas periféricas de la fatiga y el medio ambiente sensible en aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación (Harlow y Wei, 2001, 2001a, 2002), la corrosión bajo tensión en aceros de baja resistencia de tuberías (Parkins, 1991; Leis y Parkins, 1998), y el hidrógeno que induce escalonadamente fisuración en aceros de baja resistencia C-Mn en ambiente ácido (Iino, 1979; Suárez, et al, 2000) demuestran los retos asociados con la comprensión de la formación y la coalescencia de múltiples grietas. Los efectos únicos de fisuración electroquímica, soluciones exactas de intensidad de tensiones, y revisión de los valores de K resultan complicados.

2.9.1.6. Distribución de las propiedades de los materiales fisurados

La distribución de las propiedades del material y la descripción estadística asociada son esenciales para el modelado de integridad estructural, en particular para el análisis probabilístico. La variabilidad en el umbral y la velocidad de IHAC y HEAC deriva de errores de medición en los experimentos de laboratorio (Wei y Novak, 1987), así como de la distribución de variables intrínsecas tales como la pureza de límite de grano.

La complejidad y la duración de los experimentos de fragilización por hidrógeno ha limitado determinaciones de distribuciones de K_{TH} y mediciones da/dt para una situación ambiental específica del material. Las muchas variables posibles (cap. 2.6.) y los problemas de medición son demasiado numerosos como para permitir que haya una definición exacta de precisión de laboratorio. Dos estudios entre laboratorios indican la magnitud de la variabilidad para dos lotes de acero de alta resistencia en una solución de cloruro. El K_{IHEAC} de $34,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ es modificado con + 17% para 4000 h de duración de los experimentos realizados por 8 laboratorios (Wei y Novak, 1987), y la K_{IHEAC} de $28,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ modificado con + 19% basado en datos de 6 laboratorios, todo empleando un protocolo experimental similar (Yokobori, et al., 1988). Este nivel de incertidumbre se debe ver como normal para un laboratorio con experiencia, con posibles errores de cierta magnitud dada la dificultad de control del ambiente químico a largo plazo.

2.9.2. Necesidades de investigación

Los debates sobre los mecanismos fundamentales de la fragilización por hidrógeno en el capítulo 2.7. y modelos micromecánico-químicos de límite y velocidad de fragilización por hidrógeno en el capítulo 2.8. demuestran incertidumbres sustanciales en la comprensión de HEAC e IHAC. La mayoría de estos problemas se remontan a la complejidad y al carácter localizado de la producción de hidrógeno, la captación y el daño de la pequeña zona de proceso en la punta de la grieta. Los avances en cada una de las cuatro áreas siguientes mejorarán la capacidad para la próxima generación de modelos de integridad estructural.

2.9.2.1. Mecanismo de daño por hidrógeno

Si bien el mecanismo de descohesión se ve favorecido por muchos para explicar la fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia, este efecto no se ha demostrado directamente. La última revisión de HEDE por Oriani es adecuada, sin resultados sustanciales o enfoques registrados en el informe provisional (Oriani, 1990; McMahon, 2001; Katz et al., 2001). En primer lugar, los principios de los modelos del

efecto del hidrógeno sobre la cohesión de enlaces, así como las consecuencias secuenciales (deslizamiento) y simpáticas (fractura) de la ruptura de enlaces, siguen siendo una necesidad evidente. Además, los modelos micromecánico-químicos de propiedades macroscópicas de fractura deben ser formulados, derivados de la mejora de los mecanismos de plasticidad del hidrógeno, AIDE y HELP, cuando sean importantes.

2.9.2.2. Química de la fisuración y producción de hidrógeno

Si bien existe un esquema para el modelado de la química de la fisuración ocluida y la electroquímica (Wei, 1981; Wei y Gangloff, 1989; Turnbull, 2001), falta información específica sobre las velocidades de transporte y reacción. Por ejemplo, es importante determinar la velocidad de producción de hidrógeno para superficies de metal multicomponente y multifase expuestas a hidrógeno y electrolitos acuosos, aunque bajo tensión y deformación plástica (Pasco y Ficalora, 1983). Las composiciones de estos entornos deben ser seleccionados cuidadosamente para simular las condiciones reales que afectan a los sitios de reacción en la punta de la grieta. En segundo lugar, es importante integrar los modelos recientes de reacción y transporte masivo de fisuración con una descripción cuantitativa de difusión de hidrógeno en la FPZ de la punta de la grieta (Turnbull, 1996).

2.9.2.3. Mecánica de fisuración en la punta

La discusión en el capítulo 2.8.1. establece un progreso sustancial en el modelado de tensión y deformación de fisuración en la punta. La teoría de la plasticidad convencional que permitió el modelado de fractura dúctil (Anderson, 1995), se debe modificar para reflejar adecuadamente el gradiente excesivo y el tamaño de la pequeña zona de proceso típica de fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia (Hutchinson, 2000; Needleman y Sevillano, 2003). La descripción constitutiva resultante debe ser incorporada en una alta resolución de análisis de elementos finitos de la región de la punta de la grieta.

Se requieren resultados experimentales para calibrar y confirmar la modelización mecánica de la fisuración. Por ejemplo, la determinación de la transmisión del microscopio electrónico para las estructuras que experimentan desplazamiento de la punta de la grieta es limitada debido al pequeño tamaño de la FPZ y microestructuras complejas típicas de aleaciones de alta resistencia. Los resultados son necesarios para guiar a las formulaciones de las descripciones basadas en desplazamiento de tensión en la punta de la fisura (Kameda, 1986a; Gerberich et al, 1991; Gerberich et al., 1996;.. Katz et al, 2001), y confirman la validez de AIDE y HELP (Lynch, 2003).

2.9.2.4. Captura de hidrógeno

La captura de hidrógeno es de importancia central para la fisuración en aleaciones de alta resistencia (cap. 2.6.3.1.). La necesidad es determinar mejor las energías de unión de hidrógeno para cada uno de los estados de captura encontrados en una microestructura de la aleación de alta resistencia. Esta identificación es compleja y a menudo no exclusiva debido a las incertidumbres en las características de la captura (Thomas, et al., 2002). Se necesita un modelo de difusión del hidrógeno dependiente de la temperatura a través de múltiples estados de captura, que rodea y se incluye dentro de la FPZ de la punta de la grieta. Gran parte del trabajo hasta la fecha, se basó en la difusividad del hidrógeno efectivo. Un tratamiento fundamental emplea la difusividad de la red de hidrógeno junto con las leyes de Fick modificadas para incluir las velocidades de captura y liberación de estados múltiples de energía de unión (Oriani, 1970; Griffiths y Turnbull, 1995; Krom et al., 1999; Taha y Sofronis, 2001; Moody et al., 2001).

2.10. CONCLUSIONES

- El hidrógeno a partir de una variedad de fuentes degrada considerablemente la resistencia al crecimiento de fisuración subcrítica de la mayoría de aleaciones metálicas avanzadas de alta resistencia a niveles de límite de intensidad de tensiones tan bajos como 5 a 25% de la tenacidad a la fractura de deformación plana y velocidad de crecimiento de fisuración del orden de 10.000 m / s. La

fragilización por hidrógeno es intergranular o transgranular, siendo suficientemente distintas para permitir el análisis de fallo.

- Aunque los avances metalúrgicos han derivado en materiales de alto rendimiento con excepcional resistencia y tenacidad a la fractura, la falta de aleaciones de hierro, níquel, titanio y aluminio inmunes a la fragilización por hidrógeno requiere que los modelos de integridad estructural de componentes críticos de fractura consideren la fisuración subcrítica inducida por hidrógeno.
- Modernos métodos de mecánica de fractura proporcionan el marco para los modelos de integridad estructural para combatir la fragilización por hidrógeno, siguiendo los procedimientos de tolerancia al daño desarrollados ampliamente para métodos de predicción de vida útil en la propagación de fisuración por fatiga.
- Existen métodos eficaces de laboratorio para determinar los límites y las propiedades cinéticas tanto de la fragilización por hidrógeno interna como de la ambiental en aleaciones de alta resistencia. Estos métodos son complejos y requieren a menudo una exposición ambiental prolongada, pero se han empleado con éxito para desarrollar una K_{TH} importante y datos relevantes de da / dt para los modelos integridad estructural.
- Una amplia gama de variables metalúrgicas, mecánicas y químico-ambientales afectan al IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia: resistencia de la aleación, tamaño de grano, pureza; y características de segunda fase: nivel de intensidad tensional y velocidad de aplicación, tamaño de la fisura, modo de carga y cargas transitorias, contenido de hidrógeno predisuelto, presión del gas circundante, potencial de electrodo, solución de pH, composición del ambiente, y temperatura. Todos ellos interactúan para influir en K_{TH} y da / dt . Los efectos de estas variables deben ser tenidos en cuenta en los modelos de integridad estructural.
- IHAC y HEAC se eliminan mediante la disminución y el aumento de temperatura desde niveles casi ambiente. El rango de temperatura donde la fragilización por hidrógeno es grave depende de la resistencia de la aleación y

la concentración de hidrógeno en la punta de la grieta. Esta dependencia de la temperatura se relaciona con la limitada difusión de hidrógeno en la FPZ a baja temperatura y la reducción del suministro de hidrógeno a elevada temperatura. En cuanto al suministro, la desorción térmicamente impulsada de hidrógeno desde el estado de absorción en la superficie de la fisura es importante para HEAC. La liberación térmica del hidrógeno de las redes de baja energía de enlace que constituyen la trayectoria de fragilización es importante para IHAC y HEAC.

- Las pruebas circunstanciales establecen que HEAC proporciona la contribución dominante a la corrosión bajo tensión en aleaciones de alta resistencia tensionado en ambientes con gas húmedo y electrolitos acuosos cerca de la temperatura ambiente. Gran cantidad de datos del umbral y velocidad de crecimiento de fisuras de la Fase II están correlacionados con la cantidad de hidrógeno absorbido en la superficie de la punta de la grieta y se transporta a la zona de proceso de fractura, según lo establecido semicuantitativamente mediante mediciones y modelos electroquímicos de fisuración.
- Se han desarrollado modelos micromecánico-químicos para predecir el límite de intensidad de tensiones cuasiequilibrado, así como la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica de la Fase II para IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia. Estos modelos contienen constantes ajustables que dificultan las predicciones cuantitativas, pero son útiles para dirigir extrapolaciones de datos limitados de laboratorio y explicar la influencia de variables importantes.
- La comprensión fundamental de la fragilización por hidrógeno está limitada por la muy localizada y graduada naturaleza de la producción y captura de hidrógeno en la punta de la grieta, el esfuerzo de tracción y deformación plástica, y los daños por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia. Procesos atomistas a nanoescala dominan la degradación del material dentro de una zona de proceso de fractura a escala micrométrica, llevando a escala milimétrica el crecimiento de la fisura. Las investigaciones futuras sobre IHAC y HEAC deben integrar mejor este comportamiento a través de estas escalas de longitud.

- Existe un consenso general respecto a que el incremento de la falta de cohesión del hidrógeno es el mecanismo básico de daño para IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia. Este punto de vista viene dado por la alta acumulación de hidrógeno, local para la FPZ de la punta de la grieta y conducido por los efectos de concentración de la alta tensión de tracción junto con la captura de hidrógeno a niveles microestructurales. Entre el incremento de la descohesión del hidrógeno y los conceptos de plasticidad localizada de hidrógeno, sólo la descohesión se ha convertido en modelos capaces de predecir propiedades macroscópicas de fragilización por hidrógeno relativas a los modelos de integridad estructural.
- Las incertidumbres responden a la implementación de la capacidad para gestionar la fragilización por hidrógeno en un amplio plan de integridad estructural. Descripciones de fisuras interactuantes, modo de carga mixto, carga transitoria y exposición ambiental, y estadísticas de las propiedades de la fisuración están en un estado prematuro. La comprensión mecanicista y los modelos micromecánicos asociados son insuficientes para predecir algoritmos cuantitativos para K_{TH} y da/dt_{II} .

CAPÍTULO 3. ENSAYOS EN AMBIENTE AGRESIVO

3.1. INTRODUCCIÓN

Los ensayos de Corrosión Bajo Tensión consisten en exponer la probeta de ensayo del material a ensayar en el ambiente corrosivo al mismo tiempo que es aplicada una tensión determinada.

En este capítulo se hará una breve descripción de los tipos de ensayos existentes para evaluar la resistencia a Corrosión Bajo Tensión de metales y aleaciones. Todos los ensayos siguientes están normalizados según normas estandarizadas ISO, concretamente ISO-753 [1] aunque no por ello son los únicos existentes.

Los ensayos se pueden dividir según la forma de aplicación de la carga así como según el tipo de probeta empleada, existiendo una amplia variedad.

- Ensayos de tracción uniaxial.
 - Deformación constante.
 - Carga constante.
 - Velocidad de deformación lenta.

- Ensayos de flexión.
 - Deformación constante.
 - Carga constante.

- Probetas en forma de “U”.

- Probetas en forma de “C”.
- Probetas pre-agrietadas.

3.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN UNIAXIAL

El fundamento de esta tipología de ensayos consiste en someter una probeta a carga constante, deformación constante, o en situación de velocidad de deformación lenta.

3.2.1. Deformación constante

En los ensayos de deformación constante la tensión aplicada va decreciendo a medida que la grieta va aumentando. Comercialmente existen unos anillos para aplicar la carga, como se muestra en la figura 3.1. Estos anillos están calibrados individualmente, proporcionando una tabla de conversiones de cargas para aplicar a las probetas en función del desplazamiento producido por el anillo.

Este tipo de ensayos también se pueden realizar en máquinas de tracción rígidas, llevando la probeta a una tensión determinada y en ese punto se programa la máquina para que mantenga una deformación constante a lo largo del tiempo hasta el fin del mismo.



Figura 3.1. Dispositivo de ensayo de corrosión bajo tensión usando un anillo de prueba de carga [2].

3.2.2. Carga constante

Otra tipología de ensayo son los llamados de carga constante, de los que se conocen una variada de tipologías de ensayos, según [2]. La carga se suele aplicar con un brazo de palanca, aunque para probetas tipo alambre, se puede colocar el peso en el extremo de la probeta. En este tipo de ensayos, al mantener una carga constante e ir disminuyendo progresivamente el área de la sección transversal al ir aumentando el tamaño de grieta, provoca un aumento de la tensión en dicha sección.

Estos ensayos presentan la ventaja de que la rotura se produce de un modo dúctil cuando la grieta de corrosión bajo tensión ha reducido la sección hasta el punto que se alcanza la tensión de tracción del material. Por otra parte, también presentan una serie de desventajas, ya que a ensayar probetas de gran tamaño, necesitamos pesos grandes y pesados, lo que requieren espacio y dificultan su maniobrabilidad.

Los ensayos uniaxiales principalmente son útiles para establecer el umbral de tensiones, por debajo del cual las grietas no propagan.

3.2.3. Velocidades de deformación lenta

Los ensayos de corrosión bajo tensión con velocidades de deformación lenta, consisten en someter a una probeta a un esfuerzo uniaxial de tracción con velocidades de deformación extremadamente lentas (10^{-4} a 10^{-7} cm/s) en presencia de un agente corrosivo. Los ensayos son útiles en el sentido que se va a producir la rotura independientemente de que sea por corrosión bajo tensión o por fallo mecánico, o por ambos.

En este tipo de ensayos se necesitan velocidades de avance extremadamente bajas, lo cual no es fácil de reproducir por aparatos convencionales de ensayos. La solución a este problema es la adecuación de las máquinas disponibles para proporcionar semejantes velocidades o la adquisición de maquinaria especializada en este tipo de ensayos.

Un ejemplo de máquina de ensayos de deformación lenta es la que aparece en la Figura 3.2. La máquina consta de un marco rígido y un mecanismo de movimiento que proporciona seis velocidades de avance en el rango de 10^{-4} a 10^{-7} cm/s. A parte del marco y el mecanismo, posee un motor de velocidad constante, que a través de una caja de cambios, engranajes, cadenas y piñones proporciona un movimiento adecuado el cual se puede modificar con el cambio de marchas.

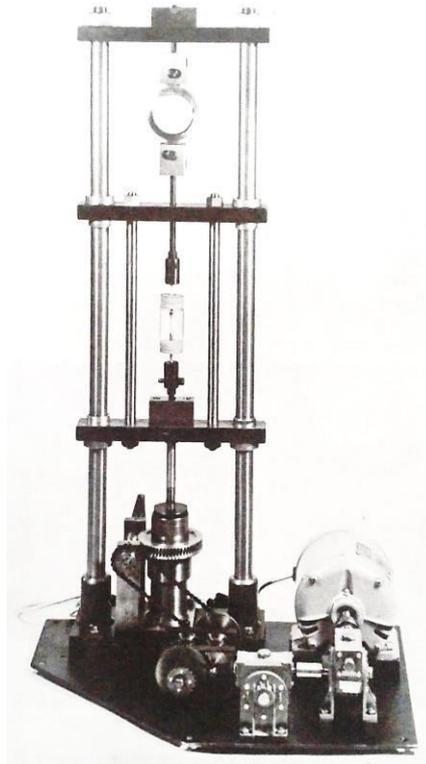


Figura 3.2. Máquina de ensayos de velocidad de deformación lenta para ensayos de Corrosión Bajo Tensión [2].

Otro ejemplo es la Figura 3.3., donde se aprecia una máquina cuyo fundamento es similar a la anterior pero con el eje de cargas dispuesto horizontalmente.



Figura 3.3. Máquina de tracción lenta con eje horizontal durante un ensayo de CBT convencional del LADICIM.

3.3. ENSAYOS DE FLEXIÓN

Los ensayos de flexión consisten en doblar una probeta utilizando una plantilla específica donde encaja la misma evitando que ésta recupere su deformación elástica [3]. En este ensayo de Corrosión Bajo Tensión, tanto la probeta como la plantilla que sujeta la probeta están expuestas al ambiente agresivo.

Las probetas de flexión se pueden emplear materiales de diversas formas. Se usan principalmente para hojas, láminas o materiales planos extruidos, que normalmente proporcionan probetas planas de sección transversal rectangular; sin embargo, las probetas de flexión se pueden emplear de materiales vaciados, alambres o varillas e incluso probetas mecanizadas de secciones circulares.

La preparación, tanto de las probetas como de los soportes donde éstas se van a colocar, es sencilla y sin elevado coste, además son adecuadas para multitud de ensayos.

Este tipo de probetas tienen la particularidad que son ensayadas a niveles de tensión por debajo del límite elástico ya que la formulación utilizada para calcular las tensiones se aplica sólo en el rango elástico [3].

El sistema de tensiones en este tipo de probetas es complejo, ya que la mayor tensión se encuentra localizada en la parte superior de la probeta, la parte que está más traccionada. Al ser un ensayo de carga constante, ya que la probeta se coloca en una determinada posición hasta rotura, la tensión va decreciendo a medida que las grietas van aumentando (relajación).

Hay varios tipos de ensayos de flexión en función de los puntos de aplicación de la carga:

I. Dos puntos.

II. Tres puntos.

III. Cuatro puntos.

IV. Probetas de doble hoja.

Todos estos tipos de ensayos, se muestran esquemáticamente en la Figura 3.4.

No se detallan los diferentes tipos de ensayo a flexión ya que no es objetivo de este trabajo realizar un profundo análisis sobre los mismos.

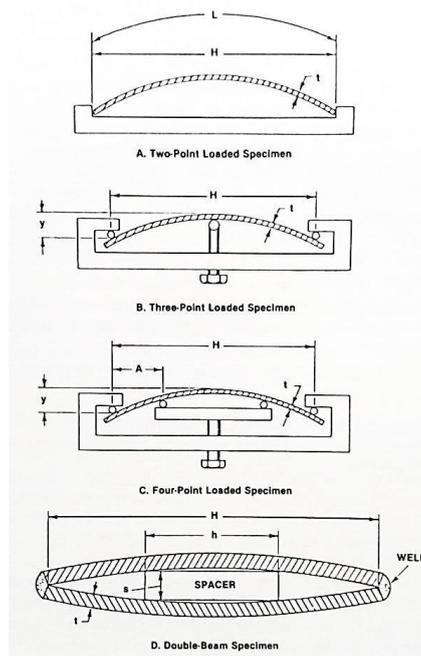


Figura 3.4. Representación esquemática de ensayos a flexión [2].

3.4. ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE “U”

Las probetas en forma de “U” son generalmente barras rectangulares que son dobladas 180° con un radio de giro predeterminado que permanece deformado de manera constante durante el ensayo de corrosión [2]. Este tipo de probetas se usan de aleaciones suficientemente dúctiles para poder darles dicha forma sin romperse mecánicamente. Las probetas suelen hacerse a partir de barras o láminas, pero también de placas, vaciados o soldaduras.

En este tipo de ensayos el estado tensional no se suele conocer, y en una misma probeta el estado tensional puede variar en un determinado rango; es por ello que este ensayo no es adecuado para estudiar el efecto de la aplicación de una tensión en un ensayo de Corrosión Bajo Tensión.

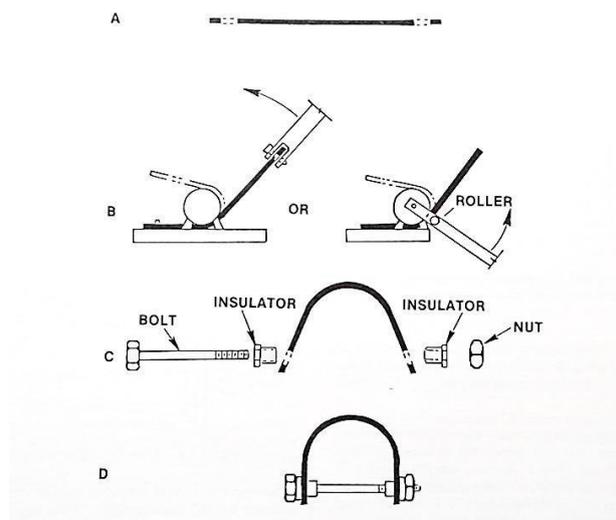


Figura 3.5. Proceso de doblado de una probeta con forma de “U” [2].

La ventaja de las probetas en forma de “U” es que son sencillas y económicas de hacer y de ensayar. El principal uso que tiene este tipo de ensayos es para encontrar grandes diferencias entre la resistencia a la Corrosión Bajo Tensión de diferentes aleaciones en el mismo ambiente, una aleación en condiciones metalúrgicas diferentes en el mismo ambiente, o una aleación en diferentes ambientes [2].

La forma de las probetas y las dimensiones típicas que se han usado de manera satisfactoria a para un amplio abanico de materiales aparecen en la figura 3.6.

La longitud y la anchura de la probeta dependen de la cantidad de material de la que se disponga y de la forma del material disponible, así como de la capacidad del recipiente donde se va a llevar a cabo el ensayo de corrosión.

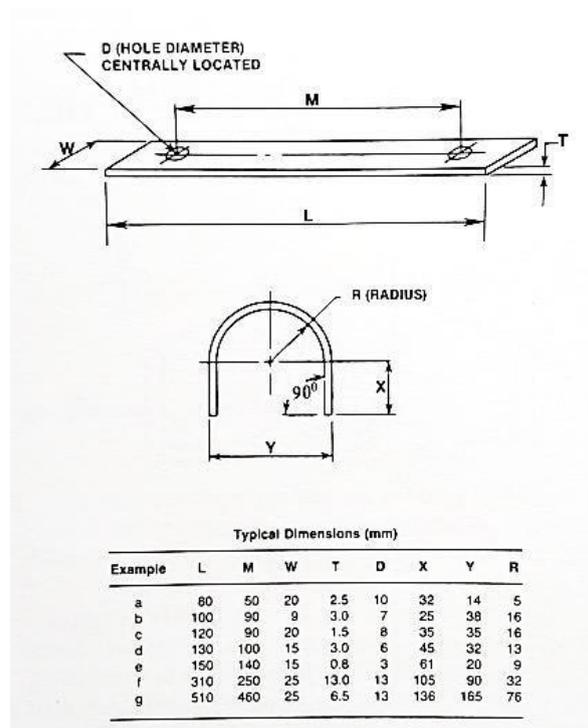


Figura 3.6. Dimensiones habituales de probetas con forma de “U” [2].

3.5. ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE “C”

Las probetas con forma de “C”, son un tipo de probetas muy versátiles para determinar la susceptibilidad al agrietamiento de varios tipos de aleaciones en una amplia variedad de formas. Están particularmente destinadas para ensayar tubos o barras en la dirección transversal larga, así como placas en la dirección transversal corta.

En los últimos años, las probetas en forma de “C” se han utilizado para ensayar tuberías de generadores de vapor en centrales nucleares.

Las probetas en forma de “C” incrementarán su tensión hasta un determinado valor, para una posterior aplicación tanto de una carga constante como de una deformación constante. En aquellos casos que la tensión aplicada esté dentro del rango elástico,

las tensiones en las fibras externas se pueden determinar con una cierta precisión. Sin embargo, si hay tensiones que excedan el límite de proporcionalidad, la superficie externa contiene deformaciones elásticas y deformaciones plásticas; esto hace que resulte complicado determinar las tensiones en las fibras externas, al igual que ocurría con las probetas en forma de “U”.

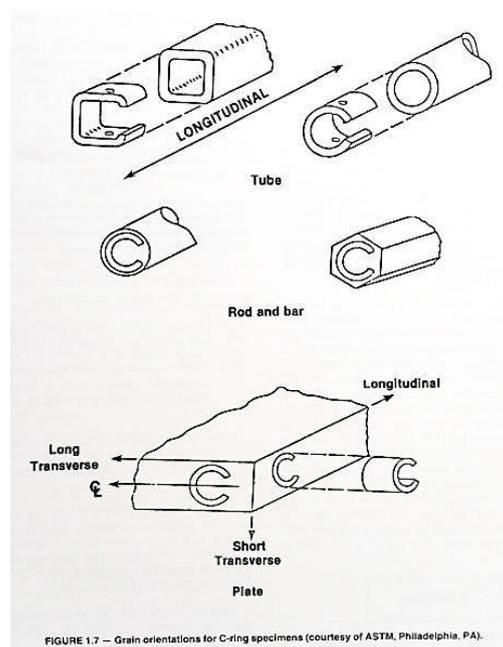


Figura 3.7. Orientaciones para probetas en forma de “C” [2].

CAPÍTULO 4. EL ENSAYO *SMALL PUNCH*

4.1. INTRODUCCIÓN

La técnica *Small Punch* puede definirse como un ensayo mecánico realizado en una muestra de material plana con pequeñas dimensiones, que consiste en la aplicación de una carga mecánica en una de las superficies de la misma mediante un punzón de cabeza semiesférica, para investigar y analizar su respuesta a dicha carga [4]. Como resultado de este ensayo se obtiene un registro de variables tales como fuerza, desplazamiento del punzón o de la cara inferior de la probeta, temperatura, tiempo, etc., que con la correcta metodología permite identificar las propiedades mecánicas de la muestra de ensayo, como su límite elástico, resistencia a tracción, propiedades en *creep*, y más recientemente su comportamiento en condiciones de Corrosión Bajo Tensión.

Se trata de una metodología de alto interés para los siguientes aspectos [5]:

- Caracterización mecánica de componentes en servicio, ya que generalmente la extracción de muestras *Small Punch* no supone riesgo alguno para la estructura.
- Evaluación de propiedades de materiales irradiados, puesto que cuanto menor volumen presente la muestra, menor será la dosis de radiación recibida y más sencilla resultará su manipulación.
- Obtención de resultados adicionales de probetas ya ensayadas, puesto que es posible mecanizar probetas *Small Punch* de sus zonas no dañadas y reensayar el material.
- Determinación de las propiedades de zonas muy localizadas, como por ejemplo las diferentes regiones de una unión soldada.

- En general, caracterización de materiales en cualquier escenario de escasez donde no exista disponibilidad para fabricar probetas convencionales.

A pesar de presentar estas ventajas respecto a los ensayos convencionales, y a pesar de llevar desarrollándose desde la década de los 80 [6], la técnica *Small Punch* no tiene aún una norma de referencia para su aplicación. Por ahora, existe a nivel europeo y pre-normativo un código de buena práctica [6], con recomendaciones para la realización de los ensayos, pero que carece de instrucciones definitivas sobre las metodologías para la estimación de las propiedades del material [5].

A lo largo de este capítulo se presentará la técnica de ensayos *Small Punch* de manera global, reflejando tanto el procedimiento experimental, como la interpretación de resultados y determinación de propiedades.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Dispositivos experimentales

Dadas sus características, el ensayo *Small Punch* (o ensayo SPT) puede considerarse una réplica en miniatura de la esencia del ensayo de punzonado por bola, regulado por la norma ASTM-E643 y empleado para medir la ductilidad de láminas metálicas [5].

El dispositivo experimental empleado para la realización de ensayos *Small Punch* estará constituido por los siguientes elementos (Figura 4.1), tal y como define el código de buena práctica [7]:

- Una matriz rígida inferior donde se apoya la probeta, perforada en su parte central para permitir la deformación de la misma.
- Una matriz rígida superior, que empotra la muestra en todo su contorno, y que también se encuentra perforada en su parte central para permitir el paso del punzón que va a presionar la probeta.
- Un punzón de cabeza semiesférica, encargado de ejercer presión sobre la probeta.

Estas piezas, correctamente acopladas, pueden ser ensambladas a una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica o eléctrica, también se pueden incorporar a una máquina de sobremesa con dimensiones más reducidas.

Para evitar que durante el proceso de ensayo las piezas, en teoría rígidas e indeformables, se dañen o deformen, el código de buena práctica [6], recomienda el empleo de materiales con durezas no inferiores a 55 HRC, o ya bien de materiales con características térmicas similares al material de la muestra, en el caso de estar realizando ensayos a altas temperaturas.

En cuanto a dimensiones, el código de buena práctica [6], recomienda el empleo de punzones de 2.50 mm de diámetro y matrices con una perforación inferior de 3.80 - 4.00 mm de diámetro. Esto es un aspecto importante del ensayo, ya que el tamaño del punzón regulará el tamaño del área de aplicación de cargas, y el diámetro de la perforación inferior regulará la zona del proceso del ensayo, con la consiguiente influencia en los resultados.

De manera global, las dimensiones más empleadas son [5]:

- Punzón con 1.00 mm de diámetro y perforación inferior con 1.50 mm de diámetro.
- Punzón con 2.40-2.50 mm de diámetro y perforación inferior de 3.80 - 4.00 mm de diámetro; que es coincidente con las recomendaciones y de uso prácticamente generalizado en los últimos tiempos.

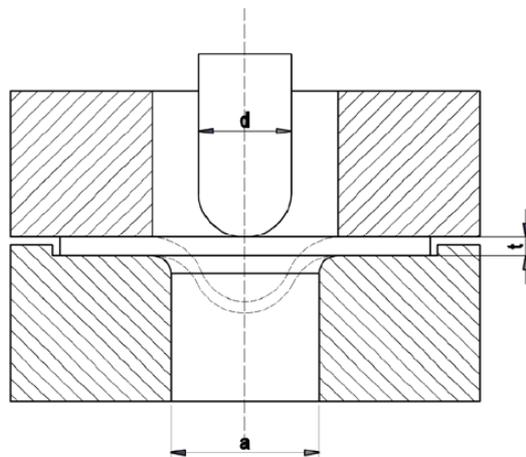


Figura 4.1. Corte transversal del dispositivo empleado para la realización de ensayos *Small Punch* [5].

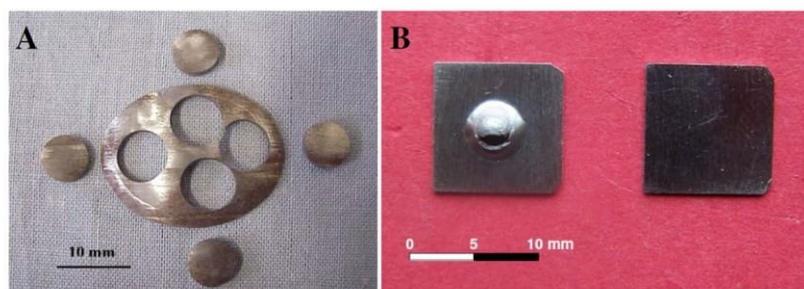
4.2.2. Probetas empleadas

De manera general se pueden distinguir dos grandes grupos [5]:

- Probetas circulares de diámetro 3.00 mm y espesor 0.25 mm, coincidentes con las dimensiones de las muestras empleadas en el TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión); se suelen emplear en el caso de punzón de 1.00 mm de diámetro y 1.50 mm de diámetro en la perforación de la matriz inferior.
- Probetas circulares o cuadradas, de 0.5 mm de espesor, empleadas con el punzón de diámetro 2.5 mm y diámetro de perforación de la matriz inferior de 4.00 mm.

De acuerdo al código europeo de buenas prácticas [6], se recomienda que las probetas sean circulares, con un diámetro de 8 mm y un espesor de 0.5 mm, para conseguir la homogeneización de resultados. Ello implica que la mayoría de los grupos investigando estén adoptando esta geometría, de cara a homogeneizar resultados.

Hay que señalar en el caso de probetas de 0.5 mm de espesor que la forma circular de diámetro 8 mm o cuadrada de 10x10 mm de la sección de la probeta no va a afectar a los resultados de los ensayos, ya que la zona del proceso es la misma tanto en probetas circulares como cuadradas, al venir fijada por la perforación de la matriz inferior, permaneciendo el resto de la probeta empotrada.



Figuras 4.2. A) Probetas *Small Punch* tipo disco [4]; B) Probetas *Small Punch* cuadradas [5].

4.2.3. Procedimiento de ensayo al aire o convencional

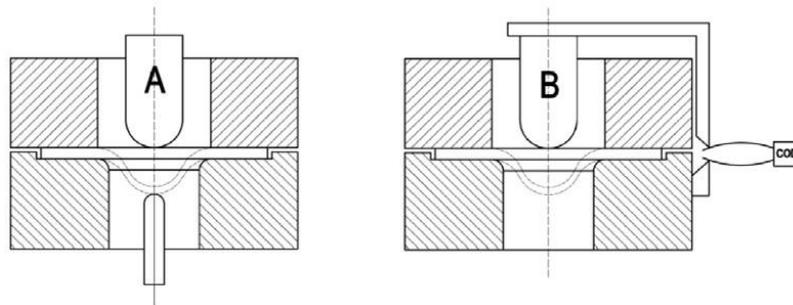
La mayor parte del trabajo desarrollado en las técnicas *Small Punch* trata sobre los ensayos destinados a la determinación de las propiedades de tracción y fractura de materiales metálicos al aire.

La secuencia a seguir para realizar un ensayo *Small Punch* convencional es la siguiente [5]:

- Colocación de la muestra en la matriz inferior: para garantizar que la probeta está correctamente colocada, la matriz inferior dispone de un rebaje en el cual la probeta encaje y quede fijada, con el fin de facilitar el proceso.
- Colocación de la matriz superior sobre la muestra, de tal forma que garantice el correcto empotramiento de la muestra en todo su contorno.
- Acoplamiento del utillaje a una máquina universal de ensayos mecánicos o a una máquina especialmente acondicionada para este fin.
- Descenso del punzón, con velocidades de desplazamiento recomendadas entre 0.2 y 2 mm/min [6].
- Finalización del ensayo. El ensayo finalizará con la rotura de la probeta o al alcanzar un descenso correspondiente al 20% de la carga máxima ejercida [6].

Durante todo el proceso se debe realizar un registro continuo de todas las variables que influyen en el ensayo, destacando dos aspectos:

- El desplazamiento del punzón o deflexión de la probeta, ya sea obtenido mediante un comparador (LVDT) bajo la probeta o bien mediante un extensómetro (COD) externo que esté unido a una parte fija de la máquina y a una parte móvil (Figura 4.3).
- La fuerza ejercida por el punzón sobre la probeta, mediante una célula de carga.



Figuras 4.3. Esquema de la colocación de sistemas de medida del desplazamiento de la probeta. **A)** LVDT bajo punta central de la probeta; **B)** COD externo [5].

4.2.4. Resultados de los ensayos convencionales

En un ensayo convencional *Small Punch*, el resultado inmediato que obtenemos es el constituido por la curva Carga-Desplazamiento registrada durante la prueba. Este gráfico resulta esencial para la estimación de las propiedades del material a partir de los parámetros que se derivan de ella.

Los parámetros más importantes que se obtienen son [5]:

- P_y : carga de ensayo que marca el tránsito entre las condiciones elásticas y las condiciones plásticas.
- $PII-III$: carga de tránsito de las condiciones de comportamiento.
- $P_{m\acute{a}x}$: carga máxima registrada en el transcurso del ensayo.
- $D_{m\acute{a}x}$: desplazamiento correspondiente a la carga máxima del ensayo.
- ESP : energía hasta carga máxima, o hasta final del ensayo, calculada como el área contenida bajo la curva hasta dicho punto.

En un caso general, ensayando un material metálico relativamente dúctil a temperatura ambiente o superior, la curva presentará una morfología similar a la mostrada en la Figura 4.4.

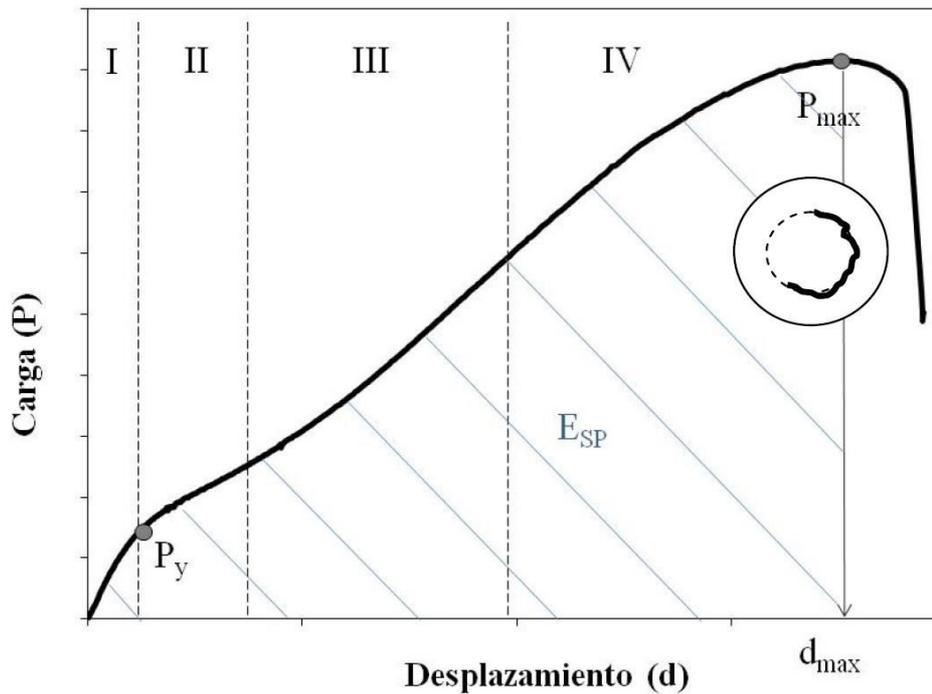


Figura 4.4. Curva característica de un ensayo *Small Punch* para un material dúctil [5]

En la gráfica de la figura 4.4. se pueden distinguir de una manera clara varias regiones de comportamiento [8,9]:

- Zona I: región de comportamiento eminentemente elástico debido a la flexión como placa de la probeta (*Elastic bending*).
- Zona II: región donde la probeta comienza a sufrir deformaciones plásticas, consecuencia de su comportamiento como placa (*Plastic bending*).
- Zona III: el adelgazamiento de la muestra y el elevado grado de deformaciones hacen que la muestra se comporte como membrana (*Membrane stretching*).
- Zona IV: se produce la inestabilidad plástica, que tras un adelgazamiento localizado en una región anular (equivalente a la estricción en un ensayo de tracción uniaxial), conduce a la rotura de la probeta.

En el caso de ensayar materiales frágiles, ya sean metales sometidos a bajas temperaturas o a altos niveles de radiación neutrónica, se obtendrá una curva similar a la mostrada en la Figura 4.5.

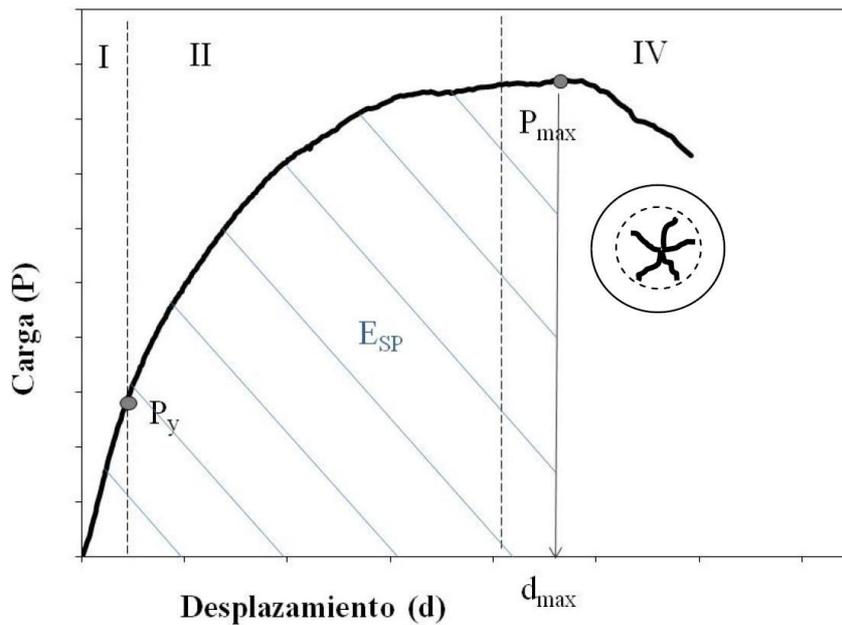


Figura 4.5. Curva característica de un ensayo *Small Punch* para un material frágil [5].

La curva de la figura 4.5 se diferencia de la curva obtenida al ensayar materiales dúctiles en la ausencia de la zona III, correspondiente al comportamiento de membrana; siendo iguales en el resto de tramos. Por ello en estos casos $P_{m\acute{a}x} = P_{II-III}$.

A la vista de la morfología característica de la rotura de probetas *Small Punch*, permite conocer qué tipo de material se está analizando [10]:

- En el caso de materiales dúctiles, la rotura esperada es una fisura sensiblemente circunferencial, alrededor de la zona central (figura 4.4.).
- En el caso de materiales frágiles, aparecerán fisuras en la probeta siguiendo un patrón de estrella, emanando del centro de la muestra (figura 4.5.).

4.3. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN MEDIANTE ENSAYOS *SMALL PUNCH*

4.3.1. Correlaciones empíricas entre las propiedades de tracción y los resultados del ensayo *Small Punch*

Las expresiones empíricas más populares para la determinación de las propiedades de tracción a partir de ensayos *Small Punch* son las propuestas por Mao [11], que se reflejan en las ecuaciones 4.1. y 4.2.

$$S_y = 360 \cdot P_y / t_0^2 \quad (4.1.)$$

$$S_u = 130 \cdot P_{m\acute{a}x} / t_0^2 - 320 \quad (4.2.)$$

Siendo:

- S_y : límite elástico del material.
- P_y : carga de tránsito entre comportamiento elástico y plástico (KN).
- t_0 : espesor inicial de la muestra (mm).
- S_u : resistencia a tracción del material.
- $P_{m\acute{a}x}$: valor de la carga máxima.

Como la práctica totalidad de las correlaciones empíricas entre los resultados del ensayo *Small Punch* y las propiedades de tracción de materiales metálicos, las expresiones propuestas por Mao asumen que existe una relación clara entre el valor de la carga de tránsito entre el comportamiento elástico y el plástico, el límite del material, el espesor inicial de la probeta, la resistencia a tracción del material y la carga máxima [5].

Una correlación empírica, descubierta en los últimos tiempos, que presenta resultados bastante satisfactorios es la desarrollada por Roberto Lacalle [5], que se refleja en las ecuaciones 4.3. y 4.4.

$$S_y = 5.75 \cdot P_y \quad (4.3.)$$

$$S_u = 0.74 \cdot P_{II-III} + 0.17 \cdot P_{m\acute{a}x} \quad (4.4.)$$

En los casos de rotura frágil donde no exista comportamiento de membrana, y por ello $P_{m\acute{a}x} = P_{II-III}$ se presenta en la ecuación 4.5.

$$S_u = 0.91 \cdot P_{m\acute{a}x} \quad (4.5.)$$

4.3.2. Aproximaciones analíticas para la determinación de las propiedades de tracción a partir de ensayos *Small Punch*.

Según la teoría elástica de placas, la máxima tensión en una placa circular empotrada en todo su contorno se encuentra en el centro de la misma, en su superficie inferior. Para calcular su valor, se aplica la ecuación 4.6. [12]:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P}{2\pi \cdot t_0^2} \quad (4.6.)$$

Siendo:

- σ : tensión en la placa circular.
- P : carga vertical centrada que actúa sobre la placa.
- t_0 : espesor de la placa.

Si se compara el comportamiento de la probeta *Small Punch* justo en el momento en que comienza la plastificación como placa, y se sustituye la tensión por el límite elástico del material, se comprueba cómo, la fórmula empírica propuesta por Mao mantiene la estructura obtenida analíticamente, incluyendo un término de ajuste

experimental; se comprueba que este tipo de formulaciones también contiene una base analítica, aparte de la empírica [5].

Existen formulaciones más precisas para la caracterización a tracción de materiales, pero al no ser objetivo de este trabajo, no se contemplarán aquí.

4.3.3. Determinación de las propiedades de tracción mediante herramientas numéricas

Este grupo de metodologías permite la estimación de las propiedades a tracción de materiales metálicos basándose en las simulaciones numéricas.

Las etapas habituales para conseguirlo son [5]:

- Simulación mediante elementos finitos de gran cantidad de ensayos *Small Punch* variando las propiedades mecánicas de los materiales empleados.
- Realización de ensayos *Small Punch* para la determinación de la curva característica del material a analizar.
- Comparación entre las curvas de la base de datos, generadas mediante simulaciones numéricas, y las curvas obtenidas en los ensayos, empleando herramientas matemáticas adicionales.

4.4. DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A FRACTURA MEDIANTE ENSAYOS *SMALL PUNCH*

En las últimas décadas, otra de las principales aplicaciones del ensayo *Small Punch* ha sido la determinación de la tenacidad a fractura, empleado en muchos casos en la determinación de las propiedades residuales de componentes sometidos a irradiación neutrónica o a envejecimiento térmico.

Nuevamente, puede hacerse una distinción de las diferentes aproximaciones existentes en base a las técnicas empleadas en tres grupos:

- Correlaciones empíricas. Un gran número de ellas están basadas en la temperatura de transición dúctil-frágil obtenida mediante el ensayo Charpy, correlacionada con la obtenida mediante ensayos *Small Punch* efectuados a diferentes temperaturas.
- Métodos basados en simulaciones por elementos finitos. Esta técnica es un tanto indirecta, en primer lugar, deben llevarse a cabo los ensayos *Small Punch*, que son posteriormente simulados para obtener las propiedades mecánicas básicas, y con los resultados obtenidos simular un ensayo de fractura convencional, que será el que conduzca al resultado de la tenacidad a fractura.
- Métodos analíticos. El desarrollo de estas metodologías, en auge actualmente, requiere el empleo de probetas *Small Punch* modificadas mediante defectos de tipo entalla [5] como los mostrados en la Figura 4.6.

Las formulaciones clásicas de mecánica de la fractura requieren, como condición necesaria para su aplicación, de la presencia de un defecto tipo grieta en la muestra.

Aunque en los ensayos *Small Punch* aparezcan fisuras a lo largo del proceso, estas no son válidas para este fin, pues no suelen responder a patrones conocidos y son difícilmente caracterizables, lo que vuelve imposible la aplicación de las formulaciones antes citadas.

Debido a este motivo, varios autores han propuesto la utilización de probetas *Small Punch* con un defecto inicial que permita controlar la fisura, y por lo tanto, aplicar las formulaciones clásicas, tal como se puede ver en la figura 4.6.

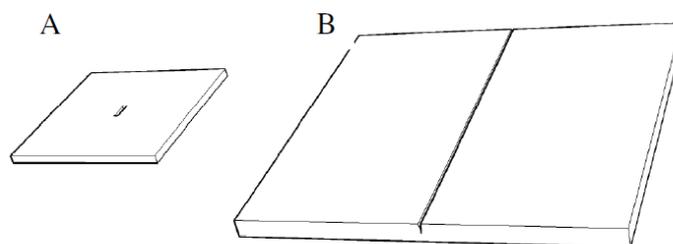


Figura 4.6. *Probetas Small Punch modificadas [5].*

La metodología se basa en el concepto de CTOD (crack tip opening displacement) [5], según el cual las grietas presentes en un material metálico desarrollan cierto grado de deformación plástica en su frene antes de comenzar la propagación, traduciéndose éste en un enromamiento en la punta. A partir de esto, Lacalle demuestra y recoge en el ábaco de la Figura 4.7. que el valor del CTOD puede ser establecido geoméricamente en función del desplazamiento del punzón, y la longitud de entalla utilizada, en cualquier punto del ensayo. Una vez conocido el valor de CTOD crítico, éste puede ser expresado en términos de otros parámetros para medir la tenacidad a fractura del material, tales como K_{IC} , J_{IC} , K_{Jc} , etc.

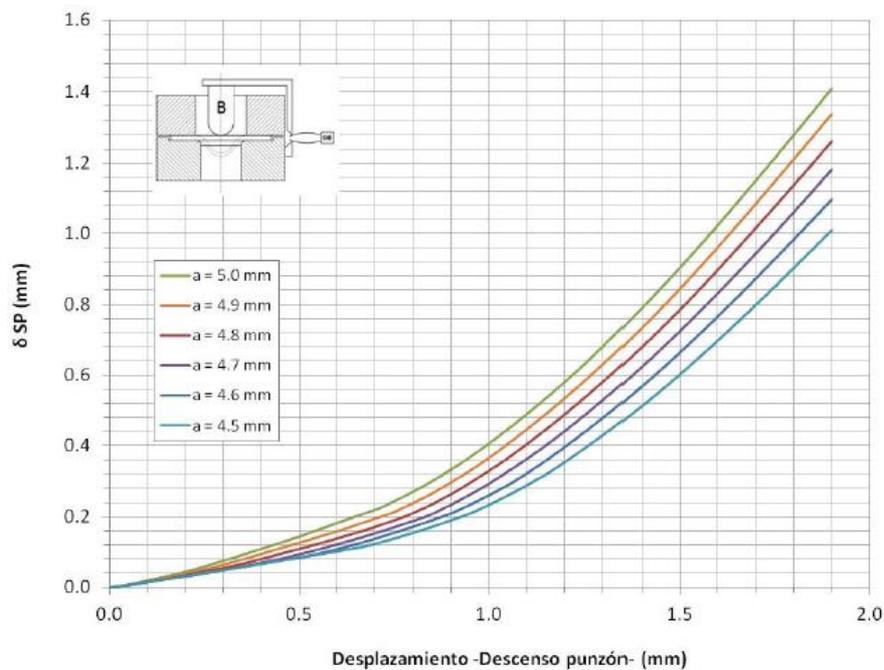


Figura 4.7. Relación entre el desplazamiento del punzón durante el ensayo y el valor del parámetro CTOD obtenido mediante ensayos *Small Punch*, δ_{SP} . [5]

También se propone en [5] la determinación del desplazamiento del punzón en el momento de iniciación de la propagación (ver Figura 4.8.). Experimentalmente se ha comprobado cómo se produce una discontinuidad en el entorno del punto de carga máxima del registro fuerza-desplazamiento, coincidente con la iniciación del agrietamiento (ver Figura 4.9.). Por ello será dicho desplazamiento el que provoque el CTOD de iniciación para la geometría de entalla elegida.



Figura 4.8. Evolución del enromamiento en el fondo de la fisura durante un ensayo hasta el inicio de su propagación [49].

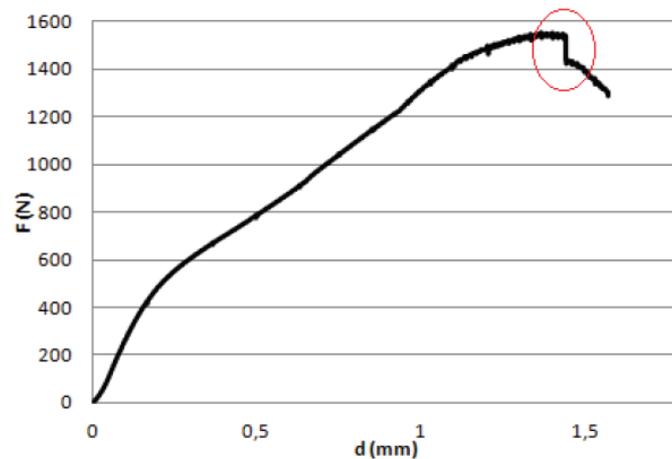


Figura 4.9. Identificación de la discontinuidad cercana al máximo que se corresponde con el inicio de la propagación de grieta en las probetas *Small Punch* con entalla lateral pasante, según la metodología propuesta por Lacalle [49].

Debe tenerse en cuenta que, los trabajos de Lacalle fueron llevados a cabo para el caso de una entalla lateral pasante de 0.3 mm de anchura y frente semicircular, de longitudes comprendidas entre 4.5 y 5 mm, mecanizada por electro erosión por hilo en probeta cuadrada de 10 mm de lado y 0.5 mm de espesor. Por ello la validez del procedimiento propuesto se reduce a este abanico de geometrías, ya que el ábaco propuesto en la 0 ha sido generado por elementos finitos únicamente para ellas.

En la Figura 4.10. se esquematiza la metodología para la estimación propuestas por Lacalle.

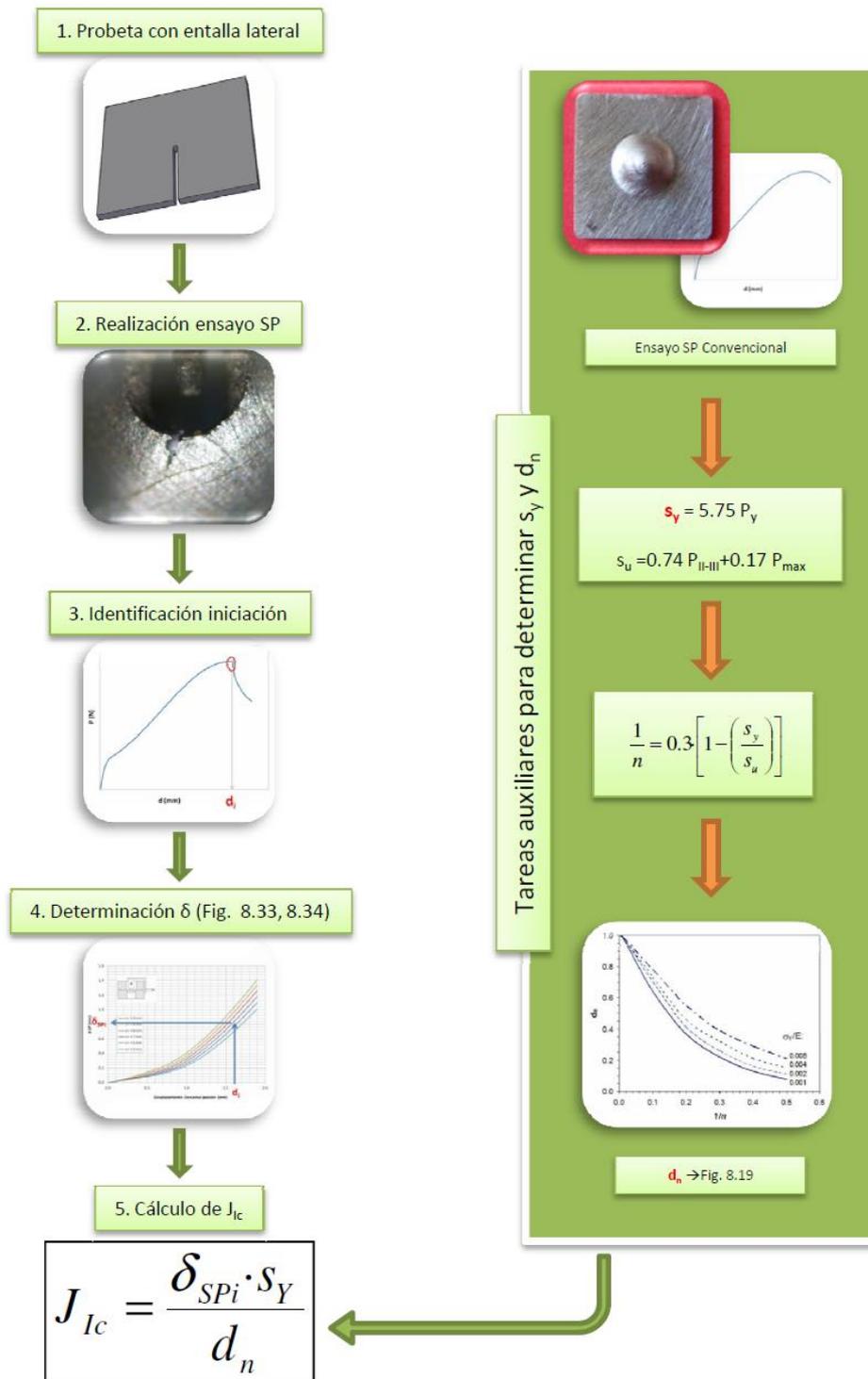


Figura 4.10. Esquema de la metodología propuesta por Lacalle para la estimación de la tenacidad a fractura mediante el empleo de probetas con entalla lateral pasante [5].

La aplicación de la metodología de Lacalle conlleva los siguientes pasos:

- Primeramente, se lleva a cabo el ensayo Small Punch sobre probeta con entalla lateral pasante, obteniendo el ensayo fuerza-desplazamiento del mismo.
- En segundo lugar, se identifica la iniciación mediante la localización del quiebro en la zona cercana a la carga máxima, y se toma el valor de desplazamiento del punzón correspondiente.
- Finalmente, mediante el ábaco de la 0 se obtiene el valor del parámetro CTOD de iniciación correspondiente, δ_{SPi} , obteniendo así ya un parámetro de fractura.

Si el resultado obtenido se desea expresar en términos de J, el método también propone la forma de llevarlo a cabo; aunque para estos menesteres es necesario conocer las propiedades en tracción del material, o al menos poderlas estimar. Para ello Lacalle propone seguir los siguientes pasos:

- En primer lugar, deben conocerse o estimarse el límite elástico del material, S_y , y el coeficiente de endurecimiento, n . Para ello puede ser empleado un ensayo Small Punch convencional sobre probeta sin entalla de acuerdo a las metodologías expuestas anteriormente, de cara la obtención del límite elástico, S_y , y la resistencia a tracción, S_u . El coeficiente de endurecimiento, n , puede calcularse mediante la expresión 0 propuesta por [39].

$$\frac{1}{n} = 0.3 \cdot \left[1 - \frac{S_y}{S_u} \right] \quad (4.9.)$$

- Seguidamente, [5] propone el uso de la expresión (4.10.), propuesta por [39], para convertir el resultado anterior a términos de tenacidad de iniciación J_{Ic} , donde el parámetro d_n se obtiene de la Figura 4.11.

$$J_{Ic} = \frac{\delta_{SPi} \cdot S_y}{d_n} \quad (4.10.)$$

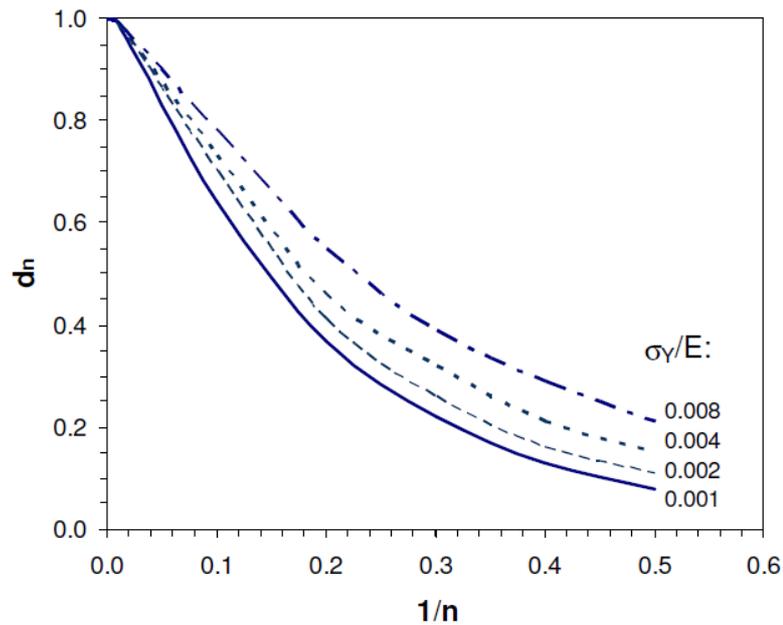


Figura 4.11. Estimación en tensión plana del parámetro d_n en base a las propiedades en tracción del material [39].

4.5. TÉCNICAS SPT PARA EVALUAR LA FRAGILIZACIÓN

En los últimos tiempos algunos autores han estudiado la fragilización por hidrógeno empleando técnicas SPT. Entre ellas pueden destacarse las técnicas estudiadas por Arroyo [50] donde, se estudian las siguientes:

- Probetas pre-fragilizadas y ensayadas al aire: Precargó probetas en hidrógeno empleando medios electrolíticos bajo sistemas de protección catódica y carga catódica en hidrógeno durante un tiempo de 2 horas, para ser inmediatamente extraídas, secadas y ensayadas. Empleó dos velocidades de punzón: una comúnmente empleada de 0.01 mm/s, y otra 5 veces menor de 0.002 mm/s para ver su efecto en los resultados.
- Probetas sumergidas con carga de hidrógeno en continuo: Precargó probetas en hidrógeno durante 2 horas, para ser posteriormente ensayadas en las mismas condiciones que las anteriores, pero permanentemente inmersas durante el ensayo, de cara a asegurar una carga de hidrógeno

constante. Utilizó las mismas velocidades que en el caso anterior, 0.01 mm/s y 0.002 mm/s, para estudiar el efecto de la sumersión.

- Probetas sumergidas bajo carga estática: Precargó las probetas en hidrógeno durante un tiempo de 2 horas, para llevar a cabo su posterior ensayo mediante la liberación de una carga constante, permitiendo la deformación de la probeta hasta su rotura por el efecto de la misma en unas condiciones estacionarias de difusión de hidrógeno en su red; de este modo se proporciona el tiempo necesario para que el hidrógeno cause todo su efecto en las nuevas superficies creadas en los agrietamientos.

A partir de las técnicas anteriores, este autor estudió el comportamiento en fractura del material en condiciones de HIC mediante el uso de ensayos Small Punch en base a los procedimientos de análisis que serán descritos a continuación.

Concluyó que la técnica más eficaz, ya que permitía todo el poder fragilizante del hidrógeno para gobernar el medio, era la de fragilizar probetas SPT para ensayarlas posteriormente bajo carga estática. De esta forma, para hallar la tenacidad límite del material mediante se propone fijar un ambiente e ir realizando ensayos Small Punch bajo cargas estáticas decrecientes, mientras se registra el desplazamiento sufrido por el punzón frente al tiempo. Al disminuir la carga sobre la probeta, se llegará a una situación donde la sollicitación impuesta por esta no tendrá la entidad suficiente para provocar la propagación de grieta en dicho ambiente, pudiendo ser tomada como la condición límite.

Dicha situación, de no propagación de grieta, será detectada por la permanencia del punzón inmóvil a lo largo del tiempo tras el desplazamiento primario provocado por la indentación y asentamiento del punzón sobre la probeta (zona I), es decir, por una horizontalidad de la curva en la zona II. Y será la tenacidad calculada para dicha situación (comienzo de la zona II) la correspondiente con el valor límite para la iniciación del daño en el ambiente estudiado, $K_{Ini-EAC}$ (ligeramente del lado de la seguridad).

Para el cálculo de las tenacidades se seguirá el procedimiento de Lacalle [5]. De esta forma, se calculará la tenacidad de iniciación para cada una de las condiciones de carga que vayan siendo estudiadas, identificando el desplazamiento del punzón correspondiente como aquel que marca un cambio apreciable de pendiente en la curva, tal y como se ilustra en la Figura 4.12., indicando en tránsito entre las zonas I y II de comportamiento.

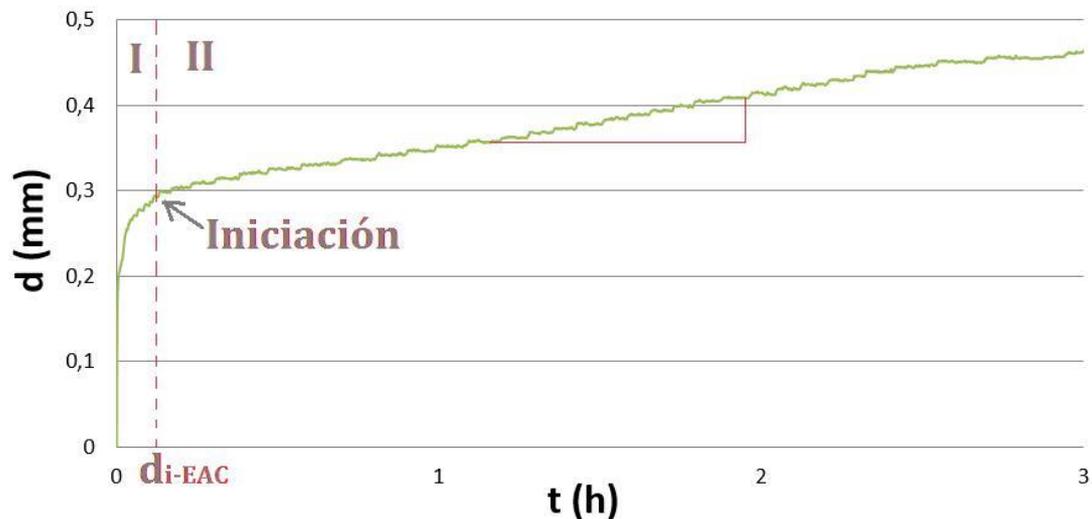


Figura 4.12. Identificación de la iniciación de la propagación de grieta en los ensayos *Small Punch* bajo carga estática en ambiente con probetas entalladas.

CAPÍTULO 5. MATERIALES Y METODOLOGÍA

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se procede a presentar los materiales empleados para el desarrollo de los trabajos experimentales. Asimismo, se describen los equipos diseñados y construidos para llevar a cabo los ensayos Small Punch, las técnicas de fragilización por hidrógeno empleadas, y las metodologías experimentales utilizadas.

5.2. MATERIALES EMPLEADOS

5.2.1. Presentación

En este Trabajo de Fin de Máster se han empleado tres tipos de acero: Cr-Ni-Mn, S420 y X80. En ambos casos se trata de aceros de alta y media resistencia.

- El acero de alta resistencia Cr-Ni-Mn ha sido empleado como material de referencia en todos los estudios realizados. Esta aleación, con grado resistente R5, es uno de los más novedosos aceros que se están comenzando a utilizar en la manufactura de eslabones de gran tamaño destinados al anclaje de plataformas off-shore a los fondos oceánicos, su fabricación está sujeta a la normativa de referencia del sector DNV-OS-E302 [23]. El acero se obtiene mediante procesos de temple y revenido en barras cilíndricas, adquiriendo una microestructura martensítica revenida. Posteriormente éstas son trasladadas a otra factoría donde son forjadas para conformar los eslabones. Para los trabajos se han empleado secciones rectas de eslabón de 120 mm de diámetro, no afectadas por la soldadura de cierre ni por el curvado durante el forjado.
- Otro de los aceros empleados es el S420, especificado por la normativa EN 10025-2004, cuyas propiedades mecánicas son de nivel medio. Es un acero

estructural soldable que ha sido tratado termomecánicamente y procede de chapa de 30 mm de espesor. Este acero microaleado posee una microestructura de tipo ferrítico – perlítica. Su principal aplicación se centra en la construcción de vasijas a presión. Además, también puede utilizarse en plantas de energía, equipos de minería y movimiento de carga, y manejo de carga.

- También se ha utilizado el acero X80, especificado según la normativa API-5L. Posee altas propiedades mecánicas y se utiliza habitualmente para trabajos a bajas temperaturas. Este material se obtiene mediante proceso de laminación controlada a partir de chapa de tubería 56” de diámetro y 26 mm de espesor. Este acero también posee una microestructura de tipo ferrítico – perlítico. Su aplicación se centra básicamente en la construcción de tuberías para el transporte de gas y petróleo.

5.2.2. Composición química

Tabla 5.1. Composición química del acero Cr-Ni-Mn. Resultados en % peso.

Cr-Ni-Mn	C	Si	S	P	Mn	Ni	O	N
	0.232	0.240	0.005	0.011	1.25	1.080	0.0017	0.062
	Mo	Cu	Al	V	Ti	Cr	Sn	Fe
	0.510	0.25	0.016	0.100	0.002	1.050	0.011	Resto

Tabla 5.2. Composición química del acero S420

S420	C	Si	S	P	Mn	Ni	N
	0.08	0.28	0.001	0.012	1.44	0.03	0.02
	Mo	Cu	Al	V	Ti	Nb	Fe
	0.003	0.015	0.036	0.005	0.015	0.002	Resto

Tabla 5.3. Composición química del acero X80. Resultados en % peso.

X80	C	Si	S	P	Mn	Ni	N
	0.07	0.18	< 0.005	< 0.005	1.83	0.03	< 0.005
	Mo	Cu	Al	V	Ti	Nb	Fe
	0.15	0.02	0.03	0	0	0.03	Resto

Hay que resaltar que el azufre al unirse con el hierro forma sulfuros de hierro (FeS) el cual forma, a su vez, una aleación eutéctica de bajo punto de fusión, con

hierro que tiende a concentrarse en las fronteras de grano. Cuando el acero se forja o lamina a altas temperaturas, se hace frágil debido a la fusión del eutéctico sulfuro de hierro, que impide la cohesión de los granos permitiendo que se desarrollen grietas. En presencia de manganeso, el azufre tiende a formar sulfuro de manganeso (MnS), en vez de sulfuro de hierro. El MnS suele permanecer como inclusiones bien distribuidas por toda la estructura. Así pues la presencia del manganeso es un inhibidor del efecto que produce el azufre.

Queda patente la trascendencia del manganeso, que al unirse al azufre e impedir que este se junte con el hierro logra que el acero no se vuelva frágil, conservando este su ductilidad.

5.2.3. Microestructura

Las Figuras 5.1., 5.2. y 5.3. presentan la microestructura de los aceros Cr-Ni-Mn, S420 y X80, respectivamente. Cada imagen presenta la microestructura según los tres planos coordenados principales, definidos por la dirección del laminado (L) y sus direcciones perpendiculares radiales (T y S).

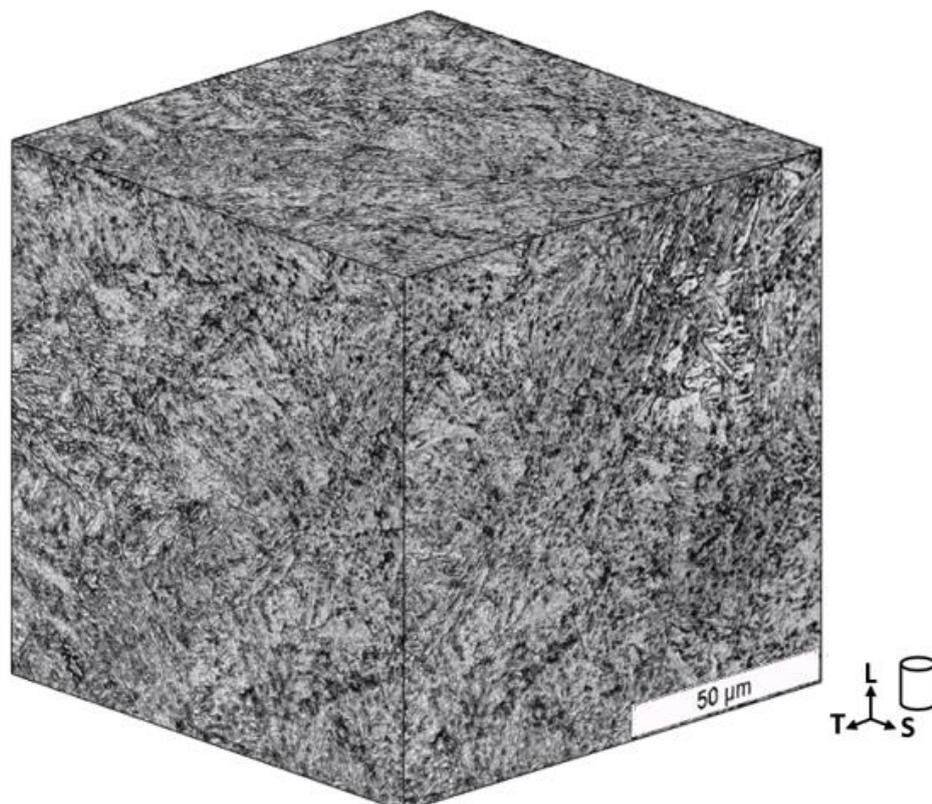


Figura 5.1. Microestructura correspondiente al acero Cr-Ni-Mn.

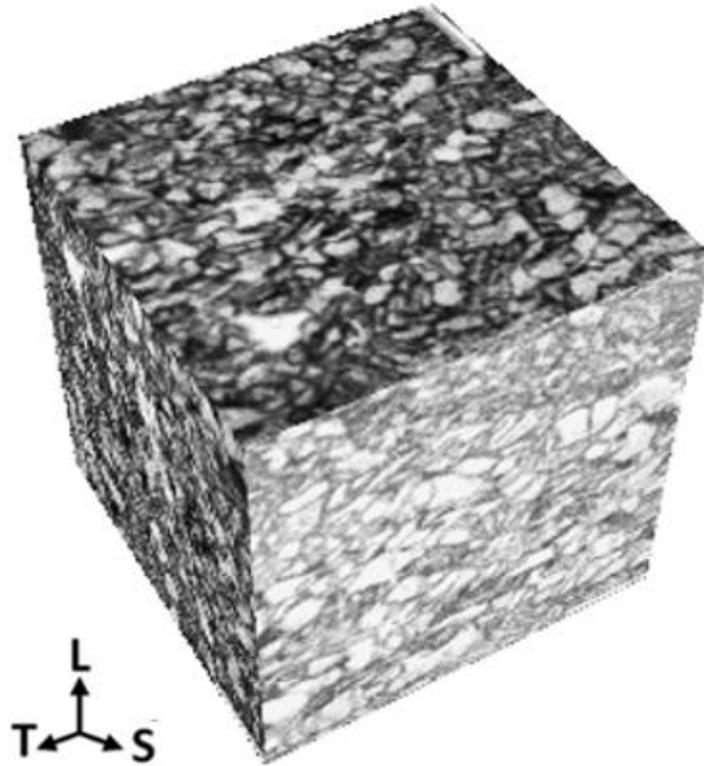


Figura 5.2. Microestructura correspondiente al acero S420.

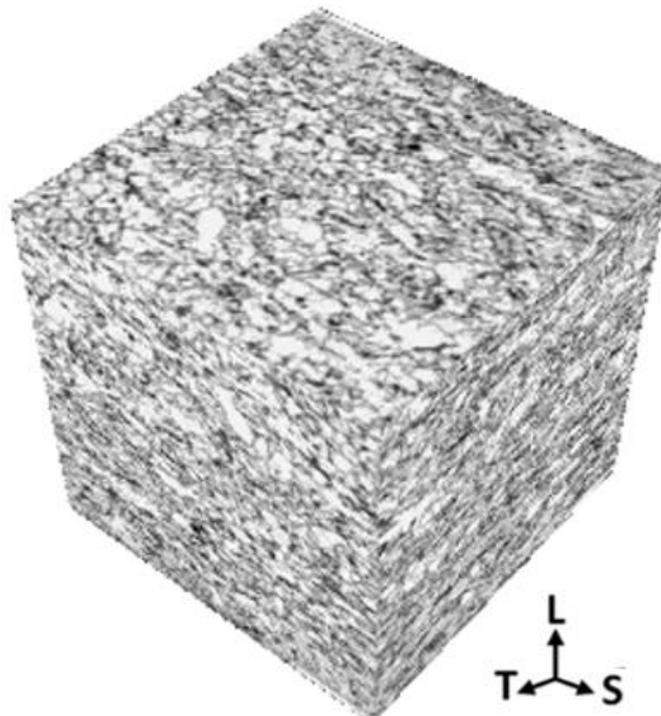


Figura 5.3. Microestructura correspondiente al acero X80.

5.2.4. Propiedades mecánicas en tracción

Las propiedades del acero Cr-Ni-Mn fueron obtenidas mediante un ensayo de tracción de acuerdo con la normativa ASTM E8 [24] en la dirección longitudinal del eje del eslabón (L). En el caso de los aceros S420 y X80 se realizó en la dirección LT. Se muestran a continuación en sus respectivos diagramas tensión-deformación.

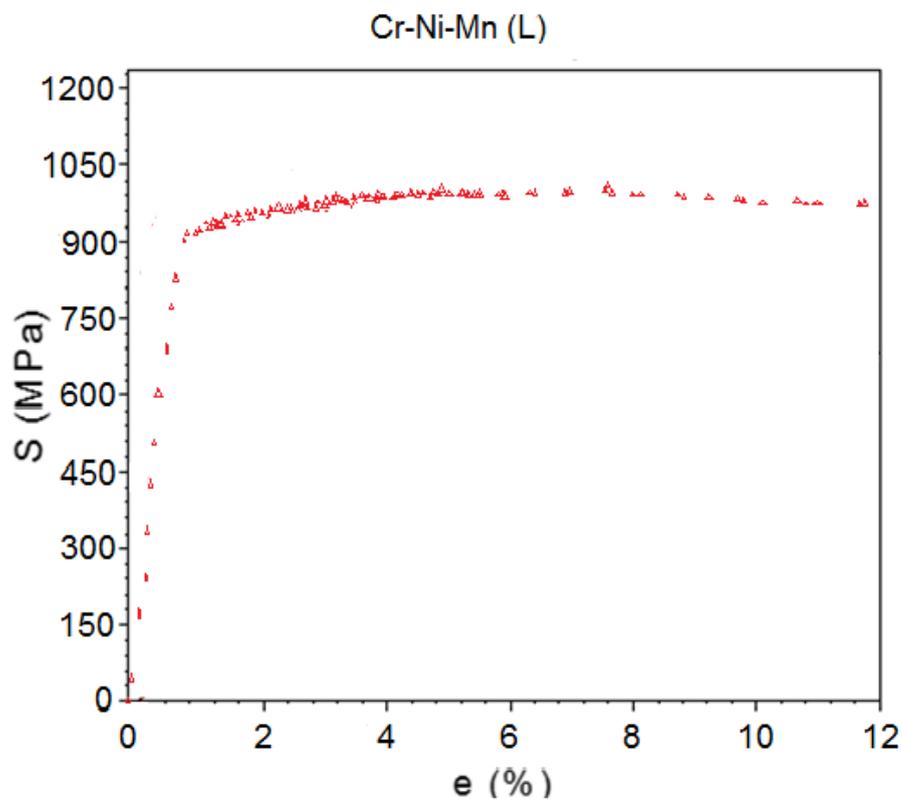


Figura 5.4. Curva tensión-deformación correspondiente al acero Cr-Ni-Mn

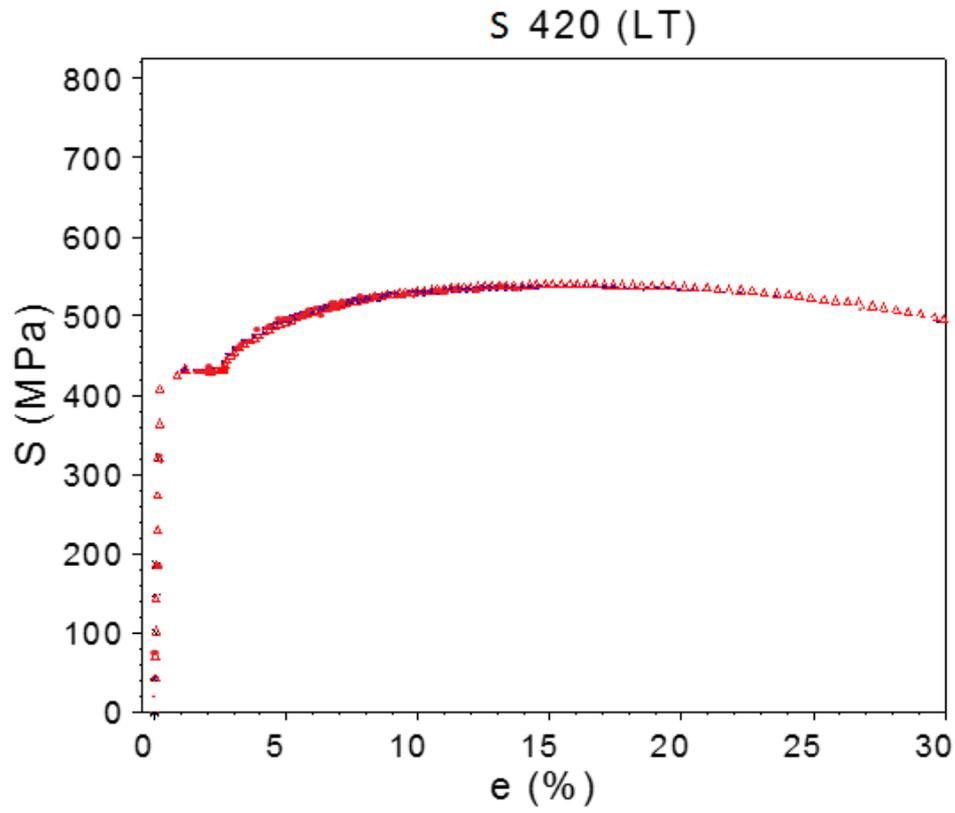


Figura 5.5. Curva tensión-deformación correspondiente al acero Cr-Ni-Mn

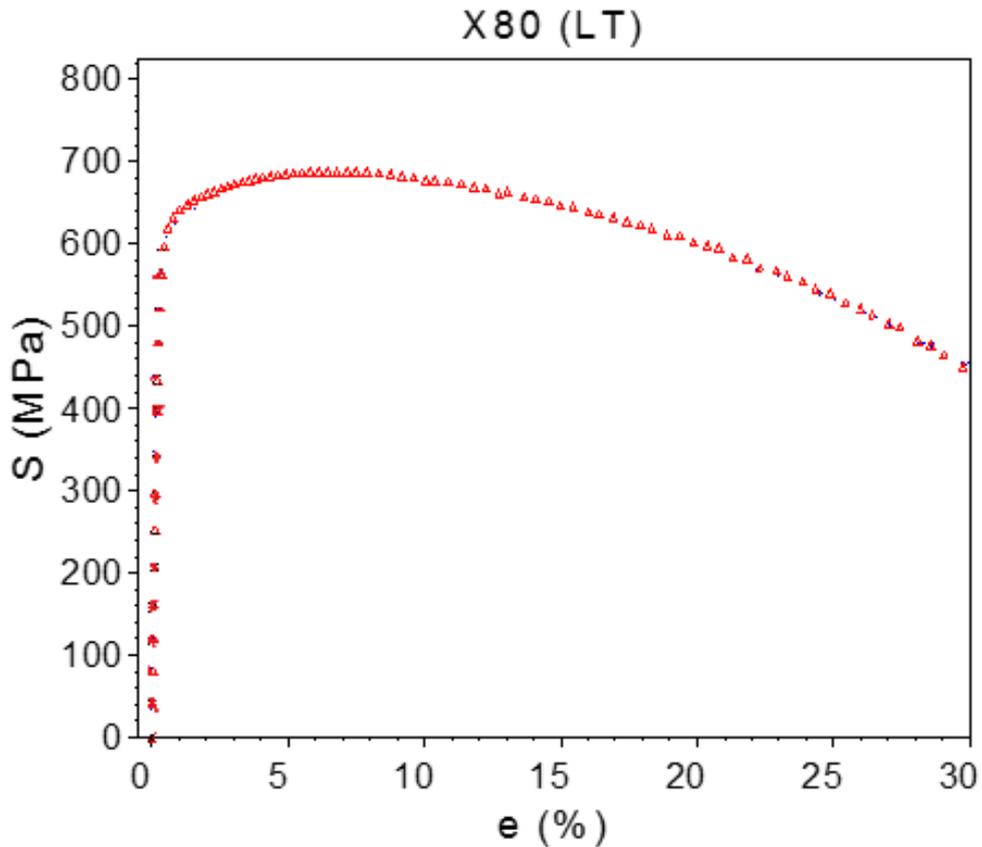


Figura 5.6. Curva tensión-deformación correspondiente al acero Cr-Ni-Mn

Seguidamente se muestra una tabla en la que aparecen las propiedades mecánicas más reseñables de los aceros estudiados en el presente Trabajo de Fin de Máster. Se observa que el acero Cr-Ni-Mn posee una resistencia a tracción y una tensión última muy superiores a la de los otros dos tipos de acero, verificándose que se trata de un acero de alta resistencia.

Tabla 5.1. Propiedades al aire de los aceros estudiados.

PARÁMETRO		Cr-Ni-Mn	X80	S420
Resistencia a tracción	(MPa)	920	589	447
Tensión última	(MPa)	1015	667	535
Módulo de Young	(GPa)	205	209	210

5.3. AMBIENTE FRAGILIZADOR EMPLEADO

Se ha procedido a realizar una caracterización de los efectos del hidrógeno en aceros de alta y media resistencia muy completa, reproduciendo un amplio rango de situaciones realistas. Para ello se han estudiado ambientes generados por técnicas de polarización catódica, generalizada en la industria off-shore.

El problema que presentan esta técnica para los aceros es la siguiente: el circuito eléctrico impuesto sobre los electrolitos produce la disociación de moléculas de hidrógeno monoatómico, las cuales se recombinan formando hidrógeno molecular que es capaz de penetrar en la red microestructural del acero, donde queda atrapado y lo fragiliza.

5.3.1. Polarización catódica (Carga catódica)

El ambiente de polarización catódica o carga catódica (CC), cuyo esquema se muestra en la Figura 5.7., se emplea como técnica de protección en ambientes muy ácidos con presencia de H_2S . También suele emplearse para reproducir los efectos locales de ambientes agresivos imposibles de evitar, que pueden afectar seriamente a la integridad estructural de los componentes expuestos. Dicho efecto se consigue mediante la interconexión, vía un electrolito ácido, de un metal noble (generalmente platino) con la estructura de acero a proteger [16]. De cara a asegurar una correcta protección en los metales de base férrea (los más empleados), es necesario imponer intensidades de corriente elevadas entre el ánodo y el cátodo, conectando el polo negativo al componente de acero y el positivo al metal noble. Los niveles de intensidad comúnmente aplicados [26] suelen ser de 1 mA/cm², 5 mA/cm² y 10 mA/cm².

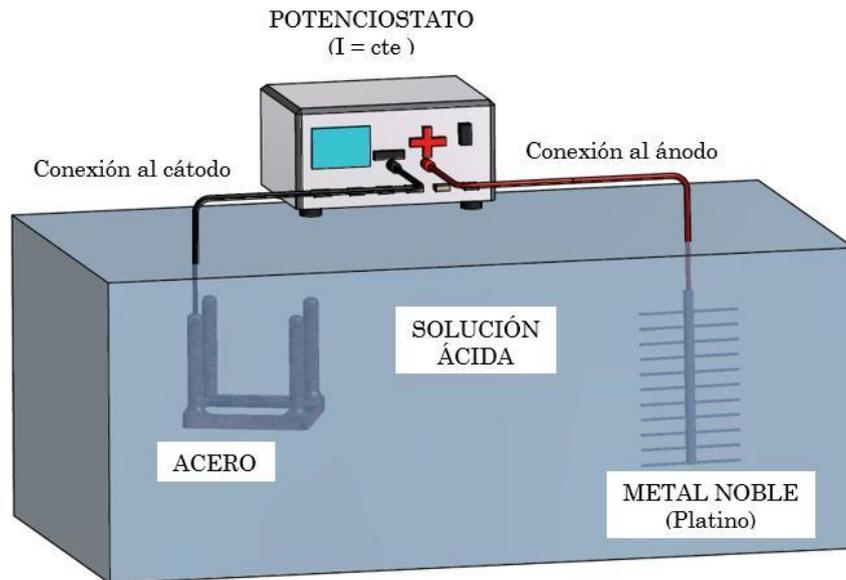


Figura 5.7. Representación esquemática del montaje empleado para someter a los ambientes de polarización catódica (o carga catódica) a las probetas. Figura obtenida de [27].

En los trabajos del presente Trabajo de Fin de Máster, se ha simulado un ambiente agresivo con las características siguientes:

- Electrolito: Electrolito ácido consistente en una solución 1N de H_2SO_4 en agua destilada, conteniendo 10 gotas de CS_2 y 10 mg de As_2O_3 disueltos por litro de disolución. Esta última disolución de As_2O_3 fue preparada usando el método de Preyossure [28].
- Ánodo de metal noble: Platino puro.
- Intensidad: Dos niveles, de 1 mA/cm² y 5 mA/cm² empleando electrodo de Calomel saturado como referencia, asegurando una estabilidad en el rango de ± 0.01 mA.
- Temperatura: 20 ± 2 °C.
- PH: 0.75 ~ 0.85.

De acuerdo con las recomendaciones de [29], [30] y [31] la disolución se mantuvo en constante agitación para evitar la sedimentación de la sal en el fondo y, tanto el potencial como la temperatura y el PH, se monitorizaron de forma externa. Cada 48

Siguiendo las indicaciones de [29] y [32], antes del ensayo las probetas fueron sometidas a los procesos siguientes, mostradas en Figura 5.9.:

- Prefisuración por fatiga, con un ratio de cargas de 0.1, hasta conseguir una relación $0.45 < a/W < 0.55$.
- Ranurado lateral en forma de chevrón, según se recoge en [32] [21], reduciendo el espesor de probeta en torno al 20%. Esta operación resulta de gran utilidad para favorecer la correcta propagación por el plano medio de la probeta.
- Estañado superficial de un trozo de conductor al que conectar con el potencióstato.



Figura 5.9. Operaciones a realizar previas al ensayo.

5.4.2. Montaje experimental y velocidad de ensayo

Para los trabajos se utilizó una máquina de ensayos eléctrica de baja velocidad y eje horizontal, de unos 49 KN de capacidad y velocidad mínima $6 \cdot 10^{-9} \text{ mm/s}$. Entre sus mordazas y la probeta se colocaron las correspondientes rótulas, para asegurar la axialidad en la aplicación de las cargas, uniéndolas a ellas la probeta C(T) mediante sus correspondientes horquillas y bulones (también mecanizados según [32]).

El montaje se realizó según se indica en la Figura 5.10, de forma que la probeta se encontrase totalmente sumergida en la zona del frente de fisura, quedando al aire la

zona de los orificios de los bulones, y asegurando que la zona de salpicaduras (producida por pequeñas fluctuaciones en el nivel de la solución) quedase siempre por encima del frente de grieta. Una vez colocada la probeta correctamente, el potencióstato se conecta y el proceso de fragilización comienza.

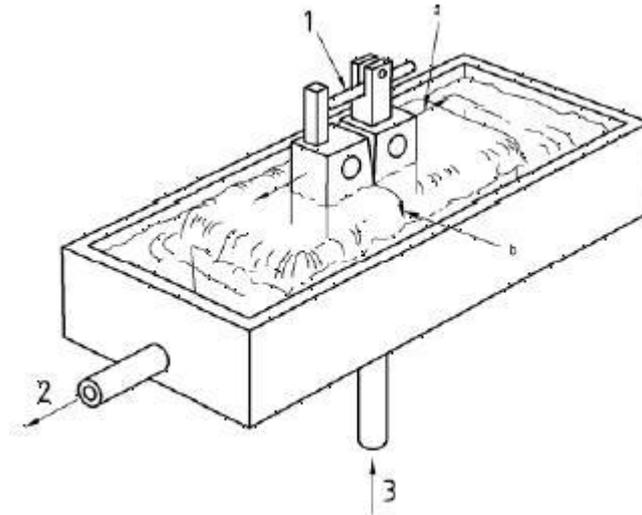


Figura 5.10. *Requerimientos de sumersión de la probeta a satisfacer [29].*

Una vez colocada la probeta e iniciado el proceso de carga en hidrógeno, se le aplica una pequeña fuerza de tracción, de en torno a 200 N, con el fin de asegurar unas mínimas tensiones de tracción en el fondo de la fisura que permita una inmersión total en el medio acuoso de los planos de fisura. El montaje se mantiene en estas condiciones durante 48 h, tiempo considerado suficiente para obtener una distribución estable del hidrógeno con el espesor de probeta utilizado según las propuestas de otros autores [33] [26], basadas en expresiones teóricas calculadas a partir de coeficientes de difusión en el acero.

Una vez ha transcurrido este tiempo, se coloca un extensómetro tipo COD sobre la línea de carga de la probeta y el ensayo se inicia, aplicando una velocidad de desplazamiento constante. Durante el transcurso de la prueba se obtiene un registro continuo de la fuerza, la apertura del COD y el tiempo.

Los ambientes utilizados fueron polarización catódica a 1 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 , es decir, un total de dos ambientes distintos. En cada uno de ellos se estudiaron dos velocidades de sollicitación, de $6 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ y $6 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$, para ver así, tanto los efectos de la velocidad en un mismo ambiente, como el del ambiente para una misma velocidad [34].

Una vez finalizado el ensayo, las probetas fueron extraídas y separadas en dos mitades (ya que es habitual que quede un pequeño ligamento remanente tras finalizar el ensayo), para inmediatamente después ser limpiadas en ultrasonidos y acetona durante 30 minutos. Una vez eliminados todos depósitos superficiales de sales, se tomaron macrografías de la superficie de fractura, sobre las que se midieron las longitudes de fisura inicial y final, a_0 , y el espesor neto en el fondo de las ranuras laterales de acuerdo a [35]. Finalmente se procedió al estudio de las superficies de propagación de las grietas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.4.3. Metodología empleada

El fin último de los ensayos de fractura en ambiente a baja velocidad fue el cálculo del factor de intensidad de tensiones de iniciación de propagación en ambiente, KIEAC. Para definir la iniciación de la propagación se ha empleado la metodología basada en la norma ASTM E1820 [32].

Esta metodología ASTM, de acuerdo con ASTM E1820, corresponde a un enfoque de mecánica de la fractura elástico-lineal, en la que se identifica el punto de propagación como la intersección del registro carga-COD con una recta que parte de su origen y tiene una pendiente del 95% de la del tramo inicial del registro, tal y como se indica en [35] y [36] para tipologías de curvas con propagación estable. Una vez conocidos los valores de carga y COD de iniciación, así como la longitud inicial de fisura, a_0 , es posible calcular el valor del factor de intensidad de tensiones de iniciación en ambiente, KIEAC, que también puede ser expresado en términos de la integral J.

Esta metodología se encuentra ya descrita y desarrollada [32], pudiendo ser ligeramente modificada para llevar a cabo el cálculo del valor de la integral J en todos los puntos del registro fuerza-COD del ensayo, sin más que modificar el valor de a_0 (fisura inicial) por el de su valor, a , en cada uno de ellos.

A continuación se muestra la figura 5.11., para la cual se observa que en los casos estudiados en el presente trabajo la rotura se produce siguiendo el Tipo I.

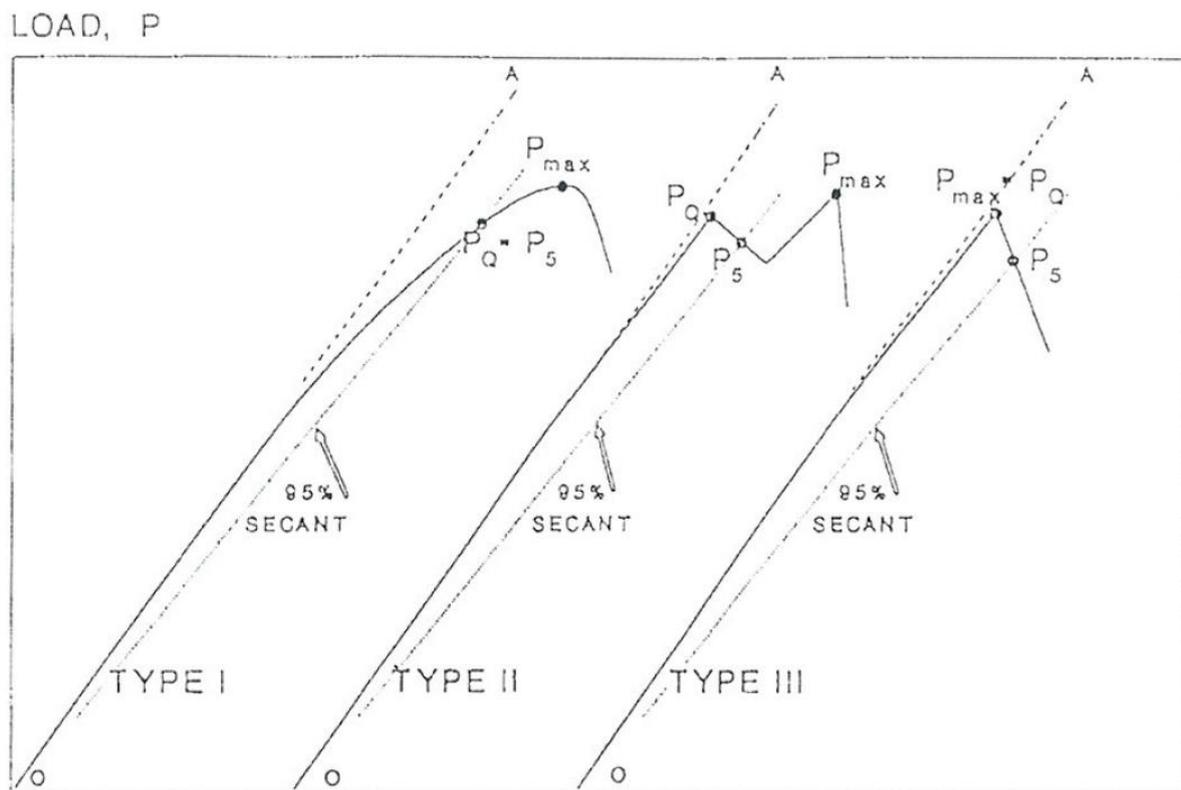


Figura 5.11. Determinación de la carga de cálculo del valor de la tenacidad de iniciación según la norma ASTM E-1820. Figura obtenida de [32].

5.5. APROXIMACIÓN MEDIANTE ENSAYOS SPT

En este apartado se van a proponer, y posteriormente poner en práctica, una serie de aproximaciones para abordar, por medio del ensayo SPT, la caracterización del

comportamiento frente a fragilización por hidrógeno de los aceros estudiados. Se precisa definir, en primer lugar, los parámetros del ensayo que se emplean en la aproximación, en segundo lugar, identificar los ajustes preexistentes que se consideren válidos y proponer otros nuevos, y, en tercer lugar, validar los anteriores con la caracterización convencional basada en la mecánica de la fractura.

En el presente epígrafe se define la geometría de probeta empleada, y se exponen los parámetros Small Punch empleados en los análisis posteriores y sus metodologías de cálculo.

5.5.1. Probetas empleadas y condiciones de ensayo

El tipo de probetas Small Punch utilizada para el desarrollo de los trabajos en fractura es la comúnmente empleada por el equipo de trabajo de la Universidad de Cantabria [37] [5]. Se trata de una placa plana cuadrada de 10 mm de lado y 0.5 ± 0.01 mm de espesor. Tal como se muestra en la Figura 5.12. siguiente, la probeta se ha modificado mediante la inclusión de una entalla lateral en el centro de una de sus caras. En la Figura 5.13. aparece la orientación de las probetas *Small Punch* respecto del material.

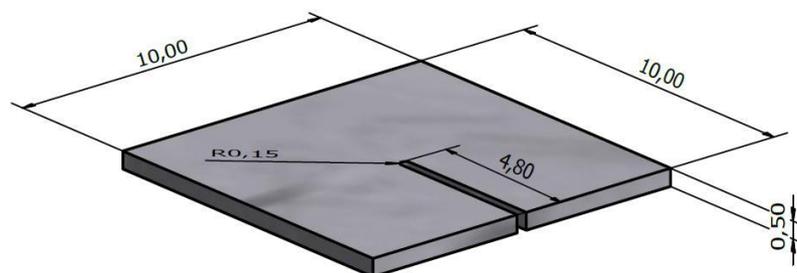


Figura 5.12. Plano de las probetas *Small Punch* entalladas empleadas.

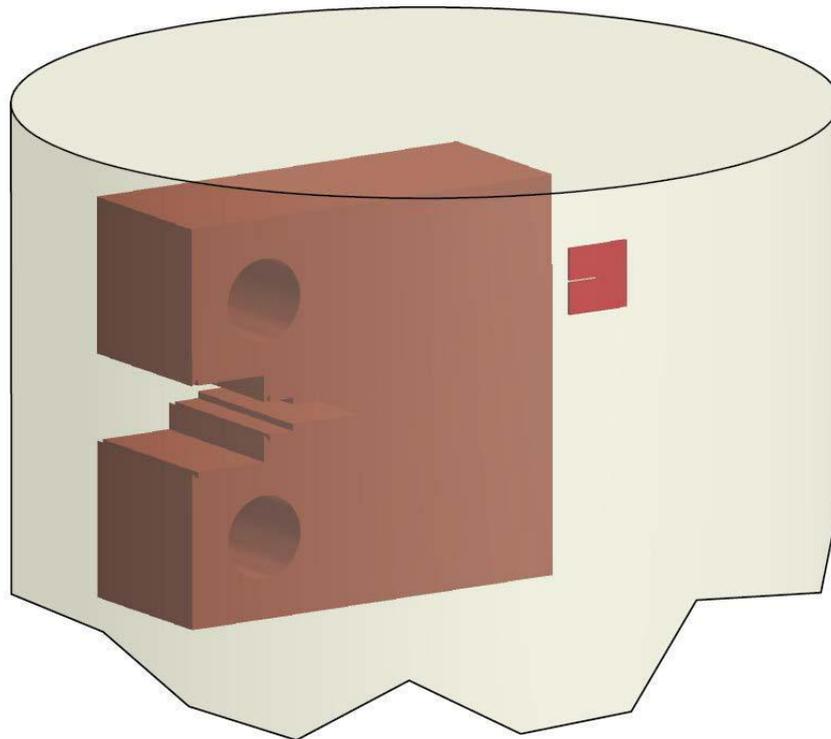


Figura 5.13. Orientación de las probetas Small Punch entalladas y C(T) respecto al material.

Las probetas fueron obtenidas en la misma orientación que las de tipo C(T) empleadas en los ensayos convencionales, para que los resultados de éstas con las Small Punch pudieran ser comparados.

Utilizando las probetas anteriormente descritas, y los equipamientos diseñados para dichos efectos, se han llevado a cabo ensayos Small Punch mediante probetas sumergidas bajo carga estática: Se han precargado las probetas en hidrógeno durante un tiempo de 2 horas. Su posterior ensayo ha consistido en la liberación de una carga constante, permitiendo la deformación de la probeta hasta su rotura por el efecto de la misma en unas condiciones estacionarias de difusión de hidrógeno en su red; de este modo se proporciona el tiempo necesario para que el hidrógeno cause todo su efecto en las nuevas superficies creadas en los agrietamientos.

A partir de la técnica anterior se estudia el comportamiento en fractura del material en condiciones de HIC mediante el uso de ensayos Small Punch en base

al procedimiento de análisis ya descrito en el capítulo 4.5. del presente Trabajo de Fin de Máster.

5.6. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE ENSAYOS *SMALL PUNCH*

5.6.1. Diseño del dispositivo experimental

Dado que el ensayo que se quiere llevar a cabo no es del tipo convencional, ni siquiera se dispone de una máquina para realizar este trabajo.

A continuación se irá describiendo de manera somera las distintas partes de que consta el dispositivo experimental, adjuntando documentación gráfica que permita aproximar el contenido de la descripción.

Lo primero que se diseñó fue el marco rígido, formado por una base, dos bastidores y cuatro barras laterales que los conectan. Dicho marco se llevó a cabo mediante el soldado de barras de hierro, siendo pintadas de negro posteriormente.

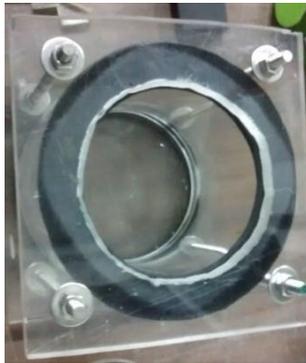


Figuras 5.14. A) y B) Marco rígido

La cámara ambiental está realizada en polimetilmetacrilato al igual que las matrices superior e inferior, entre las cuales se encontrará la probeta. Disponen de unos amarres, para poder fijar la probeta de manera que el ensayo se realice de

manera adecuada.

Una función importante de los amarres, es asegurar la linealidad de la aplicación de las cargas, de forma que éstas coincidan justo con el centro de la probeta; una aplicación de cargas descentrada puede introducir esfuerzos flectores que no están incluidos en los cálculos previstos.



Figuras 5.15. A) y B) Cámara ambiental



Figuras 5.16. A) y B) Dispositivo contenedor de la probeta

Como la carga se debe aplicar de manera progresivamente creciente, se optó por disponer un mecanismo sobre los bastidores, con una biela que, mediante el giro manual, permitiera que la carga aplicada no variara instantáneamente al caer verticalmente sin control produciendo la rotura de la probeta.



Figura 5.17. Mecanismo de giro con biela

Para transmitir dicha carga se emplea un punzón, cuyas características se describirán posteriormente, pues es el instrumento propicio ya que se requiere una superficie de aplicación que se adecúe a las reducidas dimensiones de la probeta.



Figura 5.18. Punzón

Finalmente se colocaron unos instrumentos cuyo objetivo es la toma de datos, los cuales al ser conectados a un ordenador, posibilitan que dichos datos sean procesados y se muestren, de manera que puedan ser analizadas las diferentes variables del ensayo y extraídas las conclusiones pertinentes.



Figuras 5.19. A) y B) Instrumento para la toma de datos

Para terminar este subapartado se muestra en las figuras 5.20. una vista general del dispositivo ya en funcionamiento (con las cargas sobre él) y conectado al ordenador.



Figuras 5.20. A), B) y C) Vista final del dispositivo en funcionamiento

5.6.2. Cámara ambiental

La cámara ambiental es el recipiente encargado de contener las probetas junto con el resto del utillaje, así como la disolución necesaria para realizar el ensayo. Debe sumergir completamente la parte de la probeta bajo ensayo y los utillajes auxiliares que en cada caso sea preciso, pero no más. Siempre que sea posible las partes de la máquina deben evitar estar en contacto con la disolución del ambiente para evitar corrosión galvánica y corrosión por fisuras en las esquinas.

La norma [1] aconseja sumergir solo aquella parte de la probeta que va a ser sometida a ensayo; en el caso del ensayo *Small Punch* no es posible ya que la probeta va empotrada dentro del utillaje, de tal modo que todos los elementos del mismo deben estar sumergidos. Esto condicionará ciertos elementos del utillaje como se verá en los próximos apartados, ya que los mismos han de ir protegidos contra la corrosión, y han de tener una elevada modularidad para poder irlos reemplazando de forma individual según sea necesario.

Además de lo anterior, para un correcto ensayo se requiere una relación adecuada entre el volumen de la disolución y la superficie del metal; así como un

sistema de circulación de la disolución para evitar separación por decantación de sus componentes.

La cámara ambiental ha de ser de un material inerte, no metálico, como el vidrio, que no produzca estímulo eléctrico sobre la probeta; se ha optado por utilizar para la cámara ambiental polimetilmetacrilato o similar, pues el polimetilmetacrilato presenta las siguientes ventajas [40] respecto al vidrio que han sido determinantes a la hora de su elección:

- Menor peso.
- Mayor transparencia.
- Menor fragilidad.

5.6.3. Aspectos ambientales

5.6.3.1. Composición de las soluciones

El agrietamiento por fragilización por hidrógeno se produce en combinaciones medio-aleación específicas. Por otra parte, hay que tener en cuenta que sustancias en fase gaseosa pueden influir en el mecanismo de fragilización por hidrógeno y en ocasiones se pueden hacer intervenir en los ensayos.

Para poder recrear lo más fielmente posible una situación real, hay que proteger las probetas contra los mecanismos de corrosión, tal y como se hace en las aplicaciones industriales y energéticas donde los problemas de fragilización y/o CBT tienen lugar.

En primer lugar para que exista la corrosión tienen que estar presentes tres condiciones:

- Dos metales disimilares.

- Un electrolito.
- Un conductor entre los metales disimilares.

Los dos metales disimilares pueden ser aleaciones totalmente diferentes, como puede ser el acero y el aluminio; generalmente se trata de diferencias metalúrgicas microscópicas o macroscópicas en la superficie de una pieza única de acero.

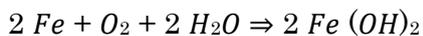
Si existen las condiciones anteriores en la superficie metálica más activa (en este caso consideraremos el acero que se corroe libremente, el cual no es uniforme), la siguiente reacción ocurre en los sitios más activos (2 iones de hierro más 4 electrones libres):



Los electrones libres viajan a través del trayecto metálico hacia los sitios menos activos donde ocurre la siguiente reacción (gas oxígeno convertido en ion oxígeno, al combinarse con los cuatro electrones libres, el cual se combina con agua para formar iones hidroxilo):



Las recombinaciones de estos iones en la superficie activa producen la siguiente reacción, la cual produce el producto de corrosión del hierro hidróxido ferroso.



Esta reacción se explica más comúnmente como flujo de corriente a través del agua desde el ánodo (lugar más activo) hacia el cátodo (lugar menos activo).

5.6.3.2. Potencial eléctrico

Las reacciones que intervienen en el agrietamiento por fragilización por hidrógeno tienen una marcada naturaleza electroquímica, de manera que se puede influir en el agrietamiento mediante la aplicación de corriente o potencial desde una fuente externa.

Variaciones de potencial en la dirección anódica incrementarán la susceptibilidad al agrietamiento mientras que la aplicación de una corriente catódica lo retardará o lo evitará por completo.

El objetivo fundamental de incrementar la corriente o controlar el potencial de una muestra en un ensayo de fragilización por hidrógeno donde el principal objetivo es la obtención de datos, es reducir el tiempo de rotura en ensayos de laboratorio o mejorar la reproducibilidad.

El efecto del potencial sobre el comportamiento en fragilización por hidrógeno es muy importante, y por ello a la hora de realizar el ensayo es preciso aislar la muestra ensayada de otros componentes metálicos del equipo de ensayo sumergidos en la disolución.

Para conocer el potencial eléctrico que es necesario añadir se suelen tomar valores respecto a ánodos de Ag/AgCl o Cu/CuSO₄, pese que los normalmente empleados son aleaciones de Zinc y Aluminio. Esta corriente impuesta es necesaria porque varían las condiciones de salinidad, temperatura, etc., y por tanto la cantidad de electrones que se requieren [18].

En el caso de la protección catódica para los futuros trabajos donde se va a emplear el equipo se van a establecer dos potenciales, uno de 950 mV y otro de 1050 mV.

5.6.3.3. Temperatura

La temperatura tiene una influencia significativa en los procesos químicos, incrementando la velocidad de reacción a la par que se produce un aumento de temperatura. Este fenómeno no siempre ocurre así ya que en diversas ocasiones al producirse un aumento de temperatura puede producirse una velocidad de reacción más baja, ya sea por la formación de capas protectoras o por la disminución del oxígeno disuelto en la disolución.

Los futuros ensayos se pretenden realizar a temperatura ambiente, intentando que no se produzcan grandes variaciones durante el transcurso del ensayo; la temperatura de la solución se controlará a 20°C con una precisión de $\pm 2^\circ\text{C}$ según [1].

5.6.3.4. Efecto del pH

Cuando en un proceso se trabaja con fluidos, el material está expuesto a problemas de corrosión. El riesgo varía en función del material y del fluido con el que se está trabajando, y el principal parámetro que impacta sobre la posible corrosión es el pH.

Los cambios de pH producidos durante el proceso pueden ser tan importantes como el pH inicial. La modificación del pH durante un ensayo depende del volumen de la disolución, de la forma de la cubeta, área en contacto con el aire, del área superficial expuesta de la probeta, de la duración del ensayo, etc.

Durante el ensayo se pueden producir pequeñas variaciones en el pH de la disolución en función de que el volumen de la solución sea relativamente grande en comparación con la muestra a ensayar, de la evaporación del H₂O de la disolución y su reposición periódica, o a causa de la renovación de la solución durante el ensayo; estas circunstancias pueden dar lugar a diferentes tiempos de rotura.

Estos efectos del pH se pueden agravar si se utiliza estimulación anódica, e incluso en casos que se utiliza estimulación electroquímica de acuerdo con [1].

Es por todo ello que en los ensayos en que se utilizará el equipo se va a supervisar el ambiente durante el ensayo. Si se emplea un sistema sin solución tampón, el pH se puede mantener constante usando un sistema automático de control de pH; si por el contrario no fuese así, habría que evaluar el efecto de la variación del pH en la propagación de las fisuras.

5.6.4. Utillaje

Sería idónea la homogeneización del material a ensayar y el del utillaje en la medida de lo posible, por lo que la utilización de materiales metálicos, tales como el acero, es lo más habitual.

Para asegurar la ausencia de deformaciones a lo largo de todo el proceso, el material en contacto con la muestra debe tener una dureza de 55 HRC mínima. Además todas las superficies en contacto con la probeta han de estar limpias y libres de óxido, corrosión y suciedad, para evitar su posible interacción con los resultados obtenidos.

Cada elemento en contacto con la muestra debe cumplir una serie de requisitos principales:

- **Punzón:** Ha de ser de tipo semiesférico, con un radio entre 1.0 y 1.25 mm de acuerdo con [6]. Debe ser capaz de forzar la parte central de la muestra de ensayo a través de la apertura de la matriz de recepción hasta que se llegue a rotura o finalice el ensayo.

Alternativamente a esta geometría, se puede emplear un indentador de bola esférica. En el código de recomendaciones [6] se resalta la dificultad para evitar las formas ovaladas de la esfera, el riesgo del desplazamiento lateral y el riesgo de que la esfera se incruste en la muestra al final del ensayo como principales inconvenientes del empleo de indentadores de forma esférica frente a los de tipo semiesférico.

- Matriz superior: La superficie en contacto con la muestra de ensayo debe ser plana y paralela a la superficie de la parte superior de la matriz que sostiene la muestra para impedir posibles distorsiones en los resultados de ensayo [6]. Se recomienda que, antes del ensayo, esta matriz empotre a la muestra rígidamente para limitar la deformación de la misma a la región del agujero de la matriz inferior; aunque también está permitida la realización de un empotramiento parcial siempre y cuando quede reflejado en el informe de ensayos [6].
- Matriz inferior: Al igual que la matriz superior, se recomienda que permita el empotramiento total o parcial de la muestra previo al ensayo, y que la superficie en contacto con la muestra esté plana y paralela a la superficie de la probeta siguiendo [6].

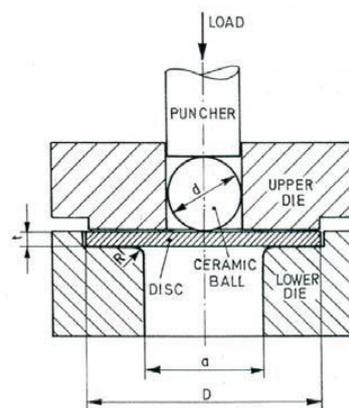


Figura 5.21. Representación esquemática del utillaje propio de un ensayo *Small Punch*. Figura extraída de [25].

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. INTRODUCCIÓN

Un aspecto crítico relacionado con los aceros de alta resistencia es su resistencia a los fenómenos de corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno, los cuales están relacionados con la degradación de las propiedades mecánicas de estos aceros cuando están sometidos a ambientes agresivos [16,34]. El efecto del hidrógeno es especialmente importante en aceros de alta resistencia expuestos a ambientes acuosos bajo protección catódica (como plataformas *offshore*) o ambientes en los que hay presencia habitualmente de H₂S (como en las tuberías de transporte de gas). Ambos fenómenos, corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno, son similares, produciéndose roturas frágiles en presencia de ambientes agresivos y tensiones sostenidas en el tiempo. Ambos dependen de la velocidad de deformación de las fisuras e incluso pueden desaparecer a velocidades muy altas, mientras que a velocidades lentas de aplicación de tensión el hidrógeno continúa ejerciendo un efecto fragilizador [41].

Las recomendaciones presentadas por varios grupos de investigación a lo largo de las últimas décadas se han recogido en la norma ISO 7539 [1]. Establece requisitos relativos al tamaño de la probeta y velocidad de sollicitación, pero no define específicamente el procedimiento a seguir en numerosas aplicaciones. Además, hay situaciones concretas donde las normas no pueden seguirse para implementar caracterizaciones en componentes en servicio, fundamentalmente debido a la imposibilidad de mecanización de muestras que cumplan las dimensiones o el espesor requerido. Una de estas situaciones se presenta habitualmente en juntas soldadas de cualquier tipo de estructura.

Para encontrar una solución a este tipo de situaciones, se desarrollaron los ensayos-miniatura, es decir, que utilizan tamaños de probetas mucho más pequeñas que los

necesarios en ensayos convencionales. Dentro de estas técnicas alternativas, el ensayo Small Punch (SPT) es uno de los más destacados. El SPT está basado en perforar una probeta de reducidas dimensiones, que permite estimar parámetros con alta fiabilidad como límite elástico, resistencia a tracción e incluso tenacidad a fractura de materiales metálicos. A lo largo de los últimos años algunos autores han demostrado la validez del ensayo Small Punch cuando se emplea en la caracterización de fragilización por hidrógeno y corrosión bajo tensión [20, 42-47], teniendo la ventaja de ser más rápidos y más sencillos de llevar a cabo que los ensayos convencionales.

Para reproducir de manera precisa los micromecanismos que tienen lugar en las roturas debidas a la fragilización por hidrógeno, tal y como establecen las caracterizaciones ambientales convencionales, la velocidad del ensayo debería ser muy baja (ensayos cuasiestáticos).

Las últimas investigaciones desarrolladas en el campo de los ensayos Small Punch [47] muestran que los ensayos realizados en ambientes bajo cargas estáticas aplicadas a la muestra deberían ser los adecuados para reproducir los micromecanismos que tienen lugar en este tipo de procesos subcríticos reales.

El objetivo de este capítulo y de los trabajos del presente Trabajo de Fin de Máster es estimar la iniciación de la tenacidad a fractura del material en condiciones de fragilización, $K_{IEAC-SP}$, causada por un ambiente líquido agresivo.

6.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.2.1. Determinación del K_{IEAC} mediante ensayos mecánicos de fractura convencionales

Las figuras 6.1, 6.2. y 6.3. y la tabla 6.1. presentan los resultados de los ensayos mecánicos de fractura convencionales realizados sobre probetas C(T) en ambiente.

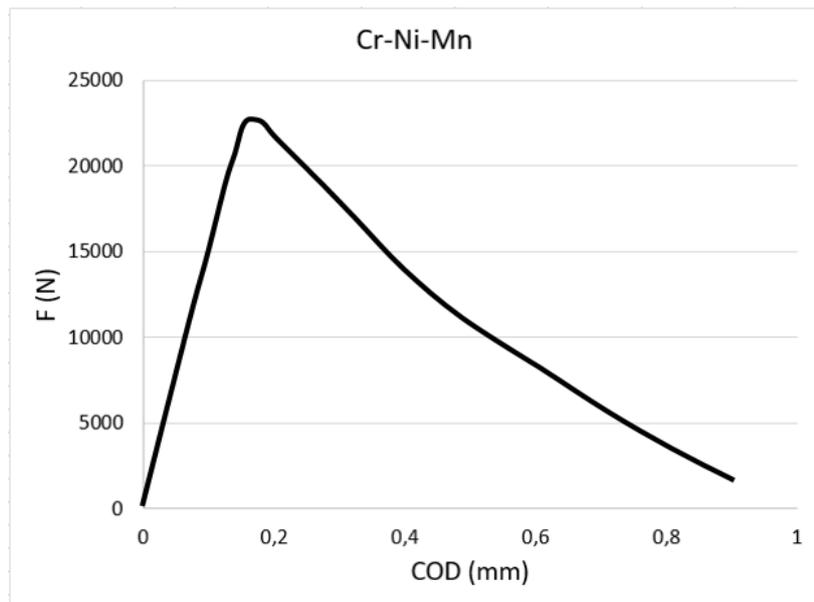


Figura 6.1. Registro P-COD del ensayo convencional realizado en el acero Cr-Ni-Mn para obtener K_{IEAC} .

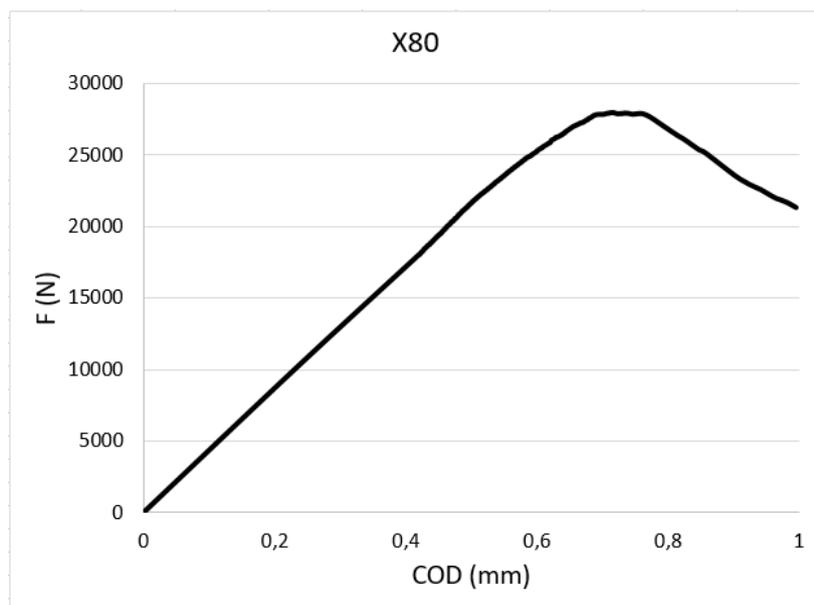


Figura 6.2. Registro P-COD del ensayo convencional realizado en el acero X80 para obtener K_{IEAC} .

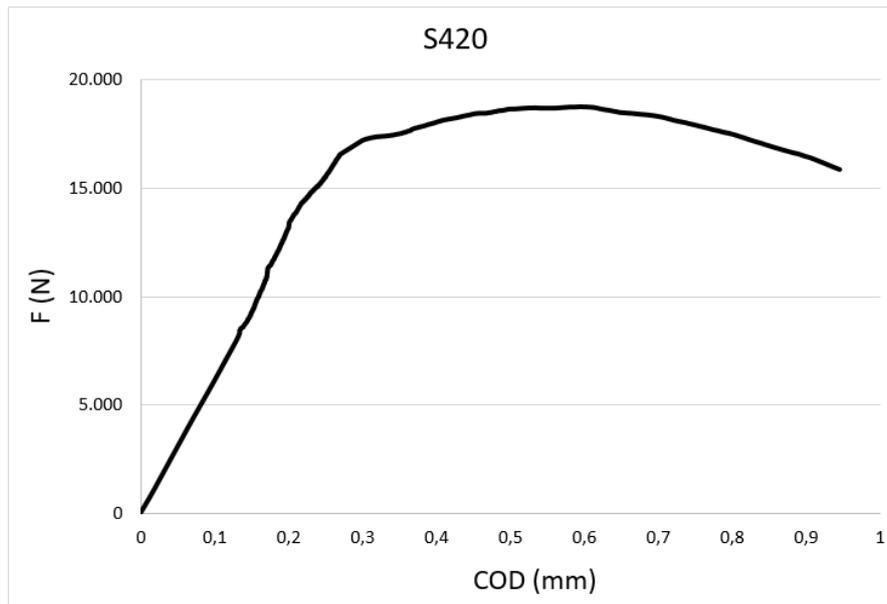


Figura 6.3. Registro P-COD del ensayo convencional realizado en el acero S420 para obtener K_{IEAC} .

Tabla 6.1. Resultados de K_{IEAC} obtenidos de ensayos mecánicos de fractura de validación realizados.

Material	Ambiente	Velocidad (m/s)	Muestra	K_{IEAC} (MPa*m ^{1/2})	
Cr-Ni-Mn	Polarización catódica	5mA/Cm2	6E-9	1 C(T) B=25mm	30.08
X80	Polarización catódica	5mA/Cm2	6E-9	1 C(T) B=25mm	59.89
S420	Polarización catódica	5mA/Cm2	6E-9	1 C(T) B=25mm	36.92

6.2.2. Determinación de $K_{Jth-EAC}$ mediante ensayos estáticos Small Punch en ambiente

En las figuras 6.4. a 6.10. se presentan las curvas d-t y las imágenes del área de iniciación de fisuras de las muestras obtenidas de los ensayos Small Punch realizados sobre los dos materiales. Junto a los registros d-t, se muestran las velocidades de punzón desarrolladas por el Sistema en la zona II de las curvas. En

las tablas 6.2. a 6.4. se obtienen los valores correspondientes de K_{Jth} ; el valor final de $K_{Jth-EAC}$ para un específico material y ambiente, definido como límite inferior, es aquel que se corresponde con la carga para la cual la propagación no tiene lugar.

6.2.2.1. Acero Cr-Ni-Mn

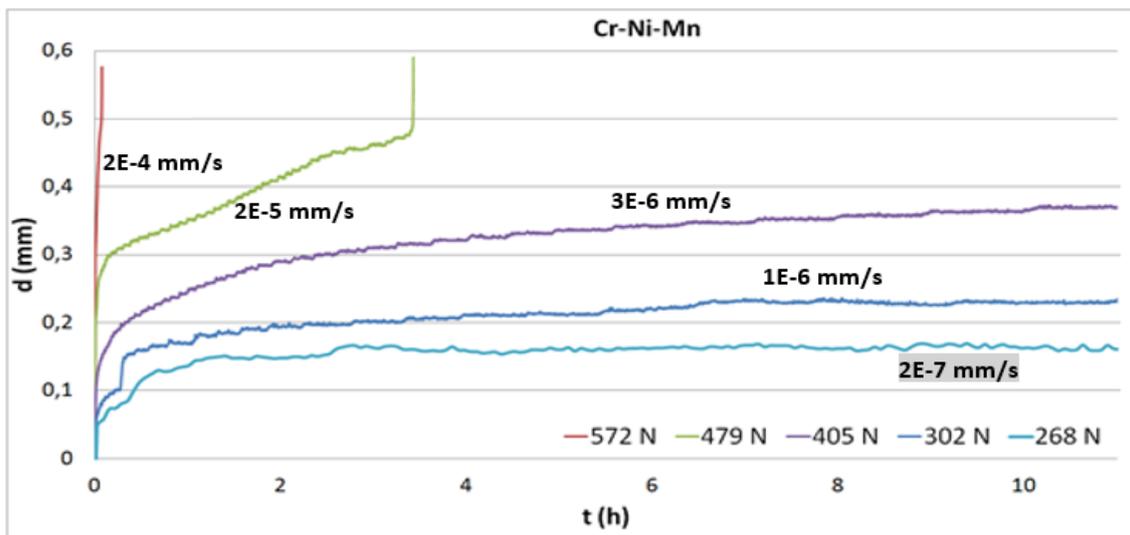


Figura 6.4. Registros $d-t$ de ensayos de carga estática Small Punch en ambiente realizado sobre el acero Cr-Ni-Mn.



Figura 6.5. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero Cr-Ni-Mn ensayada bajo 572 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².



Figura 6.6. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero Cr-Ni-Mn ensayada bajo 479 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².



Figura 6.7. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero Cr-Ni-Mn ensayada bajo 405 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

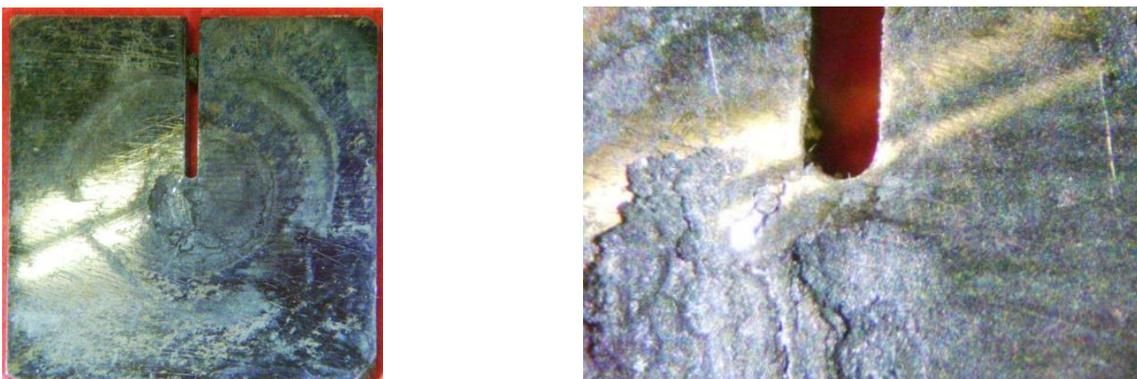


Figura 6.8. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero Cr-Ni-Mn ensayada bajo 302 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².



Figura 6.9. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero Cr-Ni-Mn ensayada bajo 268 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

Tabla 6.2. Resultados de $K_{I_{ini-EAC}}$ obtenidos para el acero Cr-Ni-Mn sometido a ensayos Small Punch de carga estática.

Carga (N)	di (mm)	δ_{spi} (mm) (figure 9)	J _{Ic} (kJ/m) (expr. (1))	$K_{J_{th}}$ (MPa*m ^{1/2}) (expr. (2))
572	0.311	0.065	62.29	113.00
479	0.299	0.050	47.92	99.11
405	0.286	0.044	42.16	92.97
302	0.145	0.030	28.75	76.77
268	0.110	0.021	20.13	64.23

$K_{J_{th-EAC}}$ (MPa*m^{1/2})

6.2.2.2. Acero X80

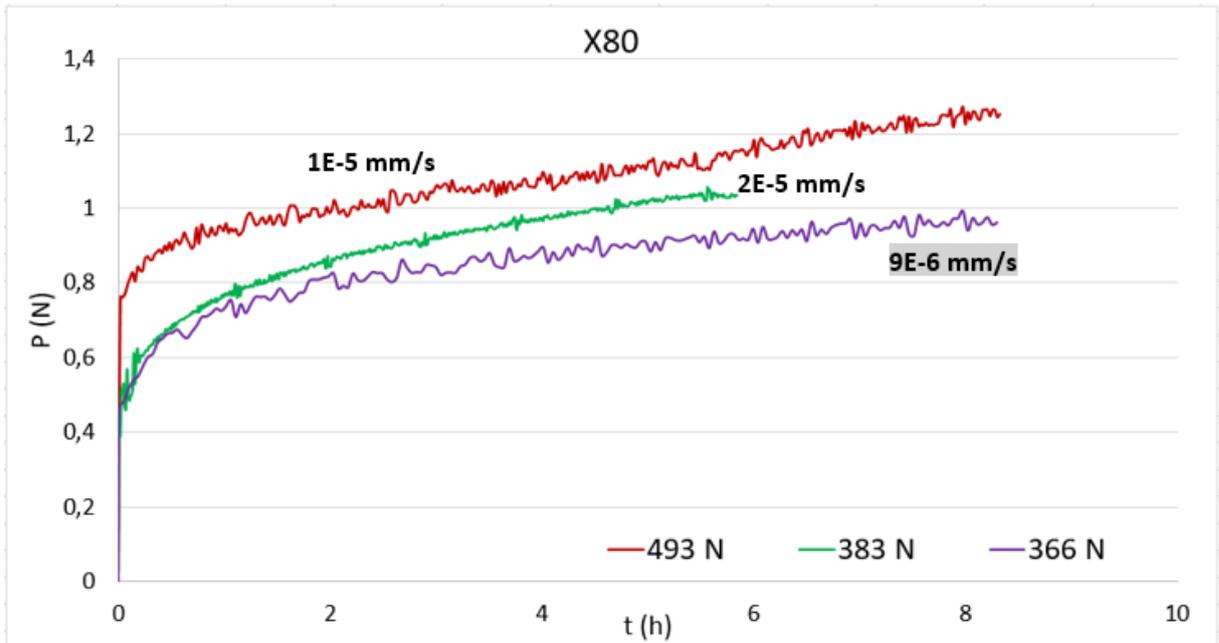


Figura 6.10. Registros d-t de ensayos de carga estática Small Punch en ambiente realizado sobre el acero X80.

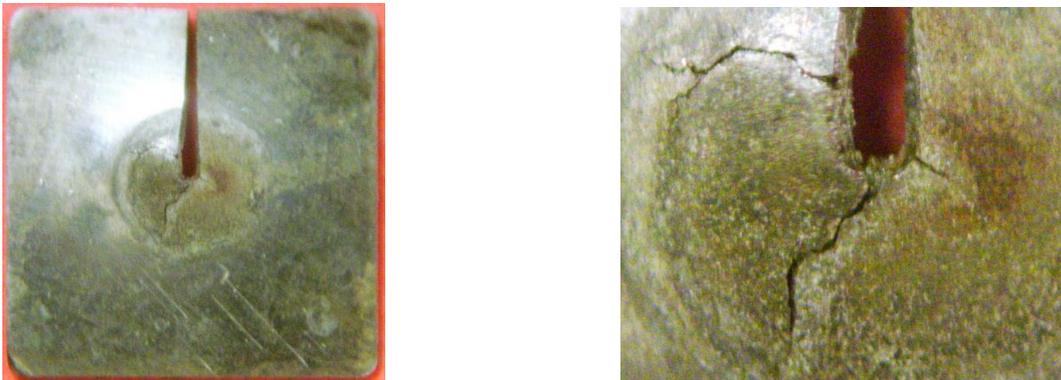


Figura 6.11. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero X80 ensayada bajo 493 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

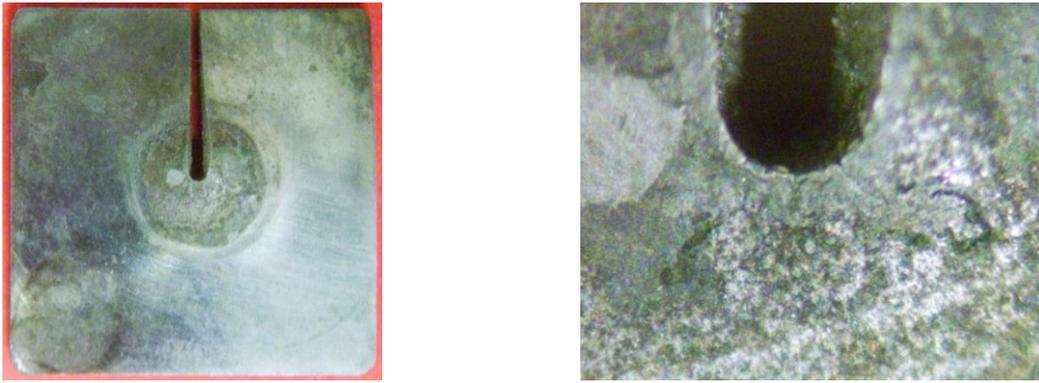


Figura 6.12. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero X80 ensayada bajo 383 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².



Figura 6.13. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero X80 ensayada bajo 366 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

Tabla 6.3. Resultados de $K_{Ini-EAC}$ obtenidos para el acero X80 sometido a ensayos Small Punch de carga estática.

Carga (N)	di (mm)	δ_{spi} (mm) (figure 9)	J _{Ic} (kJ/m) (expr. (1))	K_{Jth} (MPa*m ^{1/2}) (expr. (2))	$K_{Jth-EAC}$ (MPa*m ^{1/2})
493	0.813	0.212	143.16	173.39	
383	0.630	0.147	104.90	148.42	
366	0.479	0.111	73.378	124.13	

6.2.2.3. Acero S420

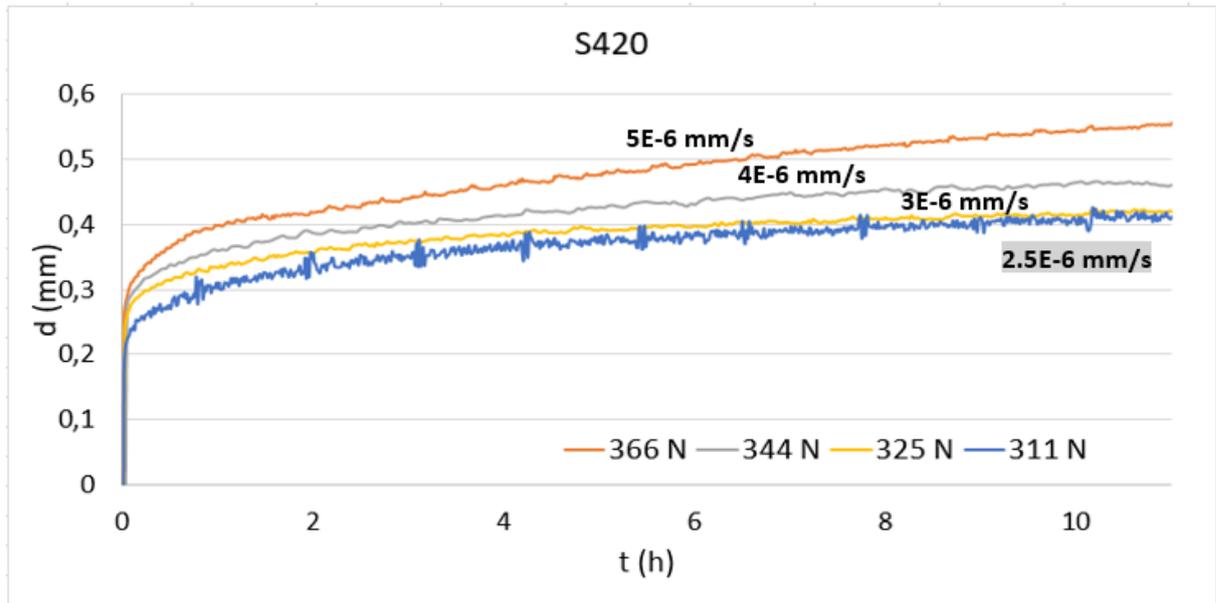


Figura 6.14. Registros d-t de ensayos de carga estática Small Punch en ambiente realizado sobre el acero S420.

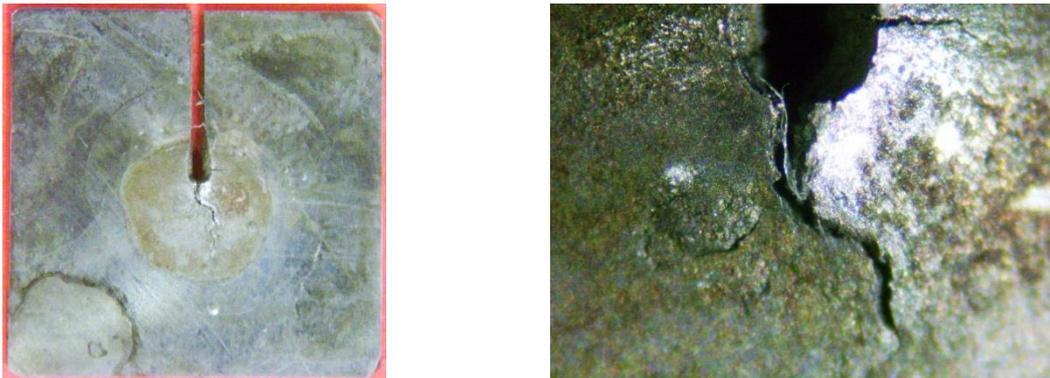


Figura 6.15. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero S420 ensayada bajo 366 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

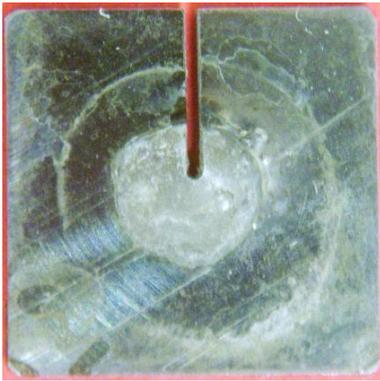


Figura 6.16. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero S420 ensayada bajo 344 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².



Figura 6.17. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero S420 ensayada bajo 325 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

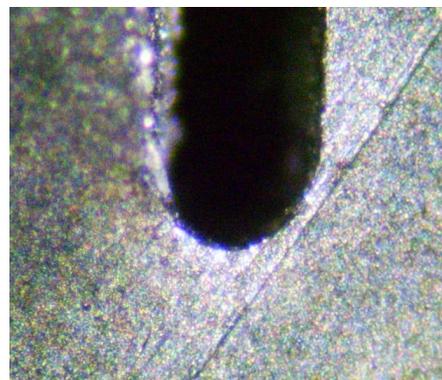


Figura 6.18. Macrografía general y detalle de la probeta SPT del acero S420 ensayada bajo 311 N en ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm².

Tabla 6.4. Resultados de $K_{Ith-EAC}$ obtenidos para el acero S420 sometido a ensayos Small Punch de carga estática.

Carga (N)	di (mm)	δ_{spi} (mm) (figure 9)	JIc (kN/m) (expr. (1))	K_{Jth} (MPa*m ^{1/2}) (expr.(2))	
366	0.357	0.073	40.73	92.48	
344	0.325	0.060	33.48	83.85	
325	0.273	0.053	29.57	78.80	
311	0.231	0.039	21.76	67.60	$K_{Jth-EAC}$ (MPa*m ^{1/2})

6.2.3. Discusión sobre la estimación de la tenacidad y las velocidades de punzamiento

La tabla 6.5. compara los valores de $K_{Jth-EAC}$ obtenidos mediante ensayos Small Punch y los resultados de K_{IEAC} obtenidos mediante ensayos convencionales en ambiente..

Tabla 6.5. Resultados de K_{IEAC} procedentes de $C(T)$ vs Resultados de $K_{Jth-EAC}$ procedentes de ensayos Small Punch para los tres materiales estudiados.

Material	Ambiente		K_{IEAC} (MPa*m ^{1/2})	$K_{Jth-EAC}$ (MPa*m ^{1/2})
Cr-Ni-Mn	Polarización catódica	5mA/Cm2	30.08	64.23
X80	Polarización catódica	5mA/Cm2	59.89	124.13
S420	Polarización catódica	5mA/Cm2	36.92	67.60

De acuerdo con las estimaciones utilizando para los ensayos Small Punch de carga estática en ambiente, se puede observar que en todos los casos los valores de $K_{Jth-EAC}$ son mayores (alrededor del doble) que sus homólogos K_{IEAC} obtenidos de los ensayos convencionales.

Puede establecerse la relación mostrada en la ecuación (1), con objeto de proponer un parámetro de iniciación de tenacidad a fractura a través de ensayos Small Punch, como optimización de la metodología de Lacalle previamente expuesta [6,34] para escenarios de fragilización.

$$K_{IEAC-SP} = \alpha \cdot K_{Jth-EAC} \quad (1)$$

Así las cosas, se estableció que el mayor valor para el parámetro α era 0.498. La tabla 6.6. y la figura 6.10. muestran esta aplicación para los resultados anteriores comparados con los valores convencionales de K_{IEAC} obtenidos para los dos materiales.

Tabla 6.6. Resultados de K_{IEAC} precedentes de $C(T)$ vs resultados de $K_{IEAC-SP}$ procedentes de ensayos Small Punch para los tres materiales estudiados.

Material	Ambiente		K_{IEAC}	$K_{Jth-EAC}$	$K_{IEAC-SP}$
			(MPa*m ^{1/2})	(MPa*m ^{1/2})	(MPa*m ^{1/2})
Cr-Ni-Mn	Polarización catódica	5mA/Cm2	30.08	64.23	31.96
X80	Polarización catódica	5mA/Cm2	59.89	124.13	61.76
S420	Polarización catódica	5mA/Cm2	36.92	67.60	33.63

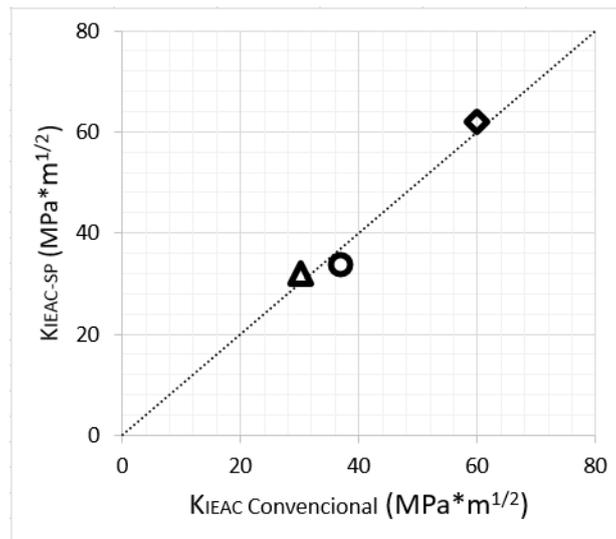


Figura 6.19. Resultados de K_{IEAC} procedentes de $C(T)$ vs Resultados de K_{EAC-SP} procedentes de la técnica Small Punch para los materiales estudiados.

Se puede concluir que se ha propuesto adecuadamente una optimización de las metodologías existentes empleando los ensayos Small Punch en ambiente bajo cargas estáticas. En los ensayos empleados para definir K_{EAC-SP} (aquellos donde la propagación no se produce) la velocidad de punzón desarrollada por el sistema en los ambientes ensayados fue sobre $1E-6$ o $1E-7$ mm/s; esto indica velocidades de punzón de alrededor de 4 órdenes de magnitud inferiores que los recomendados por [6] para caracterización con ensayos Small Punch al aire (0.01 mm/s).

Dado el inconveniente de ensayar varias muestras bajo diferentes cargas en ambiente, solo para usar aquella que no produce la propagación para determinar la tenacidad a fractura, puede ser mejor opción realizar ensayos Small Punch lentos (Slow Small Punch Tests, SSPT). La velocidad de punzón utilizada en este tipo de ensayos sería un tema para abordar en estudios posteriores por sí solo, pero en una primera aproximación, de acuerdo con los resultados de los ensayos previamente mostrados, deberían emplearse velocidades de punzón de al menos $1E-6$ mm/s. El objetivo de los ensayos Small Punch lentos es reproducir los mismos micromecanismos subcríticos que tienen lugar mientras se realiza un ensayo Small Punch “tradicional”, en el que la interacción entre el material y el ambiente gobierna el proceso.

Este concepto fue ya empleado en la normativa ISO-7539 [1] para ensayos convencionales, cuando se definía en ellos velocidades mínimas de los ensayos, con objeto de permitir que el ambiente tuviera esa capacidad fragilizante. Esto evita tener que desarrollar ensayos de carga constante puesto que velocidades de sollicitación inferiores o ensayos estáticos no tendrán ninguna influencia en el micromecanismo que se produce.

Una forma adecuada de obtener el límite superior para velocidades de punzón en ensayos Small Punch lentos puede ser encontrar la velocidad de punzón que produce en el borde de la muesca de una muestra de ensayos Small Punch la misma velocidad de crecimiento del CTOD que tiene lugar en una probeta C(T) prefisurada durante un ensayo de mecánica de fractura en ambiente a baja velocidad; esto producirá unas condiciones de plasticidad similares en la punta de la grieta de ambas muestras. Este estudio podría desarrollarse ayudándose de metodologías de elementos finitos, o bien utilizando relaciones entre desplazamiento o velocidad de punzón y el CTOD proporcionado por las normas y códigos [5, 6, 32, 48].

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

7.1. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo de Fin de Máster se ha demostrado que el ensayo *Small Punch* es válido para la caracterización en condiciones de fractura de aceros de alta y media resistencia expuestos a fenómenos ambientales, concretamente en condiciones de fragilización por hidrógeno. Esto permite llevar a cabo caracterizaciones en condiciones de escasez de material que de otro modo traerían consigo una difícil tarea.

Primeramente se han repasado los conceptos básicos de corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno, así como los principales rasgos del ensayo *Small Punch* que se ha empleado para el estudio de estos fenómenos. Seguidamente se han revisado los principales ensayos para la caracterización en condiciones adversas, incluyéndose las escasas experiencias previas donde se emplea el ensayo *Small Punch*. Tras ello se ha planteado una metodología experimental basada en ensayo *Small Punch* bajo carga estática.

Los estudios realizados en este documento, sirviéndose de la técnica *Small Punch*, no se han llevado a cabo con prelación, por lo que no existe un dispositivo estándar y ha sido necesario diseñarlo para ejecutar los ensayos experimentales que se tratan en estos trabajos.

La metodología experimental planteada es innovadora, habiéndose utilizado apenas con anterioridad, teniendo como objetivo calcular un parámetro denominado factor de intensidad de tensiones de iniciación de propagación en ambiente, por debajo del cual la fisuración por corrosión bajo tensión no se produce; o bien la velocidad de agrietamiento es mínima, de modo que no se produce el fallo del material en tiempos razonables.

Pese a que la técnica está en una fase de desarrollo incipiente, se ha verificado que los resultados arrojados reproducen el comportamiento del material en condiciones ambientales agresivas, lo que da validez a la metodología. Se puede concluir que se ha propuesto adecuadamente una optimización de las metodologías existentes empleando los ensayos Small Punch en ambiente bajo cargas estáticas.

7.2. TRABAJO FUTURO

El trabajo futuro a abordar puede ser dividido en dos líneas:

- En una primera aproximación, y de forma más inmediata, el propósito de esta técnica es procurar extender dicho método de actuación a un rango de materiales y situaciones que lo doten de cierta universalidad en el campo de la corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno. Para ello será necesario llevar a cabo ensayos con mayor cantidad de grados de fragilización, y si es posible materiales; se propondrán diferentes intensidades de corriente y se evaluará su efecto en el material. Con todo ello podrá obtenerse una nube de puntos lo suficientemente tupida como para poder establecer una correlación más precisa y universalmente aplicable.
- En una segunda instancia el trabajo futuro podría centrarse en optimizar la técnica disminuyendo el tiempo y los recursos necesarios a emplear. Como se ha visto, en cada escenario se ensayan varias muestras bajo diferentes cargas en ambiente, solo para usar aquella más elevada que no produce la propagación para determinar la tenacidad a fractura a partir de la misma. Por ello, podría ser una opción viable la realización de ensayos *Small Punch* a muy baja velocidad de sollicitación (*Slow Small Punch Tests*, SSPT), escenario que por otro lado nunca ha sido planteado hasta la actualidad. Por ello la primera tarea a abordar en futuros trabajos sería la determinación de la velocidad idónea, aunque vistos los resultados anteriores sí que puede afirmarse que deberían emplearse velocidades de punzón de al menos 1E-6 mm/s reproducir los mismos micromecanismos subcríticos que tienen lugar

en los fenómenos ambientales donde la interacción entre el material y el ambiente gobierna el proceso.

Una forma adecuada de obtener el límite superior para velocidades de punzón en ensayos *Small Punch* lentos puede ser encontrar la velocidad de punzón que produce en el borde de la muesca de una muestra de ensayos *Small Punch* la misma velocidad de crecimiento del CTOD que tiene lugar en una probeta C(T) prefisurada durante un ensayo de mecánica de fractura en ambiente a baja velocidad; esto producirá unas condiciones de plasticidad similares en la punta de la grieta de ambas muestras. Este estudio podría desarrollarse ayudándose de metodologías de elementos finitos, o bien utilizando relaciones entre desplazamiento o velocidad de punzón y el CTOD proporcionado por las normas y códigos [15, 21, 26, 28].

REFERENCIAS

- [1] UNE-EN ISO 7539. Corrosión de metales y aleaciones. Ensayos de corrosión bajo tensión.
- [2] National Association of Corrosion Engineers (NACE). *Stress Corrosion Cracking Test Methods*.
- [3] ASTM G-39, “Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress Corrosion Test Specimens”, *ASTM Standards*, Philadelphia, PA, 1979.
- [4] Galvele, J.R., “Corrosión Bajo Tensión, estado actual de conocimiento”, *Anales de mecánica de la fractura*, Vol. 18, (2001).
- [5] Roberto Lacalle Calderón, *Tesis Doctoral*: “Determinación de las propiedades de tracción y fractura de materiales metálicos mediante ensayos *Small Punch*”. Santander: Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y los Materiales, *Universidad de Cantabria*, mayo de 2012.
- [6] CWA 15627:2008. Small Punch Test Method for Metallic Materials. European Committee for Standardization, 2007.
- [7] Manahan, M. P., Argon, A. S. y Harling, O. K. “The Development of a Miniaturized Disk Bend Test for the Determination of Postirradiation Mechanical Properties”. *Journal of Nuclear Materials* 103-104. 1981.
- [8] Eskner, M. y Sandström, R., “Mechanical Property Evaluation by *Small Punch* Test”, *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 32, Nº 4, 2009.

- [9] Fleury, E. y HA, J. S., “*Small Punch* Tests to Estimate the Mechanical Properties of Steels for Steam Power Plant: I. Mechanical Strength”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 75,1998.
- [10] Hide, N., Brear, J. M. y Fairman, A., “Non-Destructive Fracture Toughness Assessment by Miniature Punch Technique (PUNCH), Final Report”, *ERA Report 2001-0133*. s.l. L ERATEchnology, 2001.
- [11] Mao, X. y Takahashi, H., “Development of a Further-Miniaturized Specimen of 3 mm Diameter for TEM Disk (3 mm) *Small Punch* Tests”, *Journal of Nuclear Materials* 150, 1987.
- [12] Timoshenko, S. y Woinowsky-Krieger, S., “Theory of Plates and Shells”, 1950.
- [13] Ju, J-B., Jang, J. I. y Kwon, D., “Evaluation of Fracture Toughness by *Small Punch* Testing Techniques using Sharp Notched Specimens”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2003.
- [14] ASTM E 1820-01, “Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness”, *Annual book of ASTM Standards*, 2001.
- [15] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, T.E. García y F.Gutiérrez-Solana, “Capacidad del ensayo *Small Punch* para la determinación del parámetro de iniciación de grietas en condiciones de fisuración inducida por hidrógeno”.
- [16] J.M. Hamilton, «The challenges of deep-water arctic development,» *International journal of offshore and polar engineering*, vol. 21, n° 4, pp. 241-247, 2011.
- [17] ISO-7539-6:2011 - Stress corrosion testing, part 6: Preparation and use ofprecracked specimens for tests under constant load or constant displacement.

- [18] Informe LADICIM: Ensayos a velocidad lenta de deformación en aceros R4, R5 y R6 para VICINAY CADENAS S.A. Diciembre 2011.
- [19] Tao Bai, Peng Chen, Kaishu Guan, "Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steel 304L with surface nanocrystallization by *small punch* test", *Material Science & Engineering A*, 561 (2013) 498-506.
- [20] Tao Bai, Kaishu Guan, "Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steel 304L welded joint by *small punch* test", *Material and Design*, 56152 (2013) 849-860.
- [21] Cayón, A., Álvarez, J.A., Gutiérrez-Solana, F., De Carlos, A., "Application of new fracture mechanics concepts to hydrogen damage evolution", *Final Report ECSC Contract. No 7210-PE-110*, Universidad de Cantabria, 2001.
- [22] González, J.J., "Influencia de la microestructura en el comportamiento de aceros de alta resistencia frente a fenómenos de corrosión bajo tensión", *Tesis doctoral*, Universidad de Cantabria, 1987.
- [23] Det Norske Veritas, «Offshore Standard DNV-OS-E302, OFFSHORE MOORING CHAIN,» 2008.
- [24] ASTM E-8, «Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials,» *ASTM Standards*, 2004.
- [25] Sturm, Roman y Grum, Janez., "Accelerated Test Determination of Creep Properties for Different P24 Steel Weldment", *Ostrava: Metallurgical Journal LXIII*, 2010. Determination of Mechanical Properties of Materials by *Small Punch* and other Miniature Testing Techniques.

- [26] J.A. Álvarez, «Fisuración inducida por hidrógeno de aceros soldables microaleados. Caracterización y modelo de comportamiento,» *Tesis doctoral, Universidad de Cantabria*, 1998.
- [27] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, C. Uribe, T.E. García, C. Rodríguez, «Analysis of Key Factors of Hydrogen Environmental Assisted,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 691, pp. 180-194, 2017.
- [28] G.M. Pressouyre, «PhD thesis,» *Carnegie Mellon University*, 1977.
- [29] ISO Standard 7539 - Parts 1 to 9, «"Corrosion of metals and alloys"».
- [30] ASTM G5-87, «Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements,» *ASM International*, 1987.
- [31] ASTM G3-14, «Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing,» *ASTM International*, 2014.
- [32] ASTM Standard E-1820-15a, «Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness,» *ASTM International*, 2015.
- [33] M.F. Stevens, «Effect of Microstructure and Trapping on the Hydrogen,» *Tesis doctoral, Carnegie Mellon University*, 1984.
- [34] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravarty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar, «A study of internal hydrogen embrittlement of steels,» *Material science and engineering A*, vol. 286, pp. 269-281, 2000.
- [35] ASTM E399 12e3, «Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials,» *ASTM International*, 2012.

- [36] G.N. Vigilante, J.H. Underwood, D. Crayton, «Fatigue and fracture mechanics: 30th Volume, ASTM STP 1390,» *ASTM International, West Conshohocken, PA*, pp. 377-387, 2000.
- [37] R. Lacalle, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, «Use of small punch notched specimens in the determination of fracture toughness,» *ASME 2008 Pressure Vessels and Piping Conference*, vol. 66, pp. 1363-1369, 2008.
- [38] F. Dobeš, K. Milička, «On the Monkman-Grant relation for small punch test data,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 336, pp. 245-248, 2002.
- [39] C.F. Shih, «A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks,» *Journal of Applied Mechanics*, vol. 35, pp. 379-386, 1968.
- [40] <http://es.wikipedia.org/wiki/Polimetilmetacrilato>.
- [41] Johannes Rehr, Klemen Mrazek, Andreas Pichler, Ewald Werner, "Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high- and low strain rate tests", *Materials Science & Engineering A*, 590 (2014) 360-367.
- [42] Arroyo B., Álvarez J.A., Lacalle R., Gutiérrez-Solana F., García T.E., "Environmental effects on R5 steel under cathodic protection and cathodic charge. Characterization using the Small Punch Test", *Proceedings of the 2nd SSTT*, Austria, 2014.
- [43] García T.E., Rodríguez C., Belzunce F.J., Peñuelas I., Arroyo B., "Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the small punch test", *Materials Science & Engineering A*, 626 (2015), 342-351.

- [44] García T.E., Rodríguez C., Belzunce F.J., Cuesta I.I., "Effect of hydrogen embrittlement on the tensile properties of CrMoV steels by means of the small punch test", *Materials Science & Engineering A*, 664 (2016), 165-176.
- [45] Arroyo B., Álvarez J.A., Lacalle R., "Study of the energy for embrittlement damage initiation by SPT means. Estimation of KEAC in aggressive environments and rate considerations", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 86 (2016), 61-68.
- [46] García T.E., Arroyo B., Rodríguez C., Belzunce F.J., Álvarez J.A., "Small punch test methodologies for the analysis of the hydrogen embrittlement of structural steels", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 86 (2016), 89-100.
- [47] Arroyo B., Álvarez J.A., Lacalle R., Uribe C., García T.E., Rodríguez C., "Analysis of key factors of hydrogen environmental assisted cracking evaluation by small punch test on medium and high strength steels", *Materials Science and Engineering A*, 691 (2017), 180-194.
- [48] Kumar V., German M., Shih C.F., "An engineering approach to elastic-plastic solid" *Research project EPRI NP-1931*, General Electric Company, NY, 1981.
- [49] B. Arroyo, «Diseño, construcción, validación y patente para la realización de ensayos Small Punch en condiciones de sumersión en disolución líquida,» *Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Cantabria*, 2015.
- [50] B. Arroyo, "Caracterización mecánica de aceros de alta y media resistencia en condiciones de fragilización por hidrógeno mediante ensayos *Small Punch*", *Tesis doctoral, Universidad de Cantabria*, 2017.



*Escuela Técnica Superior de Ingenieros de
Caminos, Canales y Puertos.*
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



RESUMEN TRABAJO FIN DE MÁSTER

Caracterización de los efectos del hidrógeno en aceros de alta y media resistencia mediante técnicas Small Punch

Trabajo realizado por:

Santiago Merino Gutiérrez

Dirigido por:

Borja Arroyo Martínez

José Alberto Álvarez Laso

Titulación:

**Máster Universitario en Ingeniería
de Caminos, Canales y Puertos.**

Santander, septiembre de 2017

La caracterización mecánica de elementos de responsabilidad empleados en diferentes campos de la ingeniería, industria y construcción entre otros, es un procedimiento de crucial importancia para poder garantizar la fiabilidad y seguridad de este tipo de piezas, ya que permite establecer los umbrales de resistencia de los materiales que las constituyen así como llevar a cabo un análisis sobre las consecuencias que tienen sobre la evolución de estos el transcurso del tiempo y la exposición a ambientes agresivos.

Las estructuras y componentes off-shore se encuentran sometidos a ambientes marinos durante toda su vida en servicio, por lo que son especialmente sensibles a padecer fenómenos de fisuración subcrítica y degradación por ambiente, como corrosión bajo tensión o fragilización por hidrógeno. Del mismo modo, los elementos estructurales de que constan las plataformas petrolíferas o las líneas de tuberías de transporte de hidrocarburos pueden verse igualmente afectadas por la fenomenología anterior.

El objetivo global de este Trabajo de Fin de Máster es instaurar las bases para caracterizar y analizar el comportamiento mecánico de aceros de alta y media resistencia en condiciones de fisuración inducida por hidrógeno a través de una novedosa técnica de ensayos no convencionales, llamado ensayo *Small Punch*. La aplicación de esta metodología se antoja muy conveniente en aquellos escenarios, tales como los descritos en el párrafo anterior, donde la escasez de material no permite llevar a cabo caracterizaciones mecánicas mediante ensayos convencionales.

Para alcanzar este fin, es menester realizar un análisis completo del fenómeno de la fragilización por hidrógeno. Asimismo, ha de llevarse a cabo un análisis de las técnicas *Small Punch* y de los ensayos en ambiente agresivo, dado que el material se encontrará en esta situación.

Una vez finalizado este primer bloque teórico, se propondrá una metodología experimental que permita encontrar un parámetro denominado factor de intensidad de tensiones de iniciación de propagación en ambiente.

Puesto que tanto la metodología como la utilización de este tipo de ensayos para el fin propuesto en este Trabajo de Fin de Máster apenas han sido desarrolladas con anterioridad, cabe destacar que se precisará el diseño de un dispositivo

experimental para la realización del ensayo *Small Punch* en condiciones de fragilización por hidrógeno, previo establecimiento de las condiciones y requisitos que ha de cumplir dicho instrumento.

Para concluir, se llevarán a cabo ensayos con polarización catódica y diferentes grados de fragilización. Se analizarán exhaustivamente los resultados obtenidos, estudiando la respuesta de la probeta ante la modificación de las condiciones de ensayo. El fin último será comprobar si se origina la rotura de la probeta debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión al haberse producido la propagación de fisuras en el material.

Hay que subrayar que en este Trabajo de Fin de Máster se sugiere una técnica incipiente que una vez desarrollada, en ningún momento buscará sustituir la seguridad que confieren los ensayos convencionales, sino ofrecer una herramienta para realizar caracterizaciones en aquellas situaciones donde no sea posible llevar a cabo estos últimos.

Tras la realización de todo lo anteriormente planteado, han sido extraídas diversas conclusiones.

Se ha demostrado que el ensayo *Small Punch* es válido para la caracterización en condiciones de fractura de aceros de alta y media resistencia expuestos a fenómenos ambientales, concretamente en condiciones de fragilización por hidrógeno. Esto permite llevar a cabo caracterizaciones en condiciones de escasez de material que de otro modo traerían consigo una difícil tarea.

La metodología experimental planteada es innovadora, habiéndose utilizado apenas con anterioridad, teniendo como objetivo calcular un parámetro denominado factor de intensidad de tensiones de iniciación de propagación en ambiente, por debajo del cual la fisuración por corrosión bajo tensión no se produce; o bien la velocidad de agrietamiento es mínima, de modo que no se produce el fallo del material en tiempos razonables.

Pese a que la técnica está en una fase de desarrollo incipiente, se ha verificado que los resultados arrojados reproducen el comportamiento del material en condiciones ambientales agresivas, lo que da validez a la metodología. Se puede concluir que se ha propuesto adecuadamente una optimización de las metodologías

existentes empleando los ensayos Small Punch en ambiente bajo cargas estáticas.

Finalmente se perfilan las pautas de trabajo futuro, abordándose en dos líneas:

- En una primera aproximación, y de forma más inmediata, el propósito de esta técnica es procurar extender dicho método de actuación a un rango de materiales y situaciones que lo doten de cierta universalidad en el campo de la corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno. Para ello será necesario llevar a cabo ensayos con mayor cantidad de grados de fragilización, y si es posible materiales; se propondrán diferentes intensidades de corriente y se evaluará su efecto en el material. Con todo ello podrá obtenerse una nube de puntos lo suficientemente tupida como para poder establecer una correlación más precisa y universalmente aplicable.
- En una segunda instancia el trabajo futuro podría centrarse en optimizar la técnica disminuyendo el tiempo y los recursos necesarios a emplear. Como se ha visto, en cada escenario se ensayan varias muestras bajo diferentes cargas en ambiente, solo para usar aquella más elevada que no produce la propagación para determinar la tenacidad a fractura a partir de la misma. Por ello, podría ser una opción viable la realización de ensayos *Small Punch* a muy baja velocidad de sollicitación (*Slow Small Punch Tests*, SSPT), escenario que por otro lado nunca ha sido planteado hasta la actualidad. Por ello la primera tarea a abordar en futuros trabajos sería la determinación de la velocidad idónea, aunque vistos los resultados anteriores sí que puede afirmarse que deberían emplearse velocidades de punzón de al menos $1E-6$ mm/s reproducir los mismos micromecanismos subcríticos que tienen lugar en los fenómenos ambientales donde la interacción entre el material y el ambiente gobierna el proceso.

Una forma adecuada de obtener el límite superior para velocidades de punzón en ensayos *Small Punch* lentos puede ser encontrar la velocidad de punzón que produce en el borde de la muesca de una muestra de ensayos *Small Punch* la misma velocidad de crecimiento del CTOD que tiene lugar en una probeta C(T) prefisurada durante un ensayo de mecánica de fractura en ambiente a baja velocidad; esto producirá unas condiciones de plasticidad similares en la punta de la grieta de ambas muestras.



*Escuela Técnica Superior de Ingenieros de
Camino, Canales y Puertos.
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA*



FINAL MASTER PROJECT SUMMARY

Hydrogen effects characterization in high and medium strength steels with Small Punch techniques

Author:

Santiago Merino Gutiérrez

Supervisors:

Borja Arroyo Martínez

José Alberto Álvarez Laso

Title:

**Master's Degree in Civil
Engineering**

Santander, September 2017

A mechanical characterization of important elements used in various areas, not only industry and construction, is a crucial issue in safety and reliability checks of these pieces, because it is the tool that defines the strength limits of the materials that constitute them and the study of their evolution over time and exposure to adverse conditions and stresses.

Offshore structures are affected by sea environment during their service life, so they are particularly sensitive to suffer subcritical cracking or environmental degradation, as stress corrosion cracking or hydrogen embrittlement. Similarly, structural elements from oil platforms or hydrocarbon pipeline network can be affected.

The objective of this Final Master Project is, overall, establishing the basis for the characterization and analysis of mechanical behaviour of high and medium strength steels in hydrogen embrittlement conditions from an emerging unconventional test methodology called Small Punch test. It is interesting the planning and development of this technique, whose main advantage is to allow mechanical characterizations in situations where the shortage of material does not allow to machine specimens according to conventional standards; since these steels can be used in different industry sectors, including offshore chains manufacturing.

For this purpose, it is necessary to conduct a full study of the hydrogen embrittlement process as well as the different mechanisms by which this event occurs. Still on the theoretical training, it is essential to perform a review of the Small Punch testing techniques and existing methodologies to match the results of this test with the mechanical properties of the material.

Once completed the highly theoretical work, an experimental method whose objective is the determination of a variable called threshold crack propagation load will be shown.

Since both the methodology and the use of such tests for the purpose of this Final Degree Project are in infancy, it is noted that the design of an experimental device for implementing the *Small Punch* test under hydrogen embrittlement conditions will be required, prior establishment of the requirements to be met by that instrument.

To conclude, tests with different embrittlement degrees in a cathodic polarization environment and applied loads will be carried out. Results gotten will be studied in detail, comparing them and analyzing the response of the specimen to the modification of the test conditions. The ultimate goal is to see whether the specimen break due to stress corrosion cracking occurs.

It should be emphasized that in this Final Master Project a very new technique, still in its first steps, is outlined and once developed, at no time pretend to substitute the security offered by conventional tests, but to provide a tool to bring characterizations in situations where it is not possible to carry out the latter,

After performing all the above stated, some conclusions have been drawn.

It has been found that the Small Punch test is applicable for the characterization of high and medium strength steels in adverse environments, more specifically in hydrogen embrittlement conditions. This provides an opportunity to carry out characterizations with shortage of material that otherwise would bring a hard work.

Despite of the fact that the technique is taken its first steps, it has been verified that the results obtained reproduce material behaviour in aggressive environmental conditions, which validates this method. It can be concluded that an optimization of existing methodologies using Small Punch tests under static loads have been properly proposed.

Finally, specific guidelines for future work are outlined briefly, facing them in two different ways:

- In a first approach, the purpose of this technique was to extend this acting method to a range of materials and situations that give it validity for all the situations related to stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement. To this end, it will be necessary to carry out tests with a wider range of embrittlement environments, and if possible materials; several intensities will be proposed and their effect on the material will be analysed. Having all this data, it will be able to establish an accurate correlation.

- In the second instance, future work could be focus on optimise the technique reducing time and resources necessary to achieve it. As it has been shown, several samples are tested in each situation under different loads in environment, only to use the highest which does not produce the propagation in order to determinate the threshold stress. For that reason, it could be an option to carry out Slow Small Punch Tests, never suggested until now. So the first task would be to obtain the suitable rate. However, as it has been shown before it can be declared that punch velocities less than $1E-6$ mm/s should be used to reproduce the same subcritical micro-mechanisms that take place in environmental phenomena where interaction between material and environment control the process.

An appropriate way to obtain the upper limit for punch velocities in Slow Small Punch Tests can be to find the punch velocity that produces in the notch tip SPT sample the same CTOD growing velocity that occurs in a C(T) sample pre-cracked during a low velocity fracture mechanics test in environment; that will produce similar plasticity conditions in the crack tip of both samples.