

Autor/Autora:

Laura Andrea Calvo

Director/a/es/as:

José Alberto Álvarez Laso

Borja Arroyo Martínez

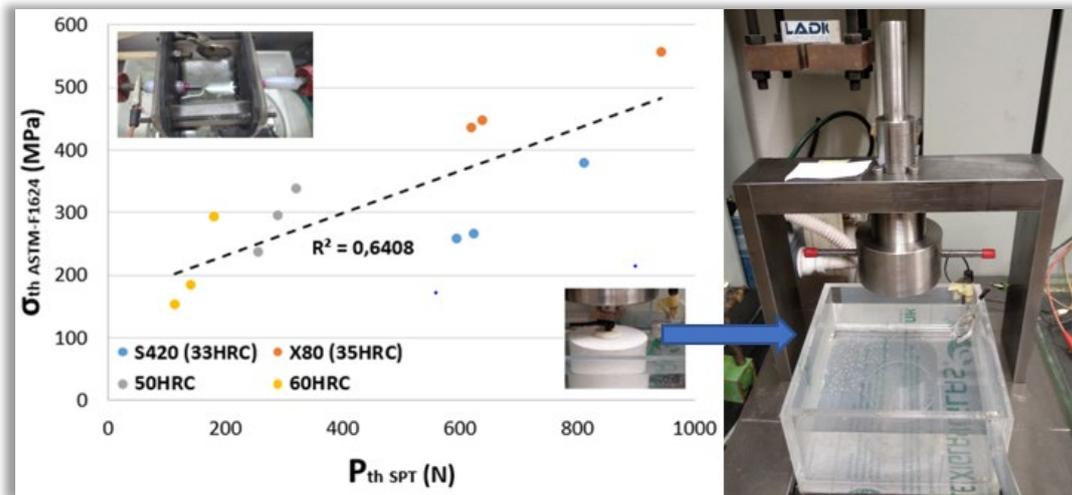
Tesis Doctoral

**METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA
TENSIÓN UMBRAL MEDIANTE ENSAYOS SMALL
PUNCH EN CONDICIONES DE FRAGILIZACIÓN
POR HIDRÓGENO**

PhD Thesis

**METHODOLOGY FOR ESTIMATING THRESHOLD
STRESS BY SMALL PUNCH TESTS UNDER
HYDROGEN EMBRITTLEMENT CONDITIONS**





Esta Tesis Doctoral explora la metodología para la obtención de la tensión umbral de aceros sometidos a ambientes con presencia de hidrógeno, empleando el ensayo Small Punch (SPT) como alternativa para escenarios con escasez de material y aportando una importante reducción en el tiempo necesario con respecto a las metodologías normalizadas. Primeramente, se propone un procedimiento de limpieza de muestras previa al análisis de su contenido de hidrógeno, evaluando su idoneidad y conveniencia. A continuación, como principal aportación, se propone una novedosa metodología basada en la aplicación de una secuencia de cargas escalonadas mediante SPT para obtener la carga umbral, teniendo como base los preceptos de la norma ASTM F1624. Finalmente, se propone, valida y calibra un modelo para estimar la tensión umbral a partir de la carga umbral obtenida mediante la metodología propuesta. El programa experimental cuenta con 5 aceros de media y alta resistencia, y 3 niveles de agresividad, cubriendo así una amplia gama de métodos de fabricación y aplicaciones estructurales e ingenieriles de posible trabajo en ambiente agresivo.

This PhD Thesis explores the characterization of steels subjected to hydrogen-containing environments, using the Small Punch test (SPT) as an alternative for scenarios with material shortages and providing a significant reduction in the time required with respect to the standard methodologies. Firstly, a methodology for cleaning samples prior to hydrogen content analysis is proposed, evaluating their suitability and convenience. Next, as the main contribution, a novel methodology is proposed with a sequence of stepped loads using SPT to obtain the threshold load, based on the precepts of the ASTM F1624 standard. Finally, a model is proposed, validated and calibrated to estimate the threshold stress from the threshold load obtained by means of the proposed methodology. The experimental program uses 5 medium and high strength steels and 3 levels of aggressiveness, thus covering a wide range of manufacturing methods and structural and engineering applications for possible work in aggressive environments.



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA DE DOCTORADO

D./D^a. ,
del Programa de Doctorado en ,
ha defendido el día ,
en la Universidad de
su tesis doctoral titulada

.....
.....
.....
dirigida por D./D^a.

y juzgada por el siguiente tribunal:

Presidente: D./D^a.
Secretario/a: D./D^a.
Vocal: D./D^a.

Y una vez vistas las actas de calificación de la tesis y las votaciones emitidas por el tribunal, la tesis obtiene la calificación de

con las siguientes características:

- Mención "Doctorado Internacional"
- Mención "Doctorado Industrial"
- Tesis en régimen de cotutela internacional

Santander,

EL PRESIDENTE,

EL SECRETARIO

EL VOCAL

*“Nunca consideres el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar en
el bello y maravilloso mundo del saber”.*

Albert Einstein

Agradecimientos y Dedicatoria

*A mi Director y Tutor Alberto, por su **CONFIANZA** en esta Tesis a tiempo parcial en el Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de Materiales (LADICIM).*

*A mi Co-Director Borja, por sus orientaciones, su disponibilidad (a menudo en horas intempestivas), y por ser mi **AMIGO**.*

*A mis padres, que fomentan mi curiosidad, mi esfuerzo y tantas cosas buenas más con su ejemplo, dedicación y **APOYO** incondicional.*

*A mi hermano, que me conoce y me **ACOMPaña**.*

*A Jorge, por elegirme para formar nuestro **HOGAR**.*

*A mi hijo Daniel, con la esperanza de que algún día sienta el orgullo y el **AMOR** genuino que siento yo al verle aprender y sonreír.*

Este trabajo ha recibido financiación del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España y la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación, a través del proyecto MAT2014-58738-C3-3-R “Efecto del hidrógeno en aceros de media y alta resistencia: Optimización de los métodos de caracterización para la evaluación de la integridad estructural”.

Así mismo ha recibido financiación del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Cantabria, a través del proyecto “Efecto del hidrógeno en aceros de alta y media resistencia” y de la Consejería de Universidades e Investigación, Medio Ambiente y Política Social del Gobierno de Cantabria, a través del proyecto “Evaluación Integral del efecto del hidrógeno en uniones soldadas de acero”.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	5
1.1.1. Introducción	5
1.2. Objetivos	8
1.3. Aportaciones originales y esquema general de la tesis	9
2. ESTADO DEL ARTE	13
2.1. Daños ambientales en los aceros.....	14
2.1.1. Fragilización por hidrógeno	15
2.1.1.1. Difusión del hidrógeno en el acero y teoría de trampas.....	15
2.1.1.2. Ámbitos de la fragilización por hidrógeno	17
2.1.1.3. Mecanismos de fallo por acción de la fragilización por hidrógeno.....	19
2.1.1.4. Influencia de la fragilización por hidrógeno en los micromecanismos de fallo	21
2.1.2. Métodos de caracterización mecánica de materiales en condiciones de fragilización por hidrógeno	24
2.1.2.1. Principales metodologías cualitativas de caracterización.....	24
2.1.2.2. Principales metodologías cuantitativas de caracterización	26
2.1.2.3. Caracterizaciones en ambiente más aplicadas industrialmente y limitaciones	28
2.1.2.4. Avances en caracterización en ambiente para optimizar su duración. ASTM F-1624 [14]	29
2.1.2.5. Avances en caracterización en ambiente empleando muestras de pequeño tamaño.....	31
2.1.2.6. Determinación del contenido en hidrógeno	33
2.1.2.7. Evaluación de la integridad estructural en condiciones de fragilización por hidrógeno	34
2.2. Ensayo Small Punch.....	36
2.2.1. Orígenes y normativa existente	36
2.2.2. Realización de ensayos Small Punch	38
2.2.2.1. Descripción del dispositivo experimental y de las probetas	38
2.2.2.2. Procedimiento de ensayo	39
2.2.2.3. Curva resultante del SPT	41
2.2.3. Estimación de propiedades mecánicas mediante técnicas Small Punch.....	44
2.2.3.1. Estimación del límite elástico	45
2.2.3.2. Estimación de la resistencia a tracción	46
2.2.3.3. Estimación de la tenacidad a fractura	47
2.2.3.4. Estimación de las propiedades de fluencia	50
2.2.4. Aplicación del ensayo Small Punch en ambiente agresivo	52
2.2.4.1. Primeras experiencias	52
2.2.4.2. Principales metodologías de ensayo en ambiente agresivo empleando SPT	54
2.2.4.3. Tiempo de fragilización de probetas SPT y carga por una o ambas caras.	54
2.2.4.4. Tiempo de desorción de hidrógeno en probetas y validez de ensayos ex-situ	56
2.2.4.5. Ensayos ex-situ frente a ensayos in-situ	56
2.2.5. Velocidades óptimas de sollicitación para ensayos SPT en ambiente.....	59
2.2.5.1. Influencia de la velocidad de sollicitación en los ensayos SPT en ambiente	59
2.2.5.2. Ensayos SPT en ambiente bajo carga constante. Mecánica que rige el proceso.....	60
2.2.5.3. Velocidades recomendadas para ensayos SPT en ambiente	61
2.2.6. Estimación de parámetros mecánicos en ambiente agresivo mediante SPT	62
2.2.6.1. Ensayos ex-situ para evaluación de susceptibilidad.....	62

2.2.6.2. Estimación de la tensión umbral en ambiente.....	62
2.2.6.3. Estimación de la tenacidad a fractura en ambiente	63
2.2.7. Análisis de la integridad estructural empleando el ensayo SPT	65
2.3. Consideraciones finales.....	67
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA	69
3.1. Introducción	69
3.2. Materiales empleados	70
3.2.1. Descripción general.....	70
3.2.1.1. Acero de cordones de pretensar.....	70
3.2.1.2. Acero S420, ó TMCR 420	71
3.2.1.3. Acero X80 de gasoducto.....	71
3.2.1.4. Acero con criterio de dureza de 50HRC	72
3.2.1.5. Acero con criterio de dureza de 60HRC	72
3.2.2. Composición química	73
3.2.3. Comportamiento mecánico a tracción	74
3.2.4. Dureza	76
3.3. Ambiente empleado para fragilizar	76
3.4. Análisis del contenido de hidrógeno.....	77
3.4.1.1. Equipamiento y técnica de análisis	77
3.4.1.2. Probetas utilizados	78
3.4.1.3. Métodos de limpieza previos al análisis.....	79
3.5. Dispositivo para ensayos SPT en ambiente bajo carga constante.....	82
3.5.1. Antecedentes	82
3.5.1.1. Bastidor.....	85
3.5.1.2. Recipiente para los ensayos	89
3.5.1.3. Casquillo que aloja las matrices	89
3.5.1.4. Matrices, punzón y tornillo de apriete.....	91
3.6. Ensayos de carga por escalones incrementales.....	93
3.6.1. Especificaciones de la norma ASTM F1624 [14]	93
3.6.2. Carga por escalones en probetas uniaxiales convencionales.....	94
3.6.3. Propuesta de aplicación de carga por escalones al ensayo Small Punch	96
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	99
4.1. Introducción	99
4.1.1. Resumen primera publicación (Art. 1) [11]	101
4.1.2. Resumen segunda publicación (Art. 2) [22].....	102
4.1.3. Resumen tercera publicación (Art. 3) [23].....	105
4.1.4. Resumen cuarta publicación (Art. 4) [24]	106
4.1.5. Resumen quinta publicación (Art. 5) [25]	108
4.2. Limpieza de probetas previa al análisis del contenido en hidrógeno (Art. 1)	110

4.3. Aplicación de la técnica de ensayo por escalones al SPT (Art. 2)	113
4.3.1. Introducción	113
4.3.2. Modificaciones para adaptar la metodología de carga escalonada al ensayo SPT	113
4.3.2.1. Determinación de FFL-SPT (Fast Fracture Load con ensayo SPT)	113
4.3.2.2. Tiempo de fragilización antes de los ensayos	114
4.3.2.3. Tiempo de duración de los escalones	114
4.3.3. Reproducción fenomenológica y de micromecanismos fallo	114
4.4. Determinación de tiempos de ensayo en función de la dureza (Art. 3 y 4)	119
4.4.1. Primeras experiencias	119
4.4.2. Optimización de duración de los escalones en todos los rangos de dureza	123
4.5. Estimación de la tensión umbral en ambiente a partir de la carga umbral obtenida mediante SPT (Arts. 2 y 5)	127
4.5.1. Introducción	127
4.5.2. Relación tensión umbral ASTM F1624 vs carga umbral SPT	127
4.5.3. Propuesta de modelo	129
4.5.4. Ajuste del coeficiente de correlación adimensional α	130
4.5.5. Dependencia del coeficiente α con el material y el ambiente	131
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	135
5.1. Conclusiones	136
5.1.1. Conclusiones sobre métodos de limpieza de muestras para análisis de contenido de hidrógeno	136
5.1.2. Conclusiones sobre la aplicación de la técnica de ensayo por escalones al Small Punch	137
5.1.3. Conclusiones sobre la determinación de tiempos de escalones de ensayo en función del material	138
5.1.4. Conclusiones sobre la estimación de la tensión umbral en condiciones de fragilización por hidrógeno a partir de la carga umbral obtenida de ensayos Small Punch	139
5.2. Trabajo futuro	140
5.2.1. Validación de la técnica de carga por escalones incrementales propuesta para SPT en otros ambientes ricos en hidrógeno	141
5.2.2. Validación de la técnica de carga por escalones incrementales propuesta para SPT en otros materiales	141
5.2.3. Validación de la técnica de carga por escalones incrementales propuesta para SPT para la caracterización de uniones soldadas	142
APÉNDICE: Publicaciones del compendio	143
Primera publicación (Art. 1) [11]	143

Índice de contenidos

Segunda publicación (Art. 2) [22]	161
Tercera publicación (Art. 3) [23]	177
Cuarta publicación (Art. 4) [24].....	189
Quinta publicación (Art. 5) [25]	203
REFERENCIAS.....	217

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.1. Introducción

Todas las estructuras o componentes que durante su vida en servicio trabajen en ambientes agresivos son susceptibles de sufrir fenómenos de afección por dichos ambientes, y, por tanto, fallos subcríticos debidos a procesos tales como fragilización, fisuración inducida por hidrógeno, corrosión bajo tensión, etc. Es decir, en estas condiciones en que la interacción regida por la terna material-ambiente-solicitación, los componentes pueden ser objeto de fallo bajo esfuerzos que de darse en escenarios sin la presencia de ambiente agresivo no serían capaces de provocar fisuración o fallo alguno.

El anteriormente descrito fenómeno de degradación asistida por el ambiente, que suele manifestarse habitualmente en la forma de corrosión bajo tensión (CBT), fisuración inducida por hidrógeno (FIH), o mezcla de ambas junto con otros fenómenos físico-químicos, recibe desde hace algún tiempo una nomenclatura unificada denominada fisuración asistida por en ambiente, ó EAC proveniente de la voz inglesa “Environmentally Assisted Cracking”.

Su estudio es de gran relevancia, ya que estos fenómenos entrañan un gran peligro precisamente por el hecho de ser subcríticos, ya que cuando se dan el fallo suele ser de tipo catastrófico y difícil de prever, dado que las estructuras y componentes apenas presentan deformaciones apreciables previas al colapso [1], lo que se denomina en el argot ingenieril como materiales que “no avisan” antes de romper.

Por otro lado, no debe desviarse la atención del hecho ingenieril propiamente dicho que va marcando el avance de la industria. Son aquellas industrias tecnológicamente más punteras y exigentes, como la automoción, la aeronáutica, la energética o la aeroespacial, así como otras más clásicas y menos innovadoras como la construcción, las que tienen aplicaciones cada vez más exigentes, y por ello con frecuencia emplean aceros de alta resistencia para conseguir minimizar el peso y/o coste del material empleado.

Sin embargo, son precisamente estos aceros los más susceptibles de sufrir los mencionados fenómenos ambientales [2][3]. Además, en los aceros de alta resistencia los ambientes agresivos en general y el hidrógeno en particular tienen un marcado efecto reductor de propiedades mecánicas en muchas situaciones, produciéndose fallos subcríticos, sobre todo en situaciones de carga estática o a velocidades de sollicitación bajas [4].

Destacan, dentro de la industria energética, las estructuras y componentes off-shore, con sus sistemas de fondeo, ya que son construcciones muy susceptibles a los citados fenómenos de degradación por ambiente, encontrándose sumergidos en agua de mar durante toda su vida útil, junto con la imposición de sistemas de protección catódica [5]. Otro buen ejemplo son las tuberías de transporte de hidrocarburos: donde a menudo ocurre que el ambiente externo es agresivo (por ejemplo, tuberías sumergidas en el mar, en aguas pesadas o termales o en instalaciones petroquímicas), o bien los gases o crudos transportados en su interior tienen presencia de fósforo, arsénico, antimonio o azufre, etc., que son elementos que ralentizan la conversión del hidrógeno en molecular (sobre todo si está combinado en forma de sulfuro de hidrógeno), permitiendo un mayor tiempo para que el hidrógeno atómico penetre en el material fragilizándolo [1][6].



Figura 1.1 Plataforma petrolera que sufrió una rotura de las líneas de anclaje como consecuencia del huracán Katrina y se incrustó bajo el puente de Cochrane en Mobile, Alabama (fotografía Agencia France Press) [5].

Otro hecho a destacar es que el hidrógeno, tanto en la actualidad como en el pasado se ha posicionado en el panorama energético global [7]. Ya desde principios del siglo XIX se empleaba para inflar globos aerostáticos o como gas de iluminación y, posteriormente, coincidiendo con las crisis del petróleo entre los años 1973 y 1979, la preocupación por el agotamiento de las energías fósiles hizo que se postulara como alternativa o complemento a los combustibles convencionales [7]. A día de hoy, la situación marcada por el cambio climático, que fuerza a reducir drásticamente las emisiones, en un contexto de aumento exponencial en la demanda de energía, hace que el hidrógeno despunte como alternativa viable debido a varias razones entre las que destacan:

- Sirve como combustible y no genera dióxido de carbono durante su utilización.
- Puede ser generado por fuentes renovables y es inagotable, siendo el elemento químico más simple (compuesto de un protón y un electrón) y el más abundante.
- Posee una energía por unidad de masa superior a la de los combustibles tradicionales.
- El balance energético de toda su cadena de valor (producción, distribución y consumo) viene determinado por el hecho de que en condiciones normales se encuentra en forma diatómica gas (H_2) y es muy ligero (densidad 0.09 kg/m^3).
- En la naturaleza es abundante, ya que se encuentra formando compuestos como el agua o el metano.

Por todo ello, hoy en día resulta de gran interés desarrollar aceros capaces de contener o transportar hidrógeno y garantizar la estabilidad de sus propiedades en ambientes agresivos con altas concentraciones de hidrógeno [5]. La presencia de hidrógeno en los aceros proviene principalmente de dos fuentes: los procesos de fabricación (ej. la fundición) y de las condiciones ambientales externas (ej. el transporte de productos derivados del petróleo, procesos de corrosión acuosa, sistemas de protección catódica) [8][9][10][11]. Del mismo modo, la comunidad científica también tiene interés en desarrollar normativas que concreten las indicaciones para seleccionar, preparar y limpiar las muestras previamente al análisis de su contenido de hidrógeno para obtener mejores precisiones en su cuantificación [11].

La normativa habitualmente empleada para caracterizar aceros de media y alta resistencia en medios agresivos con métodos contrastados son la ISO 7539 [12] y ASTM E1681 [13]; adicionalmente, también existen otras normativas específicas para situaciones particulares. No obstante, existen ciertas limitaciones importantes en dicha normativa:

- Se tratan de asumir condiciones de deformación plana en el plano de avance de la fisura a la hora de llevar a cabo las caracterizaciones, y posteriormente en el cálculo. Ello requiere espesores superiores a los disponibles en la chapa o componente objeto de análisis, lo que provocaría que los valores del parámetro K_{IEAC} obtenidos sean distintos que los reales.
- Por otra parte, no recoge la posibilidad de caracterizar componentes en servicio, ya que para la extracción de las probetas requeridas sería necesario tal cantidad de material que obligaría a destruirlo en la mayoría de las situaciones
- Finalmente, los ensayos empleados habitualmente son los de velocidad de deformación lenta (SSRT, ó Slow Strain Rate Tests, en inglés) para obtener propiedades de fractura, mientras que para obtener la tensión umbral (que es aquel valor superior de tensión por

debajo del cual el fallo de ese material concreto en ese ambiente determinado no ocurre) se suelen emplear ensayos de carga constante, empleando una metodología que suele implicar gran cantidad de tiempo (hasta 12 probetas que pueden llegar hasta las 10000 horas de ensayo cada una [13]).

La norma ASTM F1624 [14] solventa, en parte, algunas de estas problemáticas, ya que permite obtener la tensión umbral en cuestión de días y a partir de un mínimo de 3 ó 4 probetas. A pesar de ello, en ocasiones no es posible obtener suficiente material (bien sea por el tamaño general de la muestra o por espesor insuficiente) para cumplir con los requerimientos de dicha normativa. Además, se requiere un montaje experimental complejo con equipos condenados durante varios días.

Este el caso de las uniones soldadas, que en ciertas ocasiones presentan importantes fenómenos localizados de FIH (fisuración inducida por hidrógeno) en zonas afectadas térmicamente o en los propios cordones del material de aporte, ya que propician la acumulación de depósitos o inclusiones, y al poseer difícil acceso potencian este efecto [6] [15]. En otras ocasiones, lo que se busca es analizar componentes en servicio sin retirarlos, permitiendo que su vida útil continúe. Los ensayos miniatura como el Small Punch Test (SPT, o ensayo miniatura de punzonado), son una herramienta para solventar este problema, tanto en ambientes con fragilización por hidrógeno [16][17] como en ambientes de corrosión bajo tensión [18][19], o en cualquier otro escenario adverso.

El ensayo Small Punch, regulado por la norma americana ASTM E3205-20 [20] y la europea EN10371 [21], consiste en punzonar una probeta plana hasta su rotura. Sus ventajas radican en el hecho de tratarse de una probeta de pequeñas dimensiones (menos de un 1 cm² de área y medio milímetro de espesor), lo que simplifica las mayores posibilidades para la obtención de muestras en escenarios en que se antojaría complejo de otra forma, y además facilita la rapidez de los ensayos y reduce significativamente el coste de los equipos necesarios para los mismos.

1.2. Objetivos

La presente Tesis Doctoral se enmarca en el campo de la ciencia que estudia los materiales y, más concretamente, el acero, que es el material metálico más empleado. Los trabajos llevados a cabo durante el desarrollo de ésta se centran en ampliar el conocimiento sobre la caracterización de aceros sometidos a ambientes agresivos, y más concretamente en presencia de hidrógeno, implementando como alternativa de caracterización para escenarios con escasez de material el anteriormente citado ensayo Small Punch.

En primer lugar, se revisan en ella los mecanismos a través de los cuales el hidrógeno daña el acero, para pasar a poner el foco en el ensayo miniatura de punzonado y su utilidad para llevar a cabo caracterizaciones en escenarios ambientales adversos. Seguidamente, se plantea el programa experimental a seguir, basado principalmente en una novedosa metodología de carga escalonada aplicada al ensayo Small Punch que tiene como base los preceptos de la norma ASTM F1624 [14] proponiendo las pertinentes modificaciones. Tras ello se desarrolla el programa experimental planteado y, mediante los análisis pertinentes, se validan y concretan los planteamientos metodológicos objeto del trabajo. Finalmente, el documento se cierra con las conclusiones y el esbozo de las líneas de trabajo futuro, así como con un anexo que recoge las

publicaciones indexadas en el Journal Citation Reports (JCR) fruto de los trabajos desarrollados estos años.

En el epígrafe siguiente se lleva a cabo un desglose más pormenorizado de los contenidos de la presente Tesis Doctoral y las aportaciones relacionadas, pero antes de ello debe atenderse la persecución, durante el desarrollo de ésta, de los objetivos generales siguientes:

- Elección, de entre los habituales en la literatura, del método de limpieza idóneo más para las muestras previo a la determinación de su contenido de hidrógeno, de cara a la no influencia en los resultados, tratando de optimizar la operatividad y eficiencia y practicidad.
- Planteamiento y demostración de la viabilidad de una metodología rápida y sencilla para la estimación de la carga umbral en condiciones ambientales adversas mediante ensayos SPT en base a la técnica de carga por escalones incrementales.
- Optimización de la metodología mencionada en el punto anterior, con el objetivo de minimizar los tiempos de duración de cada escalón de carga, cubriendo todos los rangos de dureza de la normativa en la que se basa.
- Planteamiento de un modelo empírico para estimar la tensión umbral a partir de la carga umbral determinada únicamente mediante ensayos SPT, así como la calibración del mismo en un amplio rango de aceros de media y alta resistencia en función de sus propiedades mecánicas.

1.3. Aportaciones originales y esquema general de la tesis

Como aportaciones originales de esta Tesis Doctoral cabe destacar las siguientes, la mayor parte de las cuales se corresponden con los objetivos anteriormente planteados, que han sido satisfactoriamente conseguidos durante la realización del trabajo:

- Evaluación de los métodos de limpieza de probetas más habituales previos al análisis de su contenido en hidrógeno, y propuesta del más idóneo y conveniente para los análisis regulares de contenido de hidrógeno, como los que se llevan a cabo de forma complementaria a lo largo de los trabajos de la presente Tesis Doctoral.
- Propuesta de un novedoso método cuantitativo para obtener mediante ensayos Small Punch la carga umbral a partir de la cual se produce daño subcrítico debido a la agresividad del medio para un acero dado. Este método, basado en la metodología de carga por escalones incrementales, permite obtener la carga umbral de forma eficiente empleando pocas probetas, poca cantidad de material y poco tiempo (en comparación con los métodos habituales, que también se revisan y explican en el capítulo 2) y elimina el efecto de la velocidad de punzonado al tratarse de ensayos estáticos.
- Diseño de un equipo para la realización de ensayos SPT en ambiente bajo cargas mantenidas, necesario para la validación de la metodología descrita en el punto anterior. Se trata de dispositivo sencillo y económico, compuesto por un bastidor que contiene un mecanismo capaz de aplicar el punzonado a la probeta sumergida dentro de una celda electrolítica mediante la imposición de pesas, eliminando los efectos dinámicos de incrementos/decrementos de cargas sobre la probeta.

- Optimización de los tiempos de la metodología operativa del método de carga escalonada propuesto, para reducirlos lo máximo posible, optimizando el proceso de obtención de la carga umbral.
- Propuesta y calibración de un modelo para calcular la tensión umbral, a partir de la carga umbral obtenida únicamente mediante ensayos Small Punch.

La Figura 1.2, recoge por su parte un diagrama de flujo a modo de esquema general del planteamiento de la Tesis.

En el capítulo 2 se desarrolla el estado del arte y lleva a cabo una somera revisión de la fragilización por hidrógeno (FIH) en aceros. En el primer gran bloque de este capítulo se revisa la difusión del hidrógeno considerando el efecto de las trampas, las teorías explicativas de la FIH, los mecanismos de fallo por acción de la FIH y su influencia en los micromecanismos de fallo generados. En este mismo capítulo también se recoge cómo llevar a cabo la caracterización mecánica de componentes en estas condiciones: metodologías cualitativas y cuantitativas, tipos de ensayos, probetas disponibles y limitaciones de la normativa actual. Adicionalmente, se recogen los últimos avances en caracterización en ambiente tanto para optimizar la duración como empleando muestras de pequeño tamaño. Por último, se describe cómo determinar el contenido de hidrógeno y cómo realizar la evaluación de la integridad estructural en condiciones de FIH.

Dicho Capítulo 2 continúa abordando el ensayo Small Punch (SPT), revisando sus orígenes, la normativa existente, el dispositivo experimental, las probetas, el procedimiento de ensayo y las curvas de ensayo que se obtienen. Se detalla la estimación de propiedades mecánicas mediante técnicas SPT, tales como límite elástico, resistencia a tracción, tenacidad a fractura o propiedades de fluencia. Se profundiza en la aplicación del ensayo SPT en ambiente agresivo y en la influencia de la velocidad de sollicitación para ensayos SPT en ambiente. Finalmente, y más directamente ligado a los objetivos y las aportaciones originales de esta Tesis previamente mencionados, se recogen los últimos avances hasta el momento sobre la estimación de parámetros mecánicos en ambiente agresivo mediante SPT. Por último, se refiere cómo realizar un análisis de integridad estructural empleando SPT.

El tercer capítulo se centra, en primer lugar, en la descripción y caracterización completa de los materiales empleados en los trabajos de la Tesis: una amplia gama de 5 aceros de media y alta resistencia que cubren un diverso rango de métodos de fabricación y aplicaciones estructurales e ingenieriles de posible trabajo en ambiente agresivo. En segundo lugar, este tercer capítulo se centra en las metodologías experimentales seguidas, explicando los ambientes empleados para fragilizar (cargando el material con hidrógeno), describiendo el diseño de un dispositivo para la realización de ensayos SPT en ambiente, el procedimiento y el equipo para realizar los análisis de contenido de hidrógeno, el método de escalones según la normativa ASTM F1624 [14] y la propuesta de una metodología de caracterización SPT en base a la técnica de escalones de carga incrementales.

El capítulo de resultados y análisis es el cuarto. Tratándose de una tesis doctoral por compendio de artículos, incluye un resumen de las 5 publicaciones indexadas de alto nivel de impacto en el JCR [11][22][23][24][25] , todas en el primer o segundo cuartil de al menos una categoría. Además, a modo complementario para facilitar la comprensión del lector sin necesidad de la

revisión de los citados artículos, se incluye también un análisis crítico de los resultados con el objetivo de aportar un mayor detalle y ciertos matices adicionales que redunden en un mayor valor añadido a la Tesis Doctoral. Las publicaciones originales se recogen también en el apéndice del presente documento, para que el lector pueda consultarlas fácilmente.

Es en este capítulo de resultados, junto con el de metodología experimental, donde se centra el grueso del trabajo llevado a cabo en la presente Tesis Doctoral, y por tanto, donde se plasma la consecución de los anteriormente citados objetivos mediante las también mencionadas aportaciones originales del trabajo.

Por último, el capítulo 5 tiene por objetivo recopilar las conclusiones más importantes obtenidas de las investigaciones realizadas y delimitar las posibles líneas de investigación que surgen a partir de este trabajo, abriéndose para ser continuadas a futuro.

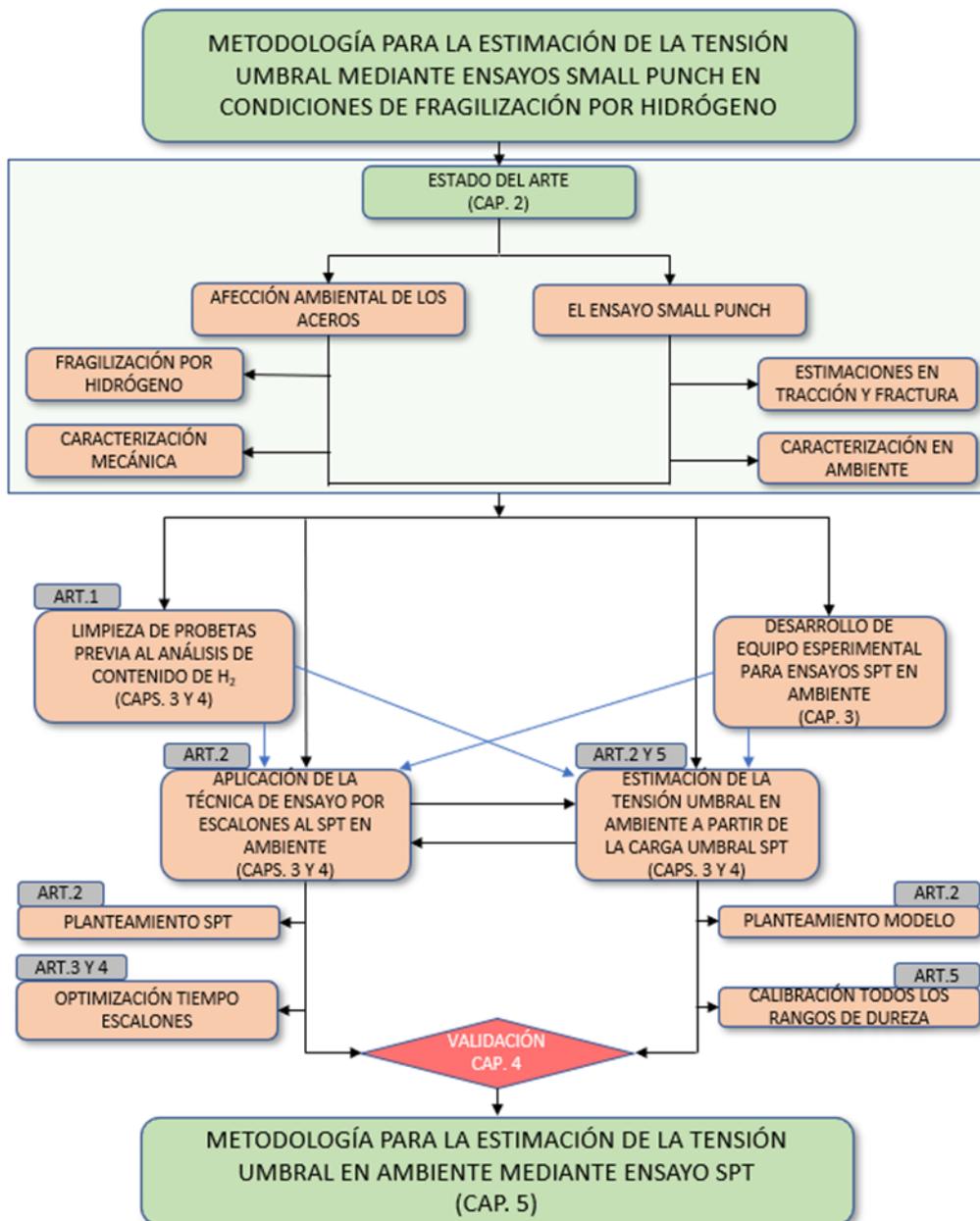


Figura 1.2 Esquema general de la tesis y líneas de investigación desarrollada

CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE

2. ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo se repasan todos los conceptos necesarios para comprender el punto de partida de esta Tesis Doctoral, su planteamiento y los trabajos desarrollados en la misma.

En primer lugar, se realiza una introducción a los conceptos de condiciones ambientales adversos y los fenómenos tales como la corrosión bajo tensión y a la fragilización por hidrógeno en aceros. Se revisan los mecanismos de fragilización por hidrógeno, sus micromecanismos de fallo, los tipos de ensayos y probetas más habitualmente empleadas para caracterizar materiales en estas condiciones, presentando la normativa existente en la actualidad y sus limitaciones.

Seguidamente, se profundiza en lo concerniente al ensayo Small Punch (SPT), partiendo de su origen y normativa, describiendo el dispositivo a utilizar, las probetas y el procedimiento de ensayo, así como la tipología de curvas obtenidas. También se repasan las metodologías más extendidas para estimar propiedades de tracción, fractura y fluencia.

Finalmente, se hace una profunda revisión sobre las posibilidades, carencias y principales factores a tener en cuenta para llevar a cabo la caracterización de materiales metálicos en ambientes adversos, tales como fragilización por hidrógeno, mediante técnicas Small Punch. Terminando con una reseña sobre la aplicación de esta técnica a las evaluaciones de integridad estructural.

2.1. Daños ambientales en los aceros

Los materiales metálicos y, más concretamente el acero, han sido a lo largo de la historia reciente unos de los más ampliamente utilizados a nivel estructural, ya bien por sí solos o en combinación con otros (hormigón armado y pretensado), debido a sus características mecánicas de resistencia, dureza, tenacidad, ductilidad y temperaturas de trabajo. No obstante, uno de sus puntos débiles es la susceptibilidad que presentan a la exposición a ambientes agresivos. Ésta puede manifestarse de diferentes maneras: corrosión generalizada, corrosión bajo tensión, fragilización por hidrógeno, etc.

En concreto, la fisuración inducida por ambiente (FIA) es un tipo de corrosión en la que el material se degrada cuando se dan de forma simultánea los siguientes tres factores:

- **Ambiente agresivo**
- **Tensiones**, es decir, la acción mecánica sobre un componente.
- **Material** constituyente de dicho componente susceptible al ambiente agresivo en cuestión. Ver Figura 2.1



Figura 2.1 Factores influyentes en la fisuración inducida por ambiente.

La combinación de estos tres factores puede generar fisuración inducida por ambiente, FIA, en un componente, produciendo una reducción importante de su capacidad en servicio. Es, por tanto, un efecto que debe ser considerado durante el diseño del componente, para adaptar la elección del material, no sólo a las cargas con las que vaya a trabajar, sino también a las condiciones ambientales a las que va a estar sometido durante toda su vida útil.

La denominación FIA (Fisuración Inducida por Ambiente) ó EAC (Environmental Assisted Cracking, en inglés) se recoge a partir de 1990 en la norma ASTM E 1681 [13]; este término aglutina todos aquellos condicionantes ambientales que causan daño en el material, y que pudieran estar en interacción sin particularizar el o los mecanismos dominantes en cada caso concreto, tema que se trata en mayor profundidad en los siguientes epígrafes. Anteriormente se empleaba generalmente el término CBT (Corrosión Bajo Tensión) ó SCC (Stress Corrosion Cracking, en inglés), pero esta denominación, mucho más constreñida a ciertos casos concretos, no era estrictamente correcta o completa para una casuística general.

Los ambientes que causan FIA en materiales metálicos son generalmente acuosos y presentan determinadas sustancias químicas que aún en pequeñísimas cantidades (ppm) se presentan en solución o como capa húmeda sobre el material y pueden ser el origen de un daño local o incluso fisuración [6].

La FIA se manifiesta a través de grietas subcríticas que generan una pérdida de resistencia y de capacidad de deformación previa a la rotura. Dichas grietas pueden tener una morfología intergranular (si propagan alrededor de los bordes de grano), transgranular (si propagan a través de los granos) o mixta (si se trata de una combinación de los dos casos anteriores).

Un importante caso particular dentro de los citados fenómenos de degradación inducida por ambiente en materiales metálicos son la corrosión bajo tensión (CBT), cuando las cargas aplicadas son de naturaleza estática, y los de corrosión fatiga (CF), cuando las cargas aplicadas son de naturaleza dinámicamente variable.

De esta manera, en una frontera tan difusa, según diferentes fuentes la fisuración inducida por hidrógeno (FIH) puede ser clasificada de forma separada, o bien ser un caso particular o uno de los pasos de la CBT o de la CF [6]. Pueden destacarse tres fenómenos en este contexto:

- **Disolución anódica y camino preferente:** la corrosión se produce de manera acelerada a través del borde de grano, del plano de deslizamiento o de precipitados de fases intermetálicas.
- **Clivaje inducido:** Se produce generalmente en recubrimientos formados por películas de aleaciones frágiles sobre un material de base dúctil. Al someter el material a tensiones mecánicas se generan escalones o capas de deslizamiento que rompen el recubrimiento. Posteriormente, la grieta continúa propagándose a través del material dúctil hasta que se enroma.
- **Fragilización por hidrógeno:** Dado el pequeño tamaño del hidrógeno, éste es soluble en los metales, ya que sus pequeños átomos difunden con facilidad en la red cristalina metálica. Las regiones que presentan tracción triaxial, como es el frente de una fisura, donde la estructura metálica se encuentra deformada, atraen al hidrógeno haciendo que llegue hasta el frente de las grietas tensionadas. La presencia de hidrógeno en el frente de grieta fragiliza el metal, asistiendo la aparición de clivajes y reduciendo la deformación plástica. El avance de la grieta puede generarse de forma transgranular o intergranular, a una velocidad relativamente rápida.

2.1.1. Fragilización por hidrógeno

Como se ha comentado, el hidrógeno es soluble en los metales dado su pequeño tamaño en relación a los átomos de las redes cristalinas metálicas, por donde puede fluir con facilidad. Una vez dentro, consigue modificar las propiedades resistentes del material en función de su microestructura, como se verá más adelante, pudiendo llegar a valores de un orden de magnitud inferior frente a sus homólogas en el material sin afectar. A continuación, se revisan los principales rasgos a tener en cuenta en este tipo de procesos.

2.1.1.1. Difusión del hidrógeno en el acero y teoría de trampas

Cuando hay diferente concentración de hidrógeno en diversas partes de un mismo componente, o ya bien entre este y el medio que le rodea, éste difunde en forma atómica a través de la red

cristalina del metal. El hidrógeno penetra en la red inicialmente en forma atómica, H^+ , en determinadas condiciones ambientales o procesos industriales, y una vez dentro, se recombina alcanzando su estado molecular, H_2 . Aquellos elementos, como por ejemplo el azufre, que facilitan el estado atómico del hidrógeno, generan una mayor penetración en el material y, por tanto, mayor daño.

La difusión del hidrógeno en un metal se cuantifica con el coeficiente de difusión D y depende fundamentalmente de la temperatura y de la microestructura cristalina del metal y sus singularidades (presencia de trampas).

A temperatura ambiente el coeficiente de difusión, D , puede llegar a ser 4 ó 5 veces mayor si la estructura del metal es BCC (cúbica centrada en el cuerpo) que si es FCC (cúbica centrada en las caras) o HCP (hexagonal compacta). Dicho coeficiente aumenta con la temperatura, siendo más sensible a ella en metales con estructura FCC y HCP porque el factor de empaquetamiento es mayor, lo que dificulta el avance del hidrógeno en la estructura cristalina. Ver Figura 2.2.

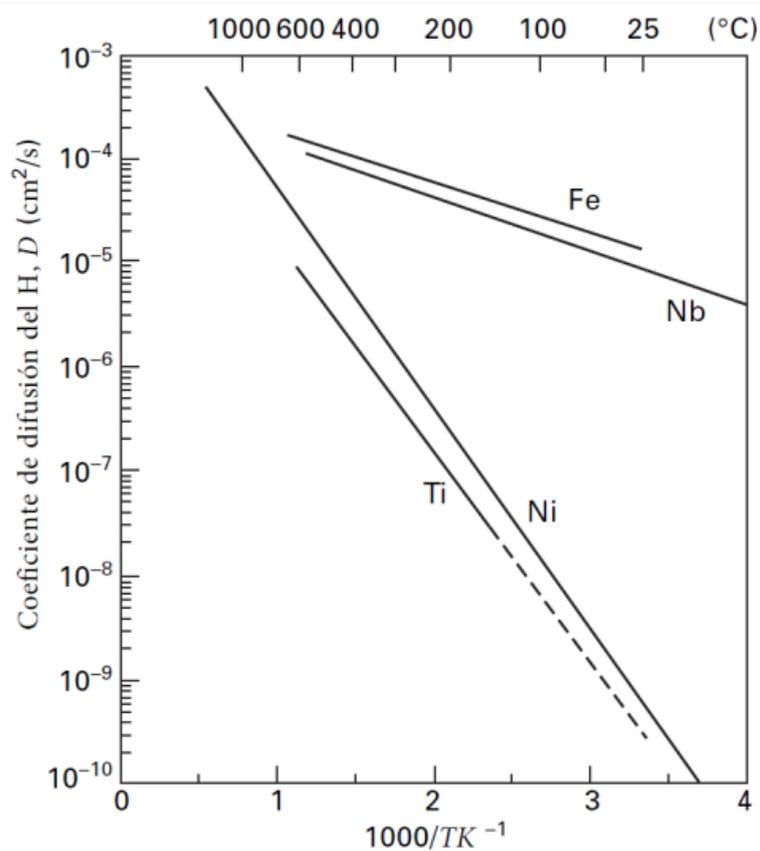


Figura 2.2 Coeficientes de difusión del Fe y Nb (bcc), Ni (fcc) y Ti (hcp) en función de la temperatura [26].

El valor del coeficiente de difusión se encuentra fuertemente afectado por la presencia de elementos microestructurales que actúan como atrapadores del hidrógeno. Estos elementos reciben el nombre de trampas de hidrógeno, y se pueden clasificar en reversibles o irreversibles según su energía de activación, o dicho de otro modo, capacidad de atrapamiento y posterior salida o no de ellas del hidrógeno.

Las trampas reversibles acumulan el hidrógeno pero no lo inmovilizan de forma permanente. Ejemplos de este tipo de trampas son los bordes de grano, las dislocaciones y los bordes de fase ferrita-cementita. Las trampas irreversibles impiden la difusión del hidrógeno, inmovilizándolo de forma permanente. Ejemplos de este tipo de trampas son los precipitados de carburo de titanio, vanadio, etc. y algunos tipos de dislocaciones.

Cuanto más trampas estén presentes en una matriz de hierro mayor será la solubilidad, cantidad de hidrógeno disuelta en la red, y menor su difusividad. Si la cantidad de trampas irreversibles es alta, aunque el contenido de hidrógeno sea elevado no será muy difusible por lo que no se favorecerá la fragilización por hidrógeno, ya que estará inmóvil en ellas, no acudiendo a asistir los mecanismos en aquellas zonas donde exista sollicitación tensional, plasticidad o fisuración. Esto explica por qué el contenido de hidrógeno total no es un valor definitivo por sí sólo para definir el grado de fragilización que sufre un acero [8], aunque sí que resulta una útil herramienta comparativa, sobre todo en programas experimentales o de caracterización de materiales. La Figura 2.3 presenta un esquema de los tipos de trampas más frecuentes.

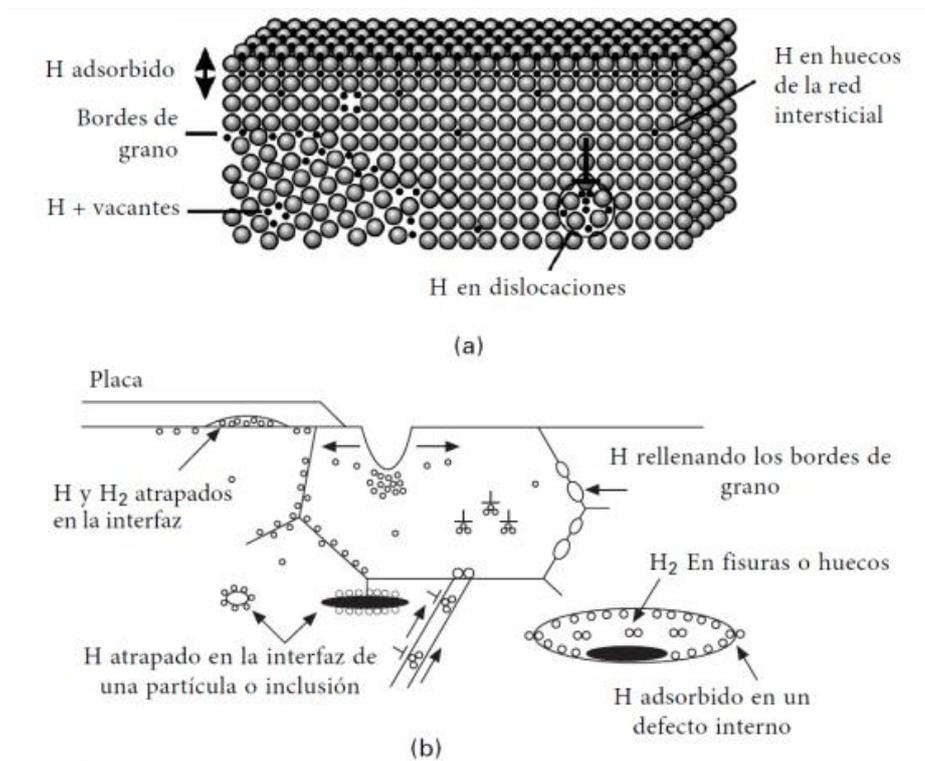


Figura 2.3 Trampas de hidrógeno en matriz de hierro: a) a nivel atómico; b) a nivel microscópico. [27][28]

2.1.1.2. Ámbitos de la fragilización por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno (FH) daña especialmente los aceros de media y alta resistencia, reduciendo la tenacidad y la ductilidad de manera significativa y es capaz de causar la rotura y fallo catastrófico bajo esfuerzos por debajo del límite elástico [29]. Los aceros de alta resistencia, especialmente aquellos con microestructura martensítica, con límites elásticos por encima de 1400 MPa y durezas mayores a 38 HRC, son extremadamente susceptibles a la fragilización por hidrógeno, pudiendo ocurrir el fallo con concentraciones de hidrógeno de tan sólo 0.5-1 ppm [8]. Los aceros perlíticos de alta resistencia pueden padecer este proceso en ambientes ligeramente ácidos. Los aceros ferríticos precisan concentraciones mayores para mostrar daños

significativos (5-10 ppm) [8]. Otros materiales, como las aleaciones de titanio con microestructura $\alpha\beta$ son vulnerables al hidrógeno a partir de concentraciones superiores a 100 ppm; las aleaciones de níquel, aluminio o cobre presentan mucha menor susceptibilidad al hidrógeno [2].

Existen varias teorías que intentan explicar la fragilización por hidrógeno, como la teoría de la presión (que se refiere a la presión que ejerce el hidrógeno en el frente de grieta), la teoría de la reducción de la energía superficial para la propagación de grietas en presencia de hidrógeno gaseoso, y la teoría de la decohesión entre átomos de una zona tensionada triaxialmente.

La FH se puede producir en diferentes condiciones, siendo algunos de los principales:

- **Corrosión atmosférica y acuosa:** El hidrógeno es absorbido por el acero durante la corrosión sin que se produzca una disolución anódica, y el riesgo de fragilización aumenta con el incremento de la tensión de tracción aplicada. Es frecuente en ambientes con sulfuro de hidrógeno, donde la susceptibilidad al fallo aumenta con la concentración o presión parcial de sulfuro de hidrógeno y disminuye con el incremento del pH. Las uniones soldadas son sensibles a este tipo de fallo. Es frecuente en aceros de alta resistencia (superior a 1000 MPa) traccionados y expuestos al agua o al agua del mar e incluso durante una exposición al aire; también en aceros de baja aleación y alta resistencia, y en inoxidable endurecidos por precipitación en ambientes marinos. En general, los aceros con microestructura uniforme de martensita totalmente revenida tienen buena resistencia a la fisuración bajo tensión sulfúrica.
- **Procesos de decapado, electrodeposición y procesos electroquímicos en general:** En el decapado, el material no está tensionado y el hidrógeno se difunde desde el medio ácido que se encuentra en contacto con el acero. Se necesitan temperaturas elevadas (190-200°C) para eliminar el hidrógeno.
- **Hidrógeno gaseoso:** Se produce, generalmente, en equipos que contienen hidrógeno a alta presión y a temperatura ambiente. Los aceros de alta resistencia y las aleaciones de níquel de alta resistencia son susceptibles a esta situación mientras que los aceros inoxidable austeníticos los son menos. La presencia de oxígeno en pequeñas cantidades detiene el efecto de la fragilización.

La FH afecta a gran cantidad de procesos y componentes industriales (especialmente relacionados con la industria energética y petroquímica). El hidrógeno tiene especial influencia en aceros ferríticos, por su estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC), que limita su capacidad de deslizamiento y ofrece al hidrógeno una mejor difusividad respecto a los aceros austeníticos de estructura centrada en las caras (FCC). No obstante, aunque en mucha menor medida, tanto los inoxidable austeníticos como las aleaciones de níquel, aluminio y cobre son también susceptibles al efecto fragilizante del hidrógeno, disminuyendo su capacidad de estricción y apareciendo fisuraciones secundarias, ya sea por cuasi-clivaje intergranular o por clivaje transgranular. Del mismo modo, la presencia de inclusiones tiene también un efecto en el camino de la rotura, ya se trate de una estructura BCC o FCC.

La velocidad de sollicitación a la que se efectúa la deformación, afecta a la capacidad de fragilizar del hidrógeno, siendo esta mayor cuando las velocidades de sollicitación son muy lentas, o estáticas; si se aumenta la velocidad de sollicitación, la fragilización pasa a regirse por los

mecanismos de propagación mecánicos. Así, en general, los mecanismos de fragilización por hidrógeno y la degradación de las propiedades mecánicas de los materiales que se produce como resultado depende de diversos factores entre los que destacan [2][9][10]:

- Tensiones aplicadas y tensiones residuales.
- Factor de Intensidad de Tensiones.
- Contenido de hidrógeno, carga de hidrógeno, coeficiente de difusión.
- Presión exterior de hidrógeno gaseoso.
- Temperatura.
- Velocidad de desplazamiento o de deformación aplicada.
- La resistencia del material.
- El tiempo de exposición al ambiente agresivo.
- Microestructura del material.
- Solución en contacto con el metal.
- Tratamiento térmico del material.

2.1.1.3. Mecanismos de fallo por acción de la fragilización por hidrógeno

No existe una única clasificación de los mecanismos de acción de la FH. Tradicionalmente los mismos se dividían en procesos asistidos internamente y procesos asistidos por el ambiente externo. Las principales diferencias entre ambos radicaban en la fuente de suministro del hidrógeno y en la zona donde se produce la fractura, en el frente de la grieta.

- **IHAC** (*Internal Hydrogen Assisted Cracking*, es decir, *Fisuración Interna Asistida por Hidrógeno*). En este caso el hidrógeno atómico es introducido en la microestructura por operaciones de fabricación, como puede ser la soldadura o la fundición, y/o por exposición a un ambiente agresivo en presencia de hidrógeno (reacciones electroquímicas de polarización catódica, exposición a ambiente agresivo gaseoso con altas temperaturas...). Al someter el metal cargado con hidrógeno a tensiones, se origina una redistribución del hidrógeno disuelto en el material, desplazándose los átomos de hidrógeno al frente de la fisura, originando el crecimiento subcrítico de la fisura (por debajo del límite elástico del material).
- **HEAC** (*Hydrogen Environmental Assisted Cracking*) o **HIC** (*Hydrogen induced cracking*), es decir, *Fragilización por Hidrógeno de Ambiente*. El agrietamiento en este caso está asistido por el hidrógeno ambiental, e implica la acción conjunta de una carga mecánica y una reacción química. Ocurre predominantemente en superficies limpias cercanas a la punta de la grieta, seguido de la adsorción de hidrógeno y la posterior fragilización. Es especialmente importante en los aceros de límite elástico medio-alto sometidos a ambientes acuosos con protección catódica, o ambientes con presencia de H₂S, como tuberías de transporte de gas a presión, plataformas petrolíferas, etc).

Ambos procesos, IHAC y HEAC, comparten grandes similitudes, como son:

- Características o comportamientos comunes en metales de alta resistencia.
- Daños subcríticos producidos a niveles de factor de intensidad en tensiones muy por debajo de K_{IC} .
- Caminos de propagación de grietas intergranulares, interfaciales o a través de planos cristalográficos intragranulares.

- El crecimiento de la grieta y la caracterización de los daños, están gobernados por los gradientes de concentración de hidrógeno y la tensión sobre la punta de la grieta.
- Ambos procesos se ven afectados de forma similar por el nivel de intensidad de tensiones aplicado (K), la velocidad de carga (dK/dt), la resistencia a la tracción de la aleación, la composición de impurezas del borde de grano, la temperatura y la concentración de hidrógeno en la Zona de Proceso de Fractura.

Otra clasificación con mayor aceptación entre la comunidad científica en los últimos tiempos [26][30], utiliza la siguiente nomenclatura más puntualizada:

- **HEDE** (*Hydrogen Enhanced Decohesion Mechanism*) [31][32]. Se basa en la disminución de las fuerzas cohesivas del material en la zona próxima al frente de grieta, por la acción de átomos de hidrógeno presentes que, al someter el material a tensiones, difunden hacia el interior de la zona plástica reduciendo la cohesión en el frente de fisura y provocando clivajes, como muestra la Figura 2.4.

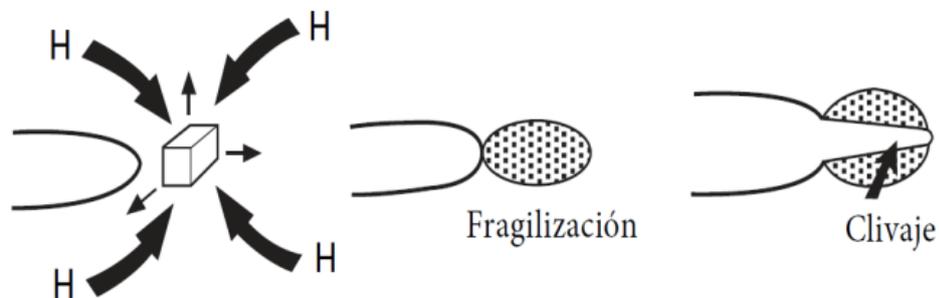


Figura 2.4 Representación de la propagación subcrítica de fisura y la difusión del hidrógeno hacia zonas tensionadas [26]

- **HELP** (*Hydrogen Enhanced Local Plasticity*) [33]. Fue presentado en 1972 y se basa en que el hidrógeno acumulado cerca del frente de grieta facilita el movimiento de las dislocaciones de forma local a bajas tensiones. (Ver Figura 2.5).

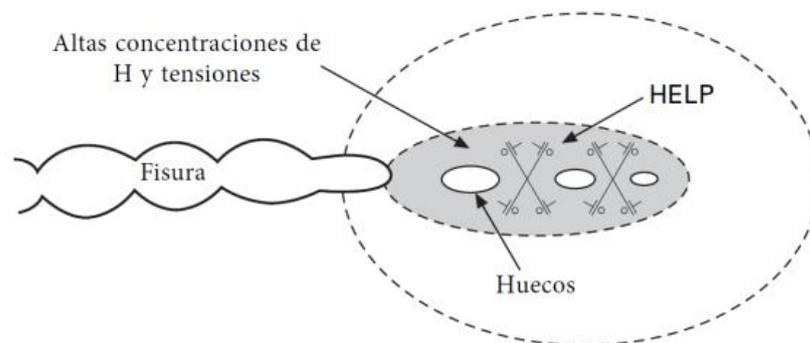


Figura 2.5 Representación del mecanismo HELP [26]

- **AIDE** (*Adsorption-Induced Dislocation Emission*) [34]. Se basa en que el hidrógeno atómico es adsorbido en la zona de mayor estado tensional de la superficie del material, por ejemplo, en el frente de una fisura, provocando la debilitación de las fuerzas interatómicas o cohesivas del material por mecanismos HEDE y facilitando los

desplazamientos de dislocaciones desde el frente de fisura por mecanismos HELP (ver Figura 2.6).

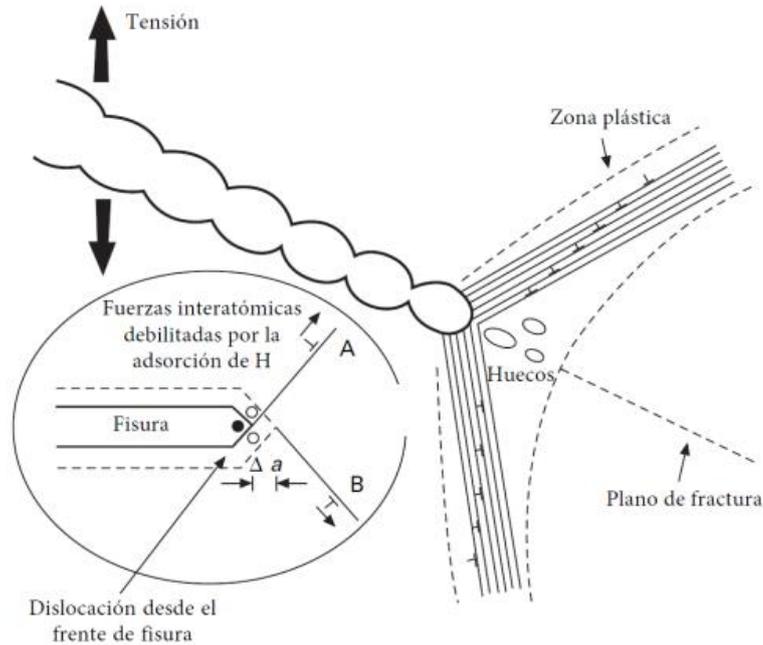


Figura 2.6 Representación del mecanismo AIDE [26]. El crecimiento de la grieta ocurre por el efecto combinado de los clivajes y las dislocaciones en el frente de grieta, unido a la coalescencia de microhuecos.

- **HEMP** (*Hydrogen Enhanced Macroscopic Plasticity*). Si la concentración de hidrógeno en ambiente es grande y el volumen del componente que está en contacto con el ambiente también, se produce una plastificación con tensiones inferiores al límite elástico.
- **HAM** (*Hydrogen Assisted Microfracture*). La ductilidad del material se reduce al cargarse en hidrógeno, cambiando a escala microscópica el mecanismo de fallo de dúctil a frágil.
- **DHF** (*Decohesive Hydrogen Fracture*). Se denomina así a la fractura final del material iniciada porque el hidrógeno causa descohesión de tipo frágil.
- **MF** (*Mixed Fracture*). Cuando el fallo se da por una combinación de varios mecanismos.

2.1.1.4. Influencia de la fragilización por hidrógeno en los micromecanismos de fallo

Los micromecanismos de fallo que se presentan a escala macroestructural en condiciones de fragilización por hidrógeno se dividen de la siguiente forma:

- **Frágiles**, cuando la fractura es de tipo subcrítica y se produce en el dominio elástico. Puede ser a su vez:
 - Intergranular
 - Transgranular por clivajes o cuasiclivajes.
- **Dúctiles**, cuando la fractura es crítica y se produce en el dominio plástico. Pueden diferenciarse casos:
 - Por coalescencia de microhuecos
 - Por desgarro plástico.

La Figura 2.7 presenta unos ejemplos de los tipos de propagación asociados a procesos de fragilización.

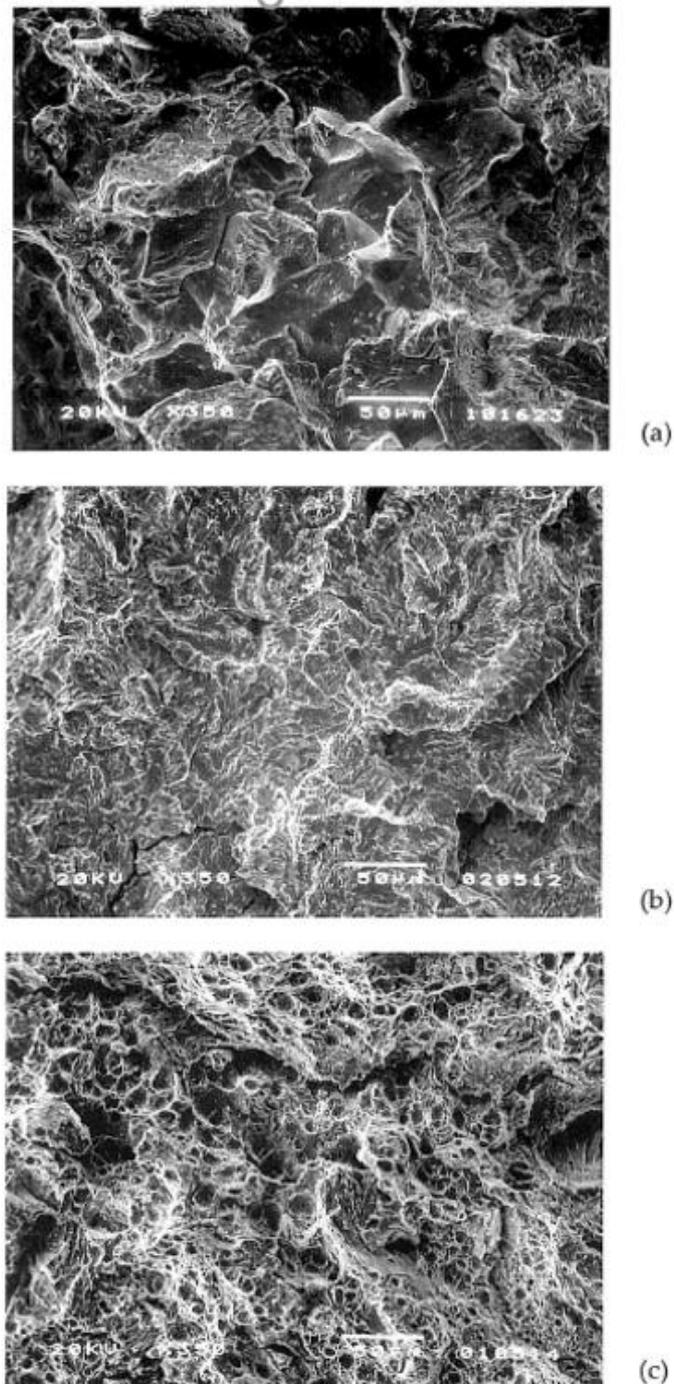


Figura 2.7 Ejemplos de diferentes tipos de rotura observados en fractografía: (a) Mixto (clivaje + intergranular), (b) clivaje, (c) microhuecos [6]

Algunos autores han estudiado la relación entre la velocidad de sollicitación, V_d , la velocidad de crecimiento de fisura, da/dt , y los micromecanismos de rotura presentes para un material y un ambiente dado (en función de la densidad de corriente aplicada en un proceso de fragilización generada mediante polarización catódica en electrolito ácido) obteniendo mapas como el mostrado a continuación [6].

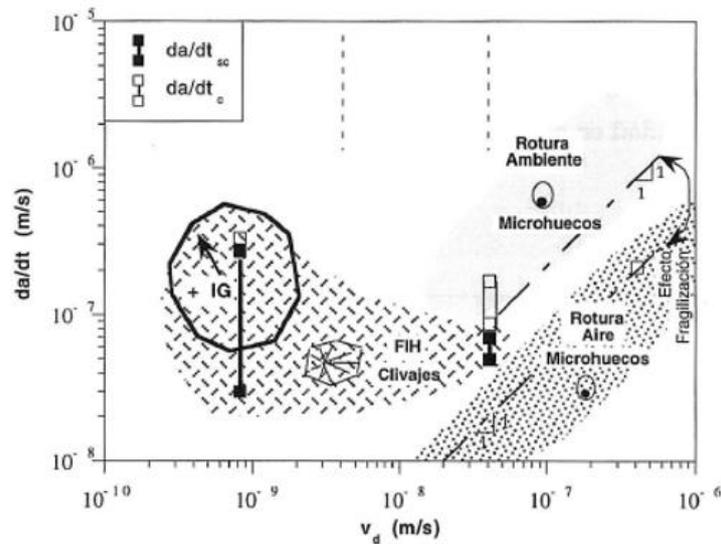


Figura 2.8 Mapa de micromecanismos de rotura en función de la velocidad de fisuración y de la velocidad de sollicitación para un acero E690 ensayado a 1 mA/cm^2 [6]

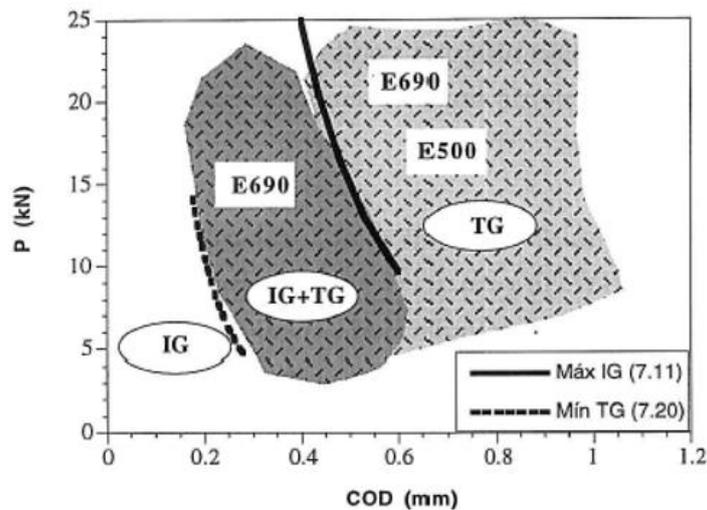


Figura 2.9 Definición de zonas TG (Transgranular) e IG (Intergranular) así como encaje entre ellas en función de la carga aplicada y del COD (Crack Opening Displacement o desplazamiento de la apertura de la grieta) [6].

Tal y como muestra la Figura 2.9, sobre las curvas teóricas P-COD, propias de cada tipo de probeta y longitud de fisura, se pueden definir unas nuevas curvas que delimiten las regiones de dominio de cada micromecanismo de rotura que se dará en el material si pasa por ellas:

- **Curva minTG:** separa la zona de comportamiento intergranular seguro, IG, de la de posible comportamiento tanto intergranular como transgranular por clivajes, zona mixta IG/TG.
- **Curva máxIG:** separa la zona mixta IG/TG de la de comportamiento transgranular seguro, zona TG, por clivajes puros o microhuecos.

La aparición de microhuecos requiere un estado de deformación plástica propio de las condiciones de fragilización creadas por el ambiente, hidrógeno. A igualdad de condiciones ambientales la velocidad de propagación debida a la inestabilidad local por microhuecos es linealmente dependiente de la velocidad de sollicitación, por lo que ésta deberá ser alta para garantizar la existencia de este mecanismo. En caso contrario los mecanismos de clivaje serán más rápidos y se mantendrán, prolongando el proceso subcrítico. Por esta razón, cuando la sollicitación es relativamente lenta, o la deformación plástica local es baja, se alcanzan las condiciones de inestabilidad mediante mecanismos basados en los clivajes de propagación previa a esta inestabilidad.

2.1.2. Métodos de caracterización mecánica de materiales en condiciones de fragilización por hidrógeno

En la actualidad son muy extensas la normativa, la literatura, las experiencias y los requisitos relativos a la caracterización mecánica en condiciones ambientales adversas, y podría decirse que existe prácticamente un procedimiento para cada situación particular que necesite ser abordada. A continuación, se detallan algunas de las principales cuestiones a tener en cuenta en este ámbito de un modo general.

Los efectos perjudiciales producidos en los aceros por el ambiente ya fueron descritos en la década de 1870 [35]. Desde entonces se ha realizado un gran esfuerzo en caracterizar y entender el fenómeno de la fragilización por hidrógeno, consiguiéndose los mayores avances en los últimos 50 años gracias al progreso tecnológico [36]. Los “ASTOH Selected Technical Papers” [37] de 1974, recogen más detalladamente los efectos del hidrógeno en los materiales metálicos, pero no fue hasta 1974, cuando ASTM International (American Society for Testing and Materials) publicó la primera descripción de una metodología para realizar un análisis experimental de la fragilización por hidrógeno [37].

Desde entonces y hasta la actualidad, existe una amplia gama de ensayos utilizados [38], pudiéndose destacar las normativas ISO- 7539 [12] o la ASTM E-1681 [13] como referente general en la caracterización de aceros en ambientes agresivos. No obstante, esta normativa por sí sola no es capaz de resolver de forma completa todos los condicionantes que se puedan presentar, para lo que se apoyan en otras, presentándose además otras limitaciones a nivel de aplicación práctica que dan lugar a esta Tesis Doctoral, y que se tratarán más adelante.

Las principales metodologías para la caracterización mecánica de materiales metálicos en ambiente se dividen en métodos cualitativos (descriptivos fenomenológicamente y comparativos) y cuantitativos (cuyo objetivo es determinar algún parámetro numérico en concreto), así como dentro de los cuales se pueden encuadrar otras sub-divisiones en función de la forma de aplicar la carga y el tipo de probeta utilizada tal y como se comenta a continuación.

2.1.2.1. Principales metodologías cualitativas de caracterización

Este tipo de ensayos son los más sencillos, tanto conceptualmente como en su ejecución. Todos ellos consisten, aunque con las particularidades que se comentan en cada caso, en la aplicación de una sollicitación mecánica sobre una geometría de componente dada, atendiendo al fallo o a aparición de grietas o daño en el mismo, entre ellas destacan las siguientes:

- **Ensayos de flexión:** consisten en doblar una probeta utilizando una plantilla específica, evitando que esta recupere su deformación elástica y mientras se encuentra expuesta al medio agresivo. Algunos de estos procedimientos se encuentran recogidos en la normativa ASTM G39 [39] y en la ISO-7539 [12]. Tienen la particularidad de que son ensayadas a niveles de tensión por debajo del límite elástico, dado que la formulación utilizada para el cálculo de tensiones se aplica solo en el rango elástico [40] (ver Figura 2.10).

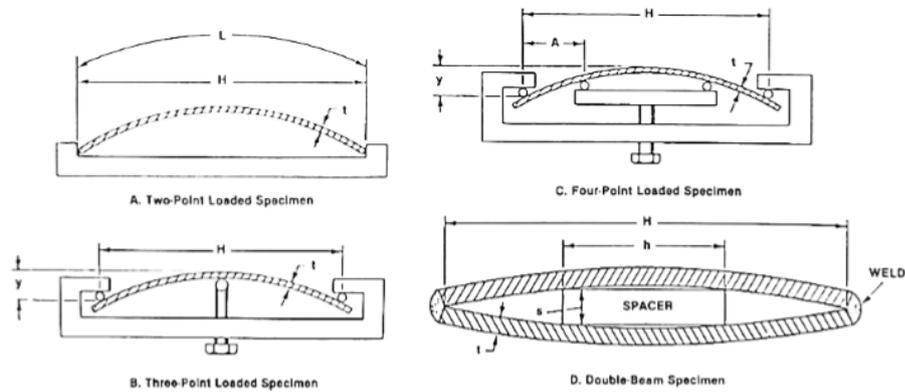


Figura 2.10 Representación de varios ensayos de flexión [38].

- **Ensayos con probetas en forma de U:** son generalmente barras rectangulares que se doblan 180 grados con un radio de giro predeterminado, permaneciendo deformadas de manera constante durante el ensayo de corrosión [38]. Las normativas de utilización son ASTM G30 [41], e ISO-7539 [12] (ver Figura 2.11).

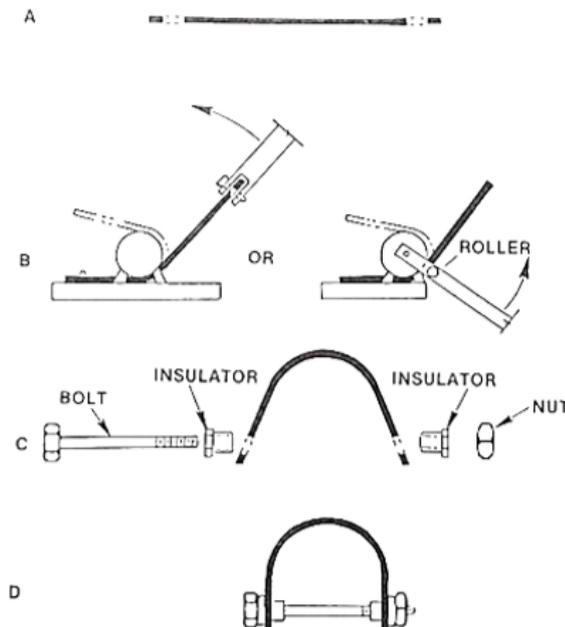


Figura 2.11 Proceso de doblado de probetas en U [38].

- **Ensayos con Probetas en forma de C:** particularmente destinadas para ensayar tubos o barras en la dirección transversal, así como placas en la dirección del espesor. Se les aplica una fuerza o deformación constante y se atiende a lo que suceda (ver Figura 2.12).

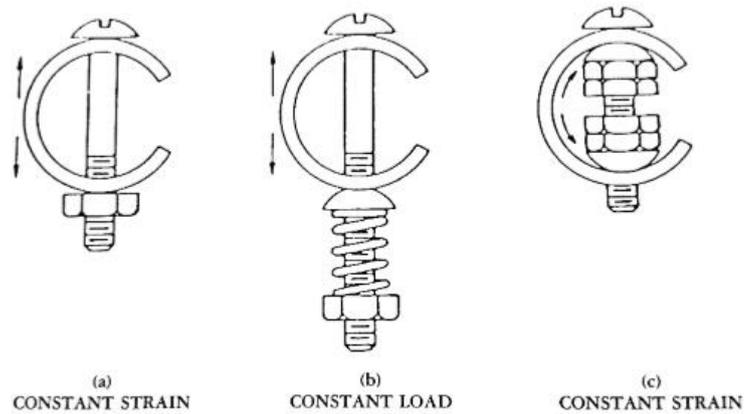


Figura 2.12 Métodos de ensayo con probetas en forma de C [38].

2.1.2.2. Principales metodologías cuantitativas de caracterización

Este tipo de ensayos han sido desarrollados más recientemente y son, por lo general, de mayor complejidad que los anteriores. Emplean probetas convencionales de tipo uniaxial (tracción), o ya bien alguna de las geometrías de probeta habitualmente empleadas en mecánica de la fractura que contienen una grieta. El objetivo de estos ensayos es la obtención de un parámetro aplicable en el diseño.

- **Ensayos sobre probetas de tracción uniaxial**, cuyas principales normativas de referencia son ISO-7539 [12] y ASTM E8 [42]. El fin último de estos ensayos es la obtención de la resistencia a tracción en medio agresivo o ya bien la tensión umbral. A destacar:
 - A deformación constante, donde la tensión decrece a medida que aumenta el daño en la probeta hasta estabilizarse. Son ensayos lentos, y realizados con la probeta en continua exposición al ambiente, en los que se persigue la determinación de la tensión umbral (o carga umbral) que se obtiene cuando llega un momento que ésta la carga se estabiliza.
 - A carga constante (o tensión constante) hasta producirse la rotura de la probeta en continua exposición al agente agresivo. En este tipo de ensayos, también llamados estáticos, se persigue la obtención de la carga umbral (o tensión umbral) mediante la realización de una secuencia de los mismos a niveles de carga cada vez menor, hasta llegar a aquella carga cuya magnitud ya no sea capaz de producir la rotura de la probeta, o al menos no lo haga en un largo periodo de tiempo que puede llegar a las 10^4 horas; son ensayos que conllevan también un gran consumo de tiempo.
 - A velocidad de deformación lenta, o SSRT (Slow Strain Rate), en los que se aplica un esfuerzo uniaxial de tracción con velocidades de deformación extremadamente lentas (inferiores a 10^{-5} s^{-1} [12]) en presencia de un agente agresivo. La rotura se produce siempre, ya sea por efecto del ambiente, por fallo mecánico o por combinación de ambos. Estos ensayos, que no tan lentos como los anteriores, persiguen la obtención de un parámetro resistente en tracción (tensión de rotura) en un medio agresivo.

- A velocidades de deformación convencionales, en los que se aplica un esfuerzo uniaxial a velocidades acordes a [42] generalmente con la probeta fuera del ambiente agresivo pero inmediatamente tras su exposición al mismo. En este caso el fin perseguido suele ser la obtención del parámetro resistente en tracción (tensión de rotura) de un material afectado por un ambiente, pero no asistida por el mismo como proceso subcrítico.
- **Probetas pre-agrietadas**, que consisten en someter a una situación tensional a una probeta en la que previamente se ha generado una grieta por fatiga, como las recogidas en la Figura 2.13 para provocar su crecimiento por la acción combinada de la sollicitación y el ambiente. Su principal normativa de aplicación es: ASTM G168 [43], ISO-7359 [12], ASTM E-1618 [13], ATM E-399 [44], ASTM E-1820 [45], ASTM E-1921 [46] y el código ISO/TC 156/WG2N66 [47]. A destacar los mismos tipos que en el caso anterior:
 - A deformación constante o de parada de fisura, donde va aumentando la longitud de la grieta hasta que la misma deja de crecer estabilizándose; en este momento puede calcularse el factor de intensidad de tensiones umbral, K_{I-EAC} , del material expuesto en un cierto ambiente. Es habitual ir imponiendo deformaciones sucesivamente mayores tras cada parada de grieta para ir obteniendo sucesivos valores de este parámetro umbral. Son ensayos lentos, y realizados con la probeta en continua exposición al ambiente.
 - A carga constante, similares a los anteriores donde, si el factor de intensidad de tensiones aplicado supera el umbral, K_{I-EAC} , la fisura va aumentando por acción de la misma hasta producirse la rotura de la probeta en continua exposición al agente agresivo. En este tipo de ensayos, se persigue también la obtención del factor de tensiones umbral mediante la realización de una batería de los mismos a niveles de carga cada vez menor, hasta llegar a aquella carga cuya magnitud ya no sea capaz de producir el comienzo de propagación de la fisura, o al menos que no lo haga en un largo periodo de tiempo.
 - A velocidad de deformación lenta, o SSRT (Slow Strain Rate), en los que se aplica un esfuerzo con velocidades de deformación extremadamente lentas (habitualmente en los entornos de 10^{-8} a 10^{-9} m/s para probetas C(T) [6][15][48][49]) en presencia de un agente agresivo. Estos ensayos, de menor duración que anteriores, persiguen también la obtención del factor de tensiones umbral en un medio agresivo, K_{I-EAC} .
 - A velocidades convencionales, en los que se aplican velocidades de sollicitación acordes a [46] generalmente con la probeta fuera del ambiente agresivo pero inmediatamente tras su exposición al mismo. En este caso el fin perseguido suele ser la obtención de un parámetro resistente en fractura, K_{Ic} o K_{Jc} , de un material afectado por un ambiente, pero no asistido por el mismo, y con ello su susceptibilidad al mismo, es decir su pérdida en esta propiedad en fractura causada por la exposición.

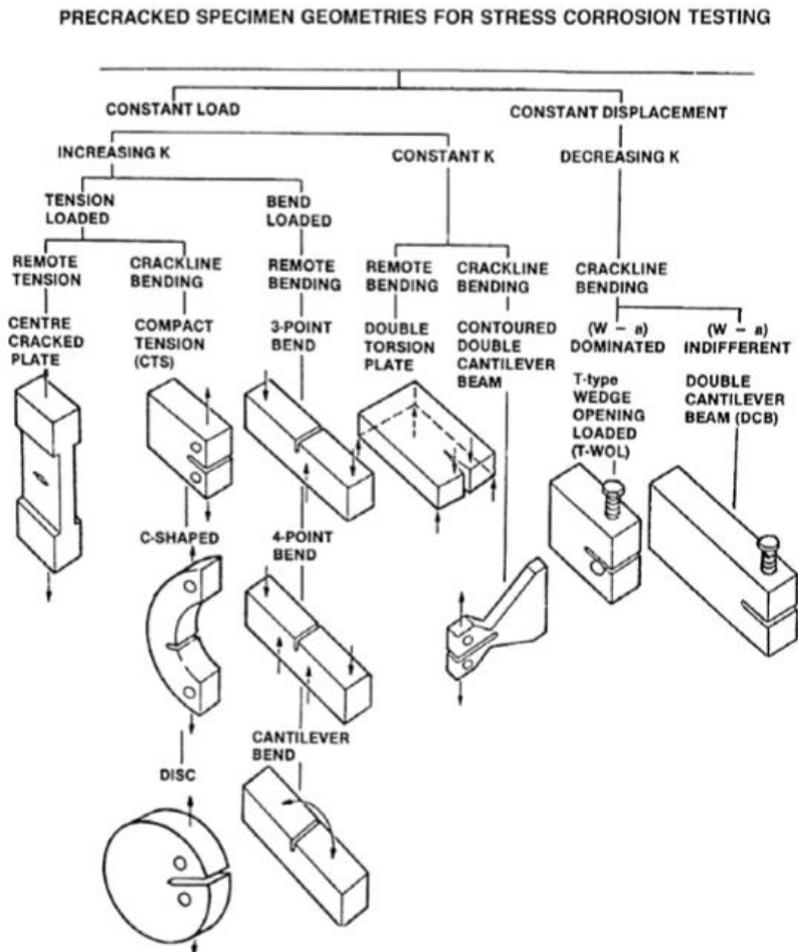


Figura 2.13 Diferentes geometrías de probetas prefisuradas para ensayos de corrosión bajo tensión [38].

2.1.2.3. Caracterizaciones en ambiente más aplicadas industrialmente y limitaciones

En la industria, los ensayos más utilizados han sido los de probetas uniaxiales tipo tracción y los más representativos entre ellos los de baja velocidad de deformación, o Slow Strain Rate Tests (SSRT). En estos ensayos, la velocidad de sollicitación tiene gran influencia para determinar los parámetros que rigen el proceso. La bibliografía recomienda velocidades de sollicitación que permitan velocidades de deformación entre 10^{-5} y 10^{-7} s^{-1} , en función del material y ambiente.

Otros estudios han utilizado probetas de mecánica de la fractura prefisuradas, como las DCB (double cantilever beam) a deformación de constante sometiénolas al ambiente para monitorizar el crecimiento de la fisura hasta su detención para obtener la curva K_I vs da/dt . O bien las probetas tipo CT prefisuradas, sometidas a una velocidad de sollicitación constante en ambiente, para determinar el factor de intensidad de tensiones de iniciación, K_{I-EAC} , y poder analizar la velocidad de la propagación a través de su relación con el tiempo y el concepto de curva Iso-a [6][48]

Sin embargo, las debilidades de estos tipos de ensayos radican en:

- El empleo de velocidades de sollicitación muy bajas conlleva tiempos de ensayo excesivamente largos; la determinación del parámetro K_{EAC} (Factor de Intensidad de

tensiones umbral en ambiente) a través de ensayos de carga constante puede superar las 10.000 horas.

- Estos tiempos de ensayo largos pueden implicar inexactitudes debido a la imposibilidad de mantener unas condiciones estables en los procesos químicos que intervienen.
- Dificultad para determinar con exactitud el comienzo de la propagación de grieta, o bien su detención en los casos de ensayo de parada de fisura (crack arrest tests).
- Necesidad de probetas de un cierto tamaño, que permitan asegurar las condiciones de triaxialidad en el frente de grieta, lo cual puede resultar un hándicap en casos de pequeños componentes, caracterizaciones locales (como soldaduras), caracterizaciones de componentes en servicio que no pueden ser excesivamente dañados, o escasez de material en general
- La normativa no recoge la posibilidad de realizar caracterizaciones de componentes en servicio, tales como uniones soldadas de reducida dimensión o bien zonas de material virgen de difícil acceso, que no permiten extraer las probetas de dimensiones normalizadas.

2.1.2.4. Avances en caracterización en ambiente para optimizar su duración. ASTM F-1624 [14]

Como se ha comentado, las caracterizaciones en ambiente para determinar la tensión umbral suelen emplear ensayos de carga constante, siendo ésta una técnica bastante lenta, que requiere entorno a 12 probetas y hasta 10000 h de ensayos [13]. La norma ASTM F1624 [14] solventa este escollo aplicando cargas constantes, con la probeta inmersa en el ambiente, aumentadas de forma gradual escalonadamente hasta que la muestra falla, permitiendo obtener el umbral en tan sólo unos pocos días, empleando 3 ó 4 probetas (mínimo 3).

Su metodología consiste en imponer a las probetas (de tipo uniaxial) escalones de carga constante aumentando de forma progresiva tras un determinado tiempo, que dependerá de la dureza del acero, hasta que rompa. La secuencia sería la siguiente:

- 1) En primer lugar, se realiza un test al aire conforme a ASTM E8 [42] para obtener P_{FFS} , que será la carga límite superior a partir del cual se definirá la secuencia de los escalones de carga.
- 2) Se realizará a continuación un primer test en ambiente. Para ello, tras prefragilizar la probeta en ambiente, se aplican 20 escalones de carga siendo cada uno un 5% de P_{FFS} mayor que el anterior. La carga a la que rompa este test será la carga límite para definir el siguiente perfil de escalones.
- 3) Se realizarán subsecuentemente ensayos de forma similar a lo realizado en 2) pero utilizando la carga límite obtenida en el test anterior aumentada en un 10%. Esta secuencia se repetirá hasta que la diferencia entre una carga límite y la obtenida en el anterior perfil de escalones sea inferior a un 5%, siempre que se haya realizado un mínimo de 3 perfiles de tensión en ambiente. La carga límite, P_{th} , será finalmente el valor obtenido en el último test.

La Figura 2.14 muestra una representación esquemática de esta metodología.

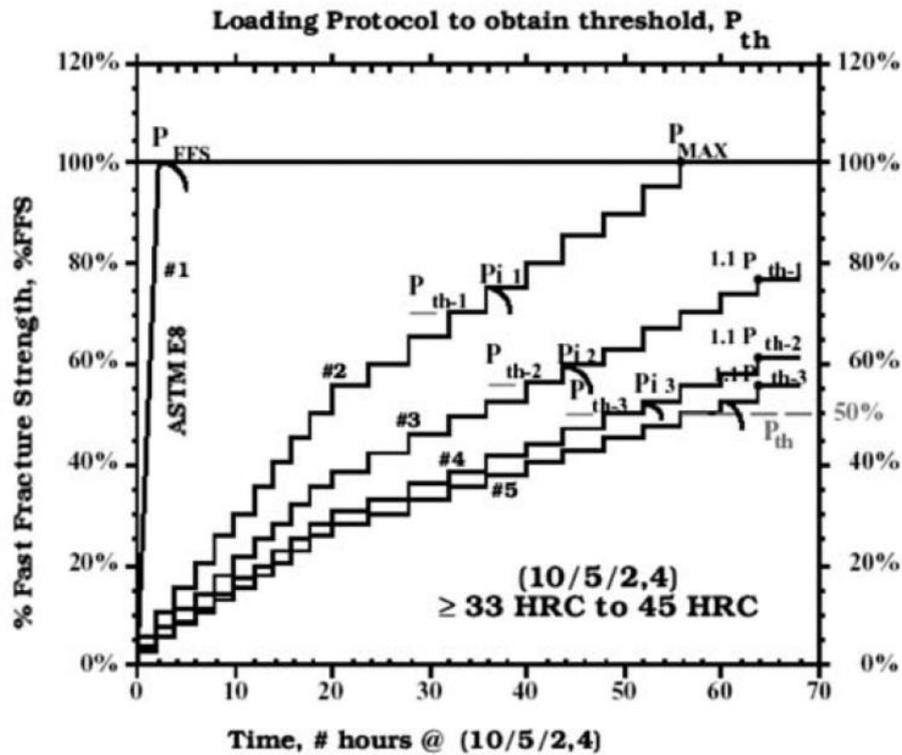


Figura 2.14 Ejemplo de un protocolo de carga para obtener la carga límite P_{th} en aceros de dureza $33 < HRC \leq 45$ [14]

La norma ASTM F1624 [14] define tres perfiles diferentes para los escalones de carga, en función de su dureza, permitiendo reducir la duración del ensayo en los aceros muy duros, que habitualmente son aceros microaleados y de alta resistencia que se afectan con mayor facilidad por el hidrógeno, mientras que en los aceros de dureza menor, que tienen propiedades de tracción inferiores se requiere dar al hidrógeno mayor tiempo para fragilizar [50]. Estos perfiles se representan con un código de tres números separados entre sí por una barra y todo ello entre paréntesis, donde el primer número indica el número de escalones de cada tipo de duración, el segundo número indica el porcentaje de aumento en cada escalón de carga con respecto a P_{FFS} , y el tercer número indica la duración de cada escalón en horas, tal y como muestra la Tabla 2.1. Dado que en general es sabido que, a mayor dureza mayores serán las propiedades a tracción del acero y, por tanto, mayor será la susceptibilidad a la fragilización ambiental de su microestructura [51], esta clasificación no incluye aceros con dureza inferior a 33HRC, donde los fenómenos ambientales no son tan acusados ni presentan una problemática tan severa.

Tabla 2.1 Perfiles de los escalones de carga, según la dureza del acero. [14]

Dureza (HRC)	Escalón	Escalón de Carga	Duración Escalón (h)	Código del perfil
33 a <45	01-10	5% of P_{FFS}	2	(10/5/2,4)
	11-20		4	
45 a 54	01-10	5% of P_{FFS}	1	(10/5/1,2)
	11-20		2	
>54	1-20	5% of P_{FFS}	1	(10/5/1)

2.1.2.5. Avances en caracterización en ambiente empleando muestras de pequeño tamaño

Para satisfacer las ya mencionadas limitaciones en lo referente a la disponibilidad material, existen métodos de caracterización mecánica en condiciones ambientales adversas a través del empleo de probetas miniatura, o microprobetas, tales como son, entre otros, el ensayo sobre probetas de microtracción, las probetas mini-C(T), métodos de nanoindentación, o ya bien el Small Punch Test (SPT), que aborda en profundidad la presente Tesis Doctoral (que se detalla ampliamente en el epígrafe 2.2). Todas las probetas recogidas en estas técnicas presentan la ventaja de ser viables en aquellos casos en los que, debido al volumen o tamaño de la estructura o componente, no es posible emplear probetas de tamaño convencional. La *Figura 2.15* recoge algunos de los tipos de probetas de pequeño tamaño existentes.

Una cuestión a tener en cuenta en lo referente a la miniaturización de las probetas, es la diferencia en los resultados frente a sus homólogos obtenidos con probetas de dimensiones estándar, que vienen en muchos casos justificados por las diferentes condiciones de triaxialidad, de condiciones de deformación plana y tensión plana, así como la propia cuestión estadística en lo referente a la defectología del material. Estos condicionante están recogidos en las metodologías para su empleo, e incluso constituyen algunas de las líneas de investigación actuales para tratar de estandarizar el uso de estas técnicas miniatura [52]. Sin embargo, pese a todo ello, este tipo de caracterizaciones pueden ser aceptadas y adaptadas a las normas vigentes de caracterización a través de correlaciones bien justificadas.

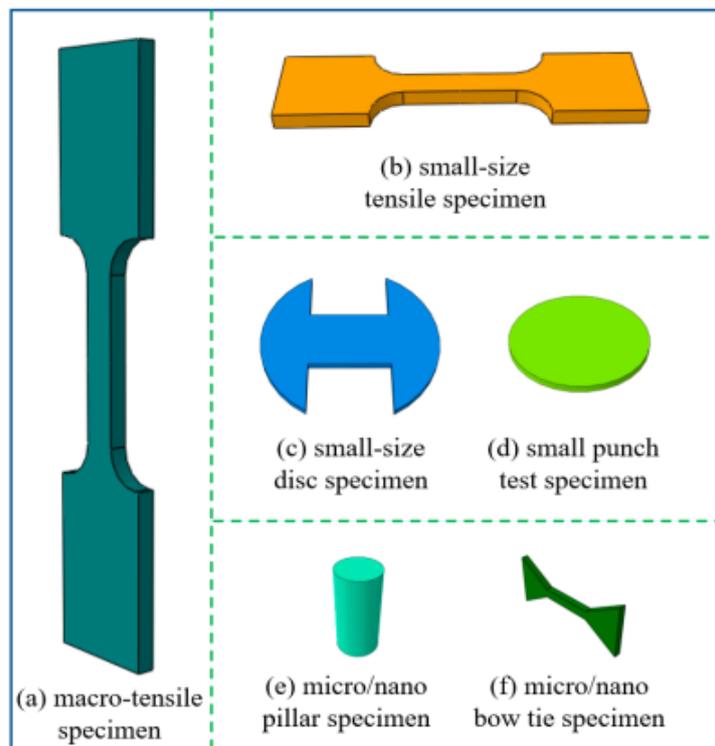


Figura 2.15 Diagrama esquemático de algunas de las probetas de pequeño tamaño más empleadas.[53]

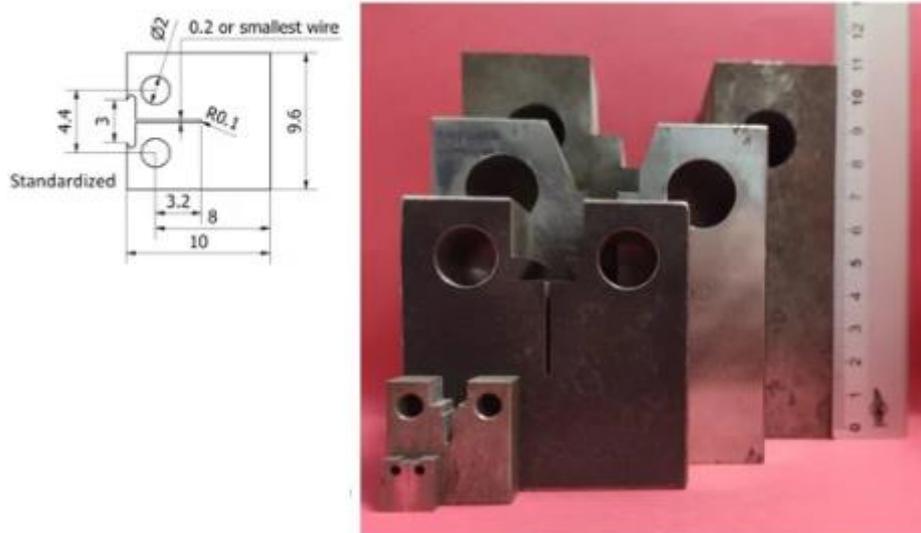


Figura 2.16 Dimensiones de probeta mini-CT estandarizada (izqda.) e imagen mostrando diferentes escalas de probeta CT [54]

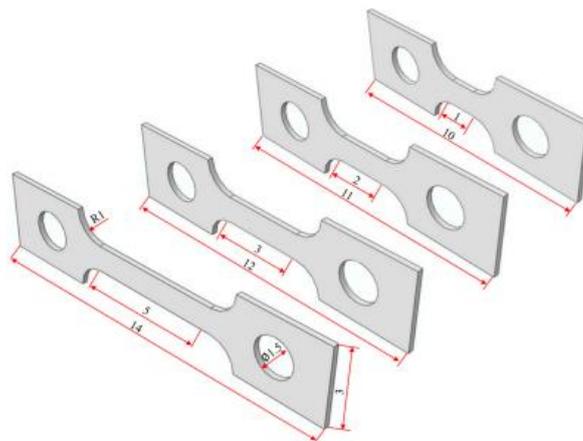


Figura 2.17 Probetas de pequeño tamaño para ensayos de tracción con diferentes dimensiones (unidades en mm). [53]

Entre las experiencias aplicadas a la caracterización en ambiente debe ser mencionado como T. Depover et al. [55] evaluaron la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en aceros con plasticidad inducida por transformación mediante probetas de tracción miniatura. Las probetas cargadas por plasma presentaban un aumento de ductilidad y un inicio de grieta en zonas con matriz ferrítica, mientras que las probetas cargadas electroquímicamente presentaban inicios de grieta en regiones martensíticas. M. Asadipoor et al. [56] investigaron las propiedades mecánicas de acero de tubería X70 sobre probetas micro-cantilever-beam empleando carga de hidrógeno por plasma y carga electroquímica, apreciando que en las probetas cargadas por plasma aparecían efectos inducidos por el hidrógeno tales como grietas secundarias debidas a inclusiones de sulfuros de manganeso o alúminas, y el paso de modos de rotura dúctiles a clivajes.

En el caso de la nanoindentación también hay experiencias. Una de ellas se basa en la teoría del contacto elástico propuesto por Oliver-Pharr [57][58], que consiste en obtener la curva carga-desplazamiento durante todo el proceso en el que un indentador presiona contra el material. De esta forma se obtienen los parámetros característicos como son la nanodureza y el módulo elástico [53]. La presencia de hidrógeno en el material afecta a la curva carga-desplazamiento obtenida en el ensayo de nanoindentación, por lo que su efecto en las propiedades mecánicas de la microestructura puede ser caracterizado por este método. Zhang et al. [59][60][61] estudiaron la influencia de la tasa de indentación en las propiedades mecánicas de acero austenítico en ambiente con hidrógeno. Bajo las mismas condiciones de carga, la profundidad de indentación en el material 310S disminuyó tras la carga con hidrógeno y debido a un proceso de endurecimiento Barnoush et al. [62][63][64] estudiaron el efecto del hidrógeno en la plasticidad de la fase ferrita y de la austenita y la nanodureza del acero inoxidable dúplex empleando carga electroquímica. Se observó que el endurecimiento por hidrógeno era mayor en la fase de austenita que en la de ferrita [65]. La Figura 2.18 muestra un ejemplo de curva obtenida en este tipo de ensayo.

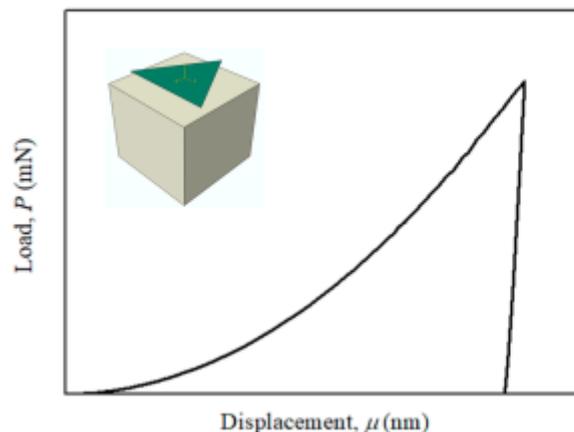


Figura 2.18 Ejemplo de curva carga-desplazamiento en un ensayo de nanoindentación en un acero 316L [53]

Finalmente, existe un buen número de experiencias basadas en la aplicación de la técnica Small Punch Test (SPT) a la estimación de propiedades mecánicas en escenarios ambientales adversos, que son abordados en detalle en los epígrafes siguientes, ya que suponen el punto de partida de los trabajos de la presente Tesis Doctoral. A modo de resumen puede decirse que se ha demostrado como este ensayo reproduce los mismos micromecanismos de fallo presentes en caracterizaciones mecánicas en condiciones ambientales adversas mediante técnicas convencionales, por lo que su aplicación para la determinación de parámetros tales como tensión umbral, σ_{EAC} , o el factor de intensidad de tensiones umbral, K_{I-EAC} , puede ser llevado a cabo con las pertinentes consideraciones.

2.1.2.6. Determinación del contenido en hidrógeno

Por todos los motivos expuestos, resulta esencial analizar el contenido de hidrógeno presente en el acero o realizar un análisis espectroscópico, tanto en la fase de diseño como en la de

construcción y en la de servicio como infraestructura, para poder verificar su comportamiento y asegurar la vida en servicio controlando el grado de fragilización y evitando fallos catastróficos.

El contenido de hidrógeno se mide habitualmente a través de analizadores que utilizan la técnica de extracción en caliente, que consiste en calentar la muestra hasta una temperatura en la que el hidrógeno difunde, sale de la muestra y el contenido es determinado a través de una célula termoconductiva previamente calibrada, que mide el gradiente de conductividad térmica de los gases que pasan a través de ella. Para una medición precisa, las muestras deben tener una geometría determinada, ser almacenadas en unas condiciones concretas previo a la medición (a la menor temperatura posible, por ejemplo, contenidas en nitrógeno líquido).

Justo antes del análisis, las muestras deben ser debidamente limpiadas para eliminar impurezas que puedan derivar en errores de medida. Existe en la actualidad muy escasa normativa [66][67], o publicaciones [68][69] con indicaciones para la selección, La preparación y limpieza de muestras de forma previa a la medición del contenido de hidrógeno.

La limpieza se realiza normalmente por inmersión de las muestras en sustancias químicas como acetona o tricloroetileno, a menudo con la ayuda de ultrasonidos, durante un tiempo que varía entre segundos y unos pocos minutos. La influencia de estos solventes (que tienen también hidrógeno en su composición) y de la duración del proceso de limpieza en el contenido de hidrógeno de la muestra analizada, no ha sido estudiada en profundidad hasta la fecha, por lo que se desconoce el grado de distorsión introducido en la medida, especialmente si los contenidos de hidrógeno a medir son muy bajos.

En los siguientes capítulos de la presente tesis se profundiza en este campo, aportando nuevos conocimientos relativos al efecto de la limpieza en los contenidos de hidrógeno resultantes. Se presentan diferentes métodos de limpieza utilizados, comparándolos y aclarando sus relativas ventajas y desventajas, así como su grado de precisión para determinar el método más adecuado en aquellos casos en los que la fragilización por hidrógeno debida a condiciones medio ambientales cobra importancia.

2.1.2.7. Evaluación de la integridad estructural en condiciones de fragilización por hidrógeno

A lo largo de las últimas cuatro décadas, se han realizado avances importantes para el correcto diseño y análisis de la integridad estructural de componentes en servicio. En primer lugar, se ha desarrollado el marco de la mecánica de fractura elástico-lineal para modelar la tolerancia al daño crítico a fractura de los componentes. En paralelo se han desarrollado materiales metálicos con propiedades mecánicas mejoradas, consiguiéndose combinaciones excepcionales de resistencia a la tracción y tenacidad a fractura.

En general, la normativa de diseño de componentes debe considerar todas las condiciones de servicio. No obstante, la normativa actual muestra ciertas indefiniciones en lo que respecta a la fragilización por hidrógeno, presente principalmente cuando las cargas de sollicitación actúan a bajas velocidades, debido a que el fenómeno es especialmente sensible a la combinación “material-ambiente-intensidad de tensiones” [1].

Para obtener los parámetros de diseño en ambientes agresivos (tenacidad a fractura en condiciones de fragilización por hidrógeno), normalmente se parte de probetas normalizadas de

mecánica de fractura, que se prefisurizan por fatiga para crear en ellas una grieta de longitud conocida. Posteriormente, la probeta es expuesta al medio agresivo durante un tiempo determinado para que la probeta se cargue de hidrógeno, bien por medio de una reacción electroquímica o de una gaseosa. Para poder controlar la cantidad de hidrógeno que penetra en la probeta, debe haber una calibración que permita relacionar el tiempo de exposición con la concentración de hidrógeno. La punta de la grieta y algunas áreas más de la probeta deben ser introducidas en el medio agresivo para la carga y, también dentro de dicho medio, la probeta es tensionada.

Se trata, por tanto, de experimentos complejos y, habitualmente, de larga duración. Algunos de los factores que afectan al resultado introduciendo un cierto nivel de incertidumbre son:

- **La geometría de la muestra:** principalmente su espesor, dado que está íntimamente ligado con la plasticidad, afectando a la dirección de la grieta, distribución de tensiones, apertura de la fisuración, etc.
- **Tamaño de grieta pequeño,** dado que aumenta la velocidad de producción de hidrógeno en la punta de grieta [70].
- **Trayectoria de la prefisuración,** según si está alineada o no con la trayectoria del hidrógeno.
- **Defectos aleatorios en los materiales,** que introducen variabilidad.
- **Errores de medición** en los experimentos de laboratorio.
- **Dificultad de control del ambiente químico** a largo plazo.

La mecánica de la fractura elástico-lineal proporciona una base para la incorporación de la fragilización por hidrógeno en los procedimientos de evaluación de integridad estructural. Existe una relación entre los mecanismos de fractura y el crecimiento subcrítico de la grieta. Al aplicar la mecánica de la fractura elástico-lineal, asumimos condiciones de deformación plana en el plano de avance de la fisura, lo cual puede no ser cierto, por ejemplo, en el caso de aceros de alta resistencia dando servicio en ambientes agresivos con procesos de fragilización por hidrógeno, si el estudio requiere espesores superiores. Del mismo modo, sucede que a medida que aumentamos el espesor de probeta utilizada en los ensayos, los valores de K_{IEAC} disminuyen (pudiendo suponer un riesgo de seguridad, si el diseño se hace en base a la normativa actual, con las probetas estandarizadas).

El hidrógeno promueve que la grieta propague de forma subcrítica (a tensiones inferiores a K_{IC}), haciendo que sea necesario poder predecir la carga y las condiciones de tamaño de grieta umbral (por debajo del cual no es probable que se produzca IHAC ni HEAC) y también la vida residual del componente (en base a la velocidad de propagación de las grietas en ambiente con hidrógeno).

Existe una amplia variedad de modelos para estimar el umbral de propagación o la velocidad de crecimiento de las grietas, sin que un método destaque por encima de los demás de forma evidente. La velocidad de propagación (da/dt) depende del factor K , para un material y una exposición de hidrógeno dados. El umbral de crecimiento de la grieta y su velocidad se pueden medir en laboratorio mediante ensayos de fractura en ambiente, y establecer a partir de ellos la relación entre da/dt y K .

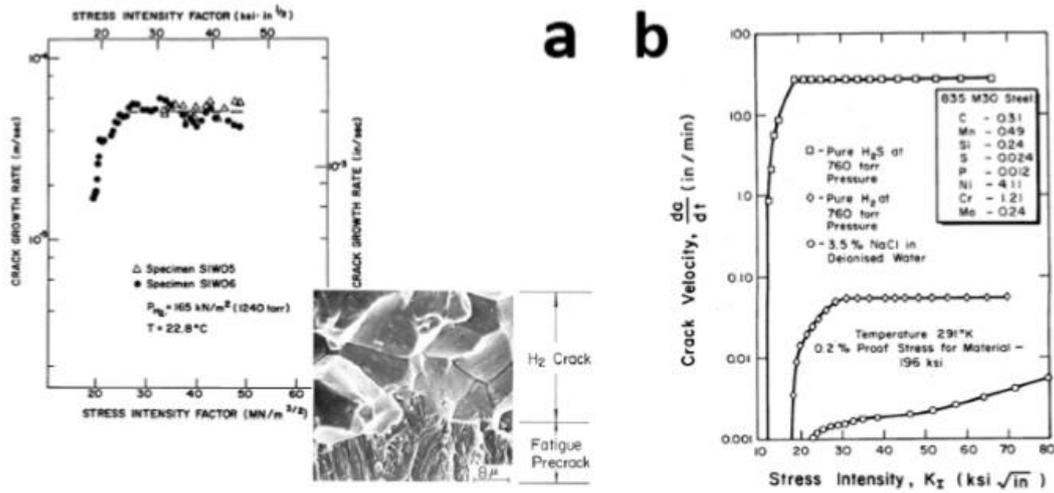


Figura 2.19 Relación entre el factor de intensidad de tensiones K y la velocidad de propagación de grietas subcríticas da/dt . a) En un acero 18Ni Maraging por la exposición a gas purificado a 23°C a baja presión y carga constante. HEAC predomina a lo largo del borde de grano de austenita. b) En un acero martensítico durante la exposición a tres ambientes distintos que generan hidrógeno atómico en la punta de grieta [2].

La curva de crecimiento de la grieta constará de cuatro zonas:

- **K_{th}**, valor umbral por debajo del que no existe crecimiento de grieta.
- **Zona I**, donde da/dt crece fuertemente al aumentar K .
- **Zona II**, donde da/dt ya no depende de K , debido a la velocidad de difusión del hidrógeno a la punta de grieta sucesivamente con el avance.
- **Zona III**, donde nuevamente da/dt aumenta con K acercándose a K_{Ic} por el daño acumulado.

2.2. Ensayo Small Punch

2.2.1. Orígenes y normativa existente

Tal y como se avanzaba en los epígrafes previos de la presente Tesis, el ensayo Small Punch es un ensayo en miniatura quasi-no-destructivo en el que una probeta plana de pequeñas dimensiones es punzonada hasta su rotura mientras se obtiene un registro continuo de la carga aplicada vs el descenso del punzón o el de la cara inferior de la probeta.

Fue utilizado por primera vez en 1981, en el MIT (Massachusetts Institute of Technology) para analizar los efectos de la irradiación neutrónica sobre materiales metálicos [71]. El objetivo en aquel momento era reducir la dosis de irradiación de las muestras al reducir sus dimensiones, disminuyendo también con ello los costes de los ensayos.

En las décadas siguientes, ha sido utilizado para estudiar las propiedades a tracción [72][73], fractura [72], fluencia [74], analizar propiedades mecánicas de materiales irradiados [75], análisis de la temperatura de transición dúctil frágil en materiales metálicos [76], y en los últimos años se ha probado su validez en escenarios ambientales adversos como son corrosión bajo tensión [77] y fragilización por hidrógeno [78][79][80].

En la actualidad, este ensayo despierta gran interés en la comunidad científica gracias a que se ha demostrado que permite estimar propiedades mecánicas de materiales metálicos de forma

directa, con cantidades de material pequeñas y de muy pequeñas dimensiones. Algunos ejemplos de aplicaciones en la actualidad se enumeran a continuación:

- Estimación de propiedades mecánicas de componentes o estructuras en servicio con valor histórico, donde es vital que la extracción de material sea mínima para no comprometer ni degradar la estructura o componente. Un ejemplo de aplicación del SPT a la caracterización de metales arqueológicos, se recoge en [72].
- Evaluación mecánica de materiales irradiados, dado que como ya se ha comentado, facilitan una menor exposición a la radiación en el proceso.
- Caracterización de metales preciosos cuando no se dispone de suficiente cantidad para la realización de ensayos convencionales [72].
- Caracterización de zonas de componentes particulares y muy localizadas como, por ejemplo, cordones de soldadura o zonas con diferente grado de afección térmica, o láminas finas de recubrimientos, para los que no es posible obtener probetas de dimensiones normalizadas.

Hasta el año 2021, el único documento que regulaba su uso en Europa era el código de buenas prácticas CWA 15627 [81], que recoge parte de los aspectos relacionados con estimaciones de propiedades en fluencia, tracción y fractura. No obstante, y a partir del mismo, en el año 2021 se publicó la norma europea EN 10371 [21]. Esta normativa europea consta de una serie de epígrafes normativos que fijan las metodologías a seguir en la realización de los ensayos, así como otros tanto anexos informativos que orientan sobre cuestiones tales como la estimación de parámetros mecánicos, etc.

Cabe destacar que el Grupo de Materiales de la Universidad de Cantabria, en cuyo seno se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral, forma parte de algunos de los grupos de trabajo creados en la década de los 2010's con el objetivo último de dotar en su día al código de buenas prácticas CWA 15627 [81] de rango de norma, así como en las futuras revisiones de la misma que sean llevadas a cabo. Asimismo, dicho grupo fue el encargado de organizar en 2023 en Santander el "6th International Small Sample Test Techniques Conference (SSTT2023)". Este encuentro fue la sexta edición de una reunión bienal que tiene lugar desde 2010 (interrumpida por la pandemia COVID-19) entorno a las metodologías miniatura, donde el SPT abarca el rol principal, y en el que la vigencia de la norma EN 10371 [21] fue nuevamente validada tras sus primeros años de vida; en el citado SSTT2023 también fueron presentados en primicia algunos de resultados recogidos en la presente Tesis Doctoral.

Existe asimismo normativa americana que regula el uso del SPT, la norma ASTM E3205-20 [20]. Esta norma fue publicada en 2020, algunos meses antes de la publicación de la normativa europea EN 10371 [21], que fue retrasada debido a la pandemia COVID-19. Ambas normativas tienen un contenido muy similar, pudiendo ser considerada ASTM E3205 una trasposición de EN 10371 con un alcance semejante en sus epígrafes normativos, pero mucho más limitado en lo referente sobre todo a los anexos informativos. Es por ello que en lo sucesivo de la presente Tesis Doctoral la normativa SPT aplicada en los ensayos será la europea EN 10371 [21], que abarca la mayor regulación existente sobre la citada metodología.

En lo referente al tema concreto de esta Tesis Doctoral, la aplicación del SPT en condiciones ambientales adversas, el mismo no se encuentra recogido en ninguna normativa, ni existen en

la actualidad documentos de ayuda más allá de la bibliografía científica, debido a lo novedoso del mismo.

2.2.2. Realización de ensayos Small Punch

2.2.2.1. Descripción del dispositivo experimental y de las probetas

El ensayo SPT consiste en punzonar una probeta plana de pequeñas dimensiones, registrando la fuerza aplicada en cada instante y el desplazamiento del punzón hasta la rotura de la probeta. Por lo tanto, el dispositivo utilizado para los ensayos experimentales debe constar de dos matrices rígidas que empotren a la probeta a ensayar alrededor de todo su contorno. Dichas matrices deben disponer de dos agujeros cilíndricos y concéntricos que permitan el acceso del punzón a la zona central de la probeta (en el caso de la matriz superior) y la deformación de la probeta (en el caso de la matriz inferior). Tanto las matrices como el punzón deben, por tanto, estar hechos de materiales duros para que su geometría no se vea comprometida durante los ensayos, recomendando el código de buena práctica [81] valores de dureza de al menos 55 HRC.

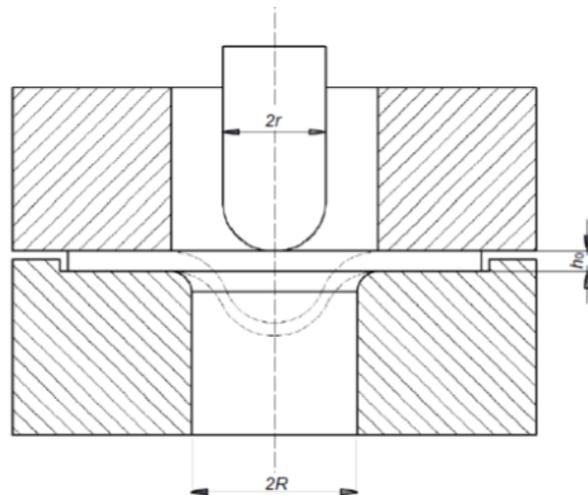


Figura 2.20 Croquis del dispositivo experimental empleado para ensayos SPT

Las probetas utilizadas para el SPT son placas de caras planas con pequeñas dimensiones. Lo más frecuente es encontrar probetas en forma de disco con espesores del orden de 0,50 mm. La normativa [81] fija los siguientes parámetros:

- La probeta debe tener un espesor de 0.500 ± 0.005 mm y caras circulares con diámetro mínimo de 8 mm, o alternativamente sección cuadrada de 10mmx10mm (rebanadas de probeta charpy) ya que la zona de ensayo limitada por la matriz inferior y el radio del punzón es idéntica con la única diferencia de una mayor superficie empotrada
- El punzón debe tener cabeza semiesférica con radio $r = 1.00 \div 1.25$ mm.
- El orificio de guiado para el punzón de la matriz superior debe tener un radio máximo de 2.2 mm para asegurar que la matriz quede suficientemente empotrada.
- El orificio para la deformación de la probeta en la matriz inferior debe tener un radio de 2.00 mm y chaflán a 45° en el perímetro del orificio en la cara donde apoya la probeta

Pese a estas recomendaciones, que cada vez tienden a ser el estándar, se permite otra geometría de probeta de menores dimensiones En los primeros experimentos se utilizaron

probetas como las empleadas habitualmente en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) [76], en forma de disco de 3 mm de diámetro y 0.25 mm de espesor, con un punzón de 1 mm de diámetro y el orificio de la matriz inferior de 1.5 mm de diámetro.

En las aplicaciones para la estimación de la tenacidad a fractura, algunos autores han introducido defectos de tipo entalla en las probetas anteriormente descritas, como muestran los ejemplos de la Figura 2.21. Estas entallas permiten caracterizar la tenacidad a fractura en una determinada orientación del material, por ejemplo, coincidente o transversal a la dirección de laminación del material, lo cual es de gran interés. De entre todas ellas, la que se ha impuesto es la probeta con entalla lateral pasante [82], desarrollada por el grupo de materiales de la Universidad de Cantabria, y que está recogida en la normativa europea EN 10371 [21], ya que permite orientar las caracterizaciones en fractura al igual que se lleva a cabo en los ensayos convencionales.

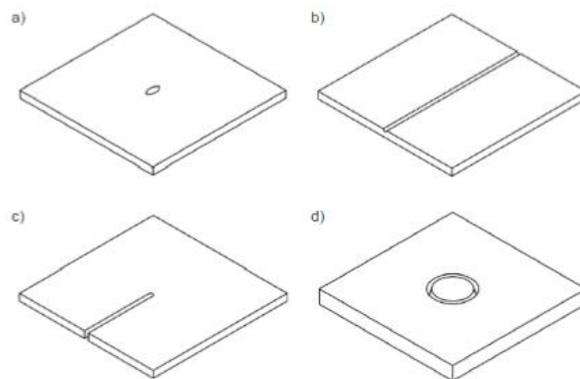


Figura 2.21 a) Probeta SPT con entalla central pasante [83]; b) Probeta SPT con fisura longitudinal no pasante [84][85]; c) Probeta SPT con entalla lateral pasante [82][72]; d) Probeta SPT con entalla circular no pasante [86].

2.2.2.2. Procedimiento de ensayo

El primer paso es el montaje del dispositivo y la introducción de la probeta entre las dos matrices. Es importante que la probeta quede constreñida entre las matrices y correctamente apoyada, por lo que debe asegurarse un adecuado empotramiento fuera del diámetro de ensayo de los 4mm centrales de la probeta. Algunos autores han estudiado la fuerza óptima de apriete entre la matriz superior y la inferior [72], concluyéndose que un apriete manual hasta asegurarse el correcto tope es suficiente. Otros autores han estudiado la influencia de la supresión de la matriz superior [87], pero dicha alternativa ha sido descartada.

Tras ello se introduce el punzón de cabeza semi-esférica y se coloca todo el utillaje en una máquina de ensayos universal, para para llevar a cabo el ensayo de punzonado se aplica una velocidad de desplazamiento constante; el mismo se da por finalizado cuando la carga registrada ha descendido un 20% respecto al valor máximo alcanzado.

En aquellos casos en los que el SPT es utilizado para estimar propiedades de metales sometidos a efectos ambientales, ya sea por altas temperaturas (fluencia) o ambientes agresivos, el ensayo debe llevarse a cabo introduciendo todo el dispositivo experimental anteriormente citado en el ambiente pertinente, o junto con una atmósfera protectora si fuera el caso, soliendo emplearse gas argón en el caso de ensayos de fluencia [81]. Para tales fines deben utilizarse cámaras que

garanticen una distribución homogénea de la temperatura y/o ambiente empleado en su cavidad durante todo el ensayo. La temperatura o ambiente objetivo del ensayo se aplica lo más rápidamente posible y se espera hasta que se haya estabilizado, controlándose mediante termopares, pH-metros o el sensor pertinente, instalados en el ambiente, la probeta y/o los útiles; en el caso de ensayos en ambiente agresivo el proceso de estabilización puede implicar el alcance de condiciones estacionarias de difusión de hidrógeno en la probeta, lo cual suele llevar un tiempo de al menos 2 horas según la bibliografía [15] Tras ello se procederá a la aplicación de la sollicitación mecánica. La citada carga puede ser aplicada con una tasa de desplazamiento de punzón constante más o menos rápida o bajo condiciones de carga constante hasta que se produzca la rotura de la probeta, evitándose en todo momento efectos dinámicos como por ejemplo impactos en la probeta.

Para medir el desplazamiento pueden utilizarse dos alternativas recogidas en la normativa e igualmente válidas:

- Medida del descenso de la cara inferior de la probeta (u): un comparador tipo LVDT (transformador diferencial de variación lineal) es colocado en el punto central de la cara inferior de la probeta.
- Medida del descenso del punzón (v): en este caso se registra el descenso del punzón con respecto a la matriz inferior que está en una posición fija (supuesto el punzonado en dirección vertical descendente que es lo más habitual). En este caso, dado que el punzón tiene cierta flexibilidad, este va a deformarse acortando su longitud una cierta proporción de la magnitud registrada, por lo que este efecto debe corregirse después eliminando esta cuantía; para esta corrección de flexibilidad, que recoge la normativa [21] el procedimiento habitual consiste en la obtención de una curva de flexibilidad del utillaje empleado que se detrae de la curva SPT obtenida en virtud de la aplicación del principio de superposición.

Algunos autores [88] utilizan ambas soluciones, dado que la diferencia entre ellas, una vez detraída la flexibilidad del utillaje, coincide con la reducción de espesor de la probeta durante el ensayo, parámetro éste de interés para análisis relacionados con la fluencia del material y con la obtención de propiedades en fractura [21].

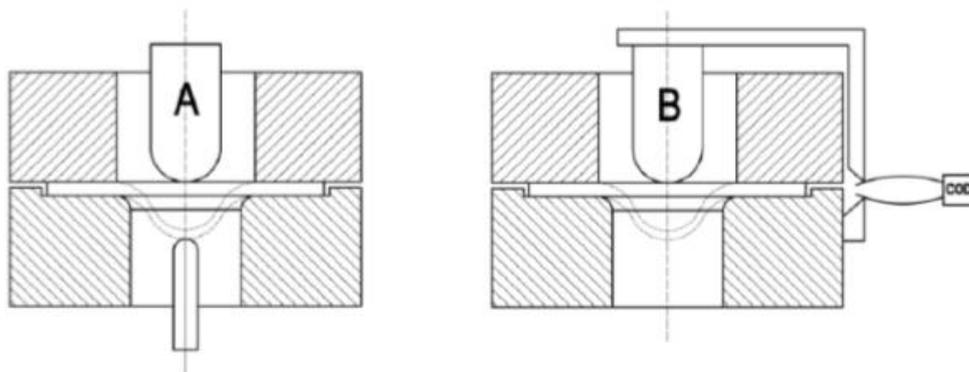


Figura 2.22 Croquis de los sistemas de medición del desplazamiento en SPT: a) comparador LVDT en superficie inferior de la probeta; b) medición del desplazamiento del punzón respecto a la matriz inferior.

2.2.2.3. Curva resultante del SPT

El “output” o resultado obtenido del ensayo SPT, es una curva que representa el registro de carga versus desplazamiento de la cara inferior de la probeta (u) o de descenso del punzón (v); generalmente el tiempo también es registrado.

Cuando la finalidad del ensayo es estimar los parámetros a tracción o en fractura, se representa la carga en función de un desplazamiento (u ó v). La Figura 2.23 [72] representa una curva típica de un ensayo SPT, en la que se pueden distinguir cuatro zonas:

- **Zona I:** Comportamiento de tipo “placa a flexión” en el rango elástico.
- **Zona II:** Comportamiento de tipo “placa a flexión”, con algunas deformaciones plásticas.
- **Zona III:** Comportamiento de tipo membrana, cuando las deformaciones plásticas son ya dominantes y se produce una acusada reducción de espesor en la probeta.
- **Zona IV:** Comportamiento de inestabilidad plástica. Las deformaciones se concentran en una sección anular con gran reducción de espesor hasta que la probeta rompe. Es un fenómeno similar al de estricción producido en ensayos de tracción, salvando las distancias.

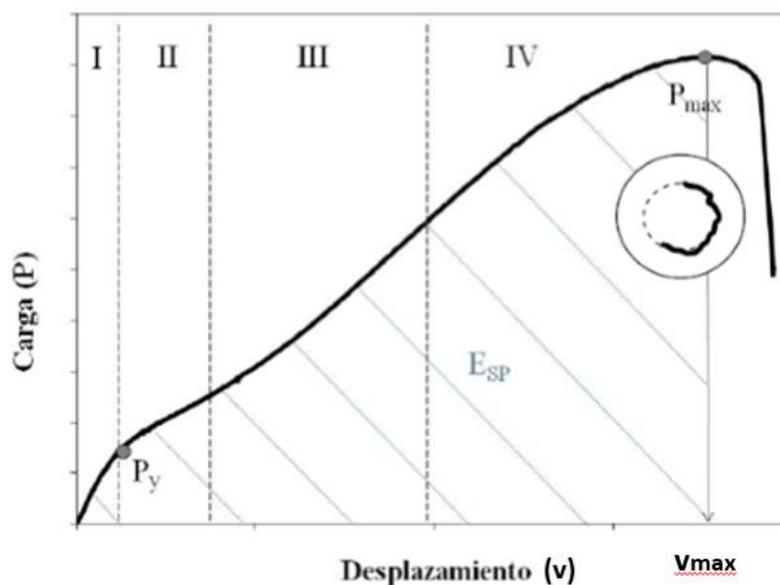


Figura 2.23 Curva Carga vs Desplazamiento característica de ensayos SPT para un material dúctil, con detalle de la ruptura de probeta.

La división de la curva en los distintos regímenes de comportamiento se realiza de forma geométrica, identificando las fronteras entre regiones con los distintos puntos de inflexión presentes en la curva [72]. Así el primer punto de inflexión que tiene lugar marca la transición entre las condiciones de comportamiento elásticas y plásticas, y por tanto tendrá semejanza de micromecanismos con los acontecidos en torno al límite elástico de un ensayo convencional de tracción, y este punto estará relacionado con tal parámetro. Por su parte, el segundo punto de inflexión está relacionado de igual manera con el parámetro mecánico tensión de rotura de un ensayo de tracción.

La influencia del espesor de probeta utilizado tiene su reflejo en el aspecto de la curva obtenida, por ello también ha sido analizado [72]. Se ha comprobado que en las zonas I y II, de

comportamiento elástico y plástico respectivamente, el desplazamiento experimentado por el punzón es función del cuadrado del espesor de la probeta, mientras que a partir de la zona III, de comportamiento tipo membrana, dicho desplazamiento es función lineal del espesor.

En aquellos casos en que se trabaje con un material frágil, o fragilizado por acción de un ambiente, y por tanto con escasa ductilidad, la curva típica puede presentar un aspecto diferente, careciendo del comportamiento tipo membrana (zona III). En este caso el aspecto de la rotura es también distinto, presentando una rotura en forma de estrella, con múltiples fisuras en orientación radial que parten del centro hacia la periferia de la probeta, en lugar el típico aspecto en forma de sonrisa o rotura circunferencial. La Figura 2.24 muestra el aspecto típico de un ensayo SPT realizado en un material frágil.

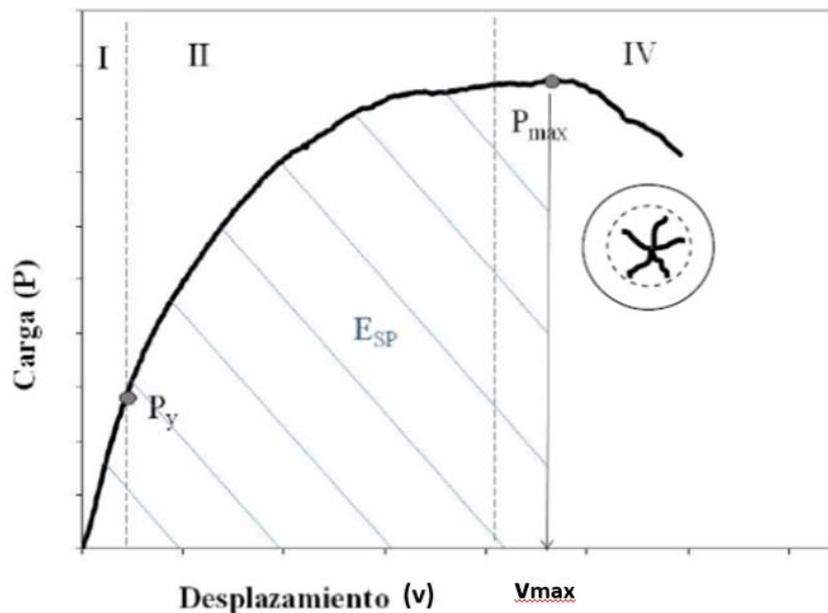


Figura 2.24 Curva Carga vs Desplazamiento característica de un ensayo SPT para un material frágil, con detalle de la ruptura de la probeta.

Mediante simulación por elementos finitos es también posible analizar el comportamiento de la probeta SPT en cada región de la curva. En el gráfico mostrado en la Figura 2.25 puede observarse que en la primera región de la curva las máximas tensiones se localizan en el centro de la probeta, y van mudando hacia la zona de adelgazamiento localizado, a medida que el comportamiento se asemeja más a una membrana. Con el avance del ensayo se hace evidente que la plastificación va extendiéndose por toda la probeta. Este hecho justifica que los materiales con comportamiento frágil rompan según un patrón de “estrella” con fisuras que emanan de su zona central, mientras que en materiales más dúctiles lo más común es la rotura circunferencial, según una corona a cierta distancia del centro [72].

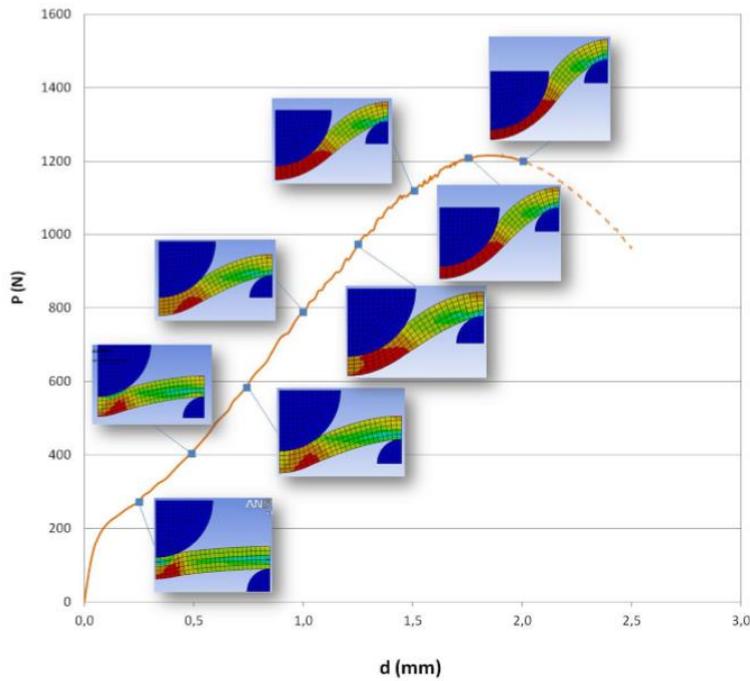


Figura 2.25 Evolución tensional en la probeta SPT en el transcurso de un ensayo (tensiones equivalentes de Von Mises) [72].

Cuando el objetivo del SPT es la estimación de propiedades en fluencia, como ya se ha mencionado, los ensayos se llevan a cabo mediante la imposición de una carga constante hasta atender a la rotura de la probeta, y en este caso, se representa la curva del desplazamiento en función del tiempo. La Figura 2.26 representa el aspecto típico de una familia de curvas realizadas bajo la misma temperatura, pero a diferentes niveles de carga.

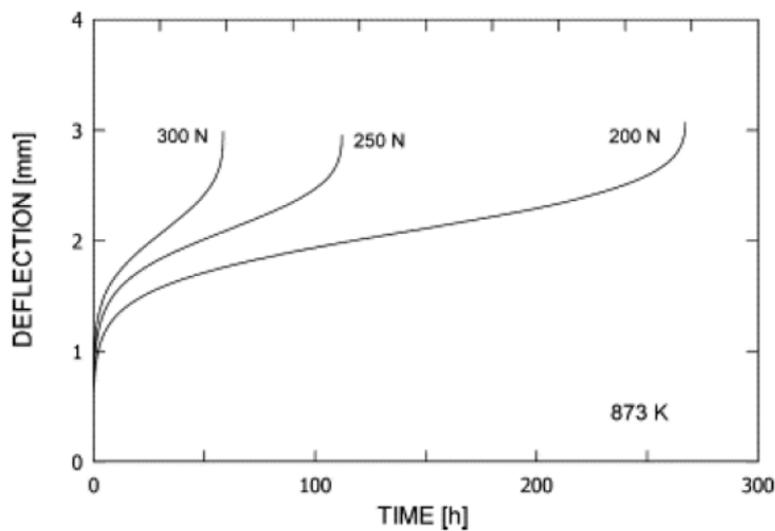


Figura 2.26 Curvas Desplazamiento vs tiempo típicas de SPT de fluencia bajo diferentes cargas estáticas a una misma temperatura.

En estas curvas se distinguen tres zonas, pero pese a asemejarse a las de fluencia primaria, secundaria y terciaria que tienen lugar durante un ensayo de normalizado sobre probeta tipo

uniaxial convencional, representan conceptos bien distintos a ellas. Los niveles de deformación alcanzados en ambos tipos de ensayos son muy diferentes: en un ensayo de fluencia uniaxial la deformación al final de la zona primaria es del orden de 1% ~ 3%, mientras que en ensayos SPT son a menudo superiores al 10%. Esto indica que se producen deformaciones por fluencia primaria, secundaria y terciaria en la probeta y su interacción gobernará el comportamiento durante todo el ensayo, haciendo ilógica la división en las tres zonas de fluencia clásicas. Por ello, otros autores proponen la división en las siguientes zonas [89]:

- **Zona I:** Donde se reduce la tasa de desplazamiento del punzón, debido a la rigidización por carga de membrana y a la flexibilidad del comportamiento tipo placa.
- **Zona II:** En la cual la velocidad de desplazamiento del punzón es constante por efecto del equilibrio entre la fluencia y la reducción de espesor de la probeta (dado que la rigidización provoca una mayor área de contacto punzón-probeta). Según algunas publicaciones [90][91], esta zona se delimita por la región en la que la velocidad de desplazamiento del punzón es inferior al doble de la mínima velocidad experimentada en el ensayo.
- **Zona III:** La probeta sufre estricción, aumenta el daño acumulado y aumenta la velocidad de desplazamiento del punzón hasta conducir a la rotura de la probeta.

En este tipo de ensayos Small Punch de fluencia las condiciones dúctiles o frágiles del material a ensayar determinan también el tipo de fractura en la probeta. En escenarios eminentemente dúctiles la rotura será de tipo circunferencial en un anillo circular de la probeta, y en la zona de comportamiento gobernada por fenómenos de membrana. En escenarios de marcada fragilidad la rotura será de tipo estrella con grietas radiales que parten desde el centro de la probeta a la periferia, mientras que la probeta se comporta como una placa a flexión.

2.2.3. Estimación de propiedades mecánicas mediante técnicas Small Punch

Como se avanzaba al comienzo del apartado 2.2 de esta Tesis Doctoral, el ensayo SPT ha despertado gran interés en la comunidad científica por sus múltiples ventajas comentadas, y hasta la actualidad ha sido utilizado para estimar propiedades mecánicas de materiales metálicos de forma directa. A continuación, se recoge un resumen de las principales aplicaciones hasta la fecha.

La determinación de las propiedades en tracción a través del uso de SPT no es una tarea sencilla, principalmente por dos motivos: el primero es que el ensayo SPT no presenta una naturaleza uniaxial mientras que la resistencia a tracción sí, por lo que la obtención de una correlación no es trivial. El segundo motivo es que el ensayo SPT presenta en su zona plástica un comportamiento como placa empotrada en su contorno al comienzo de la plastificación, pero posteriormente pasa a comportarse como una membrana y por esta razón no es fácil identificar el inicio de la inestabilidad tal y como se hace en un ensayo de tracción al uso.

La mayoría de las correlaciones empíricas entre resultados del ensayo SPT y las propiedades de tracción se basan en la relación con el valor de carga correspondiente al inicio de efectos plásticos, y para la determinación de la resistencia a tracción con el valor de carga máxima registrado durante el ensayo, P_{max} , [92][93][94][95][96].

Se puede realizar estimaciones de propiedades en tracción de diferentes formas:

- A través de correlaciones entre los ensayos de tracción uniaxial normalizados y los parámetros obtenidos de la curva fuerza-desplazamiento del SPT, que son actualmente las más extendidas y las recogidas por la normativa [21].
- A través de formulaciones analíticas que algunos autores han desarrollado en base al estado tensional de la probeta durante el transcurso del ensayo.
- A través de simulaciones por elementos finitos o redes neuronales.

Los métodos basados en correlaciones empíricas y formulaciones analíticas presentan principalmente dos limitaciones: la dificultad para delimitar la carga representativa del límite y la dificultad de disponer de metodologías únicas con las que determinar la resistencia a tracción con independencia de la naturaleza dúctil o frágil del ensayo. En el caso de los métodos numéricos, la principal desventaja suele ser el grado de complejidad requerido [72].

Los métodos numéricos, por último, implican un gran esfuerzo de cálculo, y gran número de simulaciones, incluso con un adecuado diseño de experimentos. Generalmente requieren ir variando las propiedades mecánicas de los materiales empleados para definir los parámetros que rigen el comportamiento elastoplástico y alimentar la base de datos, realizar ensayos SPT para determinar la curva característica de cada material a analizar y validar las curvas de las simulaciones comparando los resultados y optimizando los modelos.

2.2.3.1. Estimación del límite elástico

En el caso de los métodos analíticos, la mayor parte de la bibliografía estima el límite elástico a partir de la carga correspondiente a un punto de la curva SPT que indique el comienzo de condiciones de plasticidad. El límite elástico se deriva de formulaciones basadas en la teoría de elasticidad para el cálculo de la tensión máxima en una placa circular, con espesor h_0 , empotrada en su contorno y sometida a una fuerza vertical centrada, F_y :

$$S_y = \alpha \cdot \frac{F_y}{h_0^2} + \alpha_2 \tag{2.1}$$

Donde α y α_2 son parámetros de ajuste conocidos y h_0 es el espesor de la probeta.

En este contexto, la complejidad de la cuestión reside en la determinación del citado punto de carga que indica el comienzo de condiciones de plasticidad en la probeta, F_y . Una de las propuestas más recientes que ha demostrado un funcionamiento correcto procede de R. Lacalle [72]. Esta propuesta correlaciona el límite elástico con la carga asociada al primer punto de inflexión de la curva del ensayo SPT, tránsito entre las zonas I y II de comportamientos elástico y plástico como se ha comentado previamente, “ P_{I-II} ”. La expresión (2.2) ha sido ajustada experimentalmente mediante el ensayo de 8 materiales de referencia y validada analíticamente mediante modelos de elementos finitos para probetas con espesor de 0,5 mm. “ P_{I-II} ” debe expresarse en N, para obtener “ S_y ” en MPa.

$$S_y = 5,75 \cdot P_{I-II} \tag{2.2}$$

Más recientemente, y en la misma línea, la norma europea EN-10371 [21] y americana ASTM E3205 [20], proponen la siguiente expresión para la obtención del límite de proporcionalidad del 0,2% en MPa.

$$R_{p0.2} = \beta_{Rp0.2} \cdot \frac{F_e}{h_0^2} \quad (2.3)$$

Donde $\beta_{Rp0.2}$ es un parámetro igual a 0,510 ó 0,479 en función de que se esté trabajando con la deflexión de la cara inferior de la probeta (u) o del desplazamiento del punzón (v) respectivamente, haciendo uso de probetas de $0,50 \pm 0,005$ mm, y donde el espesor exacto de la probeta debe computarse (h_0).

Por su parte la llamada fuerza de transición elasto-plástica, F_e , en este caso se determina, tal como muestra la Figura 2.27, mediante la intersección de dos rectas que proceden de ajustes por mínimos cuadrados de la pendiente inicial de la curva y de aquella retrotraída desde un desplazamiento igual a 0,5mm. El punto F_e obtenido mediante este convenio, si bien ha demostrado gran repetitividad en los resultados, debe mencionarse que no es un punto de la curva.

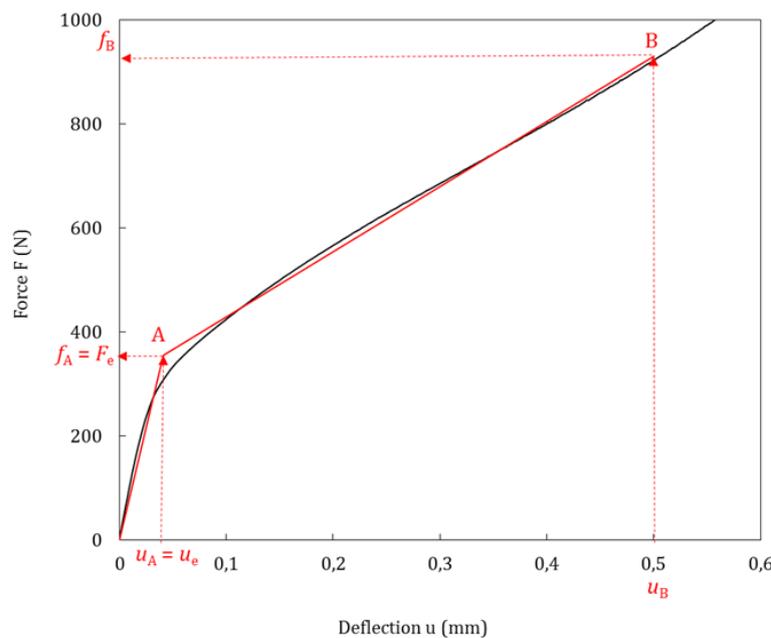


Figura 2.27 Obtención de la fuerza de transición elasto-plástica F_e

2.2.3.2. Estimación de la resistencia a tracción

En el caso de la estimación de la resistencia a tracción, lo más frecuente en la bibliografía es encontrar correlaciones experimentales del tipo mostrado en (2.4), que hace referencia al punto de carga máxima alcanzado durante el ensayo. S_u es el valor de resistencia a tracción en MPa, F_m es la fuerza máxima en N registrada durante el ensayo y h_0 es el espesor de la placa y d_m el desplazamiento en mm alcanzado en dicho punto; β_1 y β_2 son parámetros de ajuste.

$$S_u = \beta_1 \cdot \frac{F_m}{d_m \cdot h_0} + \beta_2 \quad (2.4)$$

En esta línea, hace algunos años R. Lacalle propuso una formulación basada en la curva obtenida del SPT algo más optimizada, que puede ser empleada para un amplio rango de materiales metálicos con independencia de que exhiban un comportamiento dúctil o frágil, y que ha sido validada mediante simulaciones de elementos finitos [72]. La expresión analítica (2.4) tiene la novedad de que no sólo correlaciona el valor de resistencia a tracción, “Su”, la carga máxima registrada “P_{max}”, sino que también lo hace con la fuerza correspondiente al inicio de la inestabilidad plástica en la probeta Small Punch durante el ensayo, “P_{II-III}” (correspondiente al segundo punto de inflexión de la curva SPT, que marca el tránsito entre las condiciones de plasticidad generalizada y membrana). Así la propuesta de la expresión siguiente, introduciendo P_{II-III} y P_{max} en N, permiten obtener la tensión de rotura, S_u, en MPa empleando probetas de 0,50mm para las que se han particularizado los coeficientes numéricos presentados.

$$S_u = 0,74P_{II-III} + 0,17P_{max} \quad (2.5)$$

Más recientemente, al igual que sucede con el límite elástico, la normativa europea EN-10371 [21] y americana ASTM E3205 [20], proponen la siguiente expresión para la obtención de la resistencia a tracción en MPa.

$$R_m = \beta_{Rm} \cdot \frac{F_i}{h_0^2} \quad (2.6)$$

Donde β_{Rm} es un parámetro igual a 0,192 ó 0,179 en función de que se esté trabajando con la deflexión de la cara inferior de la probeta (u) o del desplazamiento del punzón (v) respectivamente, haciendo uso de probetas de 0,50±0,005mm, y donde el espesor exacto de la probeta debe computarse (h₀). Por su parte la fuerza empleada en el cálculo, F_i, se determina directamente como aquella correspondiente a una deflexión de la cara inferior de la probeta u_i igual a 0,552mm o un desplazamiento del punzón v_i igual a 0,645mm.

2.2.3.3. Estimación de la tenacidad a fractura

La estimación de la tenacidad a fractura es uno de los campos en los que más recientemente se ha investigado para la aplicación del ensayo SPT; si bien existen algunos procedimientos recogidos en la normativa ninguno se ha posicionado aún como definitivo. De forma similar a como ocurría en el caso de las propiedades a tracción, la tenacidad a fractura se puede realizar de tres formas:

- **A través de correlaciones empíricas:** lo más habitual son aquellas que buscan la relación entre la tenacidad a fractura y la deformación equivalente a fractura; también hay metodologías que buscan correlaciones con la temperatura de transición dúctil-frágil de un ensayo Charpy. Presentan cierta incertidumbre asociada a la dificultad de plantear una formulación universal válida para todo tipo de metales.
- **A través de simulaciones por elementos finitos:** se validan realizando ensayos SPT para obtener primero las propiedades mecánicas básicas y con estos se simula también la tenacidad a fractura en un segundo paso, aunque suelen presentar cierto nivel de complejidad.
- **A través de métodos analíticos:** actualmente en auge, requieren del empleo de STP modificadas mediante diferentes tipos de defectos o entallas. A menudo las limitaciones

son debidas a la dificultad de ubicar la iniciación de grieta y a que utilizan diagramas de fallo que tienden a sobreestimar los resultados de tenacidad a fractura [72].

Se resume a continuación, por ser una metodología destacada [72][88], la propuesta de R. Lacalle, perteneciente a la Universidad de Cantabria. Esta metodología es la que se encuentra más ampliamente desarrollada en la norma europea EN 10371 [21] dentro de su anexo informativo F. Sus virtudes residen en que se trata de un método de tipo analítico, que se basa en introducir una entalla lateral pasante, que induce el crecimiento de fisura en una orientación elegida, permitiendo de esta manera caracterizar el material en la orientación deseada, lo que mediante probetas SPT sin entallar no sería viable. La Figura 2.28 presenta el tipo de probeta definida para esta aplicación.

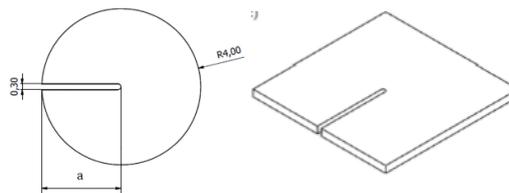


Figura 2.28 Probeta Small Punch con entalla lateral pasante en sus configuraciones de disco circular o probeta cuadrada.

Según el concepto de “Crack Tip Opening Displacement” (CTOD), las grietas existentes en un metal generan cierto grado de deformación plástica en el frente de grieta antes de propagar, enromando la punta. A partir de esto, se demuestra que el valor de CTOD puede definirse geoméricamente en cualquier punto del ensayo, en base al desplazamiento del punzón y a la longitud de la entalla lateral pasante (introducida para simular la debilidad en la probeta). La relación entre Desplazamiento del Punzón (o deflexión de la probeta) y Apertura de la Entalla no depende del material, por lo que se puede generar mediante elementos finitos un ábaco que permita la determinación de “ δ ” para cualquier material a partir de probetas con longitudes de entalla comprendidas entre 3,5 y 4,0 mm (o entre 4,5 y 5,0 mm medidos desde el borde de la probeta en caso de emplearse la configuración cuadrada de 10 mm de lado). Posteriormente, el valor de CTOD crítico puede ser expresado también en función de otros parámetros como K_{IC} , J_{IC} , etc. La Figura 2.29 muestra estos ábacos y la relación entre el parámetro δ y el descenso del punzón.

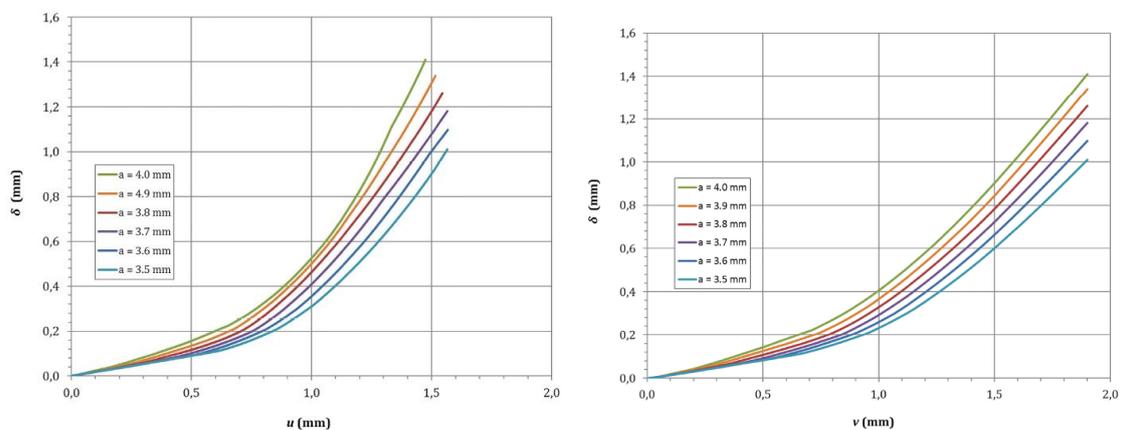


Figura 2.29 Correlación entre el descenso del punzón y el valor de CTOD (δ_{SP}), mediante ensayos SPT [72].

La determinación del punto de inicio de la propagación es posible a partir de las curvas obtenidas en el ensayo, pues se determina el mismo en base a un desplazamiento brusco del punzón, ya que se ha demostrado experimentalmente que en ese momento se genera una discontinuidad en el registro fuerza desplazamiento en las proximidades del punto de carga máxima (ver Figura 2.30).

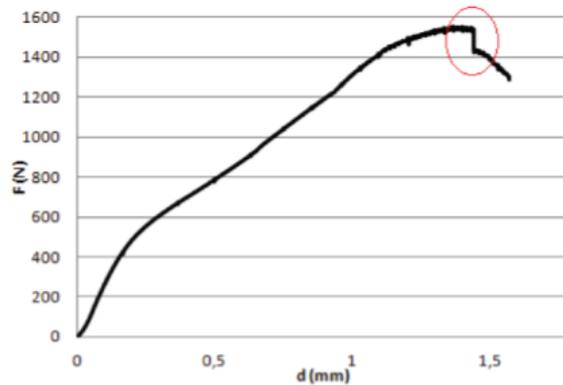


Figura 2.30 Identificación de la discontinuidad que se corresponde con el inicio de la propagación de grieta en probetas SPT con entalla lateral pasante [97].

La validez del procedimiento, sin embargo, viene limitada a un cierto abanico de geometrías de probeta y entalla, ya que el ábaco resultante que se propone fue generado únicamente para ellas.

De forma resumida, los pasos que describe el método son:

- Realizar ensayo SPT en probeta con entalla lateral pasante, para obtener la curva fuerza vs desplazamiento.
- Identificar la iniciación de la propagación localizando, tal y como se ha comentado, el quiebro cercano a la máxima carga y tomando el valor del desplazamiento del punzón en dicho punto.
- Con este valor de desplazamiento del punzón, obtener el valor de CTOD de iniciación de los ábacos propuestos.
- Si se desea expresar este parámetro de fractura en términos de J, debe conocerse o estimarse el coeficiente de endurecimiento del material, n , y el límite elástico del material, S_y . Para ello puede utilizarse un ensayo SPT tal y como explicado en el apartado 2.2.3.1 y 2.2.3.2, obteniendo S_y y la resistencia a tracción, S_u . El coeficiente de endurecimiento se obtiene de la expresión:

$$\frac{1}{n} = 0,3 \cdot \left[1 - \frac{S_y}{S_u} \right] \quad (2.7)$$

- Obtener el parámetro d_n a través de la Figura 2.31:

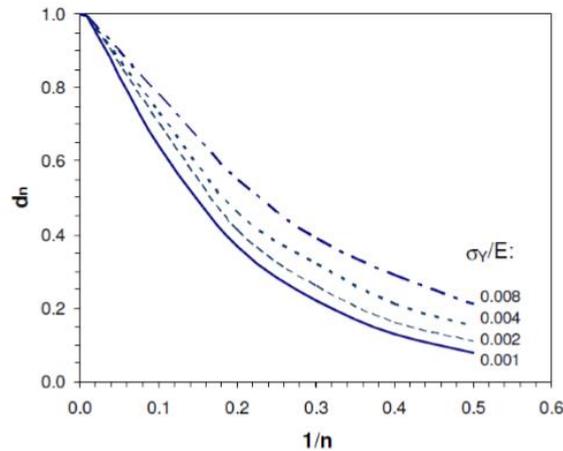


Figura 2.31 Estimación del parámetro d_n en tensión plana en base coeficiente de endurecimiento del material [72].

- Finalmente, se utiliza la expresión propuesta por [98] para expresar CTOD en base a J_{IC} .

$$J_{IC} = \frac{\delta_{SPi} \cdot S_y}{d_n} \quad (2.8)$$

Una vez obtenido el parámetro de iniciación en términos de J , J_{IC} , el mismo puede ser transformado a términos de K , como K_{JC} , mediante expresiones de mecánica de la fractura como la siguiente (2.9), o ser asimismo aplicadas correcciones convenientes como B. Arroyo [15] propone en condiciones de ambientes agresivos para corregir el espesor al de probeta de espesor $1T$ según el uso de la expresión propuesta por Ainsworth y recogida en [46], que particularizada para geometría de probeta SPT de 0,50 mm de espesor resulta en la ecuación (2.10):

$$K_{JC} = \sqrt{J_{IC} \cdot E'} \quad (2.9)$$

$$K_{J_{th25-EAC}}(MPa \cdot \sqrt{m}) = 20 + (K_{J_{th25-EAC}} - 20) \cdot \left(\frac{0.5}{25}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.10)$$

2.2.3.4. Estimación de las propiedades de fluencia

La aplicación del ensayo SPT en la caracterización del comportamiento en fluencia (Small Punch Creep Test o SPC) comenzó a extenderse en los años 90, alcanzando gran aceptación, sobre todo en la industria nuclear y aeroespacial. El ensayo consiste en punzonar una probeta bajo carga constante, a una temperatura determinada durante todo el proceso, y registrando el desplazamiento frente al tiempo.

De modo similar a el caso de la estimación de propiedades a tracción o de la tenacidad a fractura, existen metodologías basadas en correlaciones empíricas, métodos analíticos y simulaciones por elementos finitos. Se resumen a continuación, algunos de los trabajos más destacables:

Algunos de las correlaciones de tipo empírico [99][100], buscan relacionar los resultados del Small Punch Creep con los de ensayos uniaxiales de fluencia, basándose en igualar los tiempos de rotura, equiparando la carga del SPT con la tensión del ensayo uniaxial a una misma

temperatura. Concretamente algunos autores se basan en adaptaciones de la relación Monkman-Grant, considerando que la pendiente de ajuste m es la misma en ambos ensayos:

$$\log t_r + m \cdot \log \dot{\epsilon}_{min} = C \quad (2.11)$$

$$\log t_r + m_{SP} \cdot \log \dot{\Delta}_{min} = C_{SP} \quad (2.12)$$

$$\dot{\epsilon}_{min} = \dot{\Delta}_{min} \cdot 10^{\frac{C-C_{SP}}{m}} = \dot{\Delta}_{min} \cdot 10^{\frac{C-C_{SP}}{m_{SP}}} \quad (2.13)$$

Otros autores [101][102][103], utilizan parámetros de extrapolación, como el de Larson-Miller, para correlacionar los ensayos SPT con los uniaxiales de fluencia.

$$LMP = T \cdot (A + \log t_r) \quad (2.14)$$

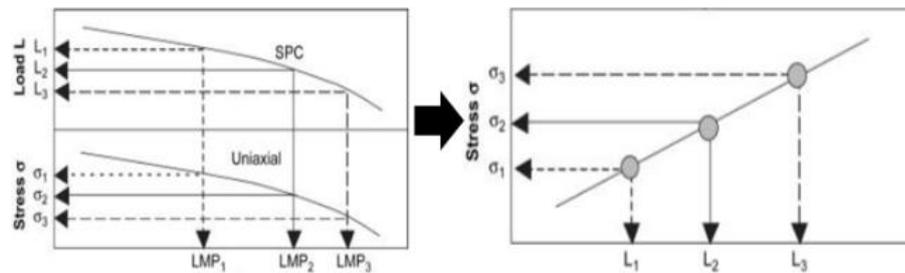


Figura 2.32 Relación entre ensayo Small Punch Creep y ensayo uniaxial de fluencia en base al parámetro de Larson-Miller [102].

Por último, otros autores [104] buscan correlaciones analíticas entre la carga aplicada en el SPT y la tensión equivalente de los ensayos uniaxiales, basándose del modelo de Chakrabarty para una membrana empotrada en un contorno circular, deformada por un punzón. La siguiente expresión relaciona la tensión de la membrana σ_m , la carga aplicada P y el desplazamiento del punzón Δ .

$$\frac{P}{\sigma_m} = 1,72476 \cdot \Delta - 0,05638 \cdot \Delta^2 - 0,17688 \cdot \Delta^3 \quad (2.15)$$

La siguiente expresión, recogida en la norma EN 10371 [21], relaciona la fuerza aplicada en el ensayo SPT con la deflexión de la probeta en el momento en que la velocidad de dicha deflexión de probeta alcanza su valor mínimo, u_{min} :

$$\frac{F}{\sigma} = 1,916 \cdot u_{min}^{0,6579} \quad (2.16)$$

Como puede intuirse de lo anterior, la transformación de la carga registrada en un ensayo Small Punch en valores de tensión uniaxial correspondientes no es una tarea baladí, que en el campo del Small Punch Creep Test supone uno de los principales retos; como ya se verá, abordar dicha conversión en la aplicación del SPT a la determinación de tensiones umbrales a partir de cargas umbrales presenta una problemática similar.

2.2.4. Aplicación del ensayo Small Punch en ambiente agresivo

Algunos autores han empleado el SPT para estimar propiedades de metales en condiciones ambientales adversas tales como Corrosión Bajo Tensión o fragilización por hidrógeno [16][77][105][106], sin embargo, no tanto por el tiempo transcurrido desde las primeras experiencias sino por la proximidad temporal a nuestros días con que la mayor parte de ellas han sido llevadas a cabo, se trata aún de una aplicación muy novedosa para esta técnica. Se trata de uno de los pilares fundamentales de la presente Tesis Doctoral por lo que la dedicaremos un espacio adecuado en la evaluación del estado del arte.

2.2.4.1. Primeras experiencias

Los primeros trabajos donde se utilizó el ensayo SPT en condiciones de fragilización por hidrógeno fueron publicados por Misawa en el año 1988 [107]. Como punto novedoso, Misawa desarrolló un dispositivo para mantener las probetas sumergidas en soluciones acuosas bajo grandes presiones y a temperatura, con el objetivo de calcular la resistencia a la corrosión bajo tensión de un cierto acero irradiado sometido al citado ambiente. Los resultados mostraron que el SPT arrojaba la misma tendencia que los ensayos de tracción a baja velocidad (Slow Strain Rate Tests), validando la viabilidad del SPT como técnica para evaluar la susceptibilidad a la fragilización en aceros inoxidable.

Posteriormente, en 2002 [105], fueron llevadas a cabo experiencias pre-fragilizando probetas durante 24 horas mediante electrolisis catódica y ensayándolas de forma inmediata al aire a velocidades convencionales; el contenido de hidrógeno del material fragilizado era medido y contrastado con los resultados. Como puede verse en las Figuras 2.33 y 2.34, el SPT ejecutado en estas condiciones era capaz de mostrar la acción del ambiente tanto en la forma de la rotura de la probeta (dúctil en sonrisa en el acero sin exponer y frágil en forma de estrella en el fragilizado), como en energía bajo la curva fuerza-desplazamiento del punzón hasta el punto de carga máxima; siendo este último el parámetro numérico empleado en el trabajo para evaluar el efecto de añadir cobre en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en aceros de bajo carbono.

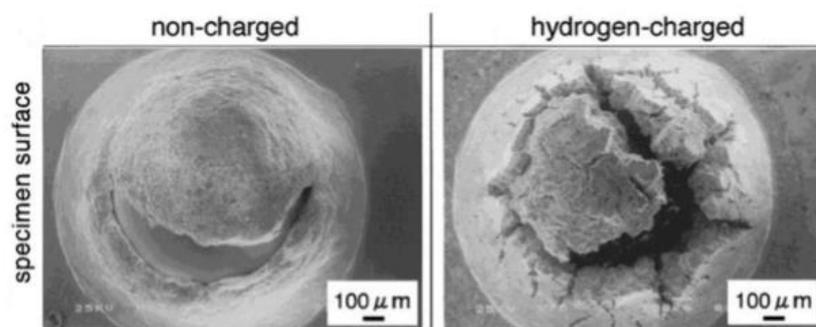


Figura 2.33 Tipologías de rotura de probeta SPT. Izda., probeta sin cargar con hidrógeno; dcha., probeta prefragilizada y ensayada posteriormente [105].

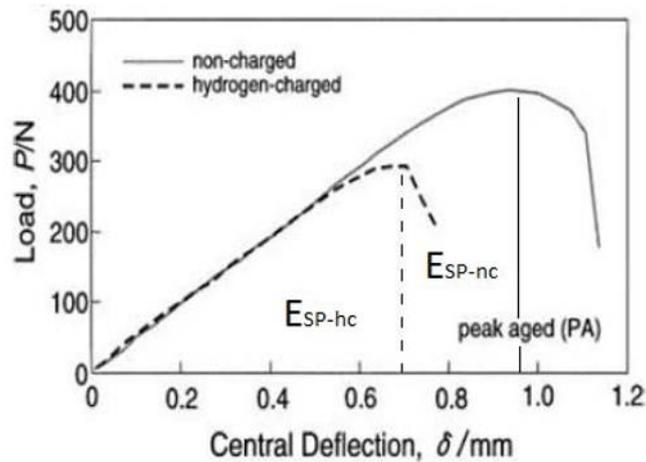


Figura 2.34 Comparativa de curvas de SPT de probetas prefragilizadas con probetas sin carga de hidrógeno. Nótese que la energía bajo la curva prefragilizada es considerablemente menor [105].

En 2007, se publicó un estudio que analiza el efecto de ciertos recubrimientos para proteger contra la fragilización, utilizando SPT. En este estudio destaca el uso de un dispositivo para fragilizar la probeta en un ambiente gaseoso a presión y temperatura [108], retomando de esta forma la senda marcada por Misawa.

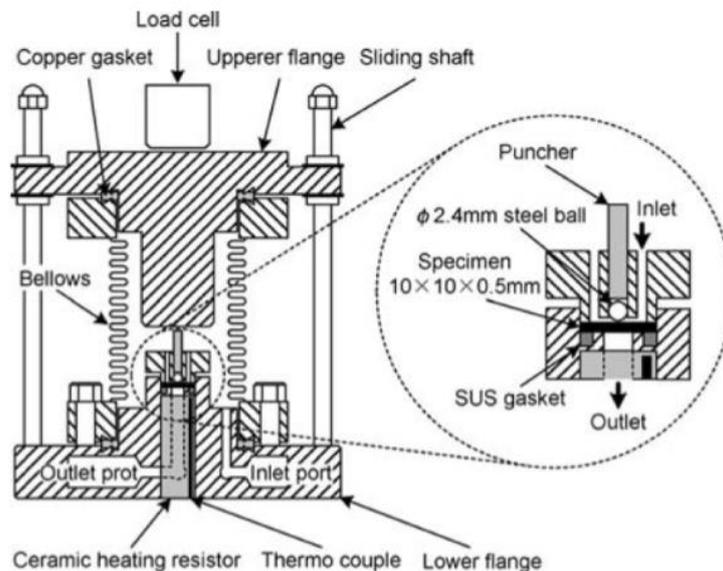


Figura 2.35 Dispositivo presentado por [108].

Más recientemente, en 2013 [77] T. Bai presentó varios trabajos para evaluar la susceptibilidad de acero inoxidable y sus soldaduras en condiciones de corrosión bajo tensión en base a ensayos Small Punch. Los mismos fueron llevados dentro de un ambiente acuoso salino a baja velocidad de sollicitación de $3 \times 10^{-3} \text{mm/min}$.

A partir de ahí, y durante esta última década, es cuando la aplicación de la técnica Small Punch a ambientes adversos ha tenido su mayor desarrollo, demostrándose definitivamente su validez para llevar a cabo caracterizaciones en ambientes agresivos, y acotándose todas las variables pertinentes, como vamos a repasar en los epígrafes siguientes.

2.2.4.2. Principales metodologías de ensayo en ambiente agresivo empleando SPT

Llegados a este punto, debe comentarse que, en este tipo de escenarios, como ya se ha podido intuir del epígrafe anterior, existen dos aproximaciones principales para llevar a cabo las caracterizaciones en ambiente empleando el ensayo Small Punch:

- Ensayos ex-situ o ensayo de probetas pre-fragilizadas [78][80][105][106]: algunos autores prefragilizan las probetas cargándolas con hidrógeno y acto seguido realizan los ensayos al aire, generalmente a velocidades convencionales [105][106]. Si se emplean probetas pre-fragilizadas, éstas deben ser colocadas en ambiente durante un tiempo suficientemente largo, que asegure la completa saturación con hidrógeno de la red microestructural. Seguidamente, se extraen las probetas, se secan y se instalan entre las matrices y a su vez el conjunto en la máquina de ensayos universal lo más rápidamente posible, para minimizar la difusión de hidrógeno al exterior de la probeta.
- Ensayos in-situ o ensayo de probetas en ambiente [78][80][108][109][110]: otros autores recomiendan realizar el ensayo sumergiendo una o ambas caras de la probeta en el ambiente fragilizante dentro del cual se mantiene durante toda la realización de todo el ensayo, el cual suele llevarse a cabo a velocidades de sollicitación lenta, todo ello con el objetivo de evitar la difusión del hidrógeno al exterior de la probeta [19][111] [78]; otros autores proponen directamente sumergir el montaje completo para asegurar unas condiciones estacionarias de difusión de hidrógeno en la probeta [112]. Si el ensayo se realiza estando la probeta sumergida en el ambiente, tras conseguir el estado estacionario de difusión de hidrógeno en la probeta podrá darse comienzo al ensayo aplicando el punzonado hasta la rotura de la misma.

2.2.4.3. Tiempo de fragilización de probetas SPT y carga por una o ambas caras.

Tanto en los ensayos in-situ como en los realizados al aire deben conseguirse unas condiciones estables de distribución de hidrógeno previas al inicio de la sollicitación. Por ello, se recisa un tiempo previo de fragilización. Sobre el tiempo necesario para la correcta fragilización de la probeta SPT, la bibliografía habla de tiempos teóricos de carga inferiores a 1 hora para alcanzar la condición estacionaria, teniendo en cuenta el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro [36]. Sin embargo, dado que en muchas ocasiones las probetas que posteriormente son ensayadas in-situ se fragilizan dentro del mismo utillaje, o ya bien pueden existir condiciones que dificulten el comienzo de la entrada de hidrógeno en el material que lo anterior no contempla, B. Arroyo decidió en 2017 [15] llevar a cabo una campaña experimental para estudiar este fenómeno.

Sus trabajos consistieron en el ensayo al aire de probetas pre-fragilizadas a la velocidad estándar de 0,01 mm/s [81], tras tiempos de exposición a polarización catódica a 5mA/cm² en una solución ácida de 1N de H₂SO₄ en agua destilada durante 2, 5 y 15 horas, para observar si se presentaban diferencias en su comportamiento; en este caso las probetas fueron expuestas por ambas caras. Como resultado, que se muestra en la Figura 2.36, pudo comprobarse que las curvas obtenidas no presentaron diferencias sustanciales ni en la tipología de la curva, ni en las cargas máxima alcanzadas y los desplazamientos del punzón sobre las mismas, ni en la energía bajo la curva pudiendo considerarse equivalentes. Por todo ello, y en concordancia con otras

fuentes, se decidió tomar 2 horas como tiempo estándar de fragilización para probetas Small Punch en medios agresivos.

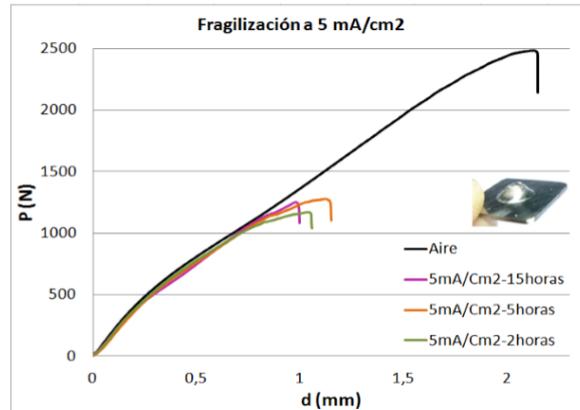


Figura 2.36 Curvas de ensayo al aire sobre el acero Cr-Ni-Mn bajo 5 mA/cm² tras 2, 5 y 15 horas de pre-fragilización comparadas con la del material sin efectos ambientales [15].

En el año 2015, la Universidad de Cantabria junto con la Universidad de Oviedo [78], publicó un trabajo conjunto en el que, entre otras cosas, se evaluaba la carga de las probetas SPT en ambiente expuestas por ambas caras o únicamente por una de ellas. Para ello, se precargaron las mismas en hidrógeno en las dos configuraciones y fueron posteriormente ensayadas al aire. Las probetas fueron fragilizadas durante 2 horas mediante una solución líquida en condiciones de polarización catódica y los punzonamientos se realizaron a velocidades en el rango recomendado por [81]. Se empleó un dispositivo que permitía fragilizar las probetas por la cara más traccionada mientras que se punzonaba por la otra cara de la probeta.

La Figura 2.37 muestra claramente la reducción de propiedades mecánicas y cambio de tipología de curva en las probetas fragilizadas frente a las ensayadas sin carga al aire, sin embargo, no muestras diferencia alguna entre las probetas cargadas en ambas o ya bien solamente en una de sus caras. Es por esto que puede concluirse que la fragilización resulta equivalente ya sea llevada a cabo por una o ambas caras, siempre que se haga durante un tiempo suficiente (por ejemplo, 2h como se ha comentado).

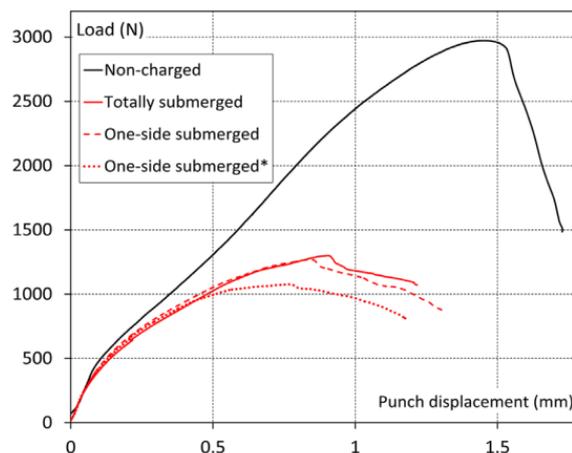


Figura 2.37 Comparativa de curvas SPT de acero CrMoV-2 sin fragilización por hidrógeno y con pre-fragilización por una o ambas caras [78].

2.2.4.4. *Tiempo de desorción de hidrógeno en probetas y validez de ensayos ex-situ*

Como se ha comentado, los ensayos ex-situ, o sobre probetas pre-fragilizadas ensayadas posteriormente al aire, constituyen una herramienta útil a la hora de evaluar la susceptibilidad al ambiente. Sin embargo, dado el pequeño espesor de las probetas SPT, y por tanto el corto tiempo de carga de las mismas que se ha cifrado en 2 horas, debe ser también tenida en cuenta esta propiedad a la hora de llevar los ensayos a cabo. Ya que si la preparación, o el mismo ensayo, ocupan un tiempo lo suficientemente grande podría producirse una desorción de tal cantidad en la probeta que provocase que la situación ensayada difiriese en gran medida de la situación ambiental analizada.

Para ello, B. Arroyo presentó un estudio [106] en 2014 en el que cargo bajo cuatro niveles de agresividad diferentes un acero de alta resistencia de contenido de hidrógeno inicial 0,9 ppm con contenidos totales entre 1,8 ppm y 5,6 ppm, los cuales dejó posteriormente difundir al aire llevando a cabo análisis de contenido de hidrógeno una vez transcurridos 5 y 15 minutos respectivamente para observar su evolución. La figura siguiente muestra los resultados, pudiéndose observar que, en todos los casos, una vez transcurridos los primeros 5 minutos la pérdida de contenido se cifra en el entorno de 0,5 ppm aproximadamente, y una vez transcurridos 15 minutos los contenidos ya han perdido una proporción muy importante. Es por ello que este autor propone que, cuando vayan a realizarse ensayos sobre probetas pre-fragilizadas, o ensayos ex-situ, los mismos se completen dentro del menor tiempo posible tras su extracción del medio para ser lo más representativos posible, y que en ningún caso se superen los 5 minutos. Por ello, propone el empleo de velocidades convencionales, del entorno de 0,01mm/s, para satisfacer este requisito.

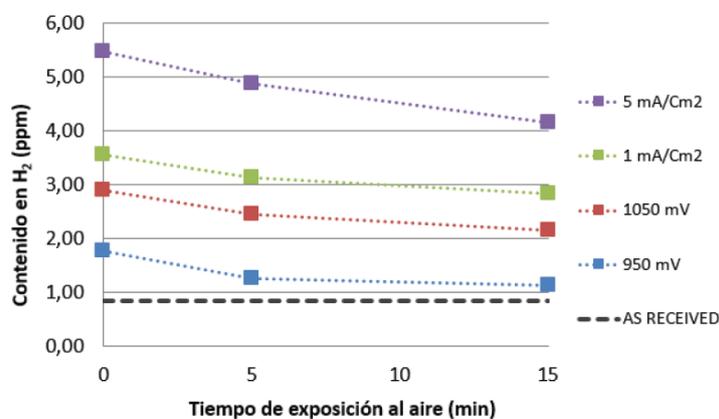


Figura 2.38 Contenido de hidrógeno en función del tiempo de exposición al aire en diferentes ambientes [106]

2.2.4.5. *Ensayos ex-situ frente a ensayos in-situ*

Como ya se ha comentado anteriormente, los ensayos sobre probetas pre-fragilizadas (o ex-situ) y los ensayos en ambiente (o in-situ) son las dos técnicas existentes para llevar a cabo caracterizaciones en ambiente empleando el ensayo Small Punch. Es por ello por lo que en el año 2015, en una publicación conjunta de la Universidad de Cantabria junto con la Universidad de Oviedo [78], ambas fueron comparadas. El siguiente gráfico, compara las curvas SPT de dos aceros CrMoV con diferente microestructura (azul y rojo) bajo tres condiciones de ensayo: probetas sin fragilizar (línea continua), probetas pre-fragilizadas y ensayadas al aire (línea de puntos), y probetas fragilizadas y ensayadas sumergidas en el medio (línea de trazos). Puede

verse que en el caso del CrMoV-2 (material rojo), que presentaba una microestructura de bainita acicular, no se observaron grandes variaciones entre las probetas pre-fragilizadas y las ensayadas en ambiente, aunque sí respecto al caso sin fragilizar. Por el contrario, en el caso del CrMoV-1 (material azul), con estructura de martensita revenida y por tanto menos susceptible a verse afectada por la presencia de hidrógeno, tanto las probetas pre-fragilizadas como las que estaban sin fragilizar presentaron un comportamiento mecánico similar, observándose la reducción de las propiedades mecánicas únicamente en las probetas ensayadas en ambiente. En todos los casos los ensayos fueron llevados a cabo a la misma velocidad de 0,2mm/min (0,0033 mm/s), es decir un orden de magnitud más lento que la velocidad habitualmente recomendada por la normativa, teniendo los ensayos una duración de entre 5 y 10 minutos aproximadamente.

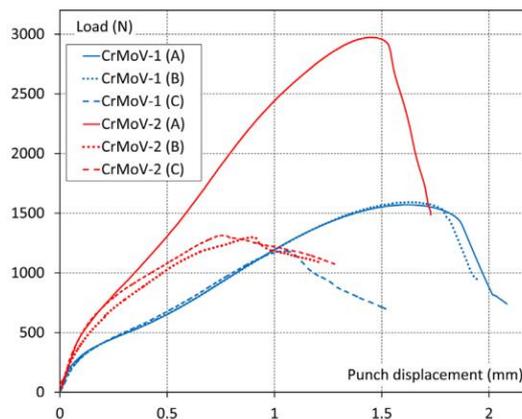


Figura 2.39 Comparativa de curvas SPT en ambos materiales: a) con probetas sin fragilizar; b) con probetas prefragilizadas y ensayadas al aire; c) con probetas fragilizadas y ensayadas en ambiente [78].

En este trabajo también se observa que los micromecanismos de rotura que aparecen en los ensayos pre-fragilizados en probetas planas de tracción y en probetas SPT son semejantes. En el acero CrMoV-1, las macro y micrografías de probetas sin fragilizar y las prefragilizadas se asemejan, mientras que son bien diferentes a las de probetas ensayadas en ambiente, de tipología más frágil. En el acero CrMoV-2, las imágenes de probetas sin fragilizar, más dúctiles, presentan diferencias evidentes frente a las pre-fragilizadas y a las ensayadas en ambiente, marcadamente más frágiles.

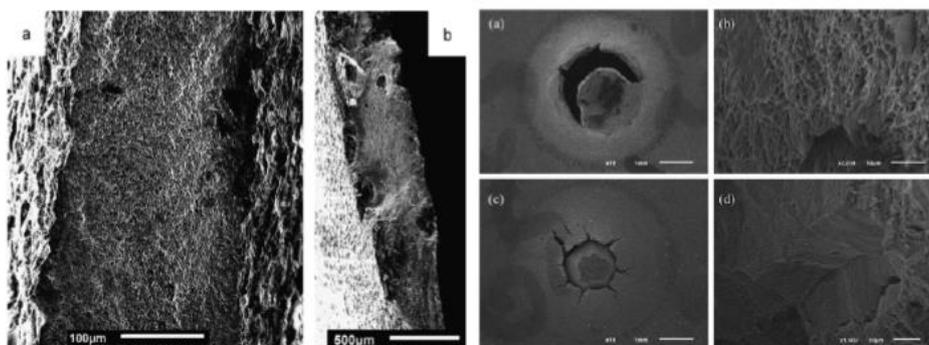


Figura 2.40 Comparativa de micromecanismos de rotura en tracción SPT en el acero CrMoV-2: Izqda. a) ensayo de tracción sin presencia de hidrógeno; Izqda. b) ensayo de tracción prefragilizado; Dcha. a) y b) macro y micrografía sin presencia de hidrógeno; Dcha. c) y d) macro y micrografía prefragilizado [78].

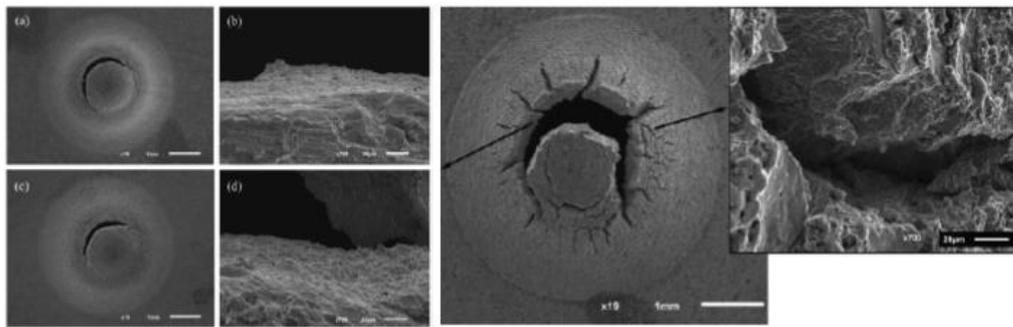


Figura 2.41 Acero CrMoV-1. Izqda. superior: macro y micrografías de probetas sin hidrógeno; Izqda. inferior: macro y micrografías de probetas prefragilizadas; Dcha.: macro y micrografía de probetas ensayadas expuestas por una cara al ambiente [78].

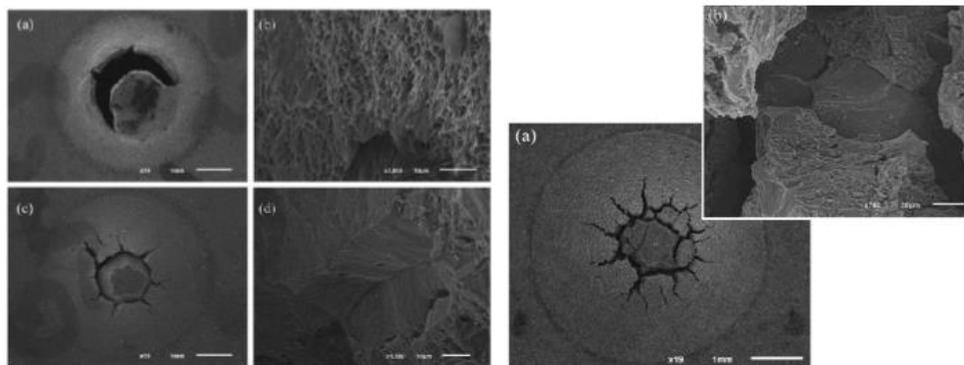


Figura 2.42 Acero CrMoV-2. Izqda. superior: macro y micrografías de probetas sin hidrógeno; Izqda. inferior: prefragilizada; Dcha.: ensayada expuesta por una cara al ambiente [78].

El hecho anterior pone de manifiesto una de las limitaciones de los ensayos ex-situ señaladas por algunos investigadores, pues los mismos funcionan muy bien en aquellos materiales cuya microestructura sea capaz de afectarse fácilmente por el hidrógeno (material rojo CrMoV-2). Sin embargo, aquellas microestructuras con mayor dificultad de afección (material azul CroMoV-1) requerirán de un aporte continuo del medio agresivo que le permita causar todo su poder fragilizante, ya que sino la caracterización obtenida puede no reflejar la completa merma de propiedades (como sucede en este caso). Además, en estos casos, para tratar de permitir al hidrógeno un mayor efecto fragilizante, se debería optar por reducir la velocidad de sollicitación.

Pero, al llevar a cabo ensayos ex-situ no debe olvidarse la difusión hacia el exterior de parte del hidrógeno que las probetas tuvieron al terminar la precarga, lo que redundaría en una competición sin un ganador claro entre la mejora por la reducción de tasa de sollicitación y la pérdida de poder fragilizante por desorción de hidrógeno al exterior. Por ello, si bien las caracterizaciones ex-situ suponen una buena herramienta para evaluar susceptibilidades, sobre todo en lo referente a resistencia a tracción [15], no lo son como herramienta última de caracterización de propiedades en ambiente, siendo recomendables las caracterizaciones dentro de la fuente ambiental.

2.2.5. Velocidades óptimas de sollicitación para ensayos SPT en ambiente

Una cuestión ampliamente recogida en la literatura es que los ensayos en ambiente se ven afectados por la velocidad de sollicitación [113], existiendo incluso recomendaciones sobre aquellas a emplear en la normativa [12]. Si bien es lógico asumir que este efecto debe ser hecho extensivo a los ensayos SPT, existen algunos trabajos que lo acotan y que se repasan a continuación.

2.2.5.1. Influencia de la velocidad de sollicitación en los ensayos SPT en ambiente

Como se acaba de comentar, dado entre otras cosas por el reducido espesor de probeta, para conseguir caracterizaciones SPT eficaces en ambientes agresivos lo más recomendable es llevarlas a cabo con las probetas en continua exposición al mismo. Por otro lado, está también ampliamente recogido en la literatura que los ensayos en ambiente se ven afectados por la velocidad de sollicitación [113]. Para asegurar que el hidrógeno despliegue todo su efecto, y que el proceso sea gobernado por la interacción material-ambiente, se aplican velocidades muy por debajo de las de los ensayos convencionales.

En 2019 un trabajo de la Universidad de Cantabria [114] presentó los resultados de ensayar in-situ aplicando distintas velocidades de punzonado a probetas SPT entalladas que habían sido prefragilizadas previamente durante dos horas. Se estudió el efecto de una velocidad en el rango habitualmente empleado (0,01mm/s) [21], otra 5 veces inferior (0,002mm/s) y otra tres órdenes de magnitud inferior (5E-5 mm/s) Como puede verse en la Figura 2.43, el medio produjo daño importante en el material reduciendo sus propiedades mecánicas, dadas por menores cargas máximas y desplazamientos alcanzados cada vez más a medida que se reducía la velocidad, así como menor energía bajo la curva. De todo ello, el trabajo desprende que para que la caracterización SPT en ambiente sea representativa debe emplearse una velocidad de punzonado varios órdenes de magnitud inferior a las recomendadas en la normativa [21].

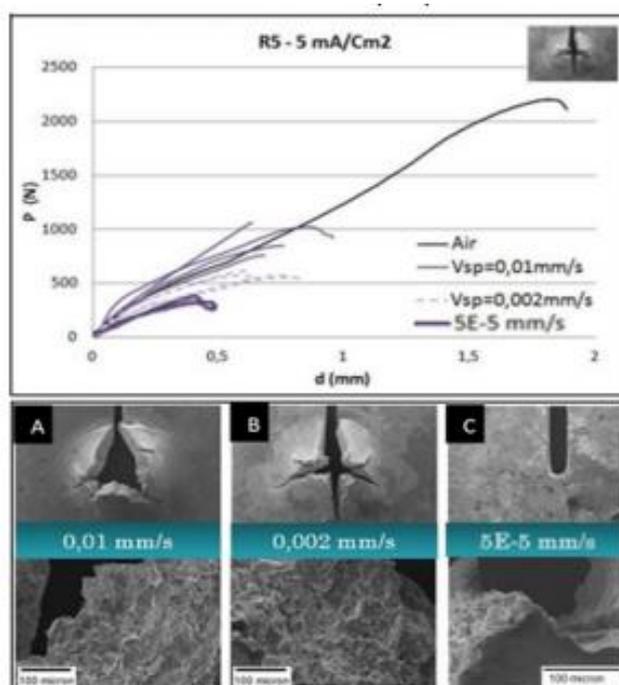


Figura 2.43 Curvas y fractografía de SPT prefragilizado y ensayado al aire con velocidades de sollicitación convencionales [114].

2.2.5.2. *Ensayos SPT en ambiente bajo carga constante. Mecánica que rige el proceso*

En 2017 B. Arroyo [15] propuso una metodología pionera en este campo, describiendo una novedosa metodología basada en la realización de ensayos SPT in-situ bajo carga constante mantenida en ambiente fragilizante. El proceso consiste en la carga de hidrógeno de las probetas SPT durante un tiempo de al menos dos horas y la posterior aplicación de una fuerza constante sobre la misma manteniendo las condiciones estacionarias de aporte de hidrógeno, hasta registrar su fallo; si bien esta técnica es habitual para el estudio de la fluencia mediante SPT, es totalmente novedosa para su utilización en escenarios con influencia de ambiente fragilizante. El registro tiempo vs desplazamiento del punzón presenta un aspecto como el mostrado en la Figura 2.44, con una primera zona de asentamiento del punzón en la probeta (zona I), una zona central (zona II) que abarca la mayor parte del ensayo con una pendiente cuasi-constante que representa la velocidad de desplazamiento del punzón, y una última zona (zona III) que comprende la inestabilidad y fallo final de la probeta.

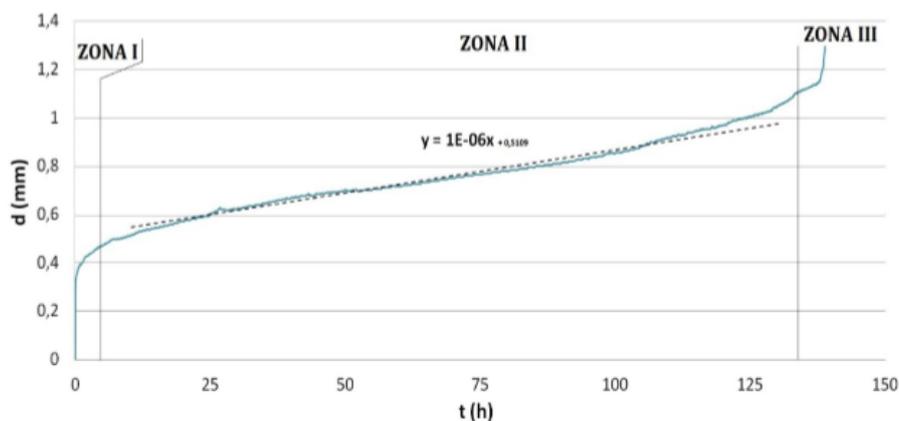


Figura 2.44 Ejemplo de curva típica de los ensayos Small Punch bajo carga estática en ambiente [15].

Una vez definida la tipología de curva prevista se desarrolló un plan de trabajo experimental para analizar la influencia de la carga y del ambiente, comprobándose que:

- A igualdad de ambiente, para una carga mayor, la curva presenta un desplazamiento inicial también mayor, un tiempo de rotura menor, y una velocidad de desplazamiento del punzón en el segundo tramo (función de la carga aplicada) también mayor.
- A igualdad de carga aplicada, una mayor agresividad en el ambiente implica un menor tiempo de rotura, una mayor velocidad de desplazamiento en el segundo tramo, pero un desplazamiento menor en el momento de la rotura. Los micromecanismos de fallo que actúan son semejantes que en los ensayos convencionales SSRT.

Todo ello, permite afirmar que el ensayo SPT constituye una herramienta capaz de producir condiciones umbrales en ambientes de fragilización por hidrógeno, permitiendo establecer parámetros de diseño tales como la carga SPT umbral de un material en un cierto ambiente.

Para tratar de arrojar un poco más de luz sobre la mecánica que rige este proceso, en [115] B. Arroyo llevó a cabo una serie de ensayos interrumpidos a lo largo de una curva de ensayo a carga constante, tal como se presenta en la figura siguiente. Según puede verse, al comienzo de la zona II de la curva (punto tras 45 minutos) comienzan a desarrollarse grietas en sentido radial,

que conforme pasa el tiempo van creciendo en número y longitud conformando un típico patrón en estrella coincidente con un fallo frágil de probeta SPT; conforme el sistema va agrietándose comienza a observarse también una fisuración secundaria en dirección perpendicular a las grietas. La acumulación progresiva de este daño en la probeta provoca una variación en la capacidad resistente del sistema y por tanto en su flexibilidad que justifican la velocidad cuasi-constante de desplazamiento del punzón en la zona II. Finalmente, cuando el daño aculado es tal que el sistema es incapaz de soportar la carga impuesta, sucumbe y falla la probeta (zona III).

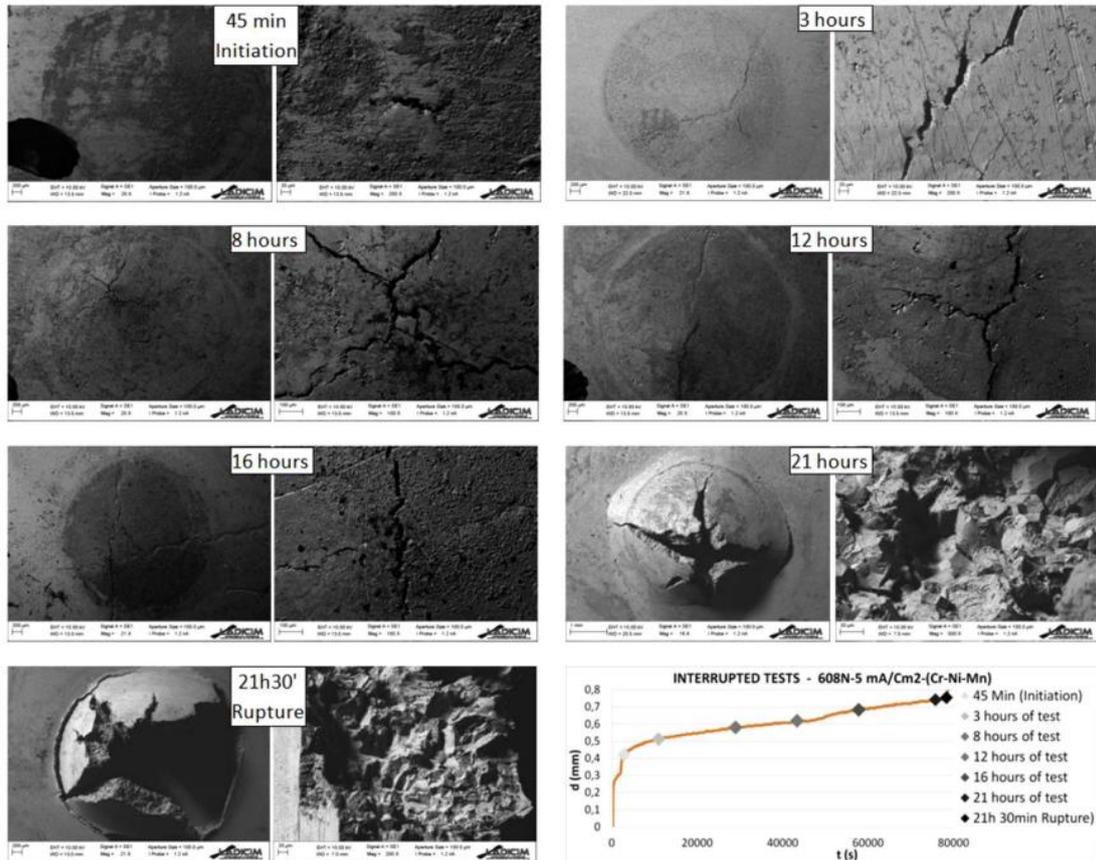


Figura 2.45 Set de ensayos bajo carga constante de 608N interrumpidos en un acero Cr-Ni-Mn bajo un ambiente de polarización catódica a $5\text{mA}/\text{cm}^2$ en electrolito ácido [115].

2.2.5.3. Velocidades recomendadas para ensayos SPT en ambiente

Así, para evaluar cómo de lentas deben ser estas velocidades de punzonado para que sea la interacción material-ambiente la que gobierne el proceso, B. Arroyo y otros autores [115] realizaron ensayos SPT en un mismo ambiente bajo cargas constantes de valor decreciente, obteniendo fallos de probeta tras tiempos cada vez más largos. Su objetivo era llegar a determinar aquella carga umbral donde el fallo no se produjera, o lo hiciera tras un tiempo muy largo, ya que sería bajo estas condiciones cercanas al umbral donde el sistema desarrollase naturalmente una velocidad de punzonado umbral en la que los efectos mecánicos desaparecen y únicamente actúa la interacción material-ambiente. Como puede apreciarse en la figura, esto sucede en el rango de E^{-6} a E^{-7} mm/s, es decir 5 órdenes de magnitud inferior a las velocidades de punzonado habitualmente recomendadas para caracterizaciones al aire [21] (ver Figura 2.46).

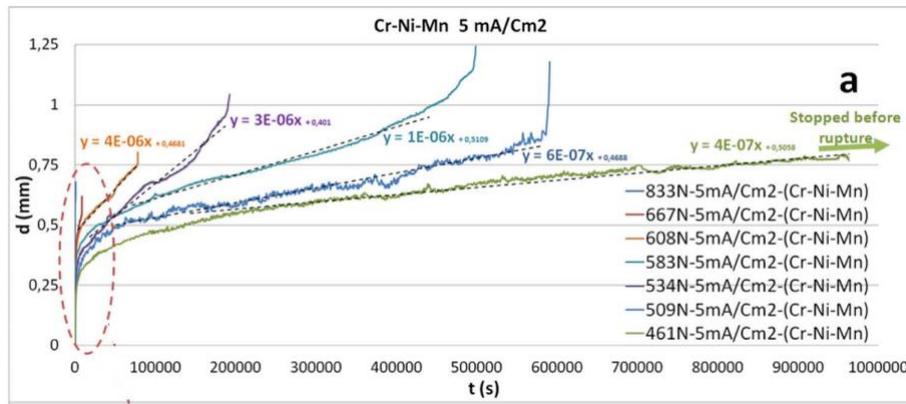


Figura 2.46 Set de ensayos SPT bajo carga constante [115].

Por lo tanto, los ensayos SPT bajo carga constante son adecuados para reproducir fragilización por hidrógeno, ya que aseguran la reproducción de los micromecanismos presentes en escenarios reales, sin embargo, su desventaja es el enorme tiempo que consumen. Por ello, si se desea llevar a cabo caracterizaciones en ambiente deberán emplearse velocidades en el rango de E^{-6} a E^{-7} mm/s.

2.2.6. Estimación de parámetros mecánicos en ambiente agresivo mediante SPT

A continuación, y en base a los aspectos anteriormente analizados para la aplicación de los ensayos SPT en condiciones ambientales adversas, se enumeran las principales aplicaciones prácticas para la estimación de parámetros mecánicos y sus limitaciones.

2.2.6.1. Ensayos ex-situ para evaluación de susceptibilidad

La primera técnica, y más sencilla, consiste en la exposición de las probetas al medio agresivo durante un tiempo de al menos 2 horas y su posterior ensayo a velocidades convencionales de acuerdo a los procedimientos recogidos en la normativa [21] para la estimación de propiedades en tracción o en fractura.

Esta es una técnica madura, que no aporta mayores incertidumbres que la realización de un ensayo SPT convencional. Sin embargo, cabe recordar sus limitaciones en lo ya tratado respecto a la difusión del hidrógeno hacia el exterior de la muestra, así como a la posibilidad de no sufrir una fragilización completa en el caso de probetas de materiales con microestructuras de difícil afeción, como ya se ha visto.

A pesar de todo ello, constituye una alternativa rápida, sencilla y económica para la caracterización del daño por ambiente en lo referente a los micromecanismos de fallo presentes, pero que deberá evitarse a la hora de llevar caracterizaciones precisas en ambiente, al igual que ocurre en los ensayos convencionales. Esta técnica debe emplearse de forma cualitativa ya que no se asegura la obtención de los parámetros umbrales.

2.2.6.2. Estimación de la tensión umbral en ambiente

Como se ha comentado, mediante la realización de ensayos in-situ a velocidades muy lentas (E^{-6} ó E^{-7} m/s), o incluso mediante la imposición de cargas constantes, es posible determinar la fuerza umbral de un ensayo SPT de un cierto material expuesto a un cierto ambiente. Sin embargo, un tema de mayor calado resulta ser la conversión de dicha fuerza umbral en una

tensión umbral; esta problemática también se presenta en los ensayos SPT en fluencia, llevándose varias décadas para tratar de resolverla, ya que no es trivial.

Algunos estudios recientes se han focalizado en buscar correlaciones entre los parámetros obtenidos a través de ensayos SPT en ambiente, y las tensiones o velocidades de deformación obtenidas a través de ensayos SSRT según ISO 7539 [12]. Así, por ejemplo, en [15] se propone establecer una relación entre la carga SPT y la tensión máxima o media en ensayos SSRT para el mismo tiempo de rotura, si se desarrollan en un mismo ambiente. Esta opción no es definitiva, ya que permite estimar valores tensionales en condiciones de fragilización por hidrógeno a partir de ensayos SPT únicamente realizando de forma previa algunos ensayos SSRT normalizados en el ambiente deseado para obtener los parámetros de ajuste necesarios. En el mismo trabajo se establece adicionalmente en [15] una relación entre la velocidad de deformación del ensayo SSRT y las velocidades de desplazamiento obtenidas del ensayo SPT, basándose en mecanismos importados de su aplicación a condiciones de fluencia y demostrando su validez en el caso de ambientes agresivos. Así para un tiempo de rotura dado (parámetro clave en el diseño de vida de componentes fragilizados) [79] establece que cuando los valores de la velocidad del punzón en un ensayo SPT y la velocidad de deformación en el material en un ensayo SSRT tienen el mismo valor numérico en sus respectivas unidades, los tiempos de rotura en ambas situaciones serán semejantes.

Este método tampoco es directo, ya que sería necesario llevar a cabo una pequeña batería de ensayos SPT en el ambiente deseado empleando diversas condiciones de carga estática, que produzcan la rotura de la probeta a diferentes tiempos, se podrán y con ello calibrar el modelo para poder obtener después tiempos de rotura, velocidades de deformación o cargas umbral, pero no tensiones umbral sin pasar por una segunda correlación con ensayo SSRT.

En vista de todo ello, puede intuirse que los futuros avances en este campo deberán ir focalizados a la búsqueda del parámetro tensión umbral directamente a partir de ensayos SPT, o al menos sin necesidad de llevar a cabo una batería de ensayos para su ajuste en cada situación que pretenda ser estudiada.

Así, en la presente Tesis Doctoral, como se verá en los capítulos 3 y 4, se propone una novedosa metodología para estimar la tensión umbral mediante ensayos SPT. Dicha metodología combina el uso del ensayo SPT bajo cargas constantes con la técnica de carga por escalones recogida en ASTM F1624 [14], adaptada a los condicionantes del SPT, la cual permite reducir no sólo la cantidad de material necesario, sino también el número de probetas y el tiempo de ensayo de forma muy notable respecto a las metodologías mencionadas.

2.2.6.3. Estimación de la tenacidad a fractura en ambiente

Son muy escasas las contribuciones en el campo de la estimación de propiedades en fractura en ambiente agresivo mediante técnicas SPT.

En 2016 en [15] se presenta como parámetro de comparación frente a la tenacidad a fractura obtenida en ensayos normalizados de fisuración a baja velocidad, el término de energía de iniciación de daño por ambiente. Este parámetro representa la energía bajo la curva hasta el punto en que un ensayo SPT en ambiente deja de ser coincidente con un homólogo sin afección ambiental, siendo esta la única causa de esa separación de las curvas, y por tanto la energía

crítica a partir de la cual la interacción material-ambiente resulta dañina. En este trabajo fueron utilizadas probetas con entalla lateral pasante, obteniéndose un buen ajuste entre la energía de iniciación y el parámetro K_{IEAC} obtenido a partir de probetas C(T) 1T ensayadas siguiendo la metodología propuesta por [72] en un ambiente de polarización catódica de $5\text{mA}/\text{cm}^2$ a velocidades del entorno de $E^{-9}\text{m}/\text{s}$, tal como se presenta en la Figura 2.47, así como una buena correspondencia de micromecanismos de fallo en ambos tipos de ensayo. Así, quedo demostrado que el SPT es capaz de reproducir, al menos de forma cualitativa, las mismas tendencias de los ensayos normalizados.

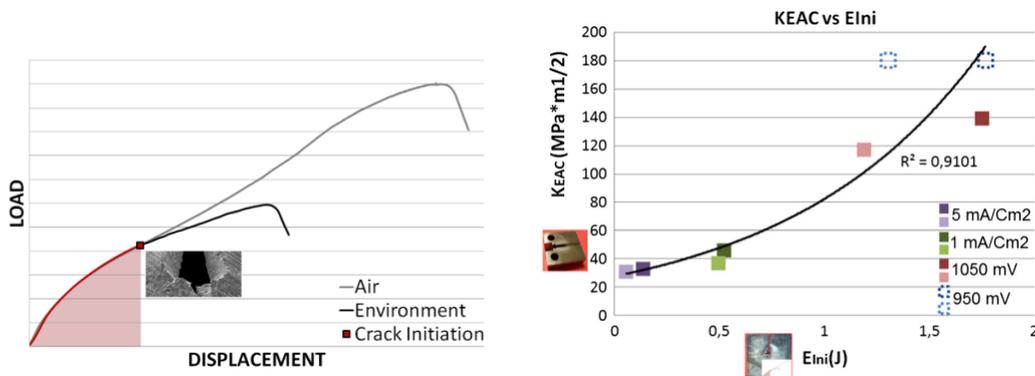


Figura 2.47 Izda. Concepto de energía de iniciación del daño por ambiente, $E_{ini-EAC}$. Dcha.: Relación entre la energía para el daño por ambiente y K_{IEAC} [15].

En otro trabajo [116] los mismos autores, ensayaron probetas SPT con entalla lateral pasante en ambiente a velocidades de $0,01\text{mm}/\text{s}$, $0,002\text{mm}/\text{s}$ y $5E^{-5}\text{mm}/\text{s}$ en condiciones de polarización catódica, obteniendo el valor de tenacidad a fractura K_{Jc} de acuerdo a [21], y normalizado para un espesor de probeta de 25mm de acuerdo a [46]. Por un lado, pudieron comprobar que, tanto los ensayos como el parámetro de fractura indicado eran capaces de reflejar el efecto de la velocidad de punzonado. Por otro lado, como se presenta en la Figura 2.48, pudieron establecerse tendencias entre los ensayos normalizados y las estimaciones SPT, viéndose una mejor correlación en las probetas ensayadas a velocidades más bajas. Así, en base a todo ello, los autores recomiendan utilizar en SPT velocidades de sollicitación menores a las convencionales, para permitir que el hidrógeno haga todo su efecto, difundiendo a las áreas plastificadas que se generan durante el ensayo (ayudando al efecto fragilizante).

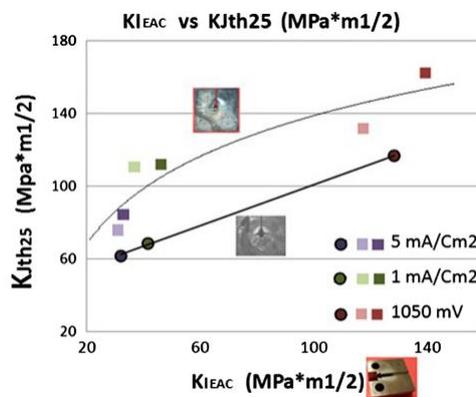


Figura 2.48 Izda. Tendencia entre ensayos normalizados de fisuración sobre probeta CT y ensayos SPT en ambiente a diferentes velocidades [116].

2.2.7. Análisis de la integridad estructural empleando el ensayo SPT

La integridad estructural, es un concepto que hace referencia a la evaluación del margen de seguridad existente en un componente frente al riesgo de que falle. Para realizar dicha evaluación, existen procedimientos basados en los principios de la mecánica de la fractura, la resistencia de materiales o la plasticidad que sirven de guía. Se trata de un compendio de metodologías e instrucciones a aplicar, destacando por su gran difusión los métodos británicos como el R6 [117], o la norma BS7910 [118], así como el procedimiento europeo FITNET [119].

Los tres procedimientos mencionados emplean Diagramas de Fallo o FAD (Failure Assessment Diagrams) para la evaluación ante el fallo de estructuras causado por fenómenos de colapso plástico o de fractura. En dichos diagramas se representa en ejes adimensionales K_r y L_r definidos respectivamente según (2.17) y (2.18). Una expresión matemática que será función de las propiedades de tracción del material define la Línea de Fallo o FAL (Failure Assessment Line), que divide el espacio en dos regiones: la delimitada por la línea de fallo y los ejes coordenados y la región exterior a ésta (ver Figura 2.49).

$$K_r = \frac{K_I}{K_{mat}} \tag{2.17}$$

$$L_r = \frac{P}{P_y} \tag{2.18}$$

“ K_I ” es el factor de intensidad de tensiones de la geometría considerada, “ K_{mat} ” es la tenacidad a fractura del material, “ P ” es la carga aplicada y “ P_y ” es la carga capaz de provocar el colapso plástico de la sección estudiada.

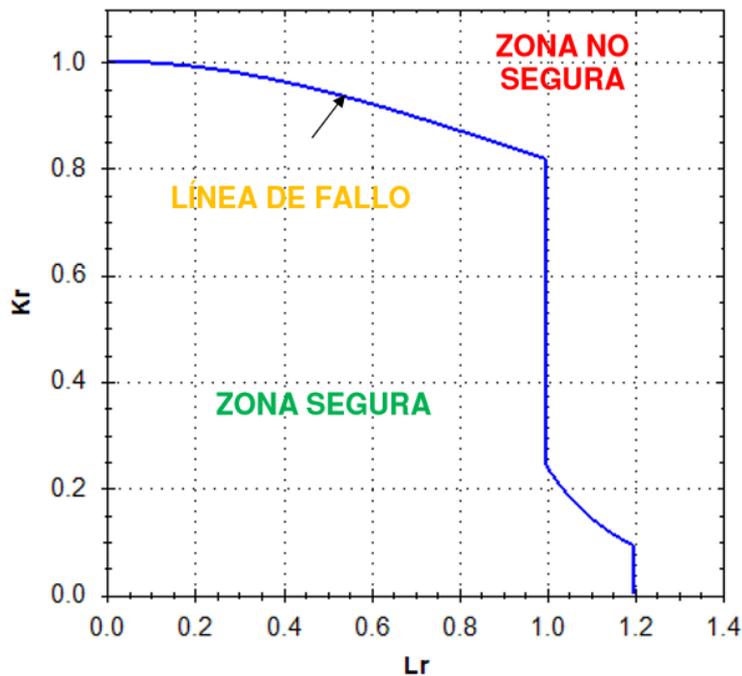


Figura 2.49 Diagrama de fallo (FAD)

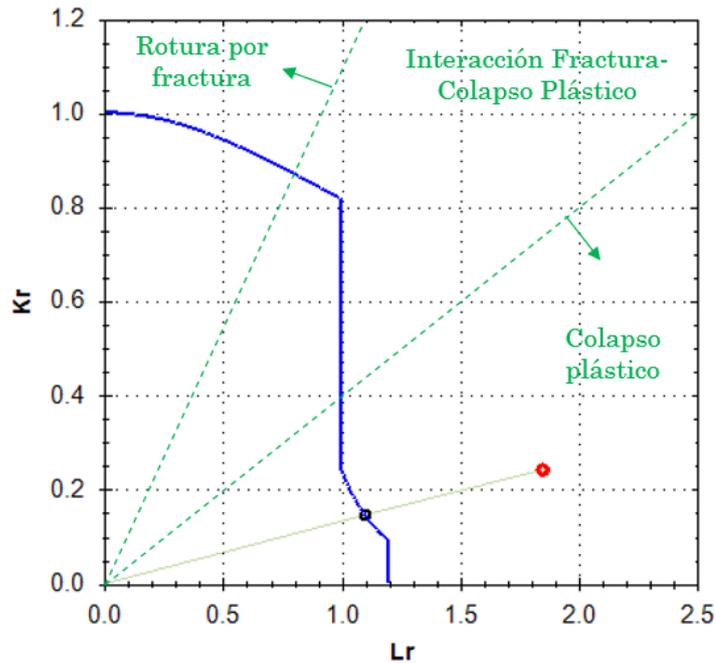


Figura 2.50 Condiciones de rotura del componente según la zona de representación en el FAD.

Una vez dibujada la Línea de Fallo, la evaluación consiste en plasmar sobre el FAD el punto que representa las condiciones del componente analizado en base a los parámetros “Kr” (función de la tenacidad a fractura del material) y “Lr” (función del límite elástico del material).

Así, una interesante aplicación del ensayo SPT, tanto en condiciones ambientales adversas como al aire, consiste en su empleo para la evaluación de la integridad estructural de un componente. Teniendo en cuenta que se dispone de las metodologías para determinar todos esos parámetros anteriormente citados mediante el ensayo Small Punch, lo convierten en una alternativa a la caracterización convencional muy interesante para la realización de evaluaciones de integridad estructural, presentando las ventajas comparativas que ya han sido expuestas anteriormente.

Un ejemplo de aplicación del SPT con esta técnica se recoge en [72] y consiste en aplicar los siguientes pasos:

- Ensayar en laboratorio un componente fisurado de geometría sencilla registrando el valor de carga de rotura y determinando posteriormente el tamaño de grieta existente inicialmente. En el ejemplo recogido en [72] se seleccionó una probeta tipo Charpy como componente de geometría sencilla.
- Mecanizar probetas SPT convencionales a partir de los restos del componente fracturado para estimar el valor del límite elástico y de la resistencia a tracción del material, según procedimientos expuestos en el apartado 2.2.3.1 y 2.2.3.2.
- Mecanizar probetas SPT con entalla mediante electroerosión por hilo para determinar la tenacidad a fractura del metal, según procedimiento expuesto en 2.2.3.3.
- Realizar Diagrama de Fallo según procedimiento FITNET [119] para realizar la evaluación de integridad estructural.

2.3. Consideraciones finales

En el presente capítulo se ha realizado primeramente una introducción a los ambientes adversos y la afección de los aceros por ellos en fenómenos tales como la corrosión bajo tensión y a la fragilización por hidrógeno. Se ha llevado a cabo una somera revisión de los mecanismos de fragilización por hidrógeno, detallando la influencia que tiene el hidrógeno en los micromecanismos de fallo, los tipos de ensayos y probetas más habitualmente empleadas para caracterizar materiales en estas condiciones, presentando la normativa existente en la actualidad y sus limitaciones, describiendo cómo realizar evaluaciones de la integridad estructural en condiciones de fragilización por hidrógeno y haciendo hincapié en la importancia de una buena limpieza, preparación de muestras y análisis del contenido de hidrógeno en el material.

Seguidamente, se ha profundizado en el ensayo Small Punch, recogiendo tanto su origen como la normativa existente, describiendo el dispositivo a utilizar, las probetas y el procedimiento de ensayo, así como la tipología de la curva y sus zonas. También se han presentado las metodologías más extendidas para estimar propiedades de tracción, fractura y fluencia.

Tras ello, se ha hecho una profunda revisión sobre las posibilidades, carencias y principales factores a tener en cuenta para llevar a cabo la caracterización de materiales metálicos en ambientes adversos, tales como fragilización por hidrógeno, mediante técnicas Small Punch.

Se ha terminado con una breve reseña a la aplicación de las metodologías Small Punch a los análisis de evaluación de la integridad estructural.

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1. Introducción

En este capítulo se recogen todas las nociones a considerar para la realización de los trabajos de la presente Tesis Doctoral en lo referente a los materiales seleccionados y los métodos experimentales empleados y/o diseñados para ser aplicados sobre estos.

En primer lugar, se presentan los cinco materiales elegidos para los trabajos acometidos en la Tesis, y se detallan sus principales propiedades. Tras ello, se presenta la técnica empleada para la generación de los ambientes agresivos objeto de estudio, así como la metodología para la medida de contenidos en Hidrógeno. Después se presenta el diseño de un dispositivo original para la realización de ensayos Small Punch en ambiente bajo cargas constantes. Finalmente, se repasa la metodología de carga por escalones incrementales recogida en ASTM F-1624 [14] utilizada para la determinación del umbral en los ensayos de validación, y se presenta una novedosa propuesta de aplicación de esta técnica a ensayos Small Punch para cerrar el capítulo.

3.2. Materiales empleados

Para la realización de este trabajo han sido utilizados cinco aceros de media y alta resistencia obtenidos mediante tratamiento térmico. Estos materiales son explicados con mayor detalle en los siguientes epígrafes.

El primero de ellos se ha empleado para el estudio de técnicas de limpieza idóneas de para muestras previas al análisis de su contenido en hidrógeno, mientras que los cuatro restantes ha sido utilizados en los ensayos Small Punch en ambiente agresivo mediante la técnica de escalones descrita en el apartado 3.6. A lo largo de los trabajos son referidos mediante la denominación siguiente:

- **Pretensar**: directamente obtenido de muestras de cordón de pretensar.
- **S420**: ó TMCR 420, material típico de vasijas a presión y estructuras offshore.
- **X80**: habitual en tuberías de gas o petróleo.
- **50HRC**: obtenido por diseño de criterio de dureza mediante temple y revenido.
- **60HRC**: obtenido por diseño de criterio de dureza mediante temple y revenido.

3.2.1. Descripción general

3.2.1.1. Acero de cordones de pretensar

Como se ha comentado, este material fue empleado en forma de pines cilíndricos para el estudio de técnicas de limpieza idóneas para muestras previas al análisis de su contenido en hidrógeno. Los mismos fueron extraídos del alambre central de un cordón de 7 alambres para pretensar hormigón suministrado por la empresa Celsa Group; dicho alambre tenía una sección de 5 mm de diámetro, mientras que el diámetro total del cordón era de 15,7 mm. El tamaño de los pines empleados, con un peso de aproximadamente 2 g, fue de 12 mm de longitud.

Para la obtención de los pines, primero fue necesario separar el alambre central del resto, para luego limpiarlo con papel de laboratorio y acetona para eliminar el polvo y restos superficiales de jabón y grasa de los procesos de fabricación. Después el alambre central se lijó ligeramente con papel de lija #2000 y se limpió nuevamente. Finalmente, las muestras fueron cortadas en una cortadora metalográfica de precisión a la longitud requerida.

El acero trefilado de alta resistencia (UNE 36094) constitutivo del cordón de pretensar empleado tiene la microestructura que se presenta en la Figura 3.1, consistente en perlita eutectoide con fuerte alineamiento longitudinal.

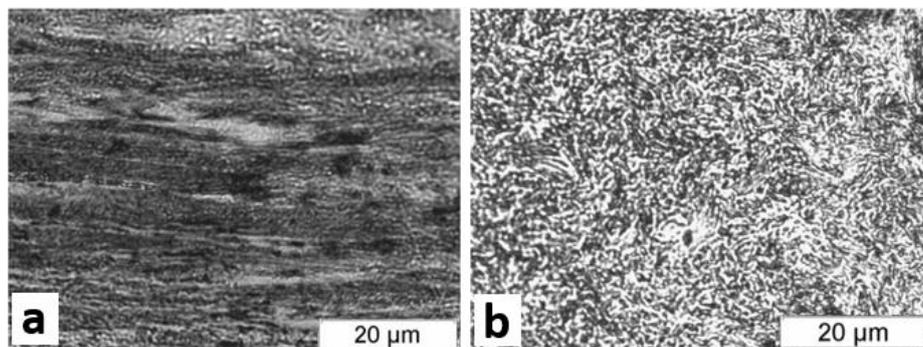


Figura 3.1 Microestructura del acero de pretensar; (a) longitudinal, (b) transversal.

3.2.1.2. Acero S420, ó TMCR 420

El acero S420, denominado TMCR 420según especificaciones de la normativa Europea EN 10225 [120], es una acero que tiene propiedades mecánicas de media resistencia. La letra “S” hace referencia al término inglés “Structural” y el número “420” representa el valor mínimo de su límite elástico en MPa a temperatura ambiente. Ha sido fabricado por la empresa finlandesa Rautaruukii Steel y fue suministrado al laboratorio por el centro de investigación de Finlandia VTT.

Se trata de un acero estructural microaleado y soldable, que ha sido tratado termomecánicamente [121], con microestructura ferrítico-perlítica, tal como muestra la Figura 3.2 según los tres planos coordenados definidos por las orientaciones L (dirección de laminado), T (dirección transversal al laminado) y S (ancho de la chapa); sus tamaños de grano varían entre 5 y 25 μm . Su formato es chapa de 30 mm de espesor y su principal aplicación se centra en la construcción de vasijas a presión, ver Figura 3.2, estructuras offshore y plantas de energía.



Figura 3.2 Izda.: Microestructural acero S420; **Dcha.:** Vasija a presión fabricada en acero TMCR 420 [122].

3.2.1.3. Acero X80 de gasoducto

En cuanto al acero X80, especificado según la normativa API [123], habitualmente se utiliza para trabajar a bajas temperaturas. Ha sido producido por la empresa italiana ILVA (del grupo RIVA) y suministrado por el centro de investigación italiano CSM. Se obtiene mediante laminación controlada a partir de chapa de tubería de 56 pulgadas de diámetro y 26 mm de espesor. La letra “X” indica que se trata de un acero soldable para tuberías según la especificación API 5L, y el número “80” es el valor mínimo de su límite elástico medido en Ksi (entorno a 550 MPa). La microestructura de este acero es también ferrítico-perlítica, tal como muestra la Figura 3.3 según los tres planos coordenados, con tamaños de grano varían entre los 5 y 15 μm , apreciándose una pequeña fracción volumétrica con bainita/perlita degenerada y ausencia de ferrita acicular. Su principal aplicación se centra en las tuberías para transporte de gas y petróleo [121].

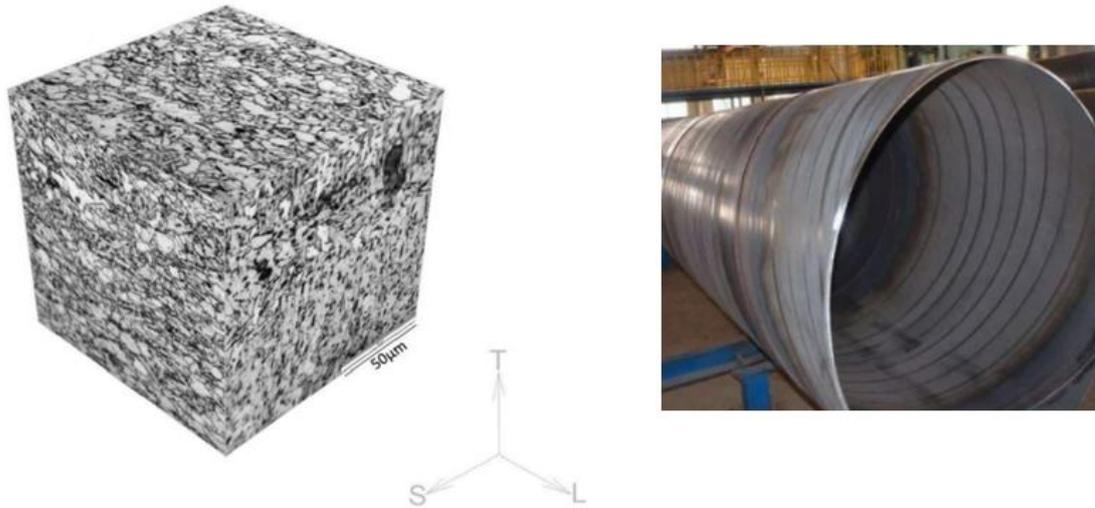


Figura 3.3 Izda.: Microestructural acero X80; **Dcha.:** Tubería para transporte de gas de acero X80 [124].

3.2.1.4. Acero con criterio de dureza de 50HRC

Con el objetivo del ensayo de un material en el rango específico de durezas entre 45HRC y 55HRC para validar la técnica de escalones aplicada al ensayo Small Punch, tal como se describe en el capítulo 4 según definición de la norma ASTM F1624 [14], se decidió encargar a una empresa de tratamientos térmicos un acero con el único requisito de presentar un valor de dureza de 50 ± 1 HRC. Dicho material fue manufacturado a partir de material con denominación comercial Uddeholm Arne por la empresa de tratamientos térmicos Biltra y suministrado al laboratorio por el Talleres Arriaj. Se trata de un acero para herramientas endurecido mediante procesos de temple y revenido, con la microestructura de martensita revenida con abundantes carbonos de wolframio y vanadio, tal como muestra la Figura 3.4, según los tres planos coordenados definidos por las orientaciones L, T y S; Se suministró en formato de chapa de 15 mm de espesor.

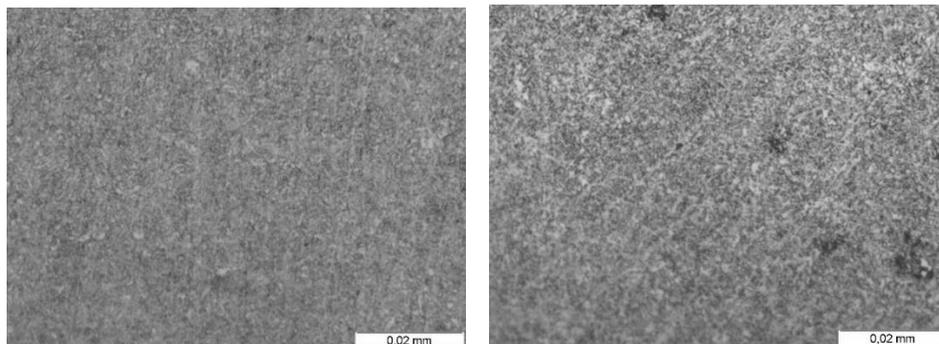


Figura 3.4: Microestructural acero 50HRC.

3.2.1.5. Acero con criterio de dureza de 60HRC

Por análoga motivación que en el caso anterior, con el objetivo del ensayo de un material en el rango de durezas superior a 55HRC, se encargó la fabricación de un acero con el único requisito de presentar un valor de dureza de 60 ± 1 HRC. Esta diferencia con respecto al material anterior se obtuvo con la variación de los parámetros de revenido. Nuevamente, fue obtenido a partir de material con denominación comercial Uddeholm Arne por la empresa de tratamientos térmicos Biltra y suministrado al laboratorio por Talleres Arriaj. Se trata de un acero para

herramientas endurecido mediante procesos de temple y revenido, con la microestructura de martensita revenida con carbonos de wolframio y vanadio, tal como muestra la Figura 3.5, según los tres planos coordenados definidos por las orientaciones L, T y S. Se suministró en formato de chapa de 15 mm de espesor.

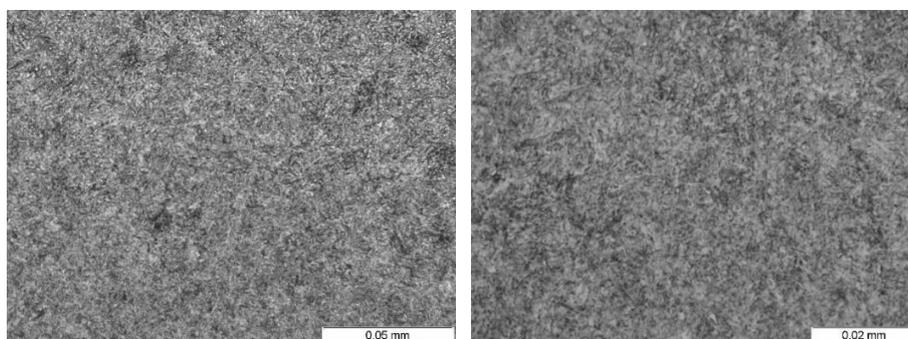


Figura 3.5: Microestructural acero 60HRC.

3.2.2. Composición química

La composición química de los cinco aceros empleados en este trabajo aparece indicada en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química de los aceros utilizados (% en peso)

Elemento (%)	Pretensar	S420	X80	50HRC	60HRC
C	0,795	0,08	0,07	0,947	0,951
Mn	0,665	1,44	1,83	1,093	1,013
Si	0,214	0,28	0,18	0,310	0,300
P	0,011	0,012	<0,005	<0,035	<0,035
S	0,016	0,001	<0,005	<0,035	<0,035
Cr	0,193	0,02	-	0,614	0,599
Ni	0,126	0,03	0,03	-	-
Cu	0,268	0,015	0,02	-	-
Mo	0,023	0,003	0,15	-	-
Sn	0,014	-	-	-	-
V	0,002	0,005	-	0,113	0,109
N	0,0095	0,004	<0,005	-	-
Al	0,002	0,036	0,03	-	-
B	0,0004	-	-	-	-
Ti	0,001	0,015	-	-	-
Pb	0,001	-	-	-	-
Zn	0,001	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-
W	-	-	-	0,598	0,611
Fe	Resto	Resto	Resto	-	-
Ceq.	0,976	0,329	0,408	1,275	1,261

Los análisis químicos han sido realizados por los laboratorios químicos de las diferentes empresas fabricantes. Como puede apreciarse, en el caso de los aceros S420 y X80, el contenido en carbono es muy bajo, lo cual facilita su soldabilidad, requisito para la fabricación de

recipientes y tuberías en los que se emplen. Los contenidos de azufre y fósforo, en todos los casos también bajos, reducen la fragilización. Por el contrario, los contenidos de manganeso son altos.

En la Tabla 3.1 aparece también el porcentaje de carbono equivalente, C_{eq} , calculado mediante la expresión (3.1) [125].

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15} \quad (3.1)$$

3.2.3. Comportamiento mecánico a tracción

Para la caracterización de las propiedades en tracción, en todos los materiales excepto el cordón de pretensar por su propia definición geométrica, se llevaron a cabo ensayos sobre probetas cilíndricas de tracción de 10 mm de diámetro, definidas según la normativa UNE-EN-10002-1 [126], tal como puede apreciarse en la Figura 3.4. Los ensayos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente en una máquina universal servohidráulica de 100kN de capacidad de carga según la norma ASTM E8 [42]. En el caso del acero de cordón de pretensar, este fue fabricado y caracterizado según UNE 36094 [127], caracterizándose a tracción mediante el ensayo de 1 metro de su longitud en una máquina universal servohidráulica de 1000kN de capacidad de carga.

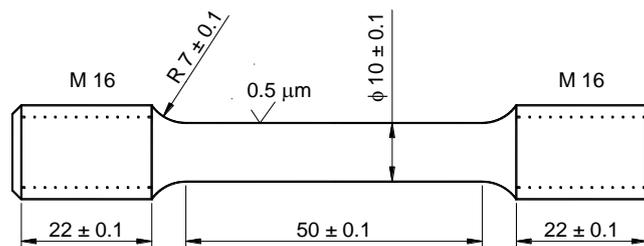


Figura 3.6 Probetas empleadas en los ensayos de caracterización en tracción (dimensiones en mm) [126].

Se presentan, a continuación, las curvas de comportamiento obtenidas de los ensayos de tracción de la Figura 3.7 a la Figura 3.11, así como un resumen de los principales parámetros resistentes en tracción de los 5 aceros en la Tabla 3.2.

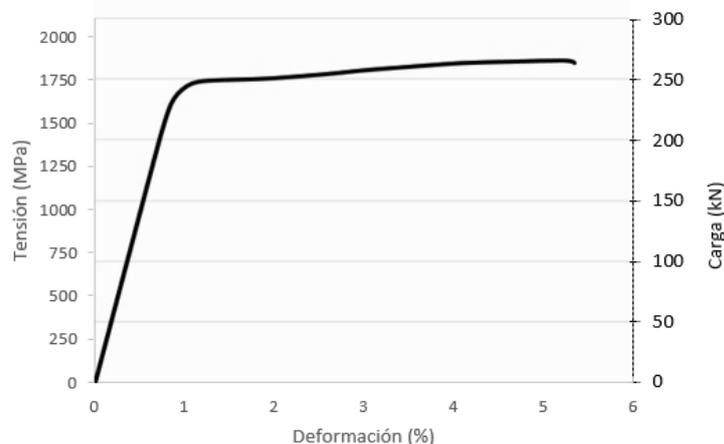


Figura 3.7 Curvas carga-deformación y tensión-deformación del cordón de 7 alambres de acero de pretensar

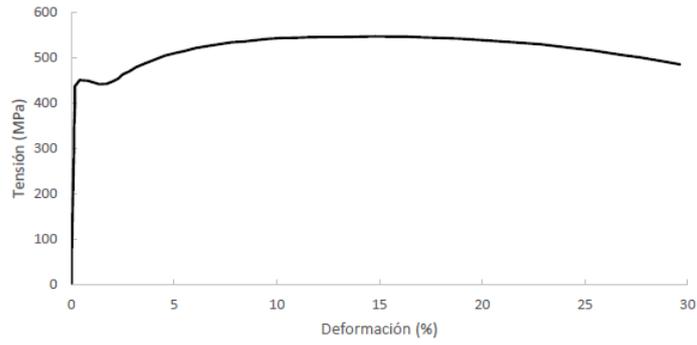


Figura 3.8 Curva tensión-deformación del acero S420

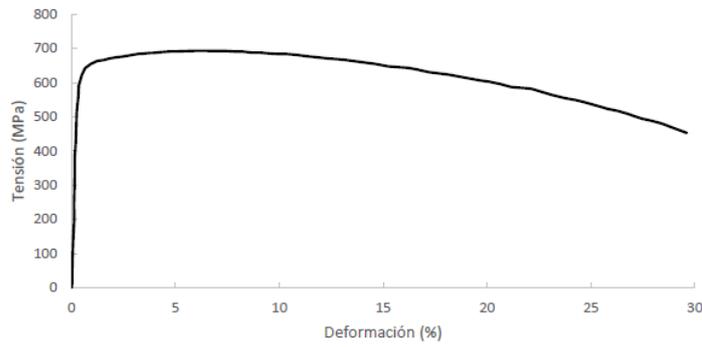


Figura 3.9 Curva tensión-deformación del acero X80

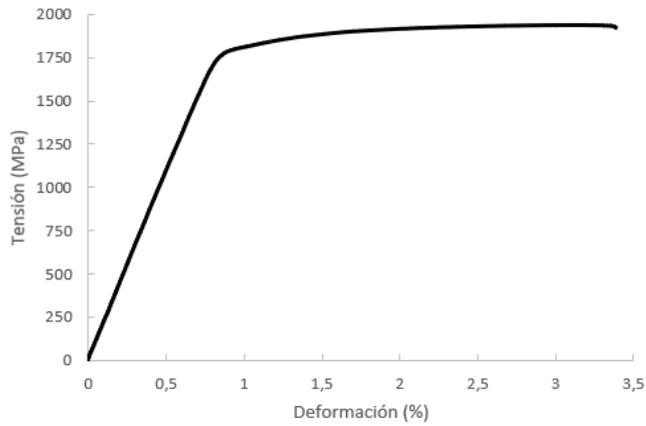


Figura 3.10 Curva tensión-deformación del acero 50HRC

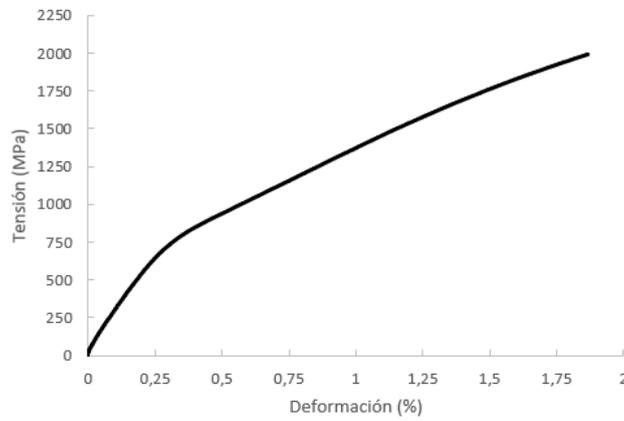


Figura 3.11 Curva tensión-deformación del acero 60HRC

Tabla 3.2 Propiedades mecánicas en tracción de los aceros empleados en los trabajos.

	Pretensar	S420	X80	50HRC	60HRC
E (GPa)	197,2	206,4	209,9	216,6	190,8
Rp_{0,2} (Mpa)	1771,3	447,7	621,3	1810,7	929,8
Rm (MPa)	1901,1	547,1	691,0	1935,9	1995,5
e_{max} (%)	5,2	13,9	6,9	3,1	1,9

3.2.4. Dureza

Como complemento a la caracterización en tracción anterior, se procedió a la medida de la dureza de los 5 aceros objeto de estudio. Esto fue llevado a cabo según la norma ASTM E384 [128], realizándose la medición en escala Vickers, HV1, en un equipo marca Qness que directamente convertía los resultados a escala HRC; en cada caso se llevaron a cabo 5 indentaciones y se tomó como resultado la media de las mismas redondeadas al entero más cercano. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Dureza de los aceros empleados en los trabajos

	Pretensar	S420	X80	50HRC	60HRC
HRC	63	35	33	50	60

3.3. Ambiente empleado para fragilizar

Para poder caracterizar el daño producido por el hidrógeno en los aceros empleados, se simulan ambientes agresivos empleando la técnica de polarización catódica. Si bien estas técnicas no son de gran aplicación en entornos industriales, sí que resulta de gran interés en campañas experimentales, siendo habitualmente empleada, ya que logra reproducir procesos de fragilización locales en los aceros debidos a importantes concentraciones de hidrógeno. Su fundamento radica en la imposición de un circuito eléctrico que disocia las moléculas de hidrógeno monoatómico, las cuales se recombinan formando H₂ que penetra en la microestructura del acero y lo fragiliza.

La polarización catódica, también llamada en ocasiones carga catódica, o sistema de corrientes impresas en la industria naval y off-shore, se emplea para proteger un acero frente a la corrosión en ambientes muy ácidos con H₂S, así como para reproducir los efectos locales causados por grandes concentraciones de hidrógeno. La polarización catódica disminuye la velocidad de la semirreacción (3.2) a través de la imposición de un potencial (o densidad de corriente) que sitúa al material en la zona de inmunidad frente a la corrosión [129]. De esta manera se incrementa la reducción del oxígeno y la producción de OH⁻ según la reacción (3.2). El exceso de hidrógeno que se produce es un efecto indeseado que causa fragilización. En disoluciones con condiciones de pH extremas, el hidrógeno evoluciona por reducción directa del agua pudiéndose expresar también en forma molecular:



En un electrolito ácido, un metal noble (platino) se conecta con el acero a proteger, y se impone una cierta intensidad de corriente entre el ánodo (polo positivo) que es el platino y el cátodo (polo negativo) que es el acero a proteger.

De igual forma que en el caso de la protección catódica, la bibliografía [12], [130], [131], recomienda agitar constantemente, monitorizar la temperatura y el PH del electrolito, y renovar la solución con la frecuencia necesaria para asegurar que la evaporación o la variación del PH no vicien el electrolito.

La polarización catódica ha sido ampliamente utilizada en la presente tesis doctoral, empleándose el siguiente ambiente fragilizador:

- **Electrolito:** solución [15][36] de 1N de ácido sulfúrico en agua destilada, con 10 gotas de CS₂ y 10 mg de As₂O₃ según el método de Pressouyre [132] por litro de disolución.
- **Ánodo:** platino
- **Corriente:** Varios niveles (1, 5 y 10 ± 0.01 mA/cm²) con electrodo de calomel saturado (cloruro de mercurio).
- **Temperatura:** 20 ± 2 °C
- **PH:** 0.75 ~ 0.85.

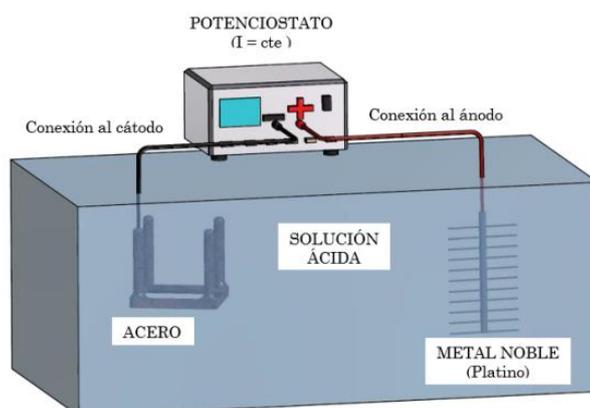


Figura 3.12 Montaje empleado para someter a las probetas de acero al ambiente de polarización catódica [15].

3.4. Análisis del contenido de hidrógeno

Con el objetivo de poder evaluar la respuesta de los materiales objeto de estudio en la Tesis en los diferentes ambientes elegidos de una forma completa, es de crucial importancia determinar su contenido de hidrógeno [133] como herramienta complementaria a la caracterización mecánica.

3.4.1.1. Equipamiento y técnica de análisis

El equipo utilizado para este cometido, que se muestra en la Figura 3.13, es un analizador de marca LECO, modelo RH-402, equipado con un horno de inducción modelo HF-402 [134]. Este equipo realiza los análisis empleando la técnica de extracción en caliente, evitando que las muestras lleguen a fundirse. En un primer momento, el horno de inducción calienta la muestra por encima de la temperatura de austenización, para liberar el hidrógeno atrapado en la microestructura haciendo que difunda al exterior. Posteriormente, empleando nitrógeno como gas de arrastre, el hidrógeno extraído hasta el analizador, dónde se fuerza a que los gases atraviesen una serie de filtros químicos porosos y lleguen a la celda de análisis. Una vez en la celda, el contenido de hidrógeno es obtenido en ppm en base a la variación de resistencia

eléctrica que produce su paso a través de un grupo de tiristores asociados formando un puente de Wheatstone.

Siguiendo las recomendaciones del fabricante, previo al comienzo de los análisis el equipo LECO empleado se mantuvo encendido y en orden de operación durante dos horas con el objetivo de asegurar su estabilidad. Adicionalmente, el equipo fue también calibrado, antes y después de cada sesión, utilizando patrones cuyo contenido de hidrógeno y masa son conocidos y de orden de magnitud similar al de las probetas a analizar.

Inmediatamente antes de los análisis, y transcurriendo los segundos estrictamente indispensables hasta estos, las probetas fueron sometidas a un proceso de limpieza, resultado de la aplicación de alguna de las técnicas expuestas en el epígrafe siguiente en profundidad.

Una vez limpias las probetas, se pesan en una balanza de precisión y se procede a la realización de los análisis inmediatamente, para lo que son introducidas en el crisol del equipo empleado para la medición del contenido de hidrógeno. Todo este proceso de limpieza de probetas, no superó en ningún caso los 30 segundos, con el objetivo de minimizar al máximo la pérdida de hidrógeno. Para los análisis se fijó un tiempo de 180 segundos de cara a asegurar la completa difusión del hidrógeno de la muestra, siempre más que suficiente para el tipo de aceros y la geometría de las muestras empleadas.



Figura 3.13 Equipo empleado para las mediciones de contenido de hidrógeno.

3.4.1.2. *Probetas utilizados*

Además de los pines de calibración certificados, para los trabajos se emplearon dos geometrías de probeta:

Probetas Small Punch, de 10 x 10 mm de sección y 0,5 mm de espesor, de cara cuadrada de 10 mm de lado y 0.5 ± 0.01 mm de espesor, con un peso 0.4 g aproximadamente que fueron directamente expuestas a los ambientes objeto de estudio junto con las empleadas para los ensayos SPT. En estos casos, para arrojar un resultado de contenido de hidrógeno se llevaron a cabo 5 análisis y se adoptó como tal la media aritmética de los mismos.

Probetas obtenidas del alambre central de un cordón de 7 alambres para pretensar hormigón, con diámetro del cordón 15,2mm y del alambre de 5mm, y un peso aproximado de 2g. Este tipo de probetas fueron las empleadas para la evaluación de la idoneidad de los métodos de limpieza previos al análisis, por lo que por robustez de resultados se llevaron 10 análisis en cada condición a evaluar.

3.4.1.3. *Métodos de limpieza previos al análisis*

La limpieza de las probetas previa al análisis es de vital importancia para obtener valores de hidrógeno representativos que permitan realizar comparaciones y evaluaciones robustas, descartándose contaminaciones que introduzcan valores en los resultados.

Existe bibliografía sobre diferentes técnicas para este cometido [66][67][68][69], pero no es tan evidente la existencia de recomendaciones sobre las virtudes y carencias de cada una de ellas, y sobre todo de su influencia o no en la modificación del contenido final obtenido a igualdad del resto de condiciones de contorno. Es por ello que, en esta Tesis Doctoral, se analizan los métodos de limpieza de probetas más habitualmente empleados para determinar el más óptimo.

La selección de estos métodos se hizo con arreglo a la siguiente lógica: los métodos utilizados para limpiar probetas se dividen en tres grupos según su naturaleza: mecánicos, tales como cepillado o chorreado con arena; químicos, por ej. empleando alcohol o acetona; y electrolíticos, a menudo empleados para eliminar óxidos y corrosión [66][67]. De entre dichos métodos, los electrolíticos fueron descartados porque pueden influir en el contenido de hidrógeno, lo químicos con polvo de zinc también se excluyeron por seguridad dado que son muy inflamables y los que requerían agitación permanente o largos tiempos de inmersión también se excluyeron, porque daban pie a mucha difusión de hidrógeno.

Los métodos de limpieza estudiados fueron los 5 siguientes, resumidos en la Tabla 3.4:

- **Método simple con acetona (AC).** Este método comienza desengrasando las muestras con etanol (C_2H_5OH v/v: 95.1-96.9%), colocándolas sobre un papel y rociándolo con spray por encima. A continuación, se secan las muestras con papel de celulosa y aire; tras este paso ya no se permite tocar más directamente con la mano; para evitar cualquier contaminación sólo se puede emplear pinzas (esta fase es la misma para todos los métodos empleados). Después, se sumergen las muestras en un contenedor con acetona (C_3H_6O min. 99.8%) a temperatura ambiente durante menos de un minuto. Finalmente, se colocan las muestras sobre un papel de celulosa de laboratorio para secarlas a temperatura ambiente (la técnica de secado es la misma para todos los métodos de limpieza). Las ventajas de este método se basan en su simplicidad y rapidez, y esto hace que el método sea uno de los más empleados. Otra ventaja importante es que es viable en los casos en los que la pérdida de hidrógeno deba minimizarse para saber la cantidad exacta de la muestra cuando se extrae de un ambiente agresivo. Por otro lado, no es un buen método cuando las muestras tienen gran cantidad de óxido superficial, ya que puede ser difícil eliminarlo.
- **El método simple con tricloroetileno (TR).** Consiste en la misma secuencia que el método AC, pero sustituyendo la acetona por tricloroetileno. Tras desengrasar las muestras en etanol (C_2H_5OH v/v: 95.1-96.9%), se lleva a cabo una inmersión en

tricloroetileno (C_2HCl_3 min. 99.5%, estabilizado con etanol) durante menos de un minuto, y después se secan las muestras a temperatura ambiente. Este método es una simplificación del método completo (AC+U+TR), que se detalla en los siguientes párrafos, y que incluye un proceso de inmersión en acetona durante 8 minutos, el cual aquí no tiene lugar. El propósito de su uso es analizar si se producen efectos cuando se reduce sustancialmente la duración del método completo y las posibilidades de difundir del hidrógeno y/o de la contaminación por una exposición a la acetona más larga. Junto con el método AC, y siendo su principal alternativa, estos dos métodos son los más ampliamente empleados en la literatura. Sus ventajas y desventajas son las mismas: son rápidos y sencillos, ideales para situaciones en las que la pérdida de hidrógeno durante la limpieza debe ser minimizada, si bien no logran eliminar el óxido superficial cuando éste está presente.

- **El método compuesto de acetona y ultrasonidos (AC+U).** Este método también es una simplificación del método completo (AC+U+TR), que elimina la inmersión en tricloroetileno pasando en su lugar directamente al secado. La principal ventaja de este método es que se elimina el tricloroetileno, que es un compuesto tóxico, y que permite eliminar algunos óxidos superficiales durante el proceso de ultrasonidos. No obstante, aún precisa de un tiempo relativamente más largo que los métodos simples, lo que puede dificultar la determinación del contenido de hidrógeno debido a su difusión al exterior de las muestras.
- **El método compuesto de acetona, ultrasonidos y tricloroetileno (AC+U+TR).** Este método se describe en [68]. En primer lugar, se desengrasan las muestras con etanol puro (C_2H_5OH v/v: 95.1-96.9%), después se sumergen 8 minutos en acetona (C_3H_6O min. 99.8%) ayudado por ultrasonidos a temperatura ambiente. Después, las muestras se extraen y se sumergen en un contenedor con tricloroetileno (C_2HCl_3 min. 99.5%, estabilizado con etanol) a temperatura ambiente durante menos de un minuto. No se realiza ningún aclarado entre las soluciones de este trabajo. Por último, se colocan las muestras sobre papel de celulosa de laboratorio para secarlas con aire a temperatura ambiente. Al igual que en (AC+U), en este caso es imposible minimizar las pérdidas de hidrógeno debidas al tiempo empleado, que puede llegar a ser considerable si el contenido original es bajo. Por otra parte, dados los tiempos de inmersión largos y la acción de los ultrasonidos, este método permite eliminar los óxidos superficiales mejor que los métodos simples (AC) o (TR).
- **El método C-3.5 de la normativa ASTM G1 con la disolución de HCl (HCl).** Al igual que en los otros métodos descritos, el primer paso es desengrasar las muestras con etanol puro (C_2H_5OH v/v: 95.1-96.9%). Después le sigue una inmersión de 10 minutos a temperatura ambiente en una disolución de 500 mL de ácido clorhídrico (HCl 36.5-38%) con 3.5 g de hexametilentetramina ($C_6H_{12}N_4$ 99% min.) y agua destilada hasta 1 L (o cantidades proporcionales), tras lo cual las muestras se retiran y secan a temperatura ambiente con aire. Este método es más lento y laborioso que el resto. También emplea una disolución más agresiva, por lo que es más probable que introduzca hidrógeno en las muestras, interfiriendo drásticamente con los resultados en los casos en los que los contenidos a analizar son bajos. No obstante, debe destacarse como ventaja que es el único de los métodos estudiados capaz de eliminar la oxidación superficial cuando es extensa, en casos en los que los óxidos tengan más

influencia en los resultados que la cantidad introducida por el propio método de limpieza si no se eliminan. Además se trata del único procedimiento normalizado en la actualidad.

Tabla 3.4 Métodos de limpieza analizados en [11]

Método	Pasos
Método simple con acetona (AC)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en acetona a temperatura ambiente durante ≤ 1 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método simple con Tricloroetileno (TR)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en tricloroetileno a temperatura ambiente durante ≤ 1 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método simple con acetona y ultrasonidos (AC+U)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en acetona a temperatura ambiente durante 8 min. y aplicar ultrasonidos
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método completo (AC + U + TR)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en acetona a temperatura ambiente durante 8 min. Y aplicar ultrasonidos
	Sumergir en tricloroetileno a temperatura ambiente durante ≤ 1 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método C-3.5 de la normativa ASTM G1 (HCl)	Desengrasar probeta con alcohol
	Sumergir en una solución a temperatura ambiente de 500 ml de HCl, 3.5 g de hexametenotetramina y agua a temperatura ambiente hasta 1 L durante 10 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente

A modo de síntesis aclaratoria, y tal como se recoge en el capítulo de resultados y análisis, el método de limpieza empleado para los análisis sobre la campaña experimental llevada a cabo con ensayos SPT o uniaxiales bajo cargas constantes incrementadas por escalones fue siempre el denominado “método simple con acetona”, consistente en desengrasar las probetas con alcohol, después sumergirlas en acetona durante un tiempo no superior a 1 minuto para

eliminar cualquier resto superficial indeseable, seguido de un secado con papel y aire a temperatura ambiente. El resto de métodos descritos fueron únicamente empleados en la parte del estudio de comparación entre ellos.

3.5. Dispositivo para ensayos SPT en ambiente bajo carga constante

3.5.1. Antecedentes

Tal y como se avanzaba en el capítulo 2, que se centran en recoger los requisitos que deben cumplir el dispositivo de ensayo Small Punch, las probetas y el procedimiento de ensayo, existen principalmente tres técnicas posibles: pre-fragilizar las probetas en el ambiente y ensayarlas al aire, desarrollar los ensayos a baja velocidad con la probeta expuesta al ambiente durante todo el ensayo, o bien aplicar una carga estática a la probeta expuesta al ambiente hasta su ruptura.

En los dos primeros escenarios, probetas prefragilizadas y probetas ensayadas en ambiente a baja velocidad, tanto las metodologías experimentales como los dispositivos de ensayo empleados ya ha sido resueltos, y fueron objeto de profundo análisis en anteriores trabajos [15][72].

- Cuando se utilizan probetas prefragilizadas, éstas son sometidas al ambiente, luego se extraen y se secan rápidamente para minimizar la pérdida del contenido de hidrógeno por difusión y se ensayan al aire. En este caso, el utillaje comúnmente empleado consta de una matriz inferior y otra superior que empotran la probeta y un punzón que transmite la carga, con las dimensiones recomendadas por [81]. La Figura 3.14 muestra el conjunto de piezas auxiliares que conforman dicho utillaje presentado por R. Lacalle [135], que se acopla a una máquina de ensayos de carga comercial con capacidad de hasta varios KN y controlada por velocidad a través de su software.

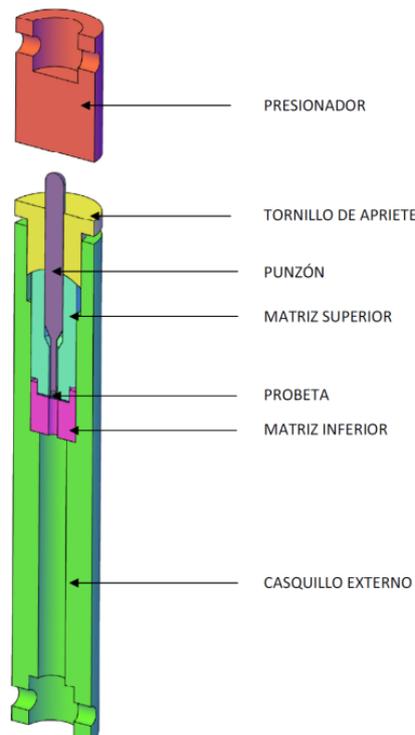


Figura 3.14 Utillaje empleado para ensayos SPT al aire [15]

Cuando la probeta se ensaya a baja velocidad y sumergida en el medio agresivo fragilizador, algunos autores [19][77][78][111][135] emplean dispositivos en los que sólo una de las caras de la probeta está sumergida, por lo que parte del hidrógeno se pierde por la otra cara. B. Arroyo [15] desarrolló y patentó junto con J.A. Álvarez [136][97] un dispositivo en el que la probeta permanece completamente sumergida y expuesta por ambas caras durante su ensayo, estando las matrices rígidas con el punzón y el resto del utillaje dentro de un recipiente relleno de la solución fragilizante, y utilizando para ello una máquina de ensayos a baja velocidad con eje horizontal. El utillaje empleado se basa en la propuesta de R. Lacalle anteriormente comentada, a la que se realizan algunas modificaciones para favorecer el flujo de la solución hasta ambas caras de la probeta, así como la fabricación de algunos elementos en ABS por medio de impresión 3D para conseguir su aislamiento eléctrico (ver Figura 3.15 y Figura 3.16).

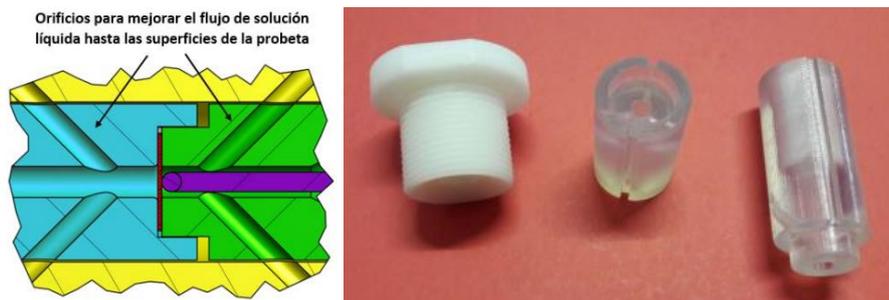


Figura 3.15 Modificaciones del utillaje y fabricación de algunas partes en ABS mediante impresión 3D [15].

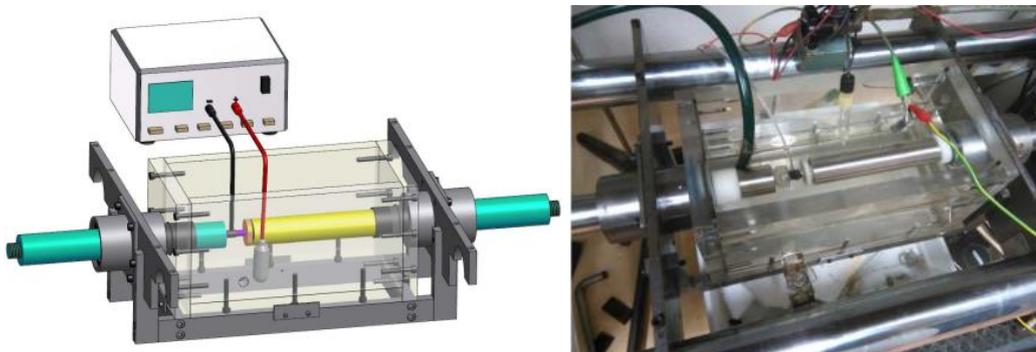


Figura 3.16 Modelo 3D del dispositivo para ensayos SPT a baja velocidad con probeta sumergida y el mismo durante su empleo en la realización de un ensayo [15].

Cuando las probetas, además de estar sumergidas y en carga constante de hidrógeno, se ensayan aplicando una carga estática hasta su fallo, resulta interesante utilizar un dispositivo diferente, y sobre todo de mayor sencillez operativa, que no necesite el uso de una máquina y que las cargas puedan ser impuestas directamente empleando pesos o cargas muertas, como es habitual en ensayos de fluencia.

De este modo, B. Arroyo en los trabajos de su tesis doctoral [15] construyó un prototipo experimental low-cost, que aunque cumplió con su cometido, no disponía de la suficiente calidad para el desarrollo de un programa experimental completo en lo referente a precisión, alineamiento de cargas, etc. Sin embargo, sirvió para demostrar la viabilidad de los ensayos Small Punch bajo carga constante como herramienta para obtener la carga umbral en ensayos SPT. En este caso Arroyo et al. [15] diseñó un bastidor metálico que aloja el recipiente, soporta

la carga aplicada a través de pesos muertos que son transmitidos al punzón y finalmente a la probeta (ver Figura 3.17).

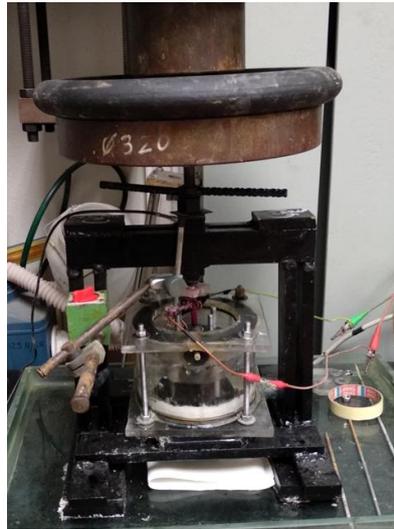


Figura 3.17 Dispositivo para ensayos SPT con probeta sumergida y en carga constante de H_2 con carga estática original de Arroyo [15] Diseño de un dispositivo optimizado

De este modo, como una de las primeras etapas de este trabajo, resultó necesario el diseño y construcción de un nuevo dispositivo que, tomando las ideas esenciales del diseño primitivo, fuese capaz de solventar sus carencias y aportar la fiabilidad y precisión requeridas para el programa experimental. Se llevó a cabo la modificación de casi todas las piezas que componen el dispositivo, rediseñándolas para lograr una mejor alineación de cargas, con el objetivo de asegurar la verticalidad de los esfuerzos sobre la probeta; Asimismo, se propició un mecanismo que permitiese una liberación suave de la carga impuesta sobre la probeta. El dispositivo desarrollado, y empleado para todos los trabajos de la tesis, se presenta en la Figura 3.18, y se describe en los próximos epígrafes.



Figura 3.18 Dispositivo para ensayos SPT con probeta sumergida y en carga constante de H_2 con carga constante desarrollado en esta Tesis durante un ensayo.

3.5.1.1. Bastidor

El bastidor es una estructura atornillada de chapa laminada de acero al carbono recubierta por una pintura translúcida; se descartó la fabricación en acero inoxidable por cuestiones de economía, pero hubiera sido igualmente válida.

La forma de liberar la carga consiste en un sistema mecánico en el que un eje atraviesa un casquillo que va fijado mediante tornillería al montante superior del bastidor. Dicho casquillo fijo está roscado externamente de manera que engrana en su exterior con otro casquillo roscado en su interior, que sube o baja al hacerlo girar utilizando las manetas que se la han añadido. El eje que transfiere la carga reposa sobre un rodamiento alojado en un diámetro interior del casquillo externo para minimizar los rozamientos, y por todo ello puede hacerlo subir o bajar al girar el casquillo exterior.

La carga queda liberada entonces sin brusquedades al girar el casquillo exterior, haciendo que el eje baje hasta contactar con el punzón (explicado más adelante), transmitiéndole la carga a este, de forma que el eje quede apoyado sobre el punzón y se libere de su contacto con el casquillo exterior, y por tanto deje de transmitir la carga al bastidor haciéndolo sobre el punzón.

Se presentan a continuación los planos de los elementos empleados en la construcción del bastidor.

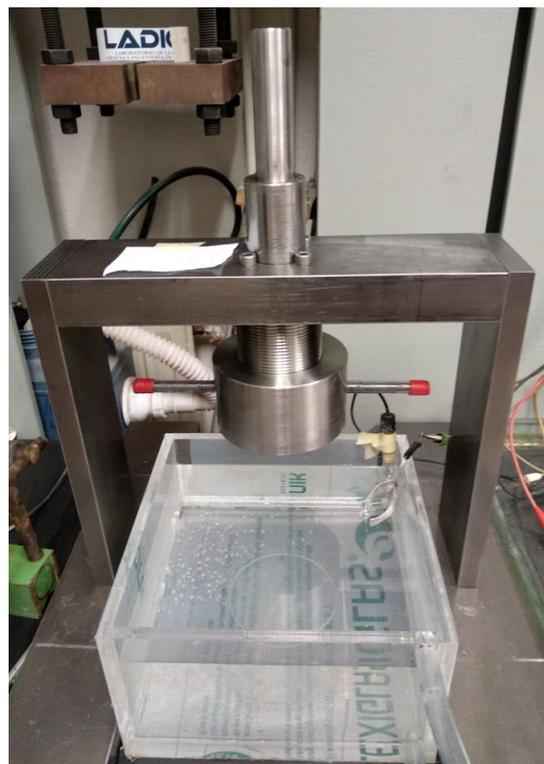


Figura 3.19 Bastidor con sistema de liberación lenta de la carga sobre el punzón listo para operación.

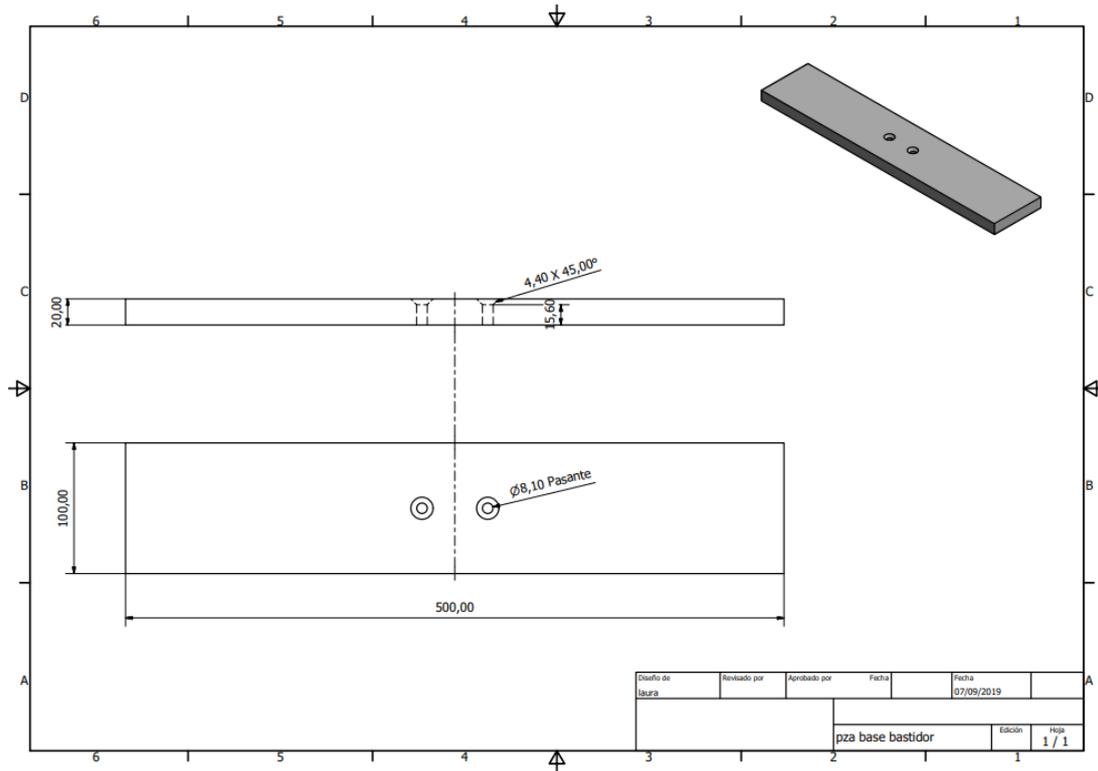


Figura 3.20 Pieza base del bastidor; dos unidades.

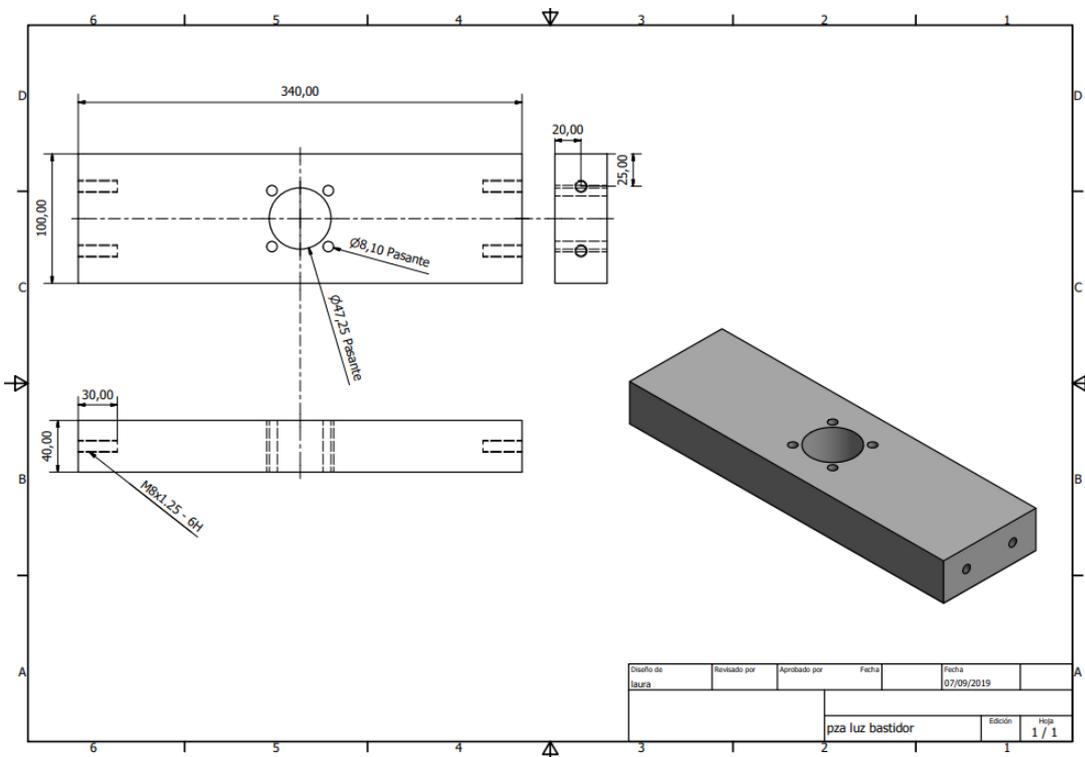


Figura 3.21 Montante superior del bastidor

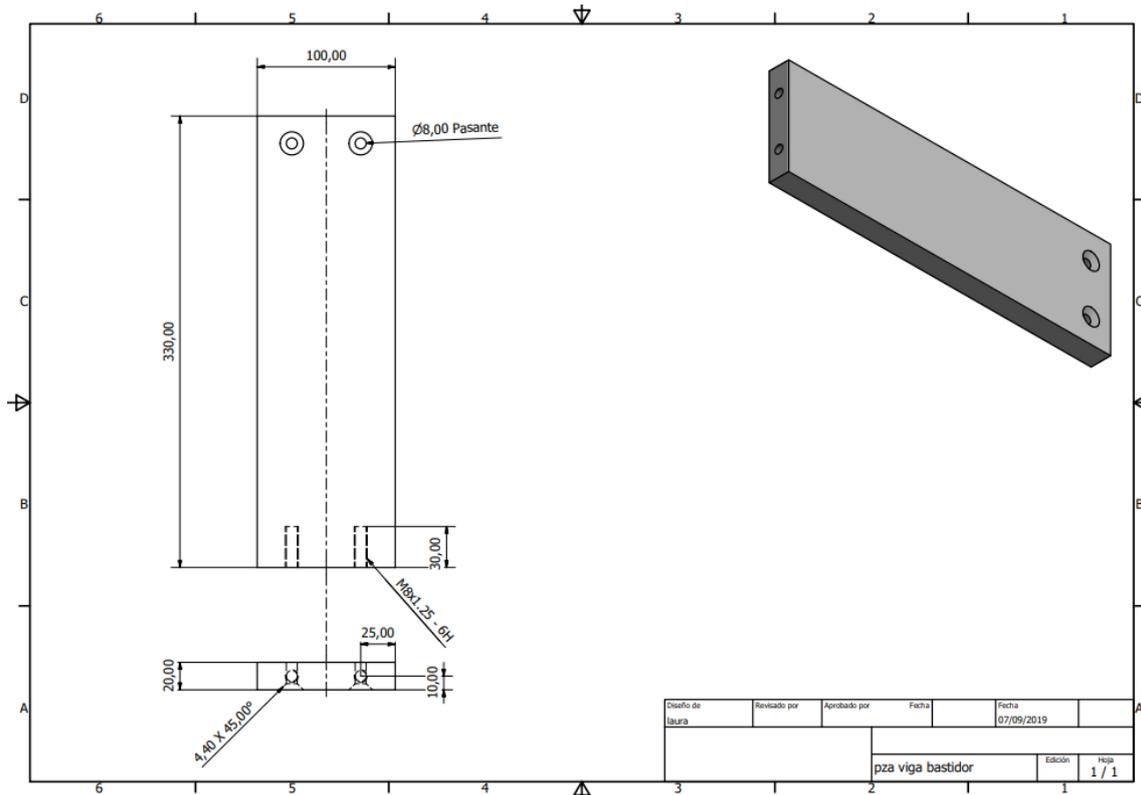


Figura 3.22 Columna del bastidor; dos unidades.

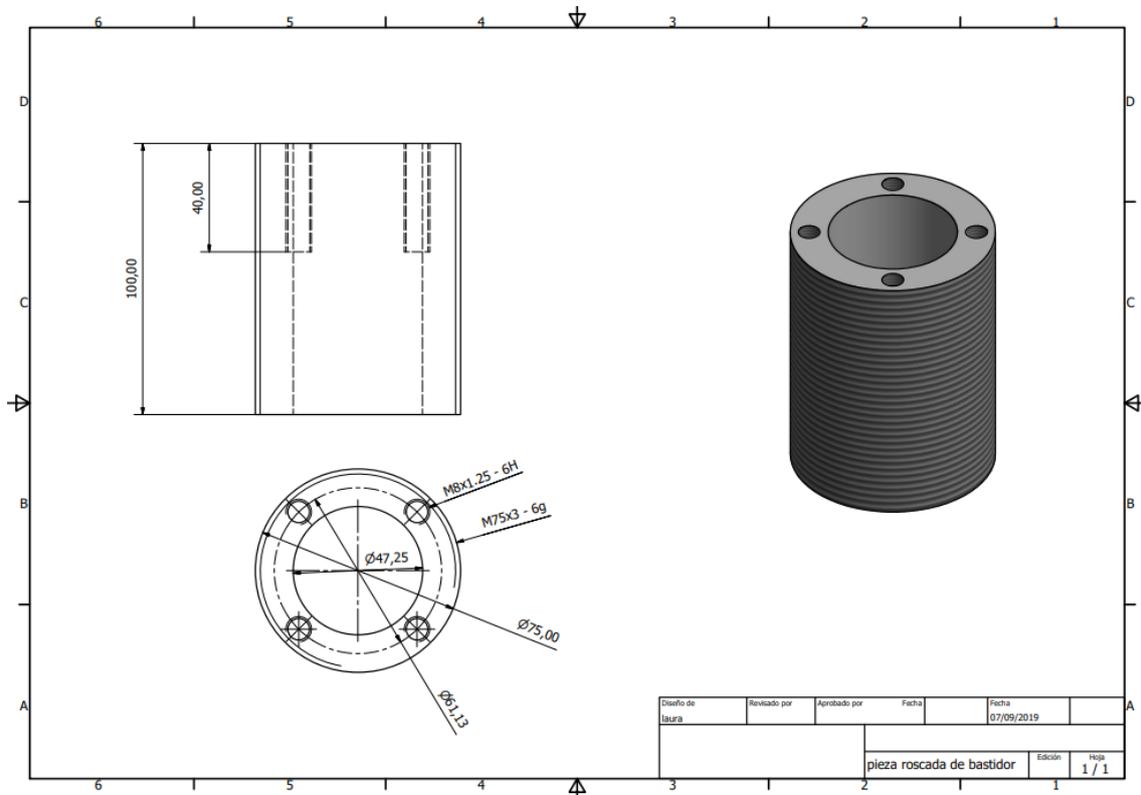


Figura 3.23 Casquillo roscado externamente del bastidor

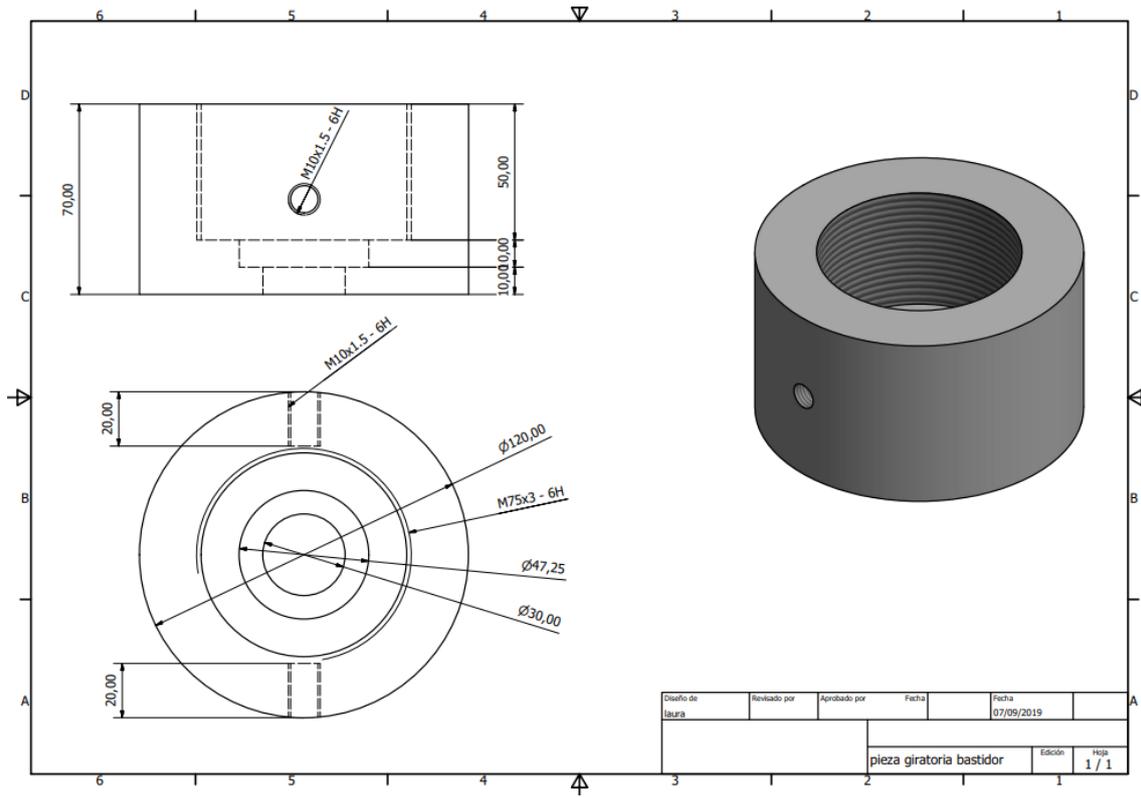


Figura 3.24 Casquillo roscado internamente

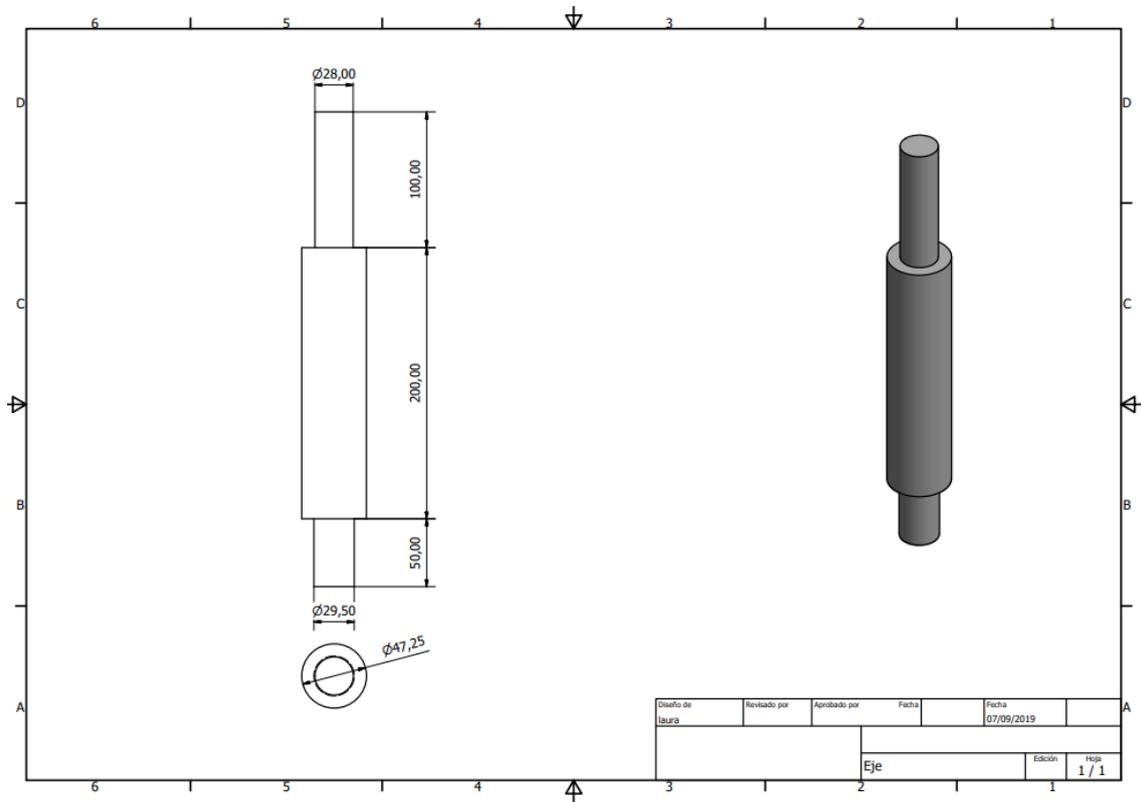


Figura 3.25 Eje del bastidor

3.5.1.2. *Recipiente para los ensayos*

El recipiente es una urna rectangular de metacrilato, completamente estanca y fabricada por adhesión de piezas. Dispone de una zona circular fresada en el fondo de su base por el interior para fijar la posición del casquillo que aloja las matrices (explicado más adelante), de modo que se asegure la alineación y repetitividad en todos los ensayos. Se presenta a continuación el plano de construcción del recipiente.

A la hora de la construcción, le fueron añadidas dos tubulaciones en esquinas opuestas, una próxima a su fondo y la otra cercana a la parte superior, de forma que se pudiera crear un flujo en el electrolito y renovarlo mediante su circulación a un recipiente exterior de mayor capacidad alimentada por bombeo. Con ello se impide el estancamiento del electrolito y la formación de depósitos de productos de corrosión en el utillaje o en la probeta, de acuerdo con las directrices de la normativa vigente [12][15].

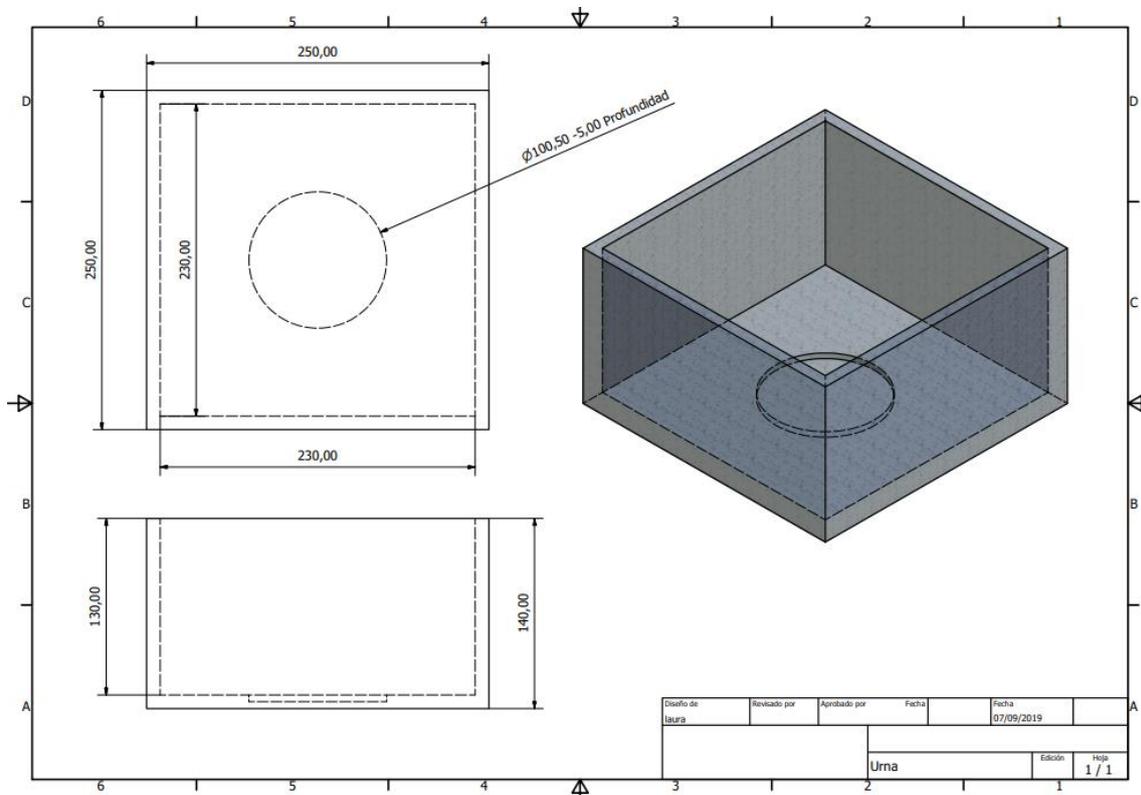


Figura 3.26 Plano del recipiente de metacrilato que contiene la solución.

3.5.1.3. *Casquillo que aloja las matrices*

El casquillo es un cilindro cuyo diámetro exterior encaja en el mencionado rebaje fresado en la urna de metacrilato. Posee un orificio interior está mecanizado para alojar las matrices, y roscado en su parte superior para engranar con un tornillo de apriete (explicado más adelante), que presiona las matrices, y por ende a la probeta, asegurando que quede constreñida entre ellas.

En una primera instancia se construyó este casquillo en acero inoxidable, con la certeza de que al emplear matrices y bola de punzonado de material aislante sería suficiente. No obstante, tras la realización de las primeras pruebas, se observó que podían llegar a producirse derivaciones

de la corriente de polarización al mismo, con la consiguiente variación de las propiedades del ambiente y su falta de control sobre ellas. Es por ello que en una segunda optimización de esta pieza se optó por su fabricación en Poliamida 6.6 [138], totalmente aislante, y fue esta la pieza empleada para la realización de todos los trabajos de la Tesis Doctoral.



Figura 3.27 Izqda.: Casquillo inicial de acero inoxidable colocado en su posición dentro de la urna, bajo eje que liberará la carga sobre el punzón. En la imagen no están colocados ni la carga ni el punzón ni las matrices. Dcha.: Casquillo finalmente utilizado de material aislante durante un ensayo.

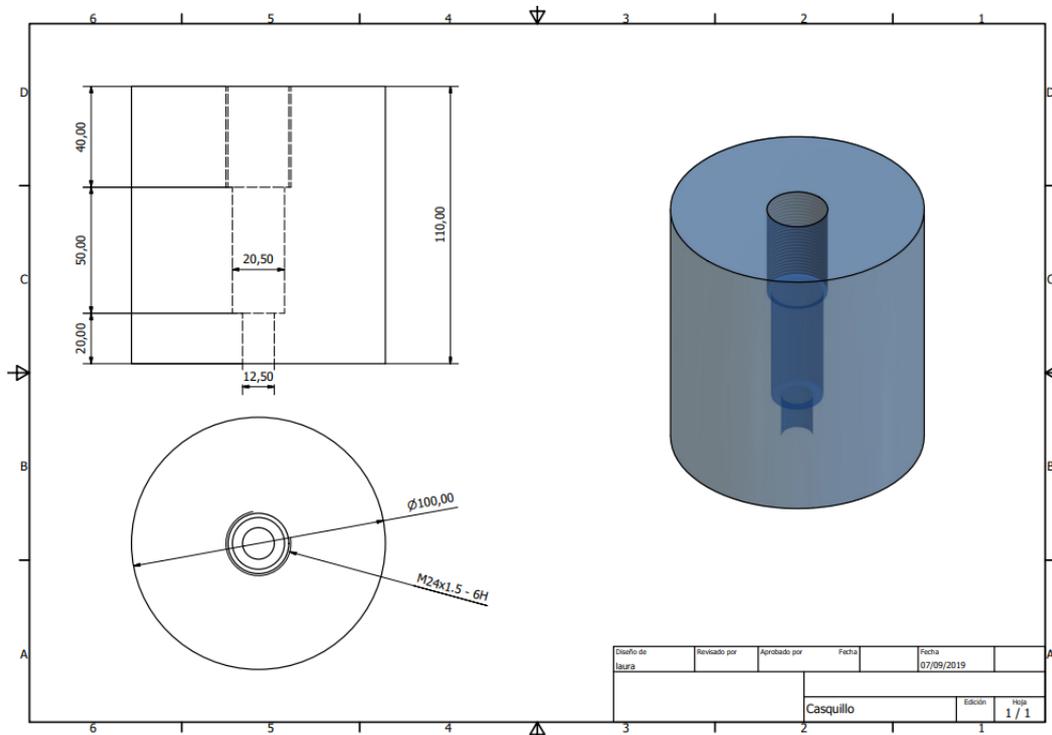


Figura 3.28 Plano del casquillo

3.5.1.4. *Matrices, punzón y tornillo de apriete*

La parte del utillaje con mayor responsabilidad en la alineación de las cargas sobre la probeta, es el conjunto formado por las matrices y el punzón, mientras que el tornillo de apriete mantiene la probeta fija entre las matrices gracias a su roscado sobre el casquillo que la aloja. Todo este conjunto se posiciona dentro del recipiente de metacrilato y está inundado por el electrolito empleado para llevar a cabo la polarización catódica (ambiente).

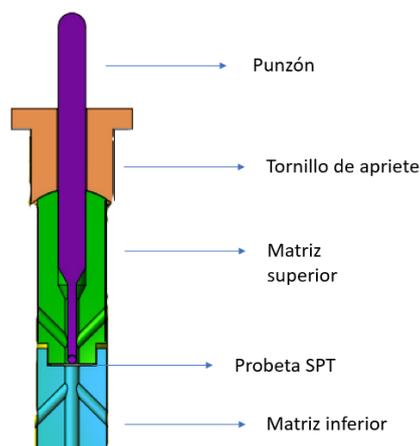


Figura 3.29 Representación esquemática de los elementos que componen el utillaje que alinea las cargas.

Tanto las matrices como el tornillo de apriete, no presentan grandes diferencias a los propuestos por R. Lacalle [72] y Arroyo [15], manteniendo su misma geometría, e incorporando incluso orificios para facilitar la llegada del fluido hasta la probeta y su fabricación en material aislante, como ya proponía B. Arroyo.



Figura 3.30 Tornillo de apriete de teflón y matrices de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) por impresión 3D. [15]

Este sub-conjunto del utillaje también lleva a cabo otra labor fundamental para la imposición de la polarización catódica que genera el ambiente agresivo rico en Hidrógeno empleado. La misma no es otra que la interconexión de la probeta con el electrodo de Platino a través de una intensidad de corriente impuesta. Esto se consigue introduciendo un conductor de acero recubierto por unas ranuras laterales que equipan las matrices para tal fin, de suerte que la punta del mismo contacte directamente con la superficie de la probeta en su contorno exterior, haciéndole llegar la corriente, que a través del electrolito cerrará el circuito hasta el electrodo de Platino.

El punzón, por su parte, como en anteriores trabajos [15][72] se realizó en dos partes: por un lado, el cuerpo completo del mismo, y por otro la cabeza indentadora esférica. Esto posibilita la fabricación del punzón en acero inoxidable, para asegurar su integridad frente a la imposición en cargas en su zona extrema donde su diámetro es 2,5mm, de forma que se asegure la alineación de cargas. Además, mediante el empleo de una esfera de material cerámico se asegura el asilamiento eléctrico entre la probeta y el resto de útiles; también esto redundará en una mejor alineación de cargas, ya que esta cabeza indentadora se reemplaza en cada ensayo, asegurándose su geometría esférica en todo momento.



Figura 3.31 Esferas empleadas como cabeza indentadora.

Finalmente, se dotó al dispositivo de la posibilidad de poder registrar el descenso del punzón con el tiempo, lo cual se hace a través de una protuberancia sobre la que apoya un comparador de tipo LVDT (Transformador Diferencial Variable Lineal) que registra su movimiento frente a una zona fija del bastidor donde el mismo se encuentra adherido.



Figura 3.32 Imagen del casquillo con el punzón y el resto del utillaje de alineación de carga en su interior. Señalizado en rojo se aprecia la protuberancia solidaria al punzón donde registrará el reloj comparador para monitorizar el descenso del punzón.

3.6. Ensayos de carga por escalones incrementales

El ensayo de carga por escalones incrementales (ASTM F1624 [14]) ha sido aplicado ampliamente sobre probetas de tipo uniaxial, pero no se encuentra ningún precedente sobre su aplicación en miniprobetas como son las Small Punch. Por ello, se requiere una primera aproximación a dicha norma en la que evalúen las limitaciones e incertidumbres que hay que valorar. Al ser un trabajo pionero en este aspecto, se considera que debe realizarse una pequeña descripción en este apartado ya que en el capítulo 2 no se indagó al no existir bibliografía sobre el tema.

3.6.1. Especificaciones de la norma ASTM F1624 [14]

Como ya se ha mencionado en el Capítulo 2, durante los últimos años han surgido algunas técnicas que permiten la reducción de tiempo de ensayo en la determinación del umbral en ambientes agresivos. De entre todas ellas, una de las más novedosas a la par que rápidas, es la conocida como ensayo mediante la imposición de escalones de carga incrementales, que se encuentra regulada por la norma ASTM F-1624 [14], que fue explicada en el Capítulo 2.

La técnica descrita en ASTM F1624 [14] propone un método para obtener la carga umbral de aceros sometidos a ambientes agresivos. Tal como se explicó en el Capítulo 2, consiste en la realización de una secuencia de ensayos, en cada uno de los cuales la sollicitación se va aumentando hasta la rotura de la probeta mediante la imposición de cargas constantes incrementadas de forma gradual en escalones del 5% de la carga máxima de la anterior secuencia; esto se lleva a cabo hasta que la diferencia de cargas de roturas de dos secuencias consecutivas es del 5% o menor, es decir la carga de un escalón. La Figura 3.33, extraída de la citada norma [14], describe la técnica.

Las probetas empleadas son de tipo uniaxial con geometría cilíndrica, y previamente a la aplicación de cargas de ensayo deben haberse prefragilizado en el ambiente objeto de estudio durante el tiempo suficiente. Tras ello, la secuencia de ensayo sería la siguiente:

- En primer lugar se realiza un ensayo de tracción al aire conforme a ASTM E8 [42] para obtener P_{FFS} , que será la carga límite superior a partir del cual se definirá el perfil de los escalones de carga.
- Se realizará a continuación un primer test en ambiente. Para ello, tras prefragilizar la probeta en ambiente, se aplican 20 escalones de carga siendo cada uno un 5% de P_{FFS} mayor que el anterior. La carga a la que rompa este test será la carga límite para definir el siguiente perfil de escalones.
- Se realizarán subsecuentemente tests de forma similar a lo realizado en el punto anterior pero utilizando la carga límite obtenida en el test anterior aumentada en un 10%. Esta secuencia se repetirá hasta que la diferencia entre una carga límite y la obtenida en el anterior perfil de escalones sea inferior a un 5%, siempre que se haya realizado un mínimo de 3 perfiles de tensión en ambiente. La tensión límite, P_{th} , será finalmente el valor obtenido en el último test.

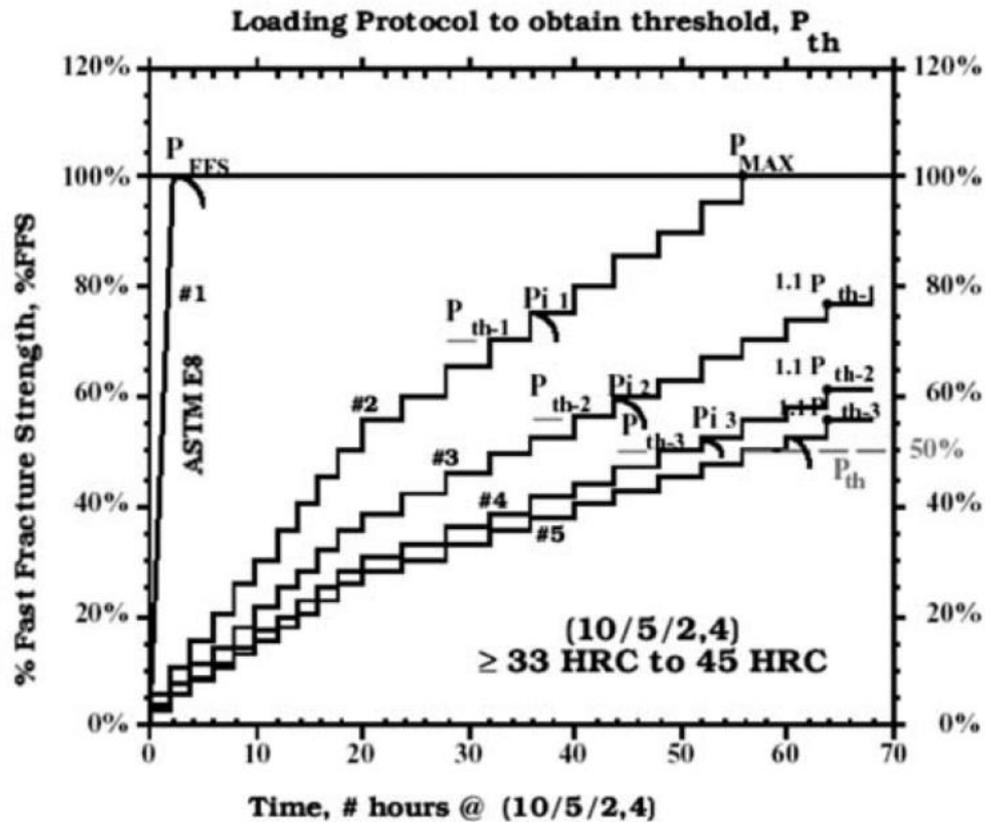


Figura 3.33 Ejemplo de un protocolo de carga para obtener la carga límite P_{th} en aceros de dureza $33 < HRC \leq 45$ [14]

Finalmente, como también se comentó en el Capítulo 2, la norma ASTM F1624 [14] define tres perfiles diferentes para las secuencias de escalones de carga en función de la dureza del material a ensayar; persigue con ello el objetivo de reducir la duración del ensayo en los aceros muy duros, que son de alta resistencia, mientras que en los aceros de dureza menor, que tienen propiedades en tracción inferiores y estarán menos microaleados, otorga al hidrógeno un mayor tiempo para fragilizar [50].

3.6.2. Carga por escalones en probetas uniaxiales convencionales

Los ensayos de obtención del umbral de tensiones de los materiales de referencia en los ambientes objeto de estudio, se llevaron a cabo aplicando directamente la norma ASTM F-1624 [14].

Las probetas empleadas para tal fin son las presentadas en la Figura 3.34 siguiente, con un diámetro en su fuste de 6 mm. Previamente a los ensayos, se empleó un tiempo de exposición al medio agresivo durante 24 h, considerado suficiente [40] para asegurar una adecuada difusión del hidrógeno dentro de la red microestructural de estos aceros.

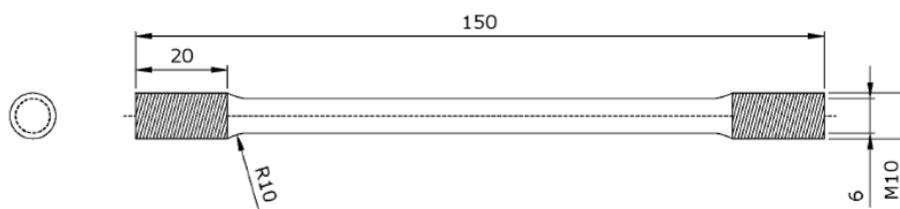


Figura 3.34 Plano de las probetas empleadas.

Para realizar los ensayos en ambiente, se emplea una celda electrofítica especialmente diseñada de tal forma que la parte central de la probeta cilíndrica quede completamente sumergida en la solución acuosa durante toda la duración del ensayo, asegurando que la solución esté en continua recirculación dentro de la celda. Con el objetivo de asegurar el aislamiento eléctrico, las zonas de la probeta coincidentes con los pasos del equipo son recubiertos con un barniz aislante. Son los extremos de la probeta, fuera de la celda, los se conectan a una máquina de ensayos de velocidad de deformación lenta, y será en esta zona donde se realice la conexión eléctrica a la probeta.



Figura 3.35 Detalle del montaje experimental de las probetas uniaxiales durante un ensayo en ambiente.

El tiempo de duración de los escalones empleado, función de su dureza, fue el indicado en la normativa ASTM F-1624 [14], que se recoge en la Tabla 3.5. Es decir, para los aceros de S420 y X80 se emplearon tiempos de 2h y 4h para los escalones 1-10 y 11-20 respectivamente; para el acero 50HRC se emplearon tiempos de 1h y 2h para los escalones 1-10 y 11-20, respectivamente; para el acero 60HRC se emplearon tiempo de 1h para los 20 escalones.

Tabla 3.5 Perfiles de los escalones de carga, según la dureza del acero. [14]

Dureza (HRC)	Escalones	Escalón de carga	Duración escalón (h)	Código del perfil
33 a <45	01-10	5% of P _{FFS}	2	(10/5/2,4)
	11-20		4	
45 a 54	01-10	5% of P _{FFS}	1	(10/5/1,2)
	11-20		2	
>54	1-20	5% of P _{FFS}	1	(10/5/1)

A la hora de definir la carga límite cuando la rotura de la probeta se produce en el momento del aumento de cargas entre un escalón y el siguiente, es cierto que la normativa ASTM F-1624 [14] recoge un cierto criterio. Sin embargo, en los trabajos de la presente Tesis Doctoral siempre la

ha tomado la carga del escalón en cuestión cuando la rotura se producía en un cierto momento intermedio de su duración, y la carga del escalón superior cuando la rotura tenía lugar al aumentar la carga entre dos escalones. El motivo de esta simplificación, que además el garantista al quedar del lado de la seguridad, reside en que el error cometido queda dentro del rango del 5% de diferencia entre dos secuencias de escalones consecutivas, que no es otro que la magnitud de un escalón, definido como criterio suficiente para la determinación del umbral.

3.6.3. Propuesta de aplicación de carga por escalones al ensayo Small Punch

Una de las principales aportaciones novedosas en esta Tesis Doctoral, es emplear la técnica de escalones de ASTM F1624 [14] adaptada al ensayo Small Punch, con el objeto de poder obtener la carga umbral de los aceros seleccionados en los ambientes objeto de estudio.

Para ello, resulta evidente la utilización de la geometría de probeta Small Punch de cara cuadrada de 10 mm de lado y 0.5 ± 0.01 mm de espesor en lugar de probetas uniaxiales, así como del dispositivo diseñado para tales fines anteriormente presentado.

Pero, además, debido a los propios principios constitutivos de la técnica Small Punch, deben tenerse en cuenta algunos aspectos que es necesario diseñar. Así, la propuesta recogida en la presente Tesis Doctoral implica algunas modificaciones a la secuencia descrita para los ensayos normalizados según ASTM F-1624 [14] en lo referente a:

- En primer lugar, la carga P_{FFS} se obtendrá ahora a partir de un ensayo SPT en aire, realizado conforme a la norma europea EN 10371 [21] con una velocidad de punzonado de 0.01 mm/s (en lugar de emplear un ensayo de tracción según ASTM E8 [42]).
- El tiempo de exposición de las probetas al ambiente previo a la aplicación de la secuencia de escalones será de 2 horas; se ha demostrado que este tiempo es más que suficiente de acuerdo a la bibliografía [115][138][139]. En efecto, considerando que el tiempo necesario para alcanzar las condiciones homogéneas de difusión del hidrógeno es proporcional al cuadrado del espesor de la probeta, y que en este caso tenemos un espesor de 0,5 mm frente al $\varnothing 6$ mm de las probetas cilíndricas (para las que se emplean 24h) [14], 2h es tiempo suficiente.
- Los tiempos empleados para los escalones de carga, debido al pequeño espesor de la probeta SPT de tan sólo 0,5 mm frente a los 5 ó 10 mm habitualmente empleados en probetas cilíndricas uniaxiales, deben ser forzosamente más cortos que en el caso de éstas, pero lo suficientemente largos para asegurar que el hidrógeno difunde a través de todo el espesor de la probeta. Así, con el objetivo de reducir los tiempos al mínimo necesario, en la presente Tesis Doctoral también se realiza un estudio de tiempos de escalones, validado experimentalmente como se verá en el capítulo 4, consiguiéndose optimizar la duración de los mismos y definiendo los perfiles de ensayo más adecuados para cada acero según su dureza [23][114] en el caso de ensayos Small Punch. Para este estudio se han analizado tiempos 1/4, 1/6 y 1/8 de los propuestos en ASTM F-1624 [14], probándose en concreto los que se recogen en la Tabla 3.6 siguiente; para los aceros S420 y X80 se probaron tiempos de 15'-30', 20'-40' y 30-60' para los escalones 1-10 y 11-20 respectivamente, mientras que para el acero 50HRC se probaron 7'-15', 10'-20' y 15'-30' para esos mismos escalones, y para el acero 60HRC tiempos de 7', 10' y 15' para sus 20 escalones.

Tabla 3.6 *Tiempos de escalones analizados en los trabajos.*

Dureza (HRC)	Escalón	Tiempos 1/8	Tiempos 1/6	Tiempos 1/4
33 a <45	01-10	30'	20'	15'
	11-20	60'	40'	30'
45 a 54	01-10	15'	10'	7'
	11-20	30'	20'	15'
>54	1-20	15	10'	7'

Esta técnica ha sido validada en la presente Tesis Doctoral, comparando los resultados de carga umbral obtenidos según ASTM F1624 [14] con probetas cilíndricas y sus homólogos obtenidos con probetas SPT utilizando la propuesta mencionada, tal y como se detallará en el capítulo 4. A partir de ahí, cabe mencionar, que el principal objetivo es obtener la tensión umbral en ambiente, y por lo tanto es necesario convertir los valores de carga umbral obtenidos a valores de tensión umbral. En el caso de la ASTM F1624 [14] la conversión es sencilla y basta con dividir el valor de carga umbral obtenida por el área de la probeta cilíndrica empleada, pero en el caso de la propuesta con SPT la cuestión no es trivial, sino que lleva siendo el caballo de batalla durante años en cualquier escenario de aplicación de esta técnica. En el desarrollo del capítulo 4, a partir del análisis de los resultados experimentales, se propone un modelo para dicho cometido que se explicará en su momento, y que consiste básicamente en separar la carga umbral en dos componentes, una carga elástica, que no depende del ambiente, y una carga plástica dependiente del mismo, a partir de las que puede llevarse una correlación con la tensión umbral obtenida con probetas uniaxiales. En cuanto al montaje experimental, este no varía del descrito en el apartado dedicado al ensayo SPT en condiciones sumergidas y con carga constante anteriormente descrito en este capítulo.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Introducción

En los capítulos anteriores, se ha presentado la temática que se aborda en esta tesis doctoral, se ha realizado una profunda revisión bibliográfica para enmarcar y contextualizar dicha línea de investigación, y se han detallado los materiales y metodologías empleadas para este fin. Este capítulo se centrará en presentar y analizar los resultados obtenidos en los ensayos llevados a cabo en el marco de la presente Tesis Doctoral. En base a la “Normativa de Gestión Académica de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Cantabria (Escuela de Doctorado) regulados por el Real Decreto 99/2011, aprobada por el Consejo de Gobierno de la Universidad de Cantabria el 14 de diciembre de 2023” y a la normativa para la elaboración de Tesis como compendio de artículos dentro del Programa de Doctorado en Ingeniería Civil de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria, se presenta esta tesis doctoral como compendio de cinco publicaciones, llevadas a cabo en relación con los trabajos elaborados durante el desarrollo de la misma, incluyéndose todas ellas en revistas indexadas en el Journal of Citation Reports (JCR), dentro del primer (Q1) o segundo (Q2) cuartil en al menos una categoría, y figurando la doctorando como primera o segunda autora en todas ellas.

- La primera publicación (Art. 1) [11] aborda un estudio que, si bien es auxiliar al tema central de la Tesis, es de aplicación a lo largo de las caracterizaciones de contenidos de hidrógeno llevado a cabo a lo largo de toda ella. El mismo trata sobre el análisis de los métodos de limpieza de muestras previo a la determinación de su contenido de hidrógeno. Se comparan experimentalmente los 5 métodos más habitualmente empleados y finalmente se propone como recomendación el más conveniente para los análisis regulares de contenido de hidrógeno.
- La segunda publicación (Art. 2) [22], que se centra de lleno en la temática de la presente Tesis, propone una novedosa metodología, nunca antes empleada en la literatura, para la estimación de la tensión umbral en condiciones ambientales adversas con ensayos Small Punch empleando la técnica de escalones incrementales de carga, basada en la normativa ASTM F1624 [14]. La técnica es validada experimentalmente por comparación de resultados obtenidos con ensayos Small Punch (SPT) versus probetas cilíndricas para aceros estructurales y de gaseoductos de media resistencia (dureza en el rango inferior de ASTM F1624 $33 \leq \text{HRC} < 45$). Adicionalmente se propone una primera aproximación de un modelo por el cual, mediante una formulación, se obtiene la tensión umbral a partir de la carga umbral obtenida por SPT.
- La tercera publicación (Art. 3) [23] profundiza en la metodología de escalones de carga con ensayos SPT propuesta y validada en el Art. 2, realizando una optimización de los tiempos de duración de cada escalón de carga, nuevamente para aceros de media resistencia (dureza en el rango inferior de ASTM F1624 $33 \leq \text{HRC} < 45$).
- La cuarta publicación (Art. 4) [24] completa la optimización de tiempos de la metodología de escalones de carga para ensayos SPT iniciada en el Art. 3 [23], extendiéndola para todos los aceros de media y alta resistencia. Dado que la normativa ASTM F1624 [14] propone unos protocolos de ensayos de carga escalonada en función a la dureza del acero, en este trabajo se cubren y optimizan ya todos los rangos de dureza para la novedosa técnica propuesta en el Art. 2 [22].
- Finalmente, la quinta publicación (Art. 5)[25] enviada a una revista indexada en el JCR y actualmente en fase de revisión, completa y remata los trabajos anteriores. La misma parte de las conclusiones de Art. 2, Art. 3 y Art. 4 en lo referente a la optimización de tiempos de cada escalón en función de la dureza del acero, y lleva a cabo un ajuste para extrapolar y valida el modelo propuesto en Art. 2 en función de la influencia de la dureza del material, ofreciendo con ello una metodología definitiva para estimar la tensión umbral de aceros de media y alta resistencia con durezas superiores a 33 HRC únicamente a partir de ensayos SPT.

El objetivo final de este capítulo es clarificar el alcance de los trabajos llevados a cabo en el marco de la presente Tesis Doctoral y, en especial, de aquellos que constituyen un avance y que aportan novedad y progreso científico. En los epígrafes siguientes, 4.2 a 4.5, se analizan los resultados más destacados de una forma sintética y guiada a través de un hilo conductor coherente marcado por las citadas publicaciones. De esta forma se consigue eliminar la necesidad de consulta de los citados artículos para la completa comprensión de este trabajo, tanto desde un punto de vista global, como desde las implicaciones de cada una de las aportaciones concretas llevadas a cabo para el avance científico que implica la publicación de la presente Tesis Doctoral.

En primer lugar, en los apartados 4.1.1 a 4.1.5 se presenta un resumen de cada una de las publicaciones, junto con los principales datos y sus indicadores de calidad (disponibles hasta la fecha); los artículos en su formato original se adjuntan también extractados en el apéndice final de la presente Tesis Doctoral en su versión original, por si el lector desea consultarlas.

4.1.1. Resumen primera publicación (Art. 1) [11]

Título: *“Analysis of samples cleaning methods prior to hydrogen content determination in Steel”*

Autores: B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle

DOI: <https://doi.org/10.3390/met10060723>

Datos de la publicación: “Metals” (2075-4701)

Año: 2020, Vol.: 10(6), Art. nº: 723

Factor de impacto: 2.351; Factor de impacto quinquenal: 2.487

Metallurgy & Metallurgical Engineering: JCR-Q2 (24/80)

Materials Science, Multidisciplinary: JCR-Q3 (223/334)

Resumen:

Este trabajo aborda el estudio de los métodos de limpieza de muestras previo a la determinación de su contenido de hidrógeno, y evalúa la elección óptima de cara a que el método sea no-invasivo en los resultados posteriores de contenido de hidrógeno, a la par que eficiente y práctico.

En primer lugar, se evidencia la importancia de determinar con precisión el contenido de hidrógeno atrapado en los materiales, tanto en las fases de diseño y construcción como en las de funcionamiento operativo de las infraestructuras, para verificar su comportamiento a lo largo de su vida en servicio y monitorizar el grado de fragilización del acero evitando fallos catastróficos. Los métodos recogidos y comparados se basan fundamentalmente en la experiencia de cada técnico de laboratorio y en las recomendaciones de los fabricantes de equipos de medida, sin existir hasta este momento una base científica que evalúe su precisión y su viabilidad para una determinada situación. La normativa existente [66][67] sobre preparación de muestras no es muy extensa a este respecto. En este trabajo se revisan los tipos de muestras para analizar contenido de hidrógeno, las recomendaciones generales y los principales métodos de limpieza según sean de tipo mecánico, químico o electrolítico.

Para este estudio se emplean dos tipos de materiales: pines de calibración con contenido de hidrógeno certificado y pines de acero de alta resistencia obtenidos del alambre central de cables para pretensar hormigón. Posteriormente sobre los alambres de acero se provocan tres condiciones de contenido en hidrógeno generadas artificialmente: sin exposición, inmediatamente tras carga de hidrógeno durante 24 horas de exposición a ambiente rico en hidrógeno, y tras la misma carga en hidrógeno y posterior descarga por difusión al aire durante otras 24 horas. La carga se realiza por polarización catódica en electrolito con rejilla de platino (ánodo) en un ambiente ácido básicamente consistente en una disolución 1N de H₂SO₄ en H₂O empleando una densidad de corriente de 5mA/cm², reproduciendo situaciones de ambiente con alta agresividad [115][114]. En el trabajo se proponen para su evaluación 5 métodos de limpieza elegidos para ser analizados, seleccionados por ser simples, rápidos, económicos y ampliamente

empleados, para analizar su influencia en los resultados del contenido de hidrógeno; también, se describe el equipo empleado para las mediciones del contenido de hidrógeno y su funcionamiento.

Primero se estudian los pines de calibración y los de cables de pretensado sin exposición al hidrógeno, es decir en las condiciones en las que fueron recibidos. Como primera conclusión, el método de limpieza consistente en una disolución de HCl queda descartado ya que, si bien es apropiado para eliminar óxidos superficiales, depósitos de corrosión o suciedad, introduce cantidades de hidrógeno considerables en resultado final (y para esa función se pueden emplear en su lugar otros métodos mecánicos). Asimismo, en lo referente a los métodos que implican la sumersión en acetona y tricloroetileno durante diferentes tiempos y pudiendo estar combinado o no con la aplicación de ultrasonidos, se concluye ya en esta etapa preliminar que cuanto más tiempo se apliquen ello implicará valores medios de contenido de hidrógeno mayores y mayor dispersión en los resultados, si bien la incertidumbre entra dentro de los valores aceptables para este tipo de test. Puede de todo ello desprenderse que los métodos con acetona y con tricloroetileno resultan más sencillos, baratos y rápidos de ejecutar en una primera aproximación.

En una segunda aproximación se analizan y comparan los tres escenarios de carga mencionados en pines de alambre de pretensar (material real): sin exposición al hidrógeno (tal y como se recibe el material), con carga en hidrógeno para simular las condiciones en servicio en un ambiente agresivo, y descargado tras ser expuesto a la misma carga anterior (quedando hidrógeno residual atrapado en la microestructura). Nuevamente se deduce de esta parte que los métodos de limpieza con ultrasonidos son los menos adecuados en estos casos, ya que su mayor duración provoca absorción de hidrógeno de los agentes limpiadores al interior de la muestra. Los métodos simples con acetona y tricloroetileno mostraron valores de hidrógeno cercanos en los tres escenarios analizados a la par que entre sí, si bien el método con tricloroetileno arroja valores levemente superiores y con mayor dispersión. En vista de lo anterior, unido a que el tricloroetileno presenta mayores riesgos por su toxicidad, se recomienda el empleo del método simple con acetona, que además de ser adecuado y preciso, es el más económico, rápido y seguro, consistente simplemente en la sumersión de la muestra en acetona durante unos segundos (menos de 1 minutos) mientras se agita la misma y después se extrae y se seca al aire a temperatura ambiente.

4.1.2. Resumen segunda publicación (Art. 2) [22]

Título: *“Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique”*

Autores: B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, P. González

DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102839>

Datos de la publicación: “Theoretical and Applied Fracture Mechanics” (0167-8442)

Año: 2020, Vol.: 110, Art. nº: 102839

Factor de impacto: 4.017; Factor de impacto quinquenal: 3.577

Engineering, mechanical: JCR-Q1 (26/133)

Mechanics: JCR-Q1 (29/135)

Resumen:

En este trabajo se propone una novedosa metodología para la estimación de la tensión umbral en condiciones de fragilización inducida por hidrógeno, consistente en adaptar la técnica de escalones de carga recogida en la normativa ASTM F1624 [14], al uso del Small Punch.

La tensión umbral es el esfuerzo o condición de carga por debajo de la cual el fallo no ocurre y por encima del cual se acaba produciendo la fragilización al exponer la muestra a un determinado ambiente durante un determinado tiempo. Para obtener este parámetro, se emplean habitualmente ensayos de velocidad de deformación lenta, que implican varios miles de horas y muchas probetas. La norma ASTM F1624 [14] propone otro método, empleando carga escalonada incremental, que implica un mínimo 3 probetas cilíndricas y unos días de duración.

Primeramente, se describe la metodología propuesta en ASTM F1624 [14], que define perfiles de carga y las duraciones de los escalones en función de la dureza del acero. También se explican los antecedentes del Small Punch, la geometría de la probeta y la curva obtenida en un ensayo SPT. Se emplean dos aceros, uno de media y otro de alta resistencia. El ambiente agresivo se simula por medio de carga con hidrógeno por polarización catódica y se emplean tres condiciones diferentes de agresividad empleando una densidad de corriente de 1, 5 y 10 mA/cm², respectivamente, tal como ya se ha expuesto en el capítulo 3. Para cada ambiente se realizan, en primer lugar, ensayos de tracción en probetas cilíndricas según ASTM F1624 [14] con el objetivo de obtener la carga límite correspondiente a la tensión límite de cada uno de los materiales en cada ambiente. Para este cometido se emplea una celda electrolítica especialmente diseñada para ello. En este trabajo se emplean dos aceros de media y alta resistencia con microestructura ferrítico-perlítica, X80 y TMCR 420, que son un acero de gaseoducto y un acero estructural y de vasija tratado térmicamente con durezas de 33HRC y 35HRC respectivamente. Ello se hace con el ánimo de elegir materiales en el rango inferior de dureza de validez de la norma ASTM F1624 [14], que serán aquellos que menos se afectan, todo ello con el ánimo de probar su extrapolación al ensayo SPT en aquellas condiciones en principio más desfavorables.

A continuación, se describen una serie de modificaciones que ha sido necesario adoptar para aplicar la técnica de carga escalonada incremental al SPT, recogidas también en el apartado 3.5.2 de esta tesis: se toma como carga máxima inicial la obtenida en un SPT al aire con velocidad de punzonado de 0.01 mm/s conforme a [21] (en lugar de un ensayo de tracción); se prefragilizan las probetas STP en ambiente durante 2h conforme a [115][138][139] (en lugar de 24h para probetas cilíndricas); se acorta la duración de los escalones a 10 escalones de 20 min y 10 escalones de 40 min para los dos aceros con dureza $33 \leq \text{HRC} < 45$ (rango más bajo de ASTM F1624 [14] donde se indican 2h y 4h respectivamente). En este punto, debe aclararse que estas modificaciones, si bien fueron decididas en función de parámetros geométricos y de difusión de hidrógeno en las muestras, también lo fueron en base a cuestiones operativas y prácticas en una primera aproximación, que como se verá en los trabajos subsecuentes (Art. 3, Art. 4 y Art. 5) han sido posteriormente acotadas, verificadas y validadas al optimizar la implementación de esta novedosa técnica al SPT; sin lugar a dudas el parámetro en el que mayores trabajos se han hecho a este respecto ha sido el tiempo de duración de los escalones de carga incrementales. En este

primer trabajo se adoptaron para el rango de dureza $33 \leq \text{HRC} < 45$ tiempos de 20 y 40 minutos para los escalones 1-10 y 11-20 respectivamente de cada ensayo, los cuales aseguraban ser lo suficientemente largos para que el hidrógeno difunda en todo el espesor de la probeta, a la vez que lo suficientemente corto para que operativamente pueda completarse un ensayo SPT en una jornada de trabajo. Para llevar a cabo los ensayos mediante la técnica escalonada con SPT se emplea el equipo experimental diseñado y construido específicamente para este fin, que también se presenta en el artículo, y se describe en el apartado 3.5 del presente documento.

Para validar la técnica propuesta, se comparan, tanto a escala macroscópica como en relación a los micromecanismos de fallo, los perfiles de carga escalonada y los valores de carga umbral obtenidos con ambos materiales empleando probetas cilíndricas según ASTM F1624 [14] y probetas SPT según la nueva metodología propuesta en este trabajo, así como la fractografía obtenidas de los últimos escalones de carga (carga umbral) en cada caso. Las secuencias muestran un patrón de comportamiento similar en ambas técnicas, obteniéndose micromecanismos que muestran una fragilización progresiva a medida que aumenta la densidad de corriente (agresividad del medio). Se realizan mediciones de contenido de hidrógeno en ambos materiales en cada uno de los ambientes estudiados, mostrando condiciones de saturación de hidrógeno similares con ambas técnicas, y proporcionalidad en la reducción de la tensión umbral y en la carga umbral SPT a medida que aumenta el contenido de hidrógeno. De todo ello, y con las optimizaciones pertinentes aún pendientes en aquel momento (llevadas a cabo en los siguientes trabajos), puede desprenderse que la metodología propuesta es capaz de reproducir los micromecanismos de fallo y las tendencias numéricas de los resultados que son obtenidos al aplicar la norma ASTM F1624 [14]. Es decir, que la metodología SPT de carga por escalones incrementales propuesta es capaz de reproducir los fenómenos ambientales analizados y, por tanto, puede ser empleada para la estimación del umbral de tensiones en este tiempo de ambientes agresivos.

Finalmente, en vista de la citada proporcionalidad en la reducción de la tensión umbral y la carga umbral SPT con el ambiente, se propone un modelo (ver ecuación (4.1)) para estimar la tensión umbral a partir de la carga umbral obtenida únicamente con ensayos SPT; este modelo se basa en una formulación empírica compuesta por dos partes: una elástica (σ_{el-SPT}) y otra plástica (σ_{pl-SPT}). La parte elástica consiste básicamente en el aporte a la tensión umbral de la deformación de la probeta en campo elástico, que no tiene que ver con los fenómenos ambientales, y por tanto se calcula como la tensión de una placa elástica empotrada en todo su contorno circular y sometida a un punzonado recogida en la literatura [140], dicha tensión se obtiene en el punto en que el ensayo al aire de una probeta SPT transita de comportamiento elástico a plástico (P_y) [72]. La parte plástica tiene en cuenta los fenómenos ambientales, por lo que el presente modelo propone que a la misma solamente aporte la parte plástica de la carga umbral SPT ($P_{th-SPT} - P_y$), es decir la carga umbral SPT reducida en la cuantía de la carga de tránsito de comportamiento elástico a plástico, normalizada por el espesor de probeta como es habitual en la bibliografía e incluyendo un coeficiente de ajuste adimensional α .

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (4.1)$$

4.1.3. Resumen tercera publicación (Art. 3) [23]

Título: “Time optimization of the step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests”

Autores: B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A Álvarez

DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.103206>

Datos de la publicación: “Theoretical and Applied Fracture Mechanics” (0167-8442)

Año: 2022, Vol.: 117, Art. nº: 103206

Factor de impacto: 5.300; Factor de impacto quinquenal: 4.600

Mechanics: JCR-Q1 (15/137)

Engineering, mechanical: JCR-Q1 (17/136)

Resumen:

Este artículo profundiza en la metodología de carga escalonada incremental con SPT propuesta en el Art. 2 [22], donde ya se ha comentado que los tiempos de los escalones de carga fueron definidos en base a cuestiones operativas para llevar a cabo una primera validación de su idoneidad. Así, en este trabajo se lleva a cabo una optimización de los tiempos de duración de los escalones de carga incrementales nuevamente en el rango inferior de dureza de validez de la norma ASTM F1624 [14] de $33 \leq \text{HRC} < 45$ (aceros menos afectables por el ambiente). Para ello, se emplea uno de los aceros de media resistencia con microestructura ferrítico-perlítica del Art. 2: el acero de gaseoducto X80, con una dureza de 33HRC.

El artículo inicia revisando brevemente la metodología recogida en el estándar ASTM F1624 [14] y los antecedentes del uso de Small punch en ambientes agresivos, haciendo hincapié en los hallazgos de Art. 2. Igualmente, se describen las características del acero empleado y se detalla el medio fragilizante; nuevamente se emplean tres ambientes con distinto nivel de agresividad (1, 5 y 10 mA/cm²) y se cargan las probetas por polarización catódica durante 2 h previas a los ensayos (con probeta sumergida en ambiente), al igual que en Art. 2. En todos los casos se determina el contenido de hidrógeno por el método de extracción en caliente (media de cinco muestras) limpiándolas previamente mediante el método simple con acetona según se determinó en Art. 1 [11], observándose así que en los dos ambientes más agresivos se alcanza la saturación de hidrógeno.

Llegados a este punto, se proponen cuatro posibles parejas de tiempos de duración de los escalones 1-10 y 11-20 para cada uno ambientes de: 10 y 20min, 15 y 30 min, 20 y 30 min, y 30 y 60 min, que se corresponden con tiempos de 1/12, 1/8, 1/6 y 1/4 de los propuestos por ASTM F1624 [14] para el nivel más bajo de dureza ($33 \leq \text{HRC} < 45$). El objetivo de este trabajo es determinar aquellos tiempos óptimos que, siendo los más corto posible, sean lo suficientemente largos para permitir la obtención de la carga umbral de forma garantista. La propuesta para ello fue llevar a cabo ensayos homólogos para determinar la carga umbral en cada uno de los diferentes ambientes bajo las diferentes alternativas de tiempos de escalones, de modo que al irse reduciendo el tiempo de escalones llegue un momento en que el valor de carga umbral obtenido se más alto que con los tiempos más largos (se toma $\pm 5\%$ como criterio de validez en

la comparación ya que constituye precisamente la cuantía de una carga correspondiente a un escalón, y así lo marca ASTM F1624 [14]); serán este tiempo y los tiempos más cortos aquellos cuya excesiva velocidad ya no permite reproducir la interacción del material con el ambiente y sobreestimen el valor real de la carga umbral, debiendo ello tener un reflejo a nivel micromecánico (fallo con micromecanismo menos frágil).

De la observación de los resultados, tanto en el ambiente con 10 mA/cm² como en el ambiente con 5 mA/cm² se obtiene el mismo valor de carga umbral con protocolo 20-40 min que con otros tiempos mayores y se observa el mismo tipo de micromecanismo de rotura. Esto es indicativo de que con escalones más largos de duración se producen mayores tiempos de difusión, permitiendo alcanzar una fragilización completa de la probeta; a medida que los escalones se acortan la carga umbral obtenida aumenta considerablemente. En el ambiente con 1 mA/cm² se repite el mismo comportamiento, pero ahora al pasar al protocolo de 15-30 min al tiempo de 20-40 min se produce un descenso de la carga umbral es considerablemente menor, hecho que puede explicarse al analizar el contenido de hidrógeno, apreciándose que el mismo es muy similar en los dos ambientes más agresivos (9,79 y 10,10 ppm) y menor para 1 mA/cm² (6,20 ppm), indicativo de que se ha alcanzado la saturación en 5 y 10 mA/cm² y no en 1 mA/cm², donde hay menos hidrógeno difusible y que la mayoría de ello ha quedado en las trampas irreversibles presentes. Al analizar las superficies de fractura obtenidas por SEM (microscopio electrónico de barrido), se aprecia también un mayor contenido de microhuecos y un aspecto menos frágil en la probeta ensayada en el ambiente menos agresivo.

Como conclusión, puede establecerse que en aceros de microestructura ferrítico-perlítica para el rango de dureza más bajo de ASTM F1624 [14] ($33 \leq \text{HRC} < 45$), duraciones de 20 y 40 min para los escalones 1 a 10 y 11 a 20 respectivamente, es decir 1/6 el propuesto por ASTM F1624 [14] para probetas uniaxiales, son los adecuados para la obtención de la carga umbral en ambiente agresivo mediante ensayos SPT.

4.1.4. Resumen cuarta publicación (Art. 4) [24]

Título: *“Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments”*

Autores: L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, S. Cicero, E. Guilbert

DOI: <https://doi.org/10.3390/met14080863>

Datos de la publicación: “Metals” (2075-4701)

Año: 2024, Vol.: 14(8), Art. nº: 863

Factor de impacto (2023): 2.600; Factor de impacto quinquenal: 2.700

Metallurgy & Metallurgical Engineering (2023): JCR-Q2 (25/90)

Materials Science, Multidisciplinary (2023): JCR-Q3 (247/438)

Resumen:

En esta publicación se completa la optimización de tiempos de escalones de la metodología de carga incremental escalonada propuesta en el Art. 2 [22], ya iniciada en el Art. 3 [23] para aceros en el rango de menor dureza de ASTM F1624 [14] de $33 \leq \text{HRC} < 45$, extendiéndola en esta ocasión para los dos rangos de dureza restantes definidos en la citada normativa ASTM F1624

[14], de $45 \leq \text{HRC} < 55$ y de $\text{HRC} \geq 55$. Esto tiene especial importancia, ya que son los aceros de alta resistencia, muy empleados en aplicaciones con demandas de prestaciones elevadas, precisamente aquellos más susceptibles de sufrir daños ambientales, siendo necesario controlar la evolución de sus propiedades previamente a la instalación y durante su vida en servicio.

La metodología seguida en este trabajo consiste en la extensión de la ya empleada en Art. 3. Se prueban diferentes reducciones en los tiempos en los protocolos de carga escalonada respecto a los establecidos en ASTM F1624 [14] para sus rangos de dureza; concretamente se trata de $1/8$, $1/6$ y $1/4$ de los propuestos en esta normativa. Es decir, para el rango de dureza $33 \leq \text{HRC} < 45$ se testaron los mismos tiempos que en Art. 3, de 30 y 60 min, 20 y 40 min, y 15 y 30 min para los escalones 1 a 10 y 11 a 20 respectivamente (frente a las 2 y 4 h de ASTM F1624 [14]). Para el rango de $45 \leq \text{HRC} < 55$ se testaron 15 y 30 min, 10 y 20 min, y 7 y 15 min para los escalones 1 a 10 y 11 a 20 respectivamente (frente a las 1 y 2 h de ASTM F1624 [14]). Finalmente, para aceros con dureza $\text{HRC} \geq 55$ se emplearon 15 min, 10 min y 7 min para todo el espectro de los escalones 1 a 20 (frente los escalones de 1 h de duración de ASTM F1624 [14]). Los materiales empleados en este trabajo fueron: el acero TCMR420 con microestructura ferrítico-perlítica de 33 HRC ya empleado en Art. 2 (distinto al X80 de 33 HRC de Art. 3, pero con el mismo objetivo de cubrir el rango $33 \leq \text{HRC} < 45$), y dos aceros de herramienta, llamados 50HRC y 60HRC en adelante por simplicidad operativa, con denominación comercial Uddeholm Arne tratados térmicamente para dar como resultados microestructuras de martensita revenida y unos valores de dureza de 50 HRC y 60 HRC (con el objetivo de cubrir los rangos de $45 \leq \text{HRC} < 55$ y $\text{HRC} \geq 55$).

El criterio para evaluar si una determinada reducción de tiempo en el protocolo es admisible o no es el mismo seguido en Art. 3, y se basa en si el valor de carga umbral obtenida se mantiene dentro del rango de $\pm 5\%$ con respecto al valor obtenido en escalones con tiempos más largos, determinándose como óptimo aquel tiempo de escalones más corto que satisface esta condición. Nuevamente, el ambiente agresivo es también el mismo, consistiendo en una solución líquida ácida 1N de H_2SO_4 en H_2O [132] en la que se aplica polarización catódica con tres niveles de agresividad (1, 5 y 10 mA/cm²). Por tanto, se estudian 9 combinaciones de dureza de material y agresividad del ambiente, que cubren una amplia casuística.

Tras analizar los resultados, en todos los escenarios ambientales se cumple que en los tres rangos de dureza los tiempos óptimos para los protocolos de escalones son aquellos con duraciones de $1/6$ del tiempo propuesto en ASTM F1624 [14]. Es decir, se concluye que los tiempos óptimos para la aplicación del método de carga por escalones al SPT en los ambientes analizados es de 20 y 40 min para los escalones 1 a 10 y 11 a 20 en aceros con durezas $33 \leq \text{HRC} < 45$, 15 y 30 min para los escalones 1 a 10 y 11 a 20 en aceros con durezas $45 \leq \text{HRC} < 55$, y 10 min para cada uno de los 20 escalones en aceros con durezas $\text{HRC} \geq 55$, tal como recoge la Tabla 4.1. Se finaliza el trabajo comentando el hecho de que en la literatura existente [22][23][114][115][138][139], se reporta que este fenómeno atiende al hecho de que el espesor que el hidrógeno debe atravesar para fragilizar la probeta y para penetrar en la red atómica del metal en probetas SPT debería dar como resultado tiempos teóricos en torno a dos órdenes de magnitud inferior que en probeta cilíndrica; si bien los resultados de los mayores tiempos obtenidos de forma empírica no reproducen este fenómeno exactamente, ello encuentra su explicación en que los procesos de absorción y adsorción del hidrógeno a la probeta no son extrapolables de forma lineal (sólo lo son cuando se alcanza el estado estacionario), así como

tampoco lo es el hecho de que durante los ensayos SPT las probetas están dentro de las matrices rígidas y utillajes que dificultan el proceso y que en el caso de las uniaxiales esto no sucede, efectos ambos que necesariamente incrementan el tiempo teórico de exposición necesaria.

Tabla 4.1 *Tiempos óptimos para la aplicación de la técnica de carga por escalones a ensayos SPT en ambientes propuesta*

HRC	Escalón	Carga por escalón	Duración de escalones (min)
$33 \leq \text{HRC} < 45$	1 - 10	5% of $P_{\text{FFS-SPT}}$	20
	11 - 20		40
$45 \leq \text{HRC} < 55$	1 - 10	5% of $P_{\text{FFS-SPT}}$	10
	11 - 20		20
$\text{HRC} \geq 55$	1 - 20	5% of $P_{\text{FFS-SPT}}$	10

4.1.5. Resumen quinta publicación (Art. 5) [25]

Título: “Small Punch test correlation to estimate the threshold stress in aggressive environments by incremental step loading”

Autores: L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, S. Cicero, F. Gutiérrez-Solana, L. Abarca

DOI: pendiente de publicación

Datos de la publicación: “Metals” (2075-4701)

Año: 2024, pendiente de publicación

Factor de impacto (2023): 2.600; Factor de impacto quinquenal: 2.700

Metallurgy & Metallurgical Engineering (2023): JCR-Q2 (25/90)

Materials Science, Multidisciplinary (2023): JCR-Q3 (247/438)

Resumen:

Este último trabajo sintetiza, refuerza y valida la metodología experimental propuesta para la determinación de la tensión umbral en ambiente agresivo mediante ensayos Small Punch. En el mismo se profundiza en la propuesta de modelo para estimar la tensión umbral a partir de la carga umbral planteada en el Art. 2 [22], implementando los tiempos óptimos de escalones determinados en Art. 3 [23] y Art. 4 [24]. Se obtiene como resultado la calibración del modelo de Art. 2 [22] en lo que respecta al coeficiente α de ajuste de la parte plástica del mismo en base a su dependencia con la dureza del material.

En los trabajos experimentales, por un lado, se emplean los resultados de carga umbral SPT de los 4 aceros ya caracterizados en los trabajos anteriores (TCMR420, X80, 50HRC y 60HRC) bajo las descritas condiciones de polarización catódica en ambiente ácido 1N de H_2SO_4 en H_2O bajo los tres niveles de agresividad usados de 1, 5 y 10 mA/cm^2 de muestra sumergida, y empleando los tiempos de duración óptimos fijados en Art.4 de 1/6 los propuestos por ASTM F1624 [14]. Por otro lado, se completó campaña experimental de caracterización de los materiales TCMR420 (33HRC) y X80 (35HRC) llevada a cabo en Art.2 incluyendo los materiales 50HRC y 60HRC en los mismos ambientes que los ensayos SPT mediante probetas uniaxiales de $\varnothing 6\text{mm}$ de acuerdo a los requerimientos de ASTM F1624 [14], con el objetivo de determinar la tensión umbral en estos casos.

Una vez reunidos todos los valores de carga umbral SPT según la propuesta de esta tesis y sus homólogos de tensión umbral según la normativa ASTM F1624 [14] en los ambientes analizados, se procedió a aplicar a los mismos el modelo propuesto en Art. 2 [22], y presentado en la ecuación (4.1), para la estimación de cargas umbral en base los ensayos SPT. De su comparación con los valores de tensión umbral obtenidos por aplicación de la norma ASTM F1624 [14] se pudo ajustar en cada material el valor del coeficiente de ajuste de la parte plástica del modelo: α . Del análisis de ello se desprende una cuasi-independencia de dicho coeficiente con el ambiente, que en la práctica puede ser tomada como independencia, pero una clara dependencia lineal del mismo con la dureza del material dentro del rango estudiado, tal como se recoge en la Figura 4.1 siguiente, y que parte de valores de 0,07 para 33HRC hasta valores de 0,35 para 60HRC. La aplicación de dicho coeficiente en el modelo resulta en estimaciones de la tensión umbral en los escenarios estudiados siempre con dispersiones inferiores al 10%, tal como muestra la Figura 4.2.

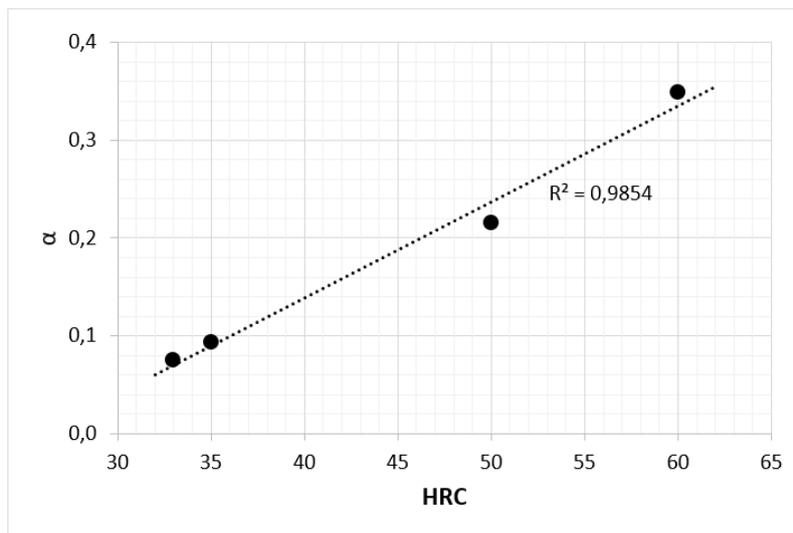


Figura 4.1 Propuesta para la determinación del coeficiente α en función de la dureza.

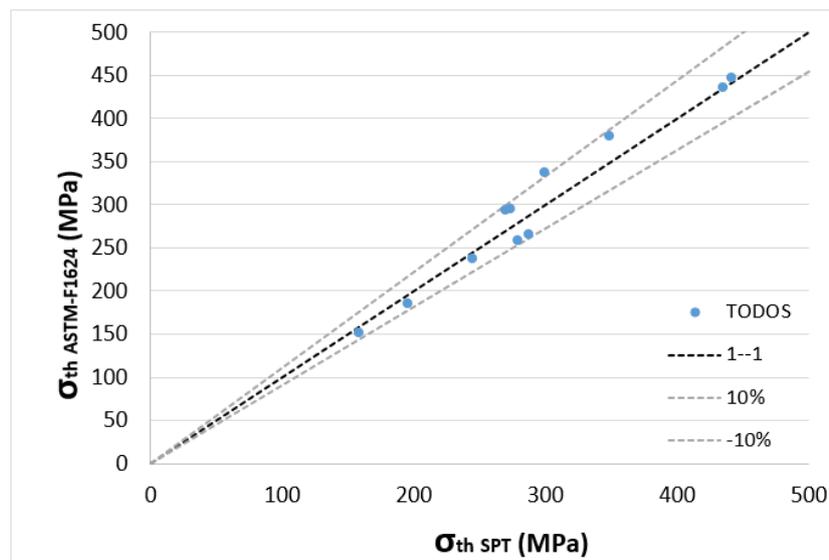


Figura 4.2 Estimaciones de la tensión umbral en base a ensayos SPT propuesta.

4.2. Limpieza de probetas previa al análisis del contenido en hidrógeno (Art. 1)

Como ya se adelantó en el resumen del Artículo 1 [11] presentado anteriormente, en éste se trata de elegir el método de limpieza más idóneo, tanto por simplicidad como por precisión evitando la modificación del resultado se desarrollan en este epígrafe los resultados y conclusiones a cerca del testeo de cinco de los más comunes, que ya fueron presentados en el capítulo 3 y que se recuerdan a modo de síntesis en la Tabla 4.2 siguiente. Estos métodos se basan fundamentalmente en la experiencia y en las recomendaciones de los fabricantes de equipos de medida, sin existir hasta este momento una base científica que evalúe su precisión y su viabilidad para una determinada situación, ya que la normativa existente [66][67] sobre preparación de muestras no es muy extensa a este respecto.

Tabla 4.2 Métodos de limpieza analizados en [11]

Método	Pasos
Método simple con acetona (AC)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en acetona a temperatura ambiente durante ≤ 1 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método simple con Tricloroetileno (TR)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en tricloroetileno a temperatura ambiente durante ≤ 1 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método simple con acetona y ultrasonidos (AC+U)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en acetona a temperatura ambiente durante 8 min. y aplicar ultrasonidos
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método completo (AC + U + TR)	Desengrasar probeta con etanol
	Sumergir en acetona a temperatura ambiente durante 8 min. Y aplicar ultrasonidos
	Sumergir en tricloroetileno a temperatura ambiente durante ≤ 1 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente
Método C-3.5 de la normativa ASTM G1 (HCl)	Desengrasar probeta con alcohol
	Sumergir en una solución a temperatura ambiente de 500 ml de HCl, 3.5 g de hexametilnotetramina y agua a temperatura ambiente hasta 1 L durante 10 min.
	Secar con aire a temperatura ambiente

La selección de estos métodos se hizo con arreglo a la siguiente lógica: los métodos utilizados para limpiar probetas se dividen en tres grupos según su naturaleza: mecánicos, tales como cepillado o chorreado con arena; químicos, por ej. empleando alcohol o acetona; y electrolíticos, a menudo empleados para eliminar óxidos y corrosión [66][67]. De entre dichos métodos, los electrolíticos fueron descartados porque pueden influir en el contenido de hidrógeno, los químicos con polvo de zinc también se excluyeron por seguridad dado que son muy inflamables y los que requerían agitación permanente o largos tiempos de inmersión también se excluyeron, porque daban pie a una importante difusión de hidrógeno al interior de las muestras, así como a mayores dificultades operativas.

Una vez definidos los métodos más adecuados se eligen dos tipos de muestras para su evaluación. En primer lugar, se estudian los pines calibrados y, en segundo lugar, pines extraídos a partir de cables de pretensado sin haber sufrido carga de hidrógeno por exposición al ambiente, es decir en las condiciones en las que fueron recibidos; la principal diferencia entre ambos tipos de muestra es que los pines de calibración tienen un recubrimiento superficial que impide que el hidrógeno difunda. Tras aplicar cada uno de los 5 métodos de limpieza seleccionados a ambos tipos de pin y medir el contenido de hidrógeno se obtienen los resultados presentados en la Figura 4.3.

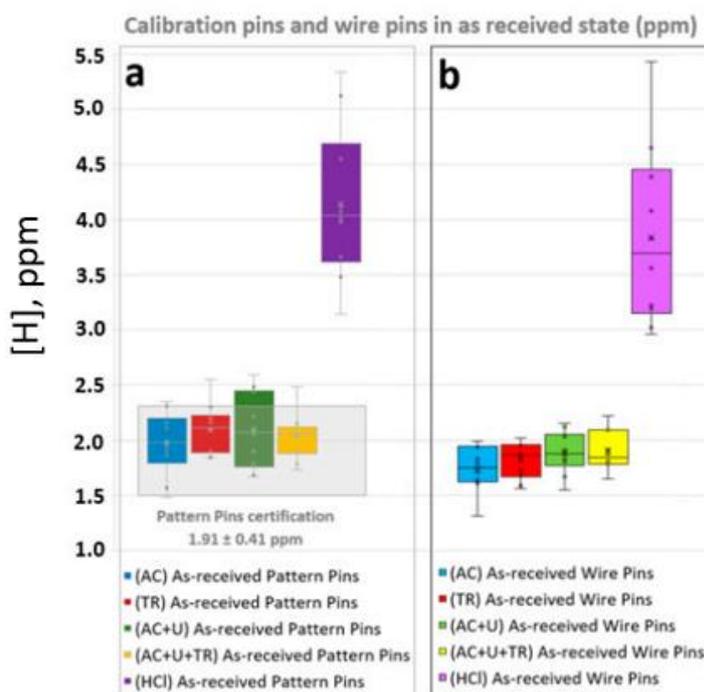


Figura 4.3 Resultados de contenido de hidrógeno en pines de calibración (a) y pines extraídos de cables de pretensado (b) tras ser limpiados con cada uno de los 5 métodos. Las cajas representan el valor medio, el rango entre el primer y el tercer cuartil y el valor máximo y mínimo para cada caso. [11]

El análisis de los resultados obtenidos, permite realizar las siguientes observaciones:

- El método C-3.5 de ASTM G1 [141], mediante disolución con ácido clorhídrico, introduce importantes cantidades de hidrógeno, comparado con los otros métodos. Este hecho se observó incluso cuando se emplearon pines patrón calibrados. Si bien este método

puede ser útil para eliminar óxidos superficiales, depósitos de corrosión o suciedad, existen otros métodos, mecánicos, que pueden emplearse para estas funciones y que no modifican el contenido de hidrógeno. Por esta razón este método no es adecuado para limpieza de probetas o muestras en las que el contenido de hidrógeno sea objeto de estudio.

- Los métodos que requieren tiempos mayores, como el de acetona-ultrasonidos (AC+U), o el de acetona-ultrasonidos-tricloroetileno (AC+U+TR) presentaron valores medios ligeramente superiores y rangos de dispersión entre el primer y el tercer cuartil superiores que los métodos más simples, aunque se mantienen dentro del rango de incertidumbres habitual en un análisis regular de contenido de hidrógeno. No obstante, debido a que tanto el tiempo como el equipo necesario son superiores, otros métodos más simples como el de acetona (AC) o el de tricloroetileno (TR) son más prácticos en términos económicos, de sencillez y de rapidez de ejecución.
- Cuando hay gran contenido de hidrógeno molecular atrapado, los resultados de todos los métodos objeto de estudio, excepto el de HCl como ya mencionado, son muy similares y pueden ser empleados para análisis de contenido de hidrógeno (siempre y cuando las muestras no tengan óxidos superficiales, y tan sólo se necesite retirar contaminantes como aceite, grasa, etc.).

A continuación, se analizan y comparan tres escenarios de carga de hidrógeno y dos métodos de limpieza (AC) y (TR) según los resultados presentados en la Figura 4.4: sin carga tal y como se recibe el material, inmediatamente tras la carga 24 h con hidrógeno para simular las condiciones en servicio en un ambiente agresivo, y en estado cargado 24 h y descargado por difusión al aire durante otras 24 h (quedando hidrógeno residual atrapado en la microestructura). La carga se realiza por polarización catódica y empleando una densidad de corriente de 5mA/cm², reproduciendo situaciones de ambiente con alta agresividad [115][114].

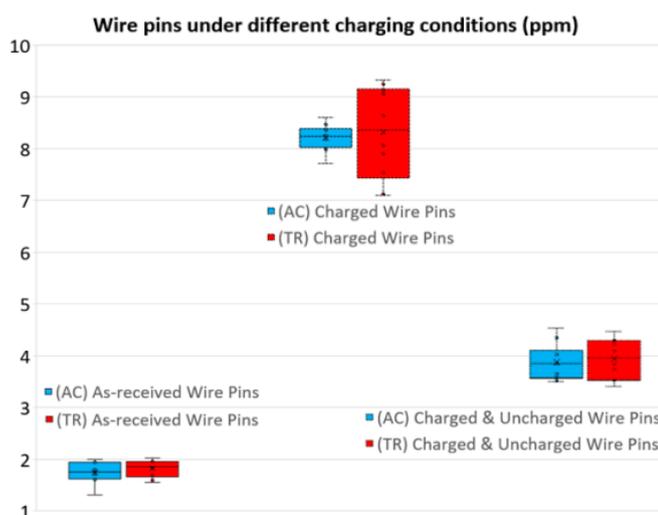


Figura 4.4 Resultados de contenido de hidrógeno en pines de cable pretensado tras ser limpiados con el método de AC y el de TR en diferentes condiciones de carga: en la recepción (izqda.), cargados por polarización catódica durante 24 h (centro) y cargadas por polarización catódica durante 24 h y descargadas por exposición al aire durante 24 h (dcha.). Las cajas representan el valor medio, el rango entre el primer y tercer cuartil y el valor máximo y mínimo para cada caso [11].

El análisis de los resultados, permite realizar las siguientes observaciones:

- Cuando el contenido de hidrógeno es grande y gran parte de él es difusible (nada más cargarlo), la limpieza con tricloroetileno interactúa con el hidrógeno proporcionando resultados erróneos. Los resultados del método TR y AC son similares en todas las condiciones de carga analizadas, y ambos son adecuados cuando se desea minimizar la difusión del hidrógeno, aunque el método TR muestra mayor dispersión en sus resultados.
- Considerando la fiabilidad de los resultados, la simplicidad y la rapidez de ejecución (parámetro éste fundamental en los procesos de fabricación de acero para no afectar a la cadena de fabricación), y teniendo en cuenta el potencial riesgo que presentan los efectos adversos para la salud humana que el tricloroetileno puede desarrollar den su exposición, puede concluirse que el método simple con acetona es, en definitiva, el más práctico, económico, rápido, seguro y fiable; el mismo consiste en la sumersión de la muestra en acetona durante unos segundos (menos de 1 minutos) mientras se agita la misma manualmente y después se extrae y se seca al aire a temperatura ambiente.

4.3. Aplicación de la técnica de ensayo por escalones al SPT (Art. 2)

4.3.1. Introducción

En este trabajo se propone una novedosa metodología para la estimación de la tensión umbral en condiciones de fragilización inducida por hidrógeno, consistente en adaptar la técnica de escalones de carga recogida en la normativa ASTM F1624 [14], al uso del Small Punch.

La tensión umbral es el esfuerzo o condición de carga por debajo de la cual el fallo no ocurre y por encima del cual se acaba produciendo la fragilización al exponer la muestra a un determinado ambiente durante un determinado tiempo. Para obtener este parámetro, se emplean habitualmente baterías de ensayos bajo cargas constantes decrecientes hasta obtener aquella que no produce el fallo (al menos en una cierta cantidad de tiempo), o ya bien ensayos de velocidad de deformación lenta, que implican varios miles de horas y muchas probetas. La norma ASTM F1624 [14] propone otro método, empleando carga escalonada incremental, que implica un mínimo 3 probetas cilíndricas y una duración estimada en varios días, como ya fue descrito en el capítulo 3. La adaptación de este método Al uso de probetas SPT permite reducir la complejidad del equipo de ensayo, la cantidad de material necesario, así como el tiempo de ensayo, lo cual resulta imprescindible en aquellos escenarios de escasez donde sino no sería posible llevar a cabo ningún tipo de caracterización de forma directa

4.3.2. Modificaciones para adaptar la metodología de carga escalonada al ensayo SPT

Para aplicar la técnica de carga escalonada incremental al SPT, como se adelantaba en el apartado 3.6.3 de esta Tesis Doctoral, son necesarias una serie de modificaciones con respecto a la metodología recogida en [14], debido a la definición y diferencias intrínsecas de ambos tipos de ensayo. Dichas modificaciones son detalladas y analizadas a continuación.

4.3.2.1. Determinación de FFL-SPT (Fast Fracture Load con ensayo SPT)

Se define la carga máxima inicial, P_{FFS} , como la obtenida en un primer ensayo SPT ensayado al aire con velocidad de punzonado de 0.01 mm/s conforme a la norma europea EN 10371 [21] (en lugar de emplear un ensayo de tracción según ASTM E8 [42]). Esta carga máxima inicial será la carga límite superior a partir del cual se definirá el perfil de los escalones de carga y los parámetros del resto de ensayos.

4.3.2.2. *Tiempo de fragilización antes de los ensayos*

Se prefragilizan las probetas STP en ambiente durante 2h tal y como recomienda la bibliografía [115][138][139], con la finalidad de asegurar una adecuada estabilidad del hidrógeno a través de las muestras. Dado que el tiempo necesario para alcanzar las condiciones homogéneas de difusión del hidrógeno es proporcional al cuadrado del espesor de la probeta, y considerando que en este caso se tiene un espesor de 0,5 mm frente al $\varnothing 6$ mm de las probetas cilíndricas para las que se emplean 24h [14], parece evidente que este tiempo de 2h de exposición de las probetas al ambiente previo a la aplicación de la secuencia de escalones es suficiente. En la citada literatura [115][138][139] se analiza este efecto y, al igual que se verá que sucede con los tiempos de duración de los escalones, el tiempo para fragilizar completamente una probeta SPT debería ser teóricamente bastante menor teniendo en cuenta los fenómenos de difusión y la citada dependencia cuadrática. Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que los fenómenos de absorción y adsorción para que el hidrógeno penetren en la red microestructural del acero no son proporcionales al tamaño de la muestra, lo que hace que empíricamente se obtengan estos tiempos sustancialmente más elevados que los teóricos para muestras pequeñas, donde estos fenómenos consumen gran parte del tiempo total.

4.3.2.3. *Tiempo de duración de los escalones*

En la línea de lo comentado en el epígrafe anterior, igualmente los tiempos empleados para los escalones de carga, debido al pequeño espesor de la probeta SPT de tan sólo 0,5 mm frente a los 5 ó 10 mm habitualmente empleados en probetas cilíndricas uniaxiales, deben ser forzosamente más cortos que en el caso de éstas, pero lo suficientemente largos para asegurar que el hidrógeno difunde a través de todo el espesor de la probeta, a la postre que operativos para permitir completar un test (una secuencia de 20 escalones completa) en una jornada de trabajo.

Durante el primer acercamiento a la técnica, llevado a cabo en el Art. 2, los tiempos se fijaron con cierta arbitrariedad y por conveniencia en los 10 primeros escalones de 20 min y los 10 últimos escalones de 40 min para los dos aceros con durezas en el rango inferior a $33 \leq \text{HRC} \leq 45$. Evidentemente, estos tiempos debieron ser posteriormente optimizados para todos los rangos de dureza, hecho que se analiza en el epígrafe 4.4 con mayor detalle.

4.3.3. *Reproducción fenomenológica y de micromecanismos fallo*

En la Figura 4.5 y en la Figura 4.6, se recogen los resultados obtenidos en Art. 2, donde se compararon ensayos sobre probeta cilíndrica según ASTM F1624 [14] y sobre probeta SPT con la propuesta de la presente tesis en ambientes idénticos sobre los aceros TMCR 420 y X80, que son aquellos con menor dureza y por tanto menos afectables por el ambiente que recoge la norma. Como puede apreciarse esta metodología es capaz de reproducir las mismas tendencias en los perfiles de carga escalonada que la ASTM F1624 [14].

Asimismo, los ensayos con SPT fueron capaces de reproducir con precisión el efecto de fragilización hasta las condiciones de saturación [22]. En otra publicación de congreso no incluida en el presente compendio [139], se complementó este estudio empleando un parámetro de sensibilidad o ratio de fragilización para comparar los resultados de probetas cilíndricas y SPT. La sensibilidad a la fragilización de los aceros y ambientes estudiados, calculada según (4.2) y (4.3) para la técnica según ASTM F1624 [14] y la metodología propuesta de escalones aplicados

al SPT [22] respectivamente, estuvo en valores similares, lo que implica que la técnica propuesta es capaz de reflejar este parámetro [142]. A modo de ejemplo, dicho factor de sensibilidad se obtiene, de acuerdo a las mismas expresiones, resultando para el acero S420 los valores mostrados en la Tabla 4.3. en el ambiente de 5 mA/cm².

$$S_{F1624} = \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{u-aire}} \tag{4.2}$$

$$S_{SPT} = \frac{P_{th-SPT}}{P_{SPT-aire}} \tag{4.3}$$

Tabla 4.3 Sensibilidad por ambas técnicas para el acero S420 en el ambiente de 5 mA/cm² [139]

S _{F1624}		S _{SPT}	
σ _{th} (Mpa)	σ _{u aire} (Mpa)	P _{th SPT} (N)	P _{SPT aire} (N)
265	547	625	1466
48,40%		42,60%	

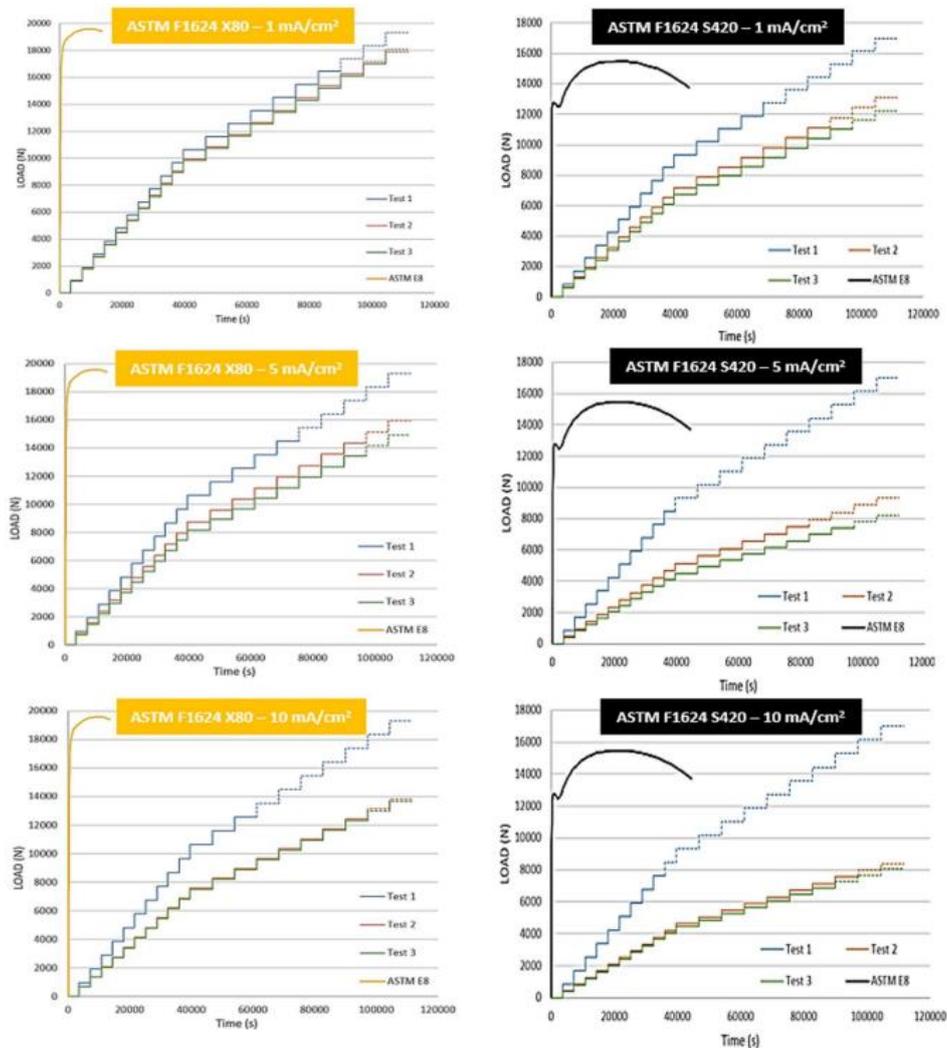


Figura 4.5 Registros carga-tiempo del material X80 (izqda.) y S420 (dcha.) obtenidos aplicando ASTM F1624 [14], testeados en un ambiente de polarización catódica de 1mA/cm² (arriba), 5mA/cm² (medio) y 10mA/cm² (abajo); las líneas de puntos muestran los escalones planificados que no tuvieron lugar tras la rotura de la probeta [22].

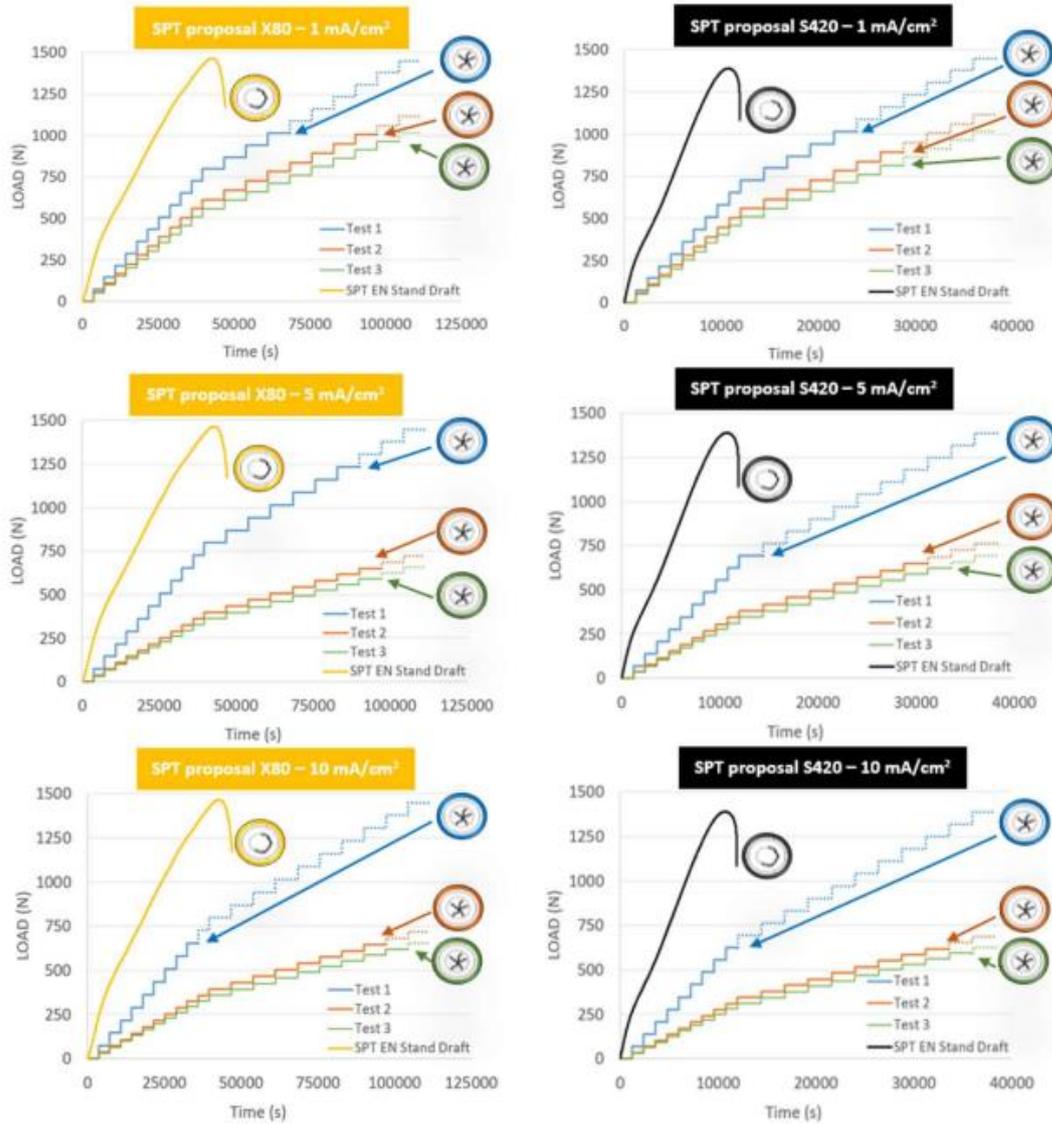


Figura 4.6 Registros carga-tiempo del material X80 (izqda.) y S420 (dcha.) obtenidos aplicando la técnica de escalones SPT propuesta, testados en un ambiente de polarización catódica de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ (arriba), $5\text{mA}/\text{cm}^2$ (medio) y $10\text{mA}/\text{cm}^2$ (abajo); las líneas de puntos muestran los escalones planificados que no tuvieron lugar tras la rotura de la probeta [22].

Los micromecanismos de fractura observados mediante microscopía electrónica (SEM) mostraron efectos de fragilización por hidrógeno progresiva, como puede apreciarse en la Figura 4.7 y en la Figura 4.8. Estas fractografías, correspondientes a los últimos escalones de carga en todos los casos, muestran un patrón de comportamiento similar, ya que con ambas técnicas se obtienen: en los ensayos al aire, micromecanismos de tipo dúctil (microhuecos), y en los ensayos en ambiente, sometidos a una fragilización progresiva a medida que aumenta la densidad de corriente (agresividad del medio). Se aprecia una propagación de fisuras típica de este tipo de materiales fragilizados, consistente en degarros con escaso desarrollo y una presencia cada vez más acentuada de grietas intergranulares. Las diferencias en los mecanismos se acentuarán ante un ambiente y su agresividad y no tanto entre un tipo de probeta y otra (SPT y tracción).

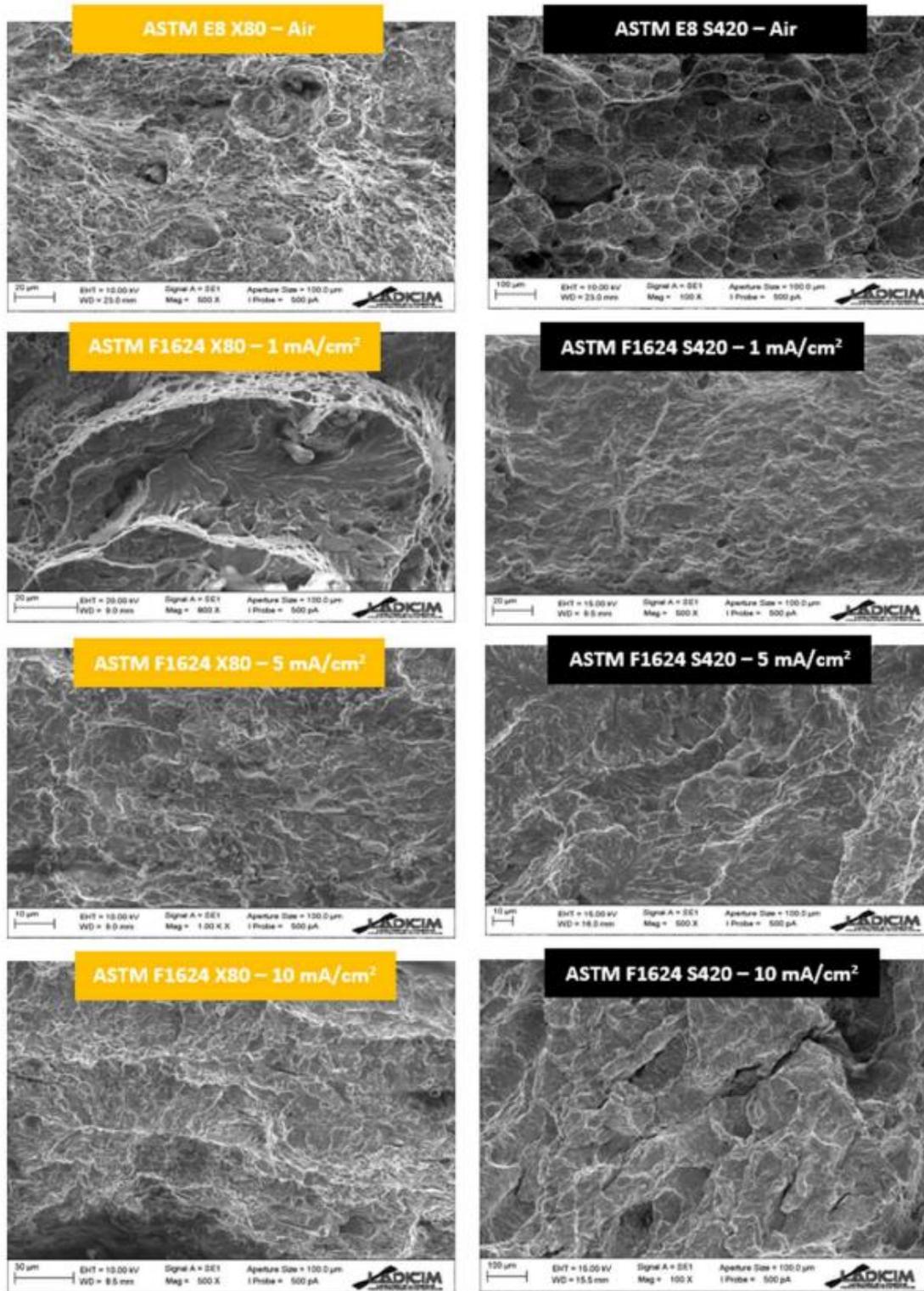


Figura 4.7 Fractografías de los ensayos ASTM F1624 [14] en el material X80 (izqda.) y S420 (dcha.) al aire (arriba), y bajo polarización catódica de 1 mA/cm² (centro-arriba), 5 mA/cm² (centro-abajo) y 10 mA/cm² (abajo); las imágenes corresponden a la muestra del último escalón del perfil en cada caso respectivamente [22].

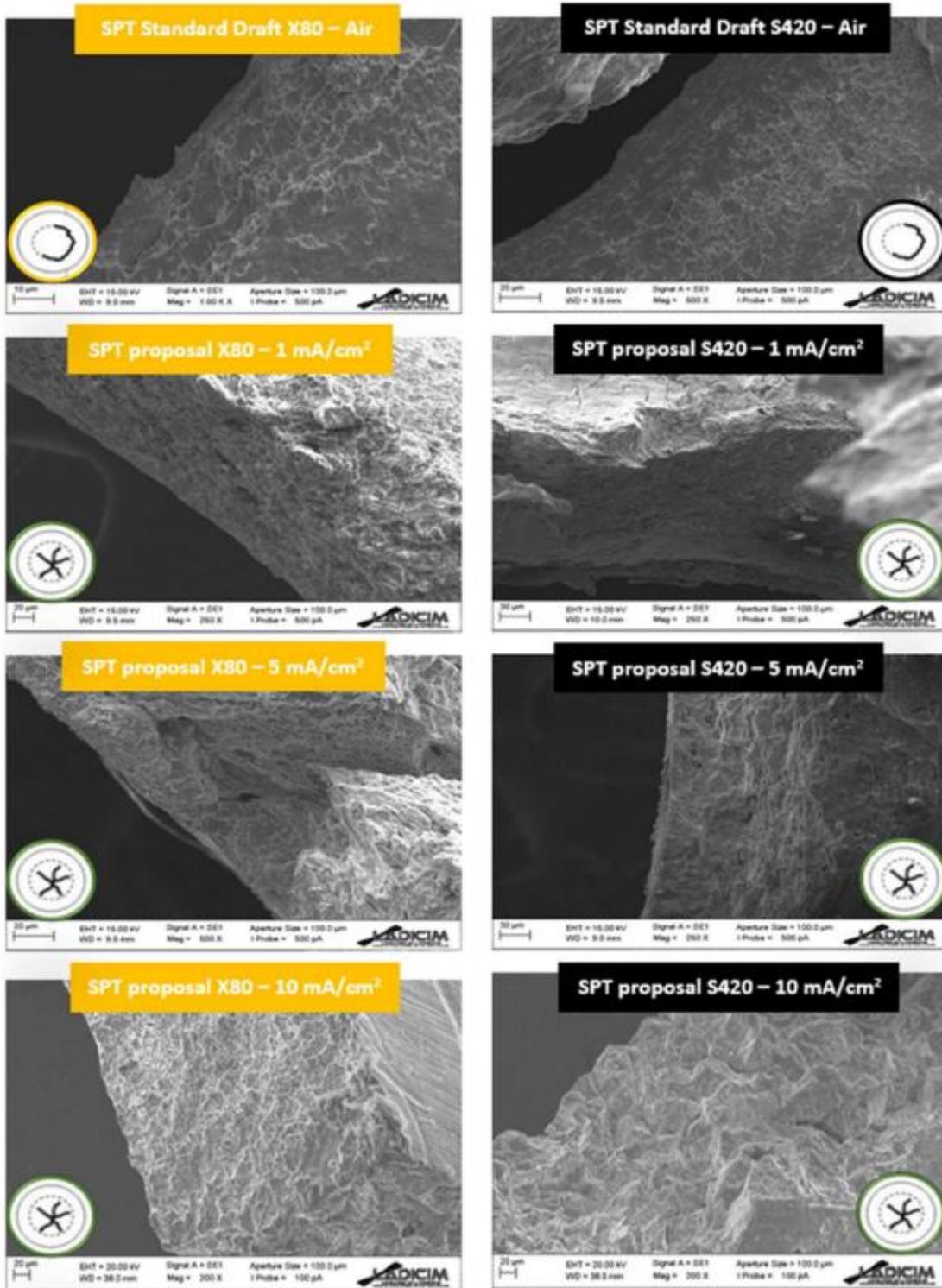


Figura 4.8 Fractografías de los ensayos según metodología SPT propuesta en el material X80 (izqda.) y S420 (dcha.) al aire (arriba), y bajo polarización catódica de 1 mA/cm² (centro-arriba), 5 mA/cm² (centro-abajo) y 10 mA/cm² (abajo); las imágenes corresponden a la muestra del último escalón del perfil en cada caso respectivamente [22].

Finalmente, se realizaron mediciones de contenido de hidrógeno en ambos materiales en cada uno de los ambientes estudiados, mostrando condiciones de saturación de hidrógeno similares con ambas técnicas, tal como muestra la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados de los análisis de contenido de hidrógeno.

	Aire (ppm)	1 mA/cm ² (ppm)	5 mA/cm ² (ppm)	10 mA/cm ² (ppm)
X80	0.89	6.20	9.79	10.01
S420	0.92	8.75	12.02	12.33

Del análisis de los resultados presentados se desprende que todos los datos muestran los mismos micromecanismos de fractura para las mismas condiciones ambientales. Este hecho prueba que la técnica para SPT, basada en ASTM F1624 [14], es capaz de mostrar las interacciones ambiente-material que tienen lugar en este tipo de procesos subcríticos, validando por tanto la metodología propuesta, si bien las optimizaciones que se describen en los siguientes epígrafes se manifestaron necesarias.

4.4. Determinación de tiempos de ensayo en función de la dureza (Art. 3 y 4)

La primera importante optimización de la metodología propuesta de carga escalonada incremental con Small Punch se lleva a cabo en [23] y [143], como es evidente, consiste en el estudio de los tiempos de duración de cada escalón de carga, asegurando la aplicación de al menos el mínimo tiempo necesario que garantice el completo efecto fragilizante que pueda darse en la interacción material-ambiente que rige el fenómeno, y que como indica ASTM F1624 [14] se presume también diferente para cada rango de dureza del acero en el caso de los ensayos SPT.

Con el objetivo de reducir los tiempos al mínimo necesario, en la presente Tesis Doctoral se realiza un estudio experimental de tiempos de escalones, logrando optimizar la duración de los mismos y definiendo los perfiles de ensayo más adecuados para cada acero según su dureza [23][114] en el caso de ensayos Small Punch.

4.4.1. Primeras experiencias

Como ya se ha comentado, las primeras experiencias se llevan a cabo en [23], con el acero X80 (33 HRC), perteneciente al rango de dureza inferior de $33 \leq \text{HRC} \leq 45$, al ser este el rango menos afectable y por tanto clave para la validación de la metodología. Inicialmente se proponen cuatro posibles protocolos de duración de los escalones para cada uno de los ambientes estudiados: 10-20 min, 15-30 min, 20-30 min y 30-60 min, (el valor previo al guión representa el tiempo de los 10 primeros escalones y el valor posterior es el tiempo de los 10 últimos escalones) que representaban 1/12, 1/8, 1/6 y 1/4 respectivamente de los tiempos indicados en ASTM F1624 [14] para dicho rango de dureza. La Tabla 4.5, la Figura 4.9 y la Figura 4.10 presentan los primeros resultados obtenidos, tanto en términos de cargas umbral como los perfiles de escalones y la fractografía en cada caso.

Tanto en el ambiente con 10 mA/cm² como en el ambiente con 5 mA/cm² se obtiene el mismo valor de carga umbral con protocolo 20-40 min que con aquellos de mayor duración y se observa

el mismo tipo de micromecanismo de rotura. Esto es indicativo de que con estos valores se alcanza la estabilidad, permitiendo alcanzar una fragilización completa de la probeta. A medida que los escalones se acortan la carga umbral obtenida aumenta considerablemente.

En el ambiente con 1 mA/cm² se repite el mismo comportamiento, pero ahora al pasar al protocolo de 15-30 min al par de tiempo 20-40 min, la carga umbral es considerablemente menor en proporción (pasando de un 25% de aumento en 10 mA/cm² y un 16% en 5 mA/cm² a un 6% en 1 mA/cm²). Este hecho puede explicarse al analizar el contenido de hidrógeno apreciándose que el contenido de hidrógeno es muy similar en los dos ambientes más agresivos (9.79 y 10.10 ppm para 5 y 10 mA/cm² respectivamente) mientras que para una carga de 1 mA/cm² el hidrógeno alcanza 6,20 ppm, indicativo de que el máximo poder fragilizante en el ambiente de 1 mA/cm² se alcanza con tiempos similares pero su efecto en cuanto a variación de tensión umbral es menor. La Figura 4.11 reúne los resultados obtenidos para la muestra cargada con 1 mA/cm² en el acero X80.

Al analizar las superficies de fractura obtenidas por SEM (microscopio electrónico de barrido), se aprecia un mayor contenido de microhuecos en la probeta ensayada en el ambiente menos agresivo, y un aspecto más fragilizado a medida que se incrementa la agresividad.

De todo ello se desprende que el tiempo óptimo para el rango de dureza más bajo que recoge la norma ASTM F1624 [14], $33 \leq \text{HRC} < 45$ (o al menos en el caso del acero X80 empleado), es de 20 y 40 minutos para los 10 primeros y 10 últimos escalones respectivamente, es decir 1/6 de los tiempos recomendados por la citada norma para probetas uniaxiales.

Tabla 4.5 Carga P_{FFS} y carga umbral de acero X80 (33HRC) bajo la técnica SPT propuesta bajo diferentes tiempos de duración de escalones en los ambientes de 1, 5 y 10 mA/cm². La columna de la derecha presenta el ratio (%) de la carga umbral respecto de los escalones de duración "20 & 40 min" definidos como óptimos en vista de los resultados de este trabajo.

	Duración del escalón	P_{FFS} (N)	P_{th1} (N)	P_{th2} (N)	$P_{th3} = P_{th}$ (N)	Diferencia
10 mA/cm²	10-20 min	1490	880	822	814	+32%
	15-30 min	1490	880	774	766	+25%
	20-40 min	1490	806	621	615	0%
	30-60 min	1490	806	621	615	0%
5 mA/cm²	15-30 min	1490	953	786	778	+16%
	20-40 min	1490	880	677	671	0%
	30-60 min	1490	880	677	671	0%
1 mA/cm²	15-30 min	1490	1246	1028	1018	+6%
	20-40 min	1490	1099	968	958	0%
	30-60 min	1490	1026	959	950	-1%

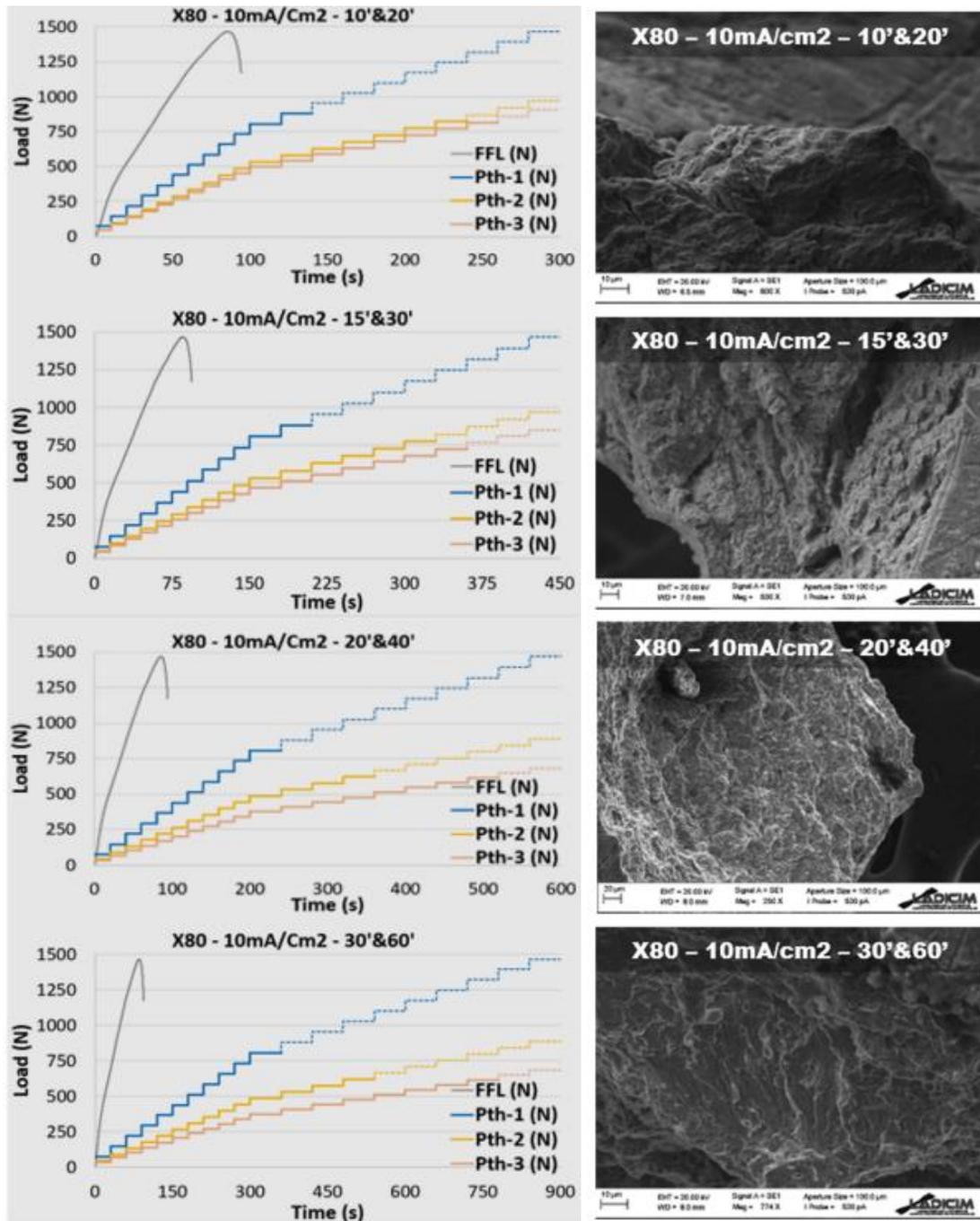


Figura 4.9 Registros de perfiles de escalones de carga (izquierda) y su correspondiente fractografía de la última probeta del protocolo de escalones (derecha) del acero X80 aplicando la técnica de escalones en SPT en un ambiente de polarización catódica de 10 mA/cm²: las líneas a trazos muestran los escalones planificados que no tuvieron lugar tras la rotura de la probeta.

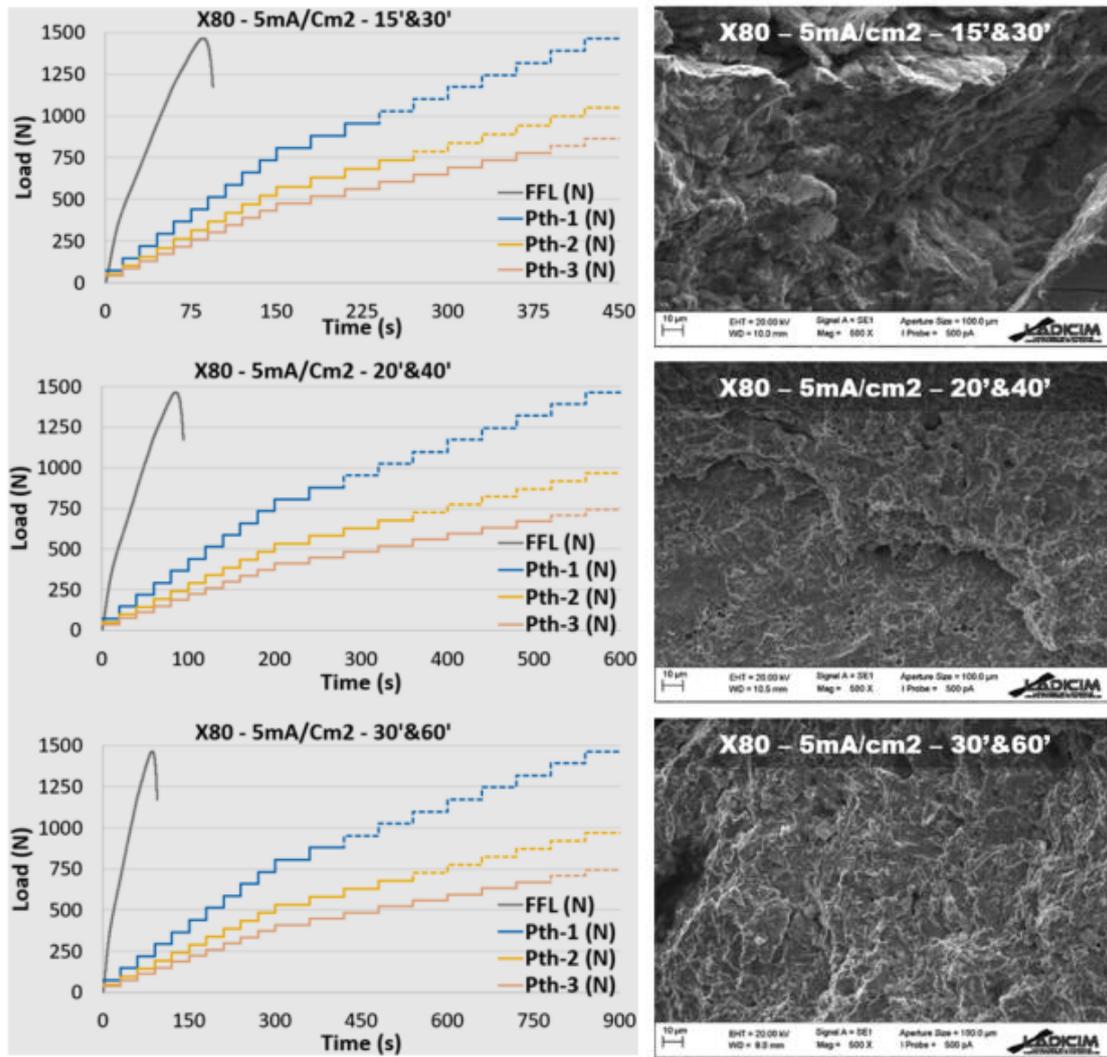


Figura 4.10 Registros de perfiles de escalones de carga (izquierda) y su correspondiente fractografía de la última probeta del protocolo de escalones (derecha) del acero X80 aplicando la técnica de escalones en SPT en un ambiente de polarización catódica de 5 mA/cm²: las líneas a trazos muestran los escalones planificados que no tuvieron lugar tras la rotura de la probeta.

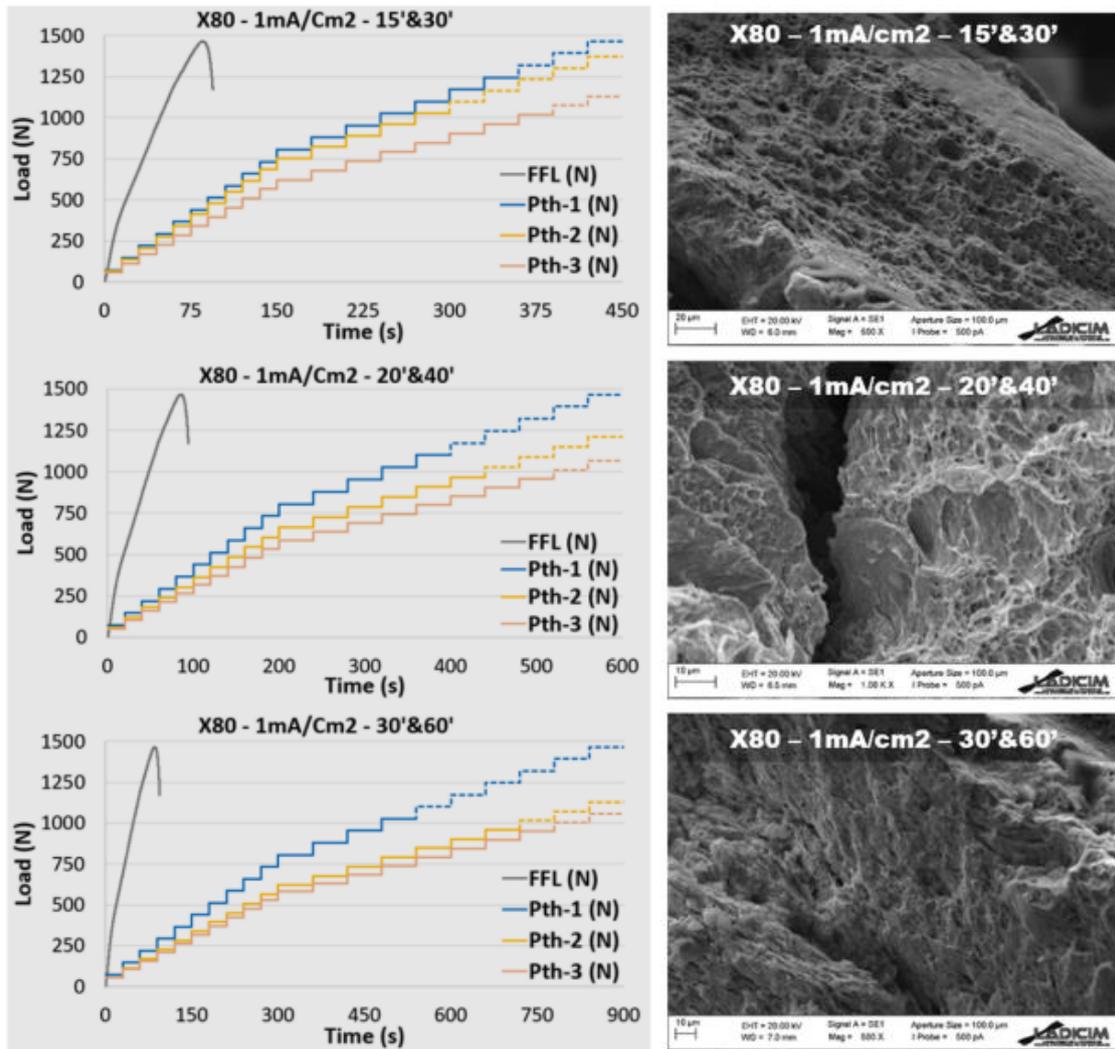


Figura 4.11 Registros de perfiles de escalones de carga (izquierda) y su correspondiente fractografía de la última probeta del protocolo de escalones (derecha) del acero X80 aplicando la técnica de escalones en SPT en un ambiente de polarización catódica de 1 mA/cm²: las líneas a trazos muestran los escalones planificados que no tuvieron lugar tras la rotura de la probeta.

4.4.2. Optimización de duración de los escalones en todos los rangos de dureza

Una vez testada la duración óptima para un acero en el rango inferior de ASTM F1624 [14], se procedió a llevar a cabo una campaña experimental completa en todos los rangos de dureza para determinar el tiempo óptimo en cada uno de ellos. Para este propósito se emplearon el acero con microestructura ferrítico-perlítica de 33 HRC, X80 de la experiencia preliminar, con el mismo objetivo de cubrir el rango $33 \leq \text{HRC} < 45$, y los dos aceros tratados térmicamente 50HRC y 60HRC (con el objetivo de cubrir los rangos de $45 \leq \text{HRC} < 55$ y $\text{HRC} \geq 55$). Para profundizar y completar este análisis de tiempos de duración de los escalones se proponen reducciones de los tiempos de 1/4, 1/6 y 1/8 de los propuestos en ASTM F-1624 [14]. La Tabla 4.6 recoge los tiempos empleados en la campaña experimental para cada rango de dureza de acero.

Tabla 4.6 Tiempos de duración de los escalones investigados

Dureza (HRC)	Escalón	Propuesta #1 (min)	Propuesta #2 (min)	Propuesta #3 (min)
33 a <45	01-10	30'	20'	15'
	11-20	60'	40'	30'
45 a 54	01-10	15'	10'	7'
	11-20	30'	20'	15'
>54	1-20	15	10'	7'

La Tabla 4.7 y los gráficos de la Figura 4.12, la Figura 4.13 y la Figura 4.14 recogen los resultados obtenidos de aplicar la metodología propuesta a los tres aceros objeto de estudio, en los tres ambientes analizados y con las tres duraciones propuestas para los escalones de carga.

Tabla 4.7 Carga umbral para los materiales en todos los rangos de dureza en cada uno de los tres ambientes de agresividad y para cada una de las tres propuestas de duración de los escalones de carga.

Material	Ambiente	Duración escalones (min)	P _{FFS} (N)	P _{th1} (N)	P _{th2} (N)	P _{th3} = P _{th} (N)	Diferencia
33HRC	1 mA/cm ²	15-30	1490	1246	1028	1018	+6%
		20-40	1490	1099	968	958	0%
		30-60	1490	1026	959	950	0%
	5 mA/cm ²	15-30	1490	953	786	778	+16%
		20-40	1490	880	677	671	0%
		30-60	1490	880	677	671	0%
	10 mA/cm ²	15-30	1490	880	774	766	+25%
		20-40	1490	806	621	615	0%
		30-60	1490	806	621	615	0%
50HRC	1 mA/cm ²	7-15	1428	471	389	385	+22%
		10-20	1428	471	324	321	0%
		15-30	1428	471	324	321	0%
	5 mA/cm ²	7-15	1428	393	346	342	+18%
		10-20	1428	314	294	291	0%
		15-30	1428	314	294	291	0%
	10 mA/cm ²	7-15	1428	393	302	299	18%
		10-20	1428	314	259	257	0%
		15-30	1428	314	259	257	0%
60HRC	1 mA/cm ²	7	677	223	197	195	+7%
		10	677	223	184	182	0%
		15	677	223	184	182	0%
	5 mA/cm ²	7	677	223	160	158	+8%
		10	677	186	143	142	0%
		15	677	149	147	146	+3%
	10 mA/cm ²	7	677	186	133	132	+16%
		10	677	149	115	114	0%
		15	677	149	115	114	0%

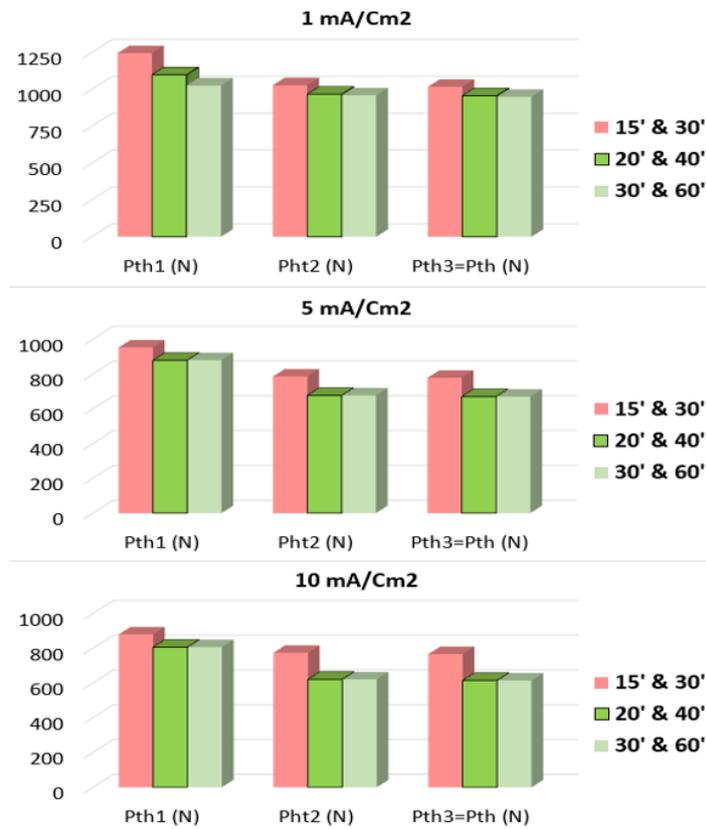


Figura 4.12 Carga umbral para el material de 35 HRC en cada uno de los tres ambientes de agresividad y para cada una de las tres propuestas de duración de los escalones de carga.

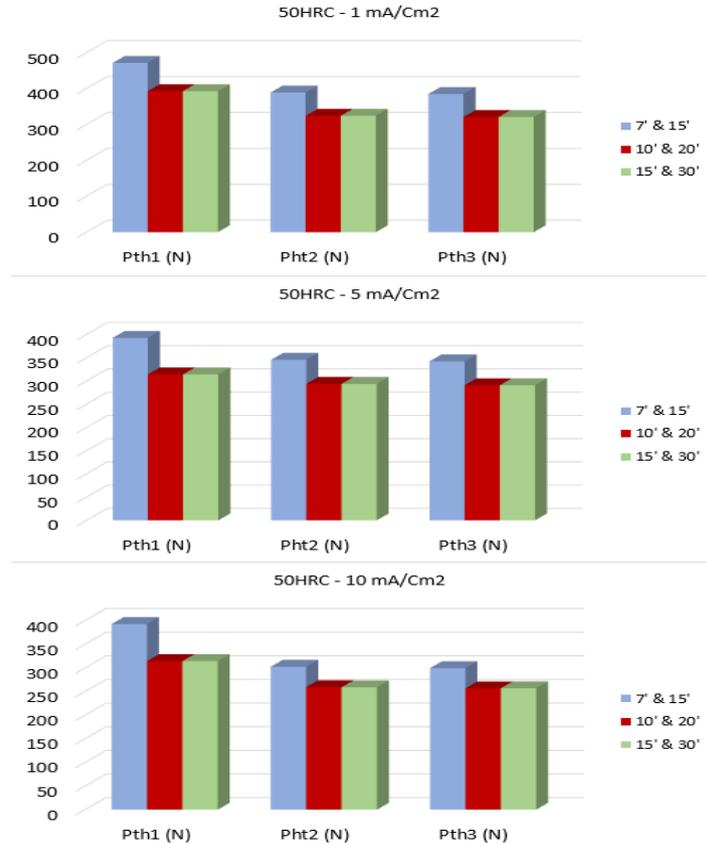


Figura 4.13 Carga umbral para el material de 50 HRC en cada uno de los tres ambientes de agresividad y para cada una de las tres propuestas de duración de los escalones de carga.



Figura 4.14 Carga umbral para el material de 60 HRC en cada uno de los tres ambientes de agresividad y para cada una de las tres propuestas de duración de los escalones de carga.

Como puede apreciarse, tras un análisis preliminar de los resultados presentados, en todos los materiales y ambientes se ha obtenido convergencia tras tres protocolos de carga, siendo el resultado del primer protocolo de carga (P_{th-1}) muy inferior a la carga $P_{FLL-SPT}$ y los resultados del segundo y tercer protocolo de carga (P_{th-2} y P_{th-3}) inferiores a P_{th-1} pero muy cercanos entre sí.

Con respecto a las propuestas de duración de los escalones de carga, se destaca que en todos los casos, en los tres rangos de dureza y con tres niveles de agresividad diferentes, los tiempos óptimos, que permiten obtener la carga umbral sin desviarse y de la forma más eficiente posible, son 1/6 de los indicados en el estándar ASTM F1624 [14]. La Tabla 4.8 presenta la propuesta de duración óptima de escalones. En numerosos trabajos anteriores se justifican los tiempos de carga en hidrógeno basados en la teoría de trampas y difusión [22][23][51]. Siendo coherentes con los resultados presentados en el presente documento.

Tabla 4.8 Propuesta de *duración óptima de los escalones de carga para la aplicación al ensayo SPT dependiendo de la dureza del acero [143].*

Dureza (HRC)	Step	Step load	Step time (min)
33 a <45	01-10	5% of P _{FFS}	20'
	11-20		40'
45 a 54	01-10	5% of P _{FFS}	10'
	11-20		20'
>54	1-20	5% of P _{FFS}	10'

4.5. Estimación de la tensión umbral en ambiente a partir de la carga umbral obtenida mediante SPT (Arts. 2 y 5).

4.5.1. Introducción

El principal objetivo de la metodología de escalones incrementales aplicada al Small Punch es obtener la tensión umbral, a partir de la cual el material falla en el ambiente objeto de estudio. Por lo tanto, es una cuestión vital, una vez validada y optimizada la técnica de carga por escalones, obtener la carga umbral en ambiente mediante SPT y convertir dichos valores de carga umbral (N) en valores de tensión umbral (MPa), dado que la tensión es una propiedad intrínseca del material empleada en cálculos ingenieriles, mientras que la carga posee las conocidas dependencias de la geometría de probeta empleada.

4.5.2. Relación tensión umbral ASTM F1624 vs carga umbral SPT

Como ya se ha comentado, una de las primeras experiencias llevadas a cabo fue la validación de la reproducción correcta del fenómeno físico-químico por la novedosa metodología planteada. Estos resultados se recogen en Art. 2, donde se compararon ensayos sobre probeta cilíndrica según ASTM F1624 [14] y sobre probeta SPT. La validación de la metodología de ensayo y la formulación aplicable son los pilares fundamentales de la presente Tesis en ambientes.

Como ya se mencionó anteriormente, el trabajo se basa en el análisis de los aceros TMCR420 y X80 sometidos a condiciones ambientales de carga catódica con distintos niveles de fragilización.

Fruto del análisis de dicho trabajo, se muestra en la Tabla 4.9 y en la Figura 4.15, los resultados numéricos obtenidos en cada caso, presentaron una tendencia de fragilización con valores de pendiente muy similares en la línea de regresión para ambos materiales, al enfrentar los ensayos según norma ASTM F1624 [14] y los SPT mediante la metodología propuesta.

Tabla 4.9 Resultados numéricos de los ensayos SPT según la técnica propuesta y de los ensayos sobre probetas uniaxiales normalizadas según ASTM F1624 [14].

		Aire		1 mA/cm ²	5 mA/cm ²	10 mA/cm ²
		P _y (N)	P _{max} (N)	P _{th-SPT} (N)	P _{th-SPT} (N)	P _{th-SPT} (N)
Ensayos SPT según técnica propuesta	X80	121	1490	958	671	615
	S420	69	1465	812	625	594
		S _y (MPa)	S _u (MPa)	σ _{th} (MPa)	σ _{th} (MPa)	σ _{th} (MPa)
Ensayos en probetas uniaxiales según F1624 [14]	X80	621.3	692.9	556.10	446.46	436.01
	S420	447.7	547.1	379.47	265.29	257.98

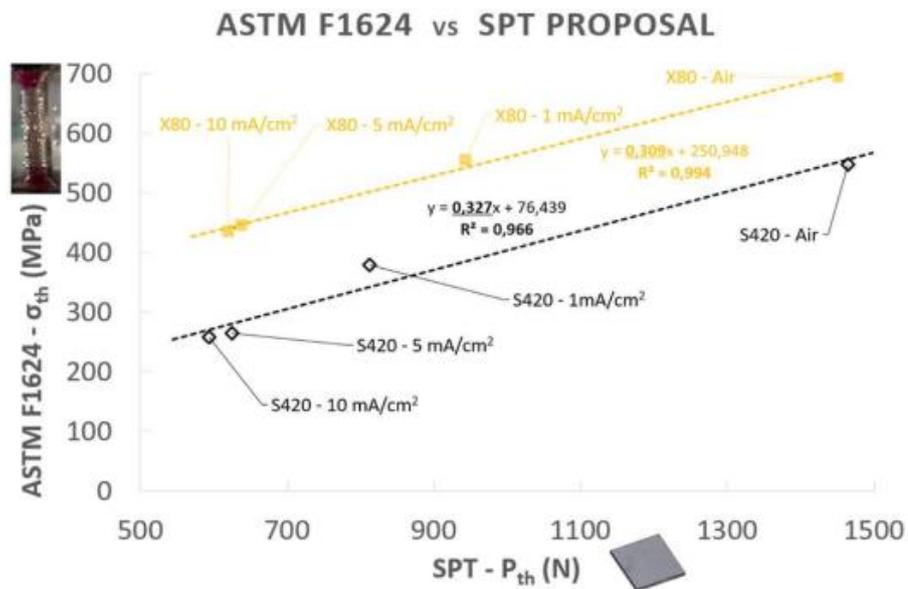


Figura 4.15 Resultados de tensión umbral ASTM F1624 [14] vs la carga umbral SPT obtenida con el modelo propuesto para los aceros X80 y S420 [22]

Para explicar este efecto, se realizan mediciones de contenido de hidrógeno en ambos materiales (ver Tabla 4.4) en cada uno de los ambientes estudiados, mostrando condiciones de saturación de hidrógeno similares con ambas técnicas, y proporcionalidad en la reducción de la tensión umbral y en la carga umbral SPT a medida que aumenta el contenido de hidrógeno.

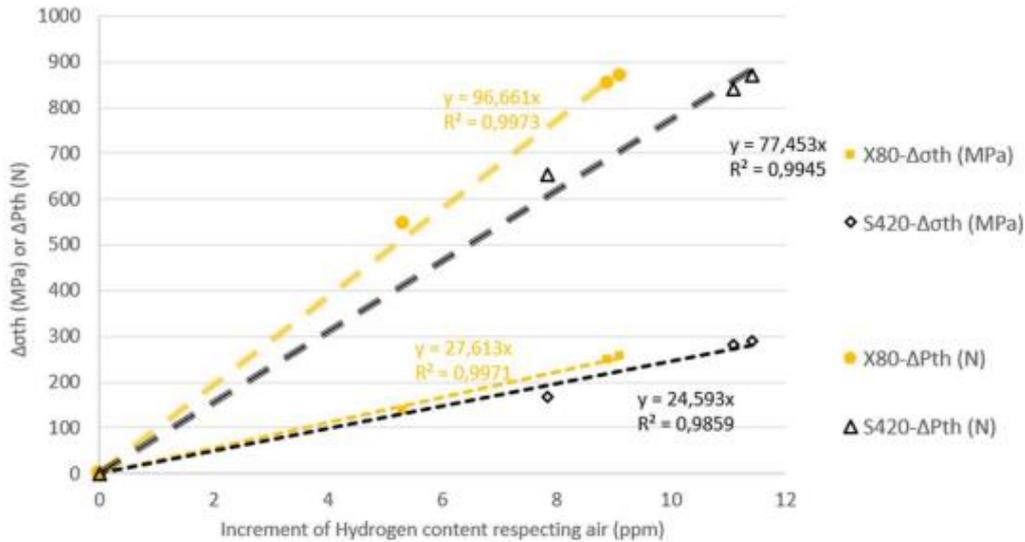


Figura 4.16 Reducción de las tensiones umbral según ASTM F1624 [14] (izqda.) y cargas SPT umbral con la metodología propuesta (dcha.) vs el contenido de hidrógeno en los ambientes estudiados para los aceros X80 y S420 [22].

En vista de la citada proporcionalidad en la reducción de la tensión umbral y la carga umbral SPT con el ambiente, junto con referencias en la literatura [92][144], dan pie a pensar en la formación de la tensión umbral como suma de dos términos: uno elástico y de menor entidad no afectado por el ambiente y otro plástico asistido por los fenómenos ambientales, y que aporta la mayor parte a la tensión umbral final (Fig. 4.16).

4.5.3. Propuesta de modelo

Todo lo anterior lleva a la propuesta de un modelo (ver ecuaciones 4.4 a 4.7) para estimar la tensión umbral a partir de la carga umbral obtenida únicamente con ensayos SPT; este modelo se basa en una formulación empírica compuesta por dos partes: una elástica (σ_{el-SPT}) y otra plástica (σ_{pl-SPT}).

La parte elástica consiste básicamente en el aporte a la tensión umbral de la deformación de la probeta en campo elástico, que no tiene que ver con los fenómenos ambientales. La parte plástica tiene en cuenta los fenómenos ambientales, por lo que a la misma solamente aportará la parte plástica de la carga umbral SPT normalizada por el espesor de probeta.

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} \tag{4.4}$$

La componente elástica se obtiene a partir de la carga “ P_y ” que define el comienzo de los fenómenos plásticos, tal y como descrito en 2.2.2.3. Teniendo en cuenta que, según la teoría de placas [140], la tensión máxima en la cara inferior de una placa circular de espesor “ h_0 ” empotrada en todo su contorno y sometida a una carga vertical centrada “ P_y ” corresponde a la expresión (4.5).

$$\sigma_{el-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y \tag{4.5}$$

En la parte plástica el presente modelo propone que a la misma solamente aporte la parte plástica de la carga umbral SPT ($P_{th-SPT} - P_y$), es decir la carga umbral SPT reducida en la cuantía

de la carga de tránsito de comportamiento elástico a plástico, normalizada por el espesor de probeta “ h_0 ” [21][92]:

$$\sigma_{pl-SPT} = \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (4.6)$$

Donde “ α ” es un coeficiente de correlación adimensional, las cargas se introducen en Newton y “ h_0 ” en milímetros. Quedando, por tanto:

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (4.7)$$

4.5.4. Ajuste del coeficiente de correlación adimensional α

Una vez llegados a este punto, y con los resultados de los aceros X80 y TCM420 se procedió al ajuste preliminar del coeficiente α en este caso. Introduciendo los valores en la expresión (4.6), resulta un valor de $\alpha = 0.0806$ con un ajuste de $R^2 = 0.960$, como puede verse en la Figura 4.17.

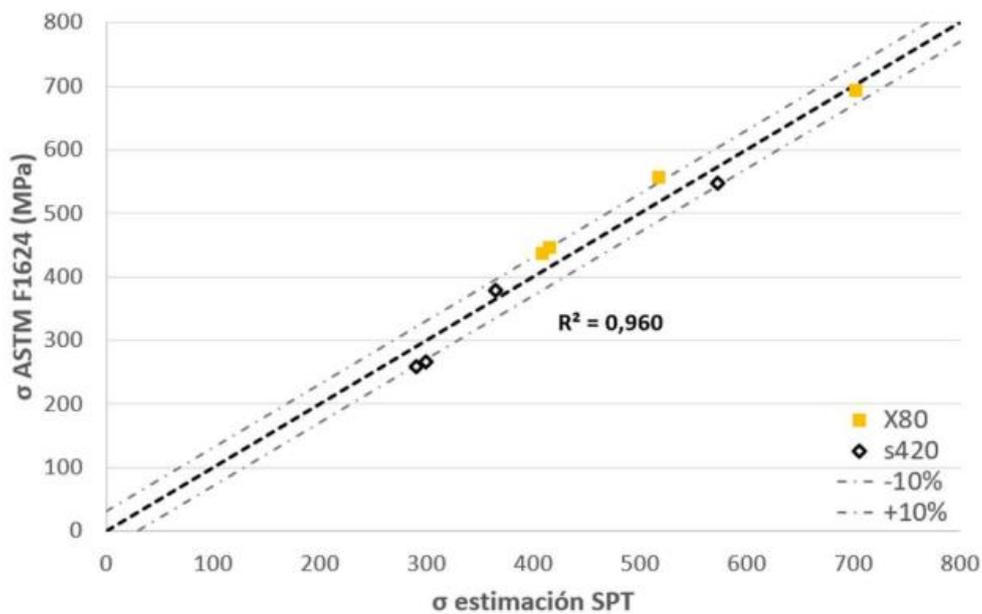


Figura 4.17 Mejor ajuste para la tensión umbral obtenida a partir de la expresión (4.6)

Del análisis de lo anterior:

- Si se representa la tensión umbral σ_{SPT} en función de la carga umbral SPT, se obtienen sendas líneas para el material X80 y el S420 (TCMR 420) con pendientes = 0.309 y $m=0.327$ respectivamente (ver Figura 4.15 del epígrafe anterior).
- Por otro lado, fijándose en las pendientes de las rectas, la expresión (4.6) también puede expresarse cómo:

$$\Delta\sigma_{th-SPT} = m \cdot \Delta P_{th-SPT} \quad (4.8)$$

Igualando las expresiones (4.6) y (4.7), se obtiene:

$$m = \frac{0.0806}{h_0^2} = \frac{0.0806}{0.5^2} = 0.321 \quad (4.9)$$

Este valor se encuentra entre los dos previamente calculados y es muy cercano a la media de ellos. La pequeña diferencia en el valor de pendiente obtenida puede ser debida a que el parámetro $\alpha = 0.0806$ fue calculado a partir de la recta de regresión, donde las pequeñas diferencias en el espesor de la probeta (entre 0.49 y 0.51) tienen cierta influencia.

Si en lugar de ello se obtienen los valores de α a partir de los resultados separadamente para el acero X80 y S420 por regresión, resultan valores ligeramente diferentes de $\alpha = 0.0933$ y $\alpha = 0.0753$ para X80 (35 HRC) y TCMR420 (33 HRC) respectivamente. Todo ello parece indicar que este parámetro podría ser dependiente del material o, al menos de su microestructura y/o de las propiedades mecánicas, y, aunque no lo parece, del ambiente.

Por todo ello, el siguiente paso lógico y final de este trabajo concurre en la investigación en mayor profundidad del parámetro α para comprender sus dependencias con el material y ajustar el modelo propuesto con precisión.

4.5.5. Dependencia del coeficiente α con el material y el ambiente

Una vez planteado el modelo en Art. 2 [22], y definidos los tiempos óptimos de escalones determinados en Art. 3 [23] y Art. 4 [24], sólo restaría la calibración del coeficiente de ajuste α para su empleo en la estimación de la tensión umbral en ambiente únicamente a partir de ensayos Small Punch.

Así F1624 [14], con el objetivo de barrer un amplio rango de durezas de material y ambientes, se completa la campaña experimental presentada en el epígrafe anterior. A los materiales TCMR420 (35HRC) y X80 (33HRC) se añaden los dos materiales obtenidos mediante tratamiento térmico de 50HRC y 60HRC en los mismos ambientes de polarización catódica bajo los tres niveles de agresividad usados de 1, 5 y 10 mA/cm², obteniéndose tanto resultados de carga umbral con ensayos SPT como de tensión umbral mediante probetas uniaxiales de Ø6mm de acuerdo a ASTM F1624 [14]. En todos los casos los tiempos de escalones de carga empleados son los ya definidos como óptimos de 1/6 los propuestos por ASTM

Una vez reunidos todos los valores de carga umbral SPT según la propuesta de esta tesis y sus homólogos de tensión umbral según la normativa ASTM F1624 [14] en los ambientes analizados, se representan ambos enfrentados en la Figura 4.18.

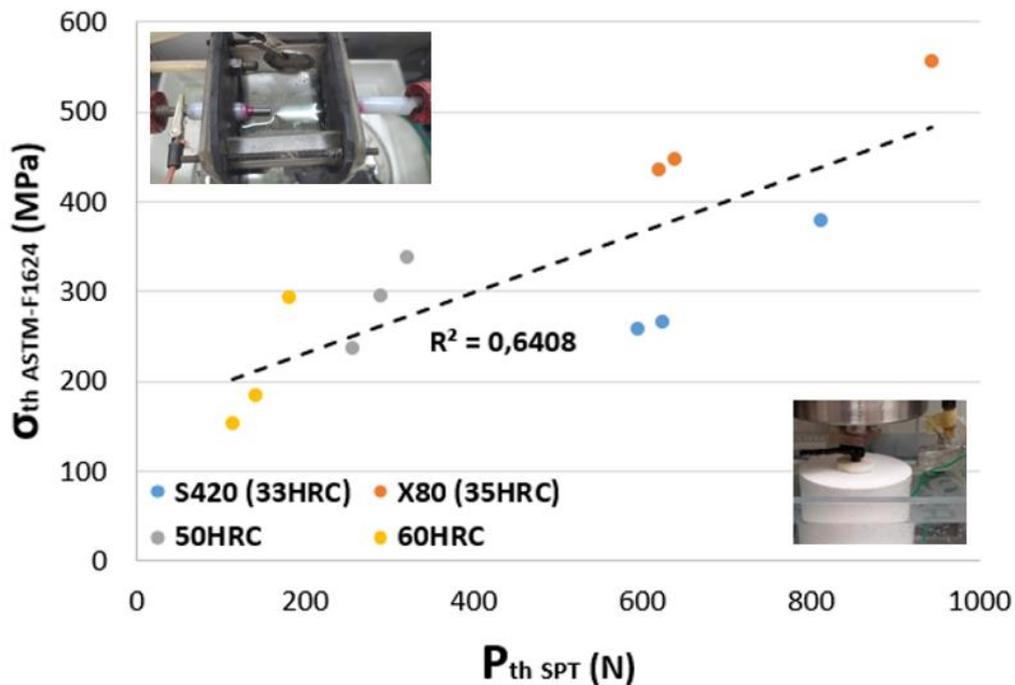


Figura 4.18 Valores de carga umbral SPT vs homólogos de tensión umbral según ASTM F1624 [14] para todos los materiales y ambientes de la presente Tesis Doctoral.

Como puede verse hay una cierta tendencia interdependencia de ambos, lo que sugiere la posibilidad de aplicación del modelo planteado y su buen funcionamiento mediante el ajuste del parámetro α a las diversas situaciones planteadas. Para ello, partiendo del modelo anteriormente presentado en la ecuación (4.7) puede ser despejado el coeficiente α como se describe a continuación:

Por un lado, el propio modelo plantea:

$$\sigma_{pl-SPT} = \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (4.10)$$

y por otro lado, el valor de las tensiones umbral obtenidos mediante ensayos normalizados y mediante la propuesta SPT debe ser el mismo, ya que es el fin último del modelo, lo que permite poder calcular la parte plástica alternativamente de la siguiente manera:

$$\sigma_{th-ASTM} = \sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} \rightarrow \sigma_{pl-SPT} = \sigma_{th-ASTM} - \sigma_{el-SPT} \quad (4.11)$$

Por tanto, si se enfrentan los valores de los términos plásticos según se indica en las ecuaciones 4.10 y 4.11, tal como se recoge en la Figura 4.19, el coeficiente α puede ser calculado directamente como la pendiente de la recta resultante entre ambas si se fuerza una regresión lineal que pase por el origen, que como parece apreciarse ofrece unos coeficientes de regresión satisfactorios. De todo ello se obtienen los coeficientes α presentados en la Tabla 4.10.

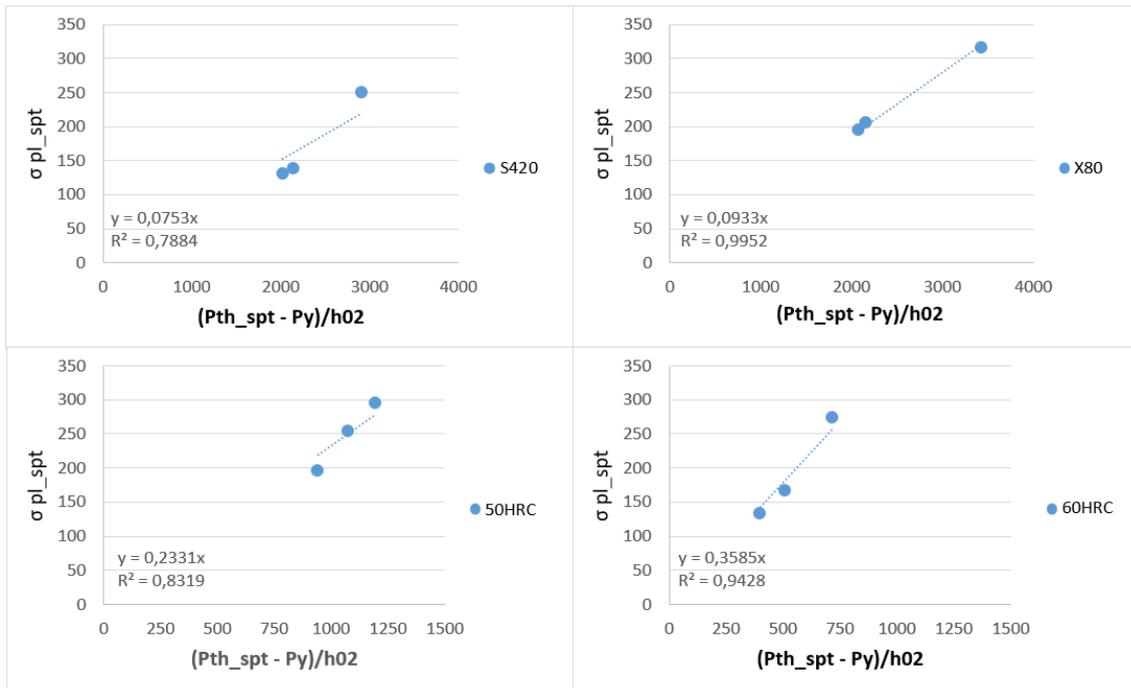


Figura 4.19 Ajuste del coeficiente α para los materiales y ambientes estudiados.

Tabla 4.10 Valores del coeficiente α obtenidos del ajuste del modelo en los diferentes materiales y ambientes.

Material (HRC)	Dureza (HRC)	α
S420	33	0,0753
X80	35	0,0933
50HRC	50	0,2331
60HRC	60	0,3585

Del análisis de ello se desprende una cuasi-independencia de dicho coeficiente con el ambiente, que en la práctica y operativamente puede ser tomada como independencia, manteniendo α , no obstante, una clara dependencia con la dureza del material dentro del rango estudiado. La Figura 4.20 recoge los valores ya presentados en la Tabla 4.10.

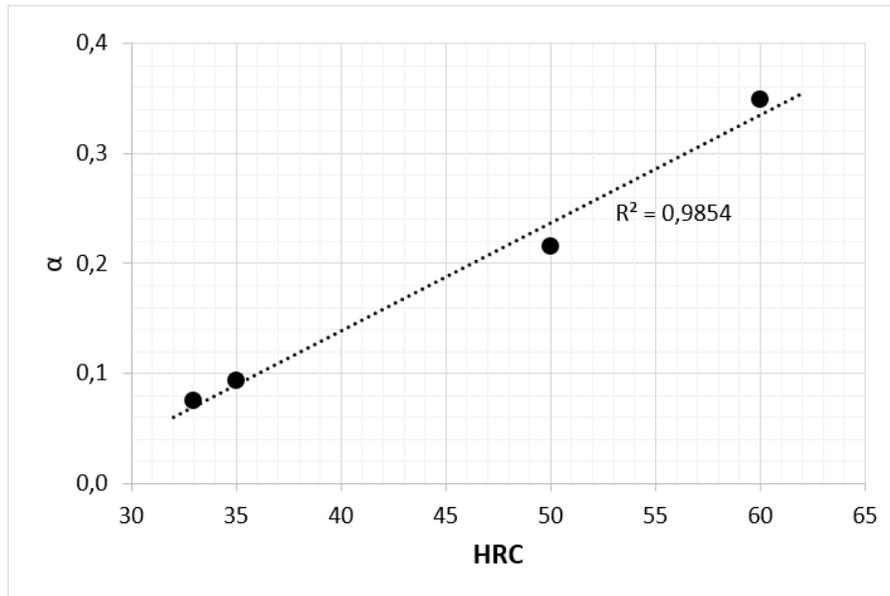


Figura 4.20 Propuesta para la determinación del coeficiente α en función de la dureza.

Por último, implementado la recién expuesta dependencia del coeficiente α en el modelo para estimar los valores de tensión umbral a partir de los de carga umbral obtenidos en los ensayos SPT se obtiene el resultado mostrado en la Figura 4.21, que como se puede apreciar arroja valores siempre contenidos en el intervalo de $\pm 10\%$ de precisión, como es habitual en estimaciones Small Punch en ambiente [15].

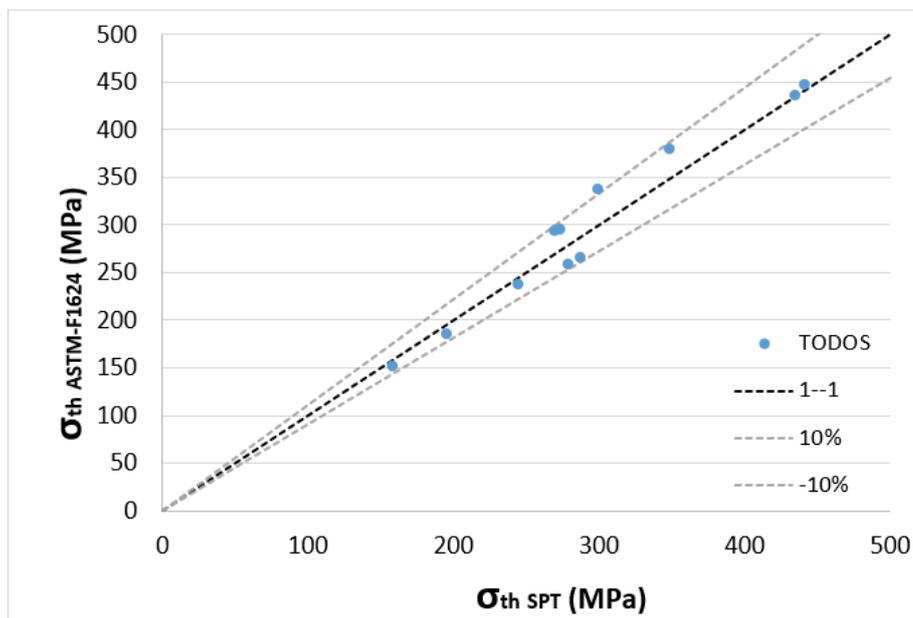


Figura 4.21 Estimación propuesta de la tensión umbral en base a ensayos SPT

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, plasmado en el primer capítulo de la misma junto con algunas consideraciones introductorias sobre los temas a desarrollar, ha sido plantear una metodología que permita obtener, de forma cuantitativa y por vez primera, la carga umbral y, a partir de ella, la tensión umbral en ambientes agresivos; más concretamente, en condiciones de fragilización por hidrógeno para aquellos escenarios donde se presenta escasez de material, empleando para esto el ensayo cuasi-no-destructivo Small Punch. Todo ello llevado a cabo de forma eficiente, permitiendo no sólo una alternativa a los citados escenarios de escasez de material, sino también una reducción importante en el tiempo necesario para lograrlo con respecto a las metodologías normalizadas habitualmente empleadas para este fin. Se ha propuesto y logrado tratando siempre de mantener, en la medida de lo posible, los preceptos principales de la metodología Small Punch: simplicidad, economía y rapidez.

Para la consecución de este objetivo principal, que se ha nutrido a su vez de otros objetivos secundarios que se enunciaron en las primeras páginas de este documento, ha sido necesario llevar a cabo diversos hitos. En primer lugar, abordado en el capítulo segundo del presente

documento, se ha revisado el estado del conocimiento actual sobre caracterización de materiales metálicos en ambiente agresivo, concretamente de aceros en condiciones de fragilización por hidrógeno, así como un análisis de la evolución y estado actual de la técnica de ensayos Small Punch (SPT), que son los dos pilares principales de los que parte y en los que se sustenta el presente trabajo.

Seguidamente, en el capítulo tercero, se ha propuesto la metodología experimental seguida durante los trabajos de la presente Tesis Doctoral. En primer lugar, se ha propuesto una metodología de limpieza de muestras previa al análisis de su contenido en hidrógeno, siempre de vital importancia en este tipo de caracterizaciones. También ha sido necesario llevar a cabo el diseño y la construcción de un equipamiento para ensayos Small Punch bajo cargas estáticas en condiciones de fragilización por hidrógeno, que se ha empleado en los siguientes trabajos. Y finalmente, como principal aportación original de la investigación que en este documento se recoge, una metodología novedosa en base a una secuencia de cargas escalonadas para la obtención de la carga umbral en ambiente mediante ensayos Small Punch, adaptando la metodología de la norma ASTM F1624 [14].

Por último, en el capítulo cuarto, fruto del compendio de publicaciones de esta tesis [11][22][23][24][25], se ha logrado proponer, validar y calibrar un modelo para estimar la tensión umbral a partir de la carga umbral obtenida mediante ensayo Small Punch en condiciones ambientales adversas.

5.1. Conclusiones

El fruto de los trabajos recogidos en la presente Tesis Doctoral, de marcado carácter experimental, permite extraer una serie de conclusiones validadas a través de los resultados presentados en este trabajo, que se recogen a continuación.

5.1.1. Conclusiones sobre métodos de limpieza de muestras para análisis de contenido de hidrógeno

La limpieza de las muestras para análisis de contenido de hidrógeno previa al mismo, si bien es una tarea auxiliar, es también de vital importancia ya que su incorrecta realización puede conllevar errores que desvirtúen los resultados obtenidos y, por ende, las conclusiones de una investigación donde la determinación del contenido en hidrógeno juegue un papel importante.

En el presente trabajo se ha analizado una selección de métodos adecuados para ser empleados en campañas experimentales de determinación del contenido en hidrógeno. Se recomienda descartar los métodos electrolíticos en primera instancia, porque pueden influir en el contenido de hidrógeno al introducir hidrógeno del medio en el que realizan, y también los métodos químicos con polvo de zinc, por condicionantes de seguridad relativos a su fácil inflamabilidad. Además, se aconseja también la exclusión de los métodos que requieran agitación permanente y/o largos tiempos de duración, ya que ambos dan pie a una elevada difusión de hidrógeno, lo que puede redundar en contenidos más bajos de la situación que se pretende caracterizar, por pérdida de parte del hidrógeno más débilmente atrapado.

Como candidatos más idóneos se presentan aquellos métodos consistentes en un primer desengrasado de las muestras con etanol, y su posterior inmersión en acetona o tricloroetileno, pudiendo ésta encontrarse combinada o no con la aplicación de ultrasonidos, y un secado final

con aire. Se añade además el método C-3.5 de ASTM G1 [141], como alternativa cuando la muestra presente óxidos superficiales, depósitos de corrosión o suciedad, que los anteriormente citados métodos no son capaces de eliminar, consistente en la exposición de las muestras a una disolución de ácido clorhídrico en agua tras el desengrasado, y un posterior secado con aire.

Del análisis de los métodos evaluados en diversas condiciones de contenido en hidrógeno, tanto en aceros de alta resistencia como en pines normalizados, se ha concluido que los métodos que implican la sumersión en acetona y tricloroetileno resultan sencillos, baratos y rápidos de ejecutar en una primera aproximación, pudiendo estar combinados o no con la aplicación de ultrasonidos. Sin embargo, cuanto más tiempo se apliquen resultarán valores medios de contenido de hidrógeno mayores, y mayor dispersión en los resultados, si bien la incertidumbre entra dentro de los valores aceptables para este tipo de ensayo.

Los métodos de limpieza que incorporan ultrasonidos son los menos adecuados en casos donde se pretenda la mayor precisión posible, ya que su mayor duración provoca absorción de hidrógeno de los agentes limpiadores al interior de la muestra, y por tanto valores levemente incrementados.

Los métodos de sumersión en acetona o tricloroetileno con duración inferior a un minuto, y sin aplicación de ultrasonidos, muestran valores de hidrógeno muy próximos en todos los escenarios analizados, si bien el método con tricloroetileno arroja valores levemente superiores y con mayor dispersión. En vista de ello, y de que el tricloroetileno presenta mayores riesgos por su toxicidad, se recomienda el empleo de acetona, que además es el método más económico, rápido y seguro de todos los analizados. El mismo consiste en la sumersión de la muestra en acetona durante unos segundos (menos de 1 minutos) mientras se agita la misma, extrayendo y secando después al aire a temperatura ambiente.

Por su parte, el método de limpieza C-3.5 de ASTM G1 [141], consistente en la sumersión en una disolución de HCl, si bien es apropiado para eliminar óxidos superficiales, depósitos de corrosión o suciedad, introduce cantidades de hidrógeno considerables en el resultado final. Por ello se recomienda para esta función emplear en su lugar otros métodos mecánicos tales como cepillo de alambre o chorro de arena, y la posterior limpieza con el método de acetona anteriormente establecido.

5.1.2. Conclusiones sobre la aplicación de la técnica de ensayo por escalones al Small Punch

En la presente Tesis Doctoral se propone una novedosa metodología para la determinación de la carga umbral en ambiente agresivo mediante ensayos Small Punch, concretamente de aceros de media y alta resistencia en condiciones de fragilización por hidrógeno. Esta metodología se basa en la recogida en la norma ASTM F-1624 [14] para ensayos uniaxiales, que consiste en la imposición de una serie de escalones de carga incrementales con duraciones en función de la dureza del material a caracterizar en ambiente.

Como consecuencia de la particular geometría del ensayo Small Punch, con espesor de probeta de 0,5mm, que nada tiene que ver con la de una probeta uniaxial (generalmente cilíndrica $\phi 6-12\text{mm}$), ni tampoco las condiciones de difusión en ambos escenarios, para aplicar la metodología de carga escalonada al ensayo SPT se han propuesto algunas modificaciones a la misma,

comprobandose de forma experimental que las mismas reproducen el fenómeno físico regido por la interacción material-ambiente (valores similares de sensibilidad a la fragilización de los aceros y ambientes estudiados [142] y mismos micromecanismos de fractura para las mismas condiciones ambientales en este tipo de procesos subcríticos [145][146]).

En lo referente a la determinación de la carga límite superior a partir del cual se definirá el perfil del primer escalón de carga, P_{FFL} (denominada en la norma ASTM F-1624 [14] FFL), se toma la obtenida en un ensayo SPT al aire con velocidad de punzonado de 0.01 mm/s conforme a la norma europea EN 10371 [21] (en lugar de emplear un ensayo de tracción según ASTM E8 [42]).

En lo referente al tiempo de exposición de las probetas antes de la imposición de los escalones de carga, se prefragilizan las probetas STP en ambiente durante 2h, tal y como recomienda la bibliografía [115][138][139], con la finalidad de asegurar una adecuada difusión del hidrógeno a través de las muestras. Dadas las condiciones de contorno geométricas y de difusión, parece evidente que este tiempo es suficiente, y si bien según la literatura [115][138][139] el tiempo para fragilizar completamente una probeta SPT debería ser teóricamente menor, ha de tenerse en cuenta que los fenómenos de absorción y adsorción para que el hidrógeno penetren en la red microestructural del acero no son proporcionales al tamaño de la muestra, lo que hace que empíricamente se obtengan estos tiempos sustancialmente más elevados que los teóricos para muestras pequeñas, donde estos fenómenos consumen gran parte del tiempo total.

Para el dimensionamiento de la magnitud de carga de cada escalón se ha concluido tomar el mismo criterio que el propuesto por ASTM F-1624 [14], es decir el 5% de P_{FFL} para cada escalón de la primera secuencia, y el 5% de la carga de rotura de probeta incrementada en un 10% ($P_{max_i} = 1,1 * P_{max_{i-1}}$) para las siguientes secuencias. Asimismo, para la determinación de la carga umbral también se propone seguir el criterio de la citada norma, dando el ensayo por concluido cuando la diferencia de la carga de rotura en dos secuencias de escalones sucesivos es menor del 5% (carga correspondiente a un escalón).

Finalmente, por las razones anteriormente expuestas, el tiempo de duración de los escalones también es objeto de modificación cuando se aplica esta técnica al ensayo SPT, debiendo ser forzosamente más cortos, pero lo suficientemente largos para asegurar que el hidrógeno difunde a través de todo el espesor de la probeta. Las conclusiones sobre esta cuestión, dada su relevancia, se exponen con mayor detalle en el epígrafe siguiente.

5.1.3. Conclusiones sobre la determinación de tiempos de escalones de ensayo en función del material

Con el objetivo de optimizar los tiempos de los escalones de carga a aplicar para la determinación de la carga umbral en ambiente con ensayos Small Punch, se ha realizado un estudio experimental testeando diferentes tiempos de escalones, logrando optimizar su duración y definiendo los perfiles de ensayo más adecuados para cada acero según su dureza. Los rangos de dureza empleados para ello han sido los tres definidos en la norma ASTM F-1624 [14]: $33 \leq HRC < 45$, $45 \leq HRC < 55$ y $HRC \geq 55$.

Se ha concluido que para todos los rangos de dureza anteriores los tiempos óptimos a aplicar a la técnica escalonada con ensayos SPT son de 1/6 los tiempos fijados por la citada norma, es decir: 20 y 40 minutos para los escalones 1-10 y 11-20 en los aceros del rango de dureza más

bajo de $33 \leq \text{HRC} < 45$, 10 y 20 minutos para los escalones 1-10 y 11-20 en los aceros del rango de dureza media $45 \leq \text{HRC} < 55$, y 10 minutos para los 20 escalones en el caso de aceros con la mayor dureza $\text{HRC} \geq 55$. Debe tenerse en cuenta que estos tiempos fueron calculados a partir de la comparación de resultados entre 1/6 y 1/8 de los propuestos en ASTM F-1624 [14], aplicando como criterio de validez una diferencia menor del 5% (entidad de un escalón).

Por otro lado, estos tiempos deben tomarse como una cota inferior para cada nivel de dureza, por lo que en caso de desconocimiento de la dureza del material, o por simplicidad operativa en la programación de los ensayos, podrían emplearse tiempos de 20 y 40 minutos para los escalones 1-10 y 11-20 respectivamente en todos los rangos de dureza, o incluso tiempos de 40 minutos en los 20 escalones de la secuencia de cargas si fuera necesario, con la única contrapartida de una mayor duración del ensayo, pero en todo caso susceptible de ser realizado en una jornada.

Finalmente, debe comentarse que la técnica no ha sido validada para aceros con durezas inferiores a 33HRC, al igual que tampoco los recoge la normativa ASTM F-1624 [14]. Esto se debe al hecho de que estos aceros de menor dureza tendrán menores propiedades mecánicas, y microestructuras propias de las mismas, por lo que su afección por el ambiente agresivo será menos significativa. Por ello, para estos casos se recomienda el empleo de ensayos en ambiente convencionales para la determinación del umbral: ensayos a baja velocidad de deformación o bajo cargas constantes, como los que se presentan en [15] y en [147].

5.1.4. Conclusiones sobre la estimación de la tensión umbral en condiciones de fragilización por hidrógeno a partir de la carga umbral obtenida de ensayos Small Punch

Como ya se ha comentado, el principal objetivo de la presente Tesis Doctoral es la estimación de la tensión umbral de aceros en ambiente agresivo en base a ensayos Small Punch. Para dicha finalidad, una vez validada y optimizada la técnica de carga por escalones para obtener la carga umbral en condiciones de fragilización por hidrógeno mediante ensayos Small Punch, se ha obtenido un modelo que permite convertir dichos valores de carga umbral (N) en valores de tensión umbral (MPa).

Se ha derivado el modelo siguiente para estimar la tensión umbral dentro del intervalo de precisión de $\pm 10\%$, formulado como la suma de dos términos: uno elástico y de menor entidad, no afectado por el ambiente (σ_{el-SPT}); y otro plástico asistido por los fenómenos ambientales y que aporta la mayor parte a la tensión umbral final (σ_{pl-SPT}); las cargas se introducen en Newton y “ h_0 ” en milímetros.

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (5.1)$$

La componente elástica (σ_{el-SPT}) se obtiene a partir de la carga “ P_y ”, que define el comienzo de los fenómenos plásticos, tal y como se ha descrito en 2.2.2.3. Teniendo en cuenta que, según la teoría de placas [140], la tensión máxima en la cara inferior de una placa circular de espesor “ h_0 ” empotrada en todo su contorno y sometida a una carga vertical centrada “ P_y ”.

El presente modelo propone que a la parte plástica (σ_{pl-SPT}) solamente aporte la parte plástica de la carga umbral SPT, es decir la carga umbral SPT reducida en la cuantía de la carga de tránsito de comportamiento elástico a plástico ($P_{th-SPT} - P_y$), estando la misma normalizada por el espesor de probeta “ h_0 ” [21][92], e incorporándose un coeficiente de correlación adimensional “ α ” [148].

Del análisis de los resultados experimentales se desprende una clara dependencia de dicho coeficiente “ α ” con la dureza del material dentro del rango estudiado, tal como muestra la Figura 5.1, sin embargo, no se ha observado de forma clara ninguna dependencia con el ambiente.

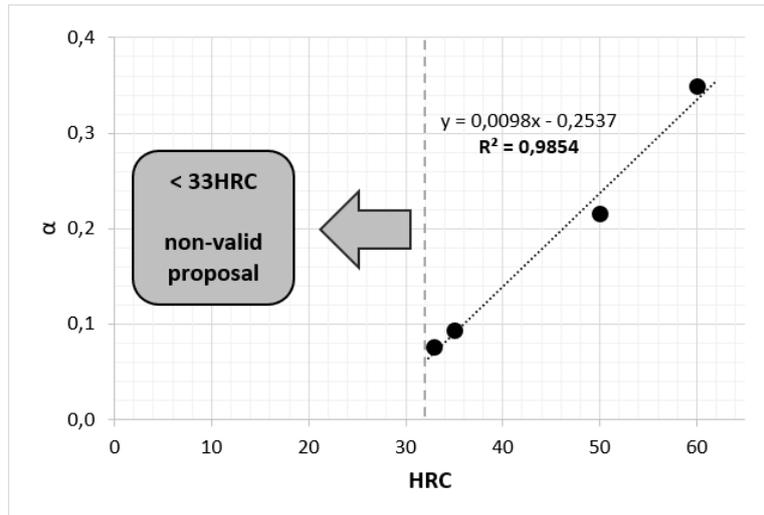


Figura 5.1 Dependencia del coeficiente de correlación “ α ” con la dureza del material.

5.2. Trabajo futuro

Los trabajos desarrollados a lo largo de la presente Tesis Doctoral, entre los que destacan las aportaciones originales recogidas en el capítulo cuarto, sientan las bases metodológicas sobre las que se asentarán las siguientes investigaciones.

La comunidad científica ha mostrado un creciente interés por las metodologías para la caracterización en ambiente en base a ensayos Small Punch, algunas propuestas o ampliadas en la presente Tesis Doctoral, y pioneras en su campo, siendo este hecho indicativo de que las líneas de trabajo futuro aquí abiertas presumiblemente tendrán también una buena acogida, y su extensión hacia nuevos campos es más que probable.

La propuesta para estimar la tensión umbral en condiciones de fragilización por hidrógeno mediante ensayos Small Punch en base a escalones de carga incrementales ha quedado en esta Tesis Doctoral completamente validada para todo el rango de durezas de acero indicado en la normativa ASTM F1624 [14]. Sin embargo, puede ser interesante desarrollar algunos aspectos mediante las líneas de investigación que se citan a continuación.

5.2.1. Validación de la técnica de carga por escalones incrementales propuesta para SPT en otros ambientes ricos en hidrógeno

Todos los trabajos llevados a cabo, así como la metodología propuesta, lo han sido en un ambiente de fragilización por hidrógeno generado mediante la polarización catódica en un

ambiente ácido. Sin embargo, son muchos los ambientes industriales ricos en hidrógeno que pueden afectar al material donde el mismo se encuentra en otros estados, principalmente en estado gaseoso a presión, como ocurre en depósitos de almacenaje de hidrógeno o ya bien en gasoductos donde se emplea la técnica del blending (mezcla con otros gases).

Es por ello que sería de gran interés la validación de la técnica propuesta en ambientes de hidrógeno a presión, siendo de especial valor el testeo de los mismos materiales empleados en esta tesis en aquellas condiciones de presión y temperatura que tengan como resultado contenidos en hidrógeno semejantes a los introducidos en los trabajos aquí presentados. Es decir, la reproducción del mismo programa experimental o lo más parecido posible para, en una primera instancia poder validar y extender (o adaptar si procede) la metodología planteada a las situaciones de carga por hidrógeno a presión.

Una vez conseguido lo anterior, sería deseable extender la metodología a aquellas condiciones de presión y temperatura empleadas con mayor habitualidad en la industria del almacenaje y transporte de hidrógeno.

5.2.2. Validación de la técnica de carga por escalones incrementales propuesta para SPT en otros materiales

Puede resultar de interés la validación, y modificación o ajuste si así se precisa, en otros grados de acero con microestructuras distintas de las estudiadas en este trabajo, como las familias que se citan a continuación:

- Aceros de gasoducto y de trabajo habitual en el sector oil&gas.
- Aceros de conformado en frío, que suelen ir aleados con Manganeso, Cromo, Boro o Molibdeno y sufrir un proceso posterior de globulización.
- Aceros para muelles, que suelen tener alto límite elástico, ser dúctiles y poco tenaces, con un tamaño de grano austenítico fino y alto porcentaje de martensita.
- Aceros microaleados, con pequeñas adiciones de Vanadio, Titanio y/o Niobio, y muy duros.
- Aceros inoxidables, con alto contenidos de cromo (entorno al 12%) y pequeñas cantidades de níquel o molibdeno. Sus microestructuras pueden ser austeníticas (AISEI304, 303, 316, 321...), martensíticas (420), ferríticas, dúplex...
- Otros materiales de bio-implantes, como aleaciones de magnesio sin aluminio, susceptibles de sufrir corrosión bajo tensión [149], o ya bien las habituales aleaciones de cromo-cobalto-molibdeno para prótesis de cadera o rodilla, y más recientemente aleaciones de titanio, tantalio y óxido de circonio [150]; enfrentando en todos los casos ambientes de los llamados SBF (Simulated Body Fluid, o fluido corporal simulado), que son fluidos con concentraciones iónicas casi iguales a las del plasma sanguíneo humano.

5.2.3. Validación de la técnica de carga por escalones incrementales propuesta para SPT para la caracterización de uniones soldadas

Otra posibilidad de extensión de la técnica consistiría en aplicarla a uniones soldadas que trabajen en ambientes ácidos o ricos en hidrógeno, donde el material base, la zona afectada térmicamente y el material de aportación presentarán habitualmente diferentes microestructuras, más aún en el caso de tratarse de uniones disímiles.

Esta aplicación tendría la ventaja de ser capaz de discernir los diferentes grados de afección en las diferentes zonas de la soldadura, permitiendo determinar cuál es la más crítica en cada caso.

Ello serviría como una herramienta predictiva para instalaciones en servicio donde se detecten problemas, antes de que los mismos puedan comprometer la integridad, permitiendo proponer medidas correctoras en un estadio temprano y con una afección mínima en el componente. Si se trata además de uniones de muy reducido tamaño podría incluso postularse como la única opción viable.

APÉNDICE: PUBLICACIONES DEL COMPENDIO

APÉNDICE: Publicaciones del compendio

Primera publicación (Art. 1) [11]

Título: *“Analysis of samples cleaning methods prior to hydrogen content determination in Steel”*

Autores: B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle

DOI: <https://doi.org/10.3390/met10060723>

Datos de la publicación: “Metals” (2075-4701)

Año: 2020, Vol.: 10(6), Art. nº: 723

Factor de impacto: 2.351; Factor de impacto quinquenal: 2.487

Metallurgy & Metallurgical Engineering: JCR-Q2 (24/80)

Materials Science, Multidisciplinary: JCR-Q3 (223/334)



Article

Analysis of Samples Cleaning Methods Prior to Hydrogen Content Determination in Steel

Borja Arroyo ^{*}, Laura Andrea, José Alberto Álvarez, Sergio Cicero and Roberto Lacalle

LADICIM, Depto. Ciencia e Ing. del Terreno y de los Materiales, University of Cantabria, Avda. de los Castros, 44, 39005 Santander, Cantabria, Spain; laura.andrea@alumnos.unican.es (L.A.); alvareja@unican.es (J.A.Á.); ciceros@unican.es (S.C.); lacaller@unican.es (R.L.)

* Correspondence: arroyob@unican.es; Tel.: +34-942-201-837

Received: 24 April 2020; Accepted: 25 May 2020; Published: 28 May 2020



Abstract: There are multiple references to sample cleaning methods prior to hydrogen content determination, or hydrogen spectroscopy analysis, but there is still no unified criteria; different authors use their own “know-how” to perform this task. The aim of this paper is to solve, or at least clarify, this issue. In this work, the most commonly used sample cleaning methods are compared. Then, five different methodologies are applied on certified hydrogen content calibration pins and on high strength steel concrete-prestressing strands and the three main situations regarding hydrogen content in the microstructural net (non-charged, charged, and charged and uncharged) are studied. It was concluded that the HCl solution C-3.5 cleaning method recommended by ASTM G1 introduces large amounts of hydrogen in the samples; but can be useful for eliminating superficial oxides if necessary. The rest of the methods had similar results; but the more complete ones that involve ultrasounds and last longer than 8 min are not appropriated when important diffusion may occur on the samples during their application. Simple methods that involve acetone or trichloroethylene and last around 1 min are preferable for almost all situations as these are faster, easier, and cheaper. As a final recommendation, as trichloroethylene is toxic, the simple acetone method is, in general, the most convenient one for regular hydrogen content analysis.

Keywords: hydrogen analysis; steel embrittlement; cleaning method; pattern pins; acetone; trichloroethylene; ultrasounds; aggressive environment; cathodic polarization

1. Introduction

Hydrogen is a very common element in the earth; it is present in both the atmosphere and the crust. The main forms in which it appears are in gaseous compounds or as part of water and geological compounds. It is, thus, an element that will coexist with materials in their structural applications. It is especially critical for high strength steels, because of the effects that hydrogen has on their mechanical properties. Hydrogen presence in this type of steels mainly comes from two sources: the manufacturing process (i.e., casting, refining) and from the environmental conditions that can take place in its structural applications (i.e., transportation of petroleum products, aqueous corrosion processes, cathodic protection systems).

The behavior of steels in environments where hydrogen is present gives rise to embrittlement phenomena that depend on the material’s microstructure as well as on the hydrogen content in its atomic network. For this reason, it is of the utmost importance to determine the content of hydrogen trapped in the materials and its interaction with the microstructure. This aspect must be regarded as a decisive factor, prior to any modelling, in the design of new alloys for the manufacture of tanks for gas storage at high pressures, which could be employed in new energy sources based on pressurized hydrogen cells. In view of it, the choice of non-invasive cleaning methods prior to the determination of

the hydrogen content in structural steels has been addressed in this work. There are numerous works evaluating the effect of hydrogen on high strength steels considering the acting mechanisms, especially the synergistic action of hydrogen together with local stress states. Some of the most unanimously accepted nowadays for medium and high strength steels are collected in [1,2]:

- HEDE (hydrogen-enhanced decohesion mechanism): It is based on the reduction of the cohesive forces in the area close to the crack tip when a critical stress or deformation is reached due to the introduction of hydrogen atoms in the area; hence failure by cleavages takes place [3,4].
- HELP (hydrogen-enhanced local plasticity): Accumulated hydrogen close to the crack tip eases dislocation movement under low stress levels because of the reduction in mechanical properties caused by hydrogen. The failure is due to a subcritical crack growth by microvoid coalescence [5].
- AIDE (adsorption-induced dislocation emission): It is a combination of HEDE and HELP. Atomic hydrogen is absorbed in the most stressed areas (crack tip), which causes cohesive force weakening by HEDE mechanisms, and consequently subcritical crack propagation by HELP mechanisms. Failure occurs by the combined effects of cleavages and dislocations together with microvoid coalescence [6].
- HEMP (hydrogen-enhanced macroscopic plasticity): A reduction in the yield stress, together with an early plasticization (known as HEMP), that takes place when hydrogen content is large enough to affect the mechanical properties [1,2].
- HAM (hydrogen-assisted microfracture): There is a failure micromechanism change from ductile to brittle when a certain material is getting charged with hydrogen; ductility is gradually reduced modifying the macroscopic failure mechanism [1,2].
- DHF (decohesive hydrogen fracture): Takes place when a brittle fracture, initiated by decohesion effects caused by hydrogen, produces the material's final fracture [1,2].

It must also be pointed out that hydrogen failures are usually caused by a combination of several of the above mechanisms, this being called mixed fracture (MF). In all of them the effects are shown in the crack tip, where subcritical damages are found for nominal stresses lower than the yield stress.

The behavior depends on the stress at the crack tip, the hydrogen content in the fracture process zone, the load rate, the stress intensity factor, the temperature, the material strength, the composition of the grain boundary, the plastic deformation, the dislocation density profile at the crack tip, the stress distribution, and the distribution of the hydrogen traps [7].

The behavior of high strength steels facing aggressive environments is affected by the aforementioned issues. Some good examples of HIC can be found in gas transport pipes made out of low alloy steels, which can often show micro cracks because of the action of hydrogen on the dislocations that causes a change in their mechanical properties [8]. Another effect that is difficult to control and has caused some off-shore platform failures in the North Sea [9], is produced by the potential levels used in the cathodic protection systems against corrosion which produce large amounts of hydrogen. For all these reasons, it is essential to analyze the hydrogen content in steel, or carry out hydrogen spectroscopy analysis, both in the design and construction phases as well as during the infrastructures operation, in order to verify its behavior throughout its service life and to be able to control the grade of embrittlement of the steel and avoid catastrophic failures.

The hydrogen content is normally determined by means of analyzers that use the hot extraction technique. This process consists of heating the sample up to a temperature so that the hydrogen contained in it is able to diffuse out. After that, the hydrogen content is determined by a thermoconductivity cell which measures the gradient of thermic conductivity in the environment passing through it. Before this process, a precise calibration/verification is necessary in order to ensure accuracy. Apart from providing the samples with a precise geometry, their storage prior to the analysis is decisive in order to avoid hydrogen diffusion; the samples must be immediately tested, and if this is impossible they should be stored at the lowest possible temperature (i.e., in liquid nitrogen). After this,

and just prior to the analysis, the most important task for this process is their cleaning in order to free them of any impurity, which could lead to a wrong result.

Although scarce, there are a few standards [10,11], report references, and other documentation [12, 13] that provide some basic indications on selecting, preparing, and cleaning samples for their analysis. The cleaning is usually performed by immersion of the samples in chemicals such as acetone or trichloroethylene, helped sometimes by ultrasounds, for a time that can vary from seconds to a few minutes. The influence of these solvents, which have hydrogen in their chemical composition, and the cleaning methods durations on the hydrogen content results has not yet been studied in depth. Therefore, it is not known whether hydrogen content can be modified or distorted by introducing a sufficiently large amount of hydrogen, especially when the contents to be evaluated are relatively low.

The cleaning methods presented in this work, are mainly based on the learning by doing know-how acquired over decades; each technician in each lab uses slightly different techniques which have been continuously optimized, including also the recommendations of manufacturers of the measurement equipment. In this paper, the main sample cleaning methods prior to hydrogen content analysis are reviewed, in order to evaluate their accuracy and define their validity with respect to the situation considered.

The main objective of this paper is to compare the different cleaning techniques in each one of the aforementioned hydrogen content situations, to clarify their advantages and disadvantages, as well as their accuracy, and to determine the most suitable method for situations where hydrogen embrittlement due to the environmental conditions plays an important role.

2. Background about Sample Types and Cleaning Methodologies

Currently, the normative regarding sample preparation is not very extensive, the most important standards being ASTM E1806 [10] or ISO 14284:1996 [11], which make limited references to sample cleaning methods. The main procedures to follow are shown below.

2.1. Main Samples Geometries

There are different types of samples to analyze hydrogen content, covered by the three types currently used by the manufacturers of hydrogen analysis equipment to calibrate their equipment; the melting pots and the ovens in the equipment are manufactured accordingly [12,13]:

- Pins: The most commonly used, generally of a mass of between 0.5 and 2 g and cylindrical shape (generally twice or three times longer than its diameter).
- Cylindrical bars: Having a much greater length than its diameter and a mass of between 5 and 10 g generally.
- Metal powder: Normally used in cases of very high hydrogen contents, or when small amounts need to be used (price, toxicity, ...).

In the literature, some authors use cylindrical geometries such as the aforementioned ones [14]. Others point out parallelepipeds of $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ and approximately 1 g [13], or of $7 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ and 2 g approx., for some research works [12]. Small plates of $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ and 0.4 to 0.5 g have been used to study diffusion conditions under certain geometries [15].

In some experimental works, to avoid machining samples or to analyze complete small components, it is also common to use samples of irregular shapes where all three dimensions have a similar length, and a mass of around 0.5 to 2 g. The aforementioned differences in shape do not have any influence on the hydrogen content results, normally expressed in ppm (parts per million). The weight and total hydrogen mass trapped the sample introduced are the only variables needed to define the content. As the equipment has its own precision scales incorporated to weigh the sample prior to the analysis, and the hydrogen mass is automatically obtained by the analyzer, then the ratio between them is directly expressed in ppm in the display [12,13,16].

2.2. Recommendations for Sampling Performance

When the sample is taken from a melted product, the appropriate size can be obtained with a trepanation tool, but when it is taken from a forged product a saw or an abrasive cutting disc must be used to obtain it from the central line of the product and then machine it.

The method must ensure that the hydrogen diffusion, which can take place at room temperature, is controlled and minimized during sampling, storing, and test preparation. To avoid this, samples must be kept at a temperature as low as possible during all the steps of the sampling process, storing, and preparation. Therefore, the samples should be kept in a refrigerant liquid, like liquid nitrogen, an acetone suspension, or solid carbon dioxide, in order to avoid diffusion, especially in thin samples.

In order to eliminate some oxidized products and surface defects, samples can be subjected to abrasion of the sample surface until these are all eliminated without heating the sample.

In order to prepare the final sample geometry, a piece of material with an adequate mass should be cut minimizing the heating, by cooling it down with frequent intervals or by means of a refrigerated cutting machine. The final surface of the sample can be obtained by filing, shot blasting, or light grinding.

If samples cannot be immediately submitted to degreasing, cleaning, and hydrogen content determination, the samples must be stored at the lower possible temperature to avoid hydrogen diffusion. The cooling must be as fast as possible, and the storage temperature as low as possible, in order to impeach a noticeable diffusion. This is usually done by liquid nitrogen immersion, which assures a proper storage during several days if the nitrogen covers the samples completely and its evaporation is minimized and/or compensated. All those samples inadequately cooled or stored should be removed from the experimental program.

The samples should be degreased, cleaned, and analyzed immediately after preparing them. If liquid refrigerant is employed, samples can be stored before analyzing, in which case the cleaning must be done just prior to the analysis. For degreasing, it is recommended to dip the samples in acetone, dry them with a sudden vacuum for some seconds and then directly analyzing them. Alternatively, dipping in 2-propanol (isopropyl alcohol) and afterwards drying with diethyl ether can be considered.

2.3. Main Sample Cleaning Methods

The methods used to clean the samples are divided into three groups depending on their nature: mechanical, chemical, and electrolytic processes [10,11].

- The mechanical processes include scraping, blasting, and brushing, among others. These methods must be carefully performed and used only when chemical and electrolytic methods are not enough, or in combination with them. Appropriated grits or sand blast material must be carefully chosen in order not to introduce further contamination that can modify the results.
- The chemical methods have been specified through "try and failure" (testing different solvents and different dipping times); the solvents most commonly employed are acetone, trichloroethylene, or hydrochloric acid (HCl). It is normally recommended to combine them with slight brushing, without metallic bristles (mechanical method), or ultrasounds alternatively repeating the chemical procedure and the brushing or ultrasounds. These methods can last for times regularly between seconds and a few minutes, and are usually applied at room temperature. It must be taken into account that the longer the method takes and the higher the cleaning temperature is, the more important the diffusion and inaccurate the result, for this reason shorter cleaning methods (around 1 min) tend to be preferred.
- The electrolytic methods, often used when corrosion or strong superficial oxidation is present on the samples, do not apply to the case under study, as this paper focuses on the sample cleaning without any observable superficial corrosion or oxidation. The electrolytic methods, as the chemical ones, also include the use of brushing or ultrasounds before and after the electrolytic cleaning. To correct the metal loss caused by its use, the standard ASTM G1 [17] recommends

using a simple graphic method to differentiate the metal loss due to the cleaning process, or using control samples without corrosion to be able to measure afterwards the mass taken away by the cleaning process.

3. Materials and Methodology

For this study, two different materials were used: certified hydrogen content calibration pins (calibration pins), and high strength steel pins obtained from concrete prestressing wires (wire pins). With the aim of studying the three possible hydrogen scenarios, wire pins were analyzed under three different hydrogen charging conditions: without any charging, just after hydrogen charging, and charged and uncharged by diffusion to air during exposition for 24 h. The hydrogen charging was performed in a liquid solution by applying a cathodic polarization condition, which reproduces situations of high aggressive environments present in the petrochemical and off-shore industry [15,16]. This technique has been used by the authors of the paper during three decades, so their know-how assures a uniform hydrogen charge throughout each sample and consistent across samples.

3.1. Materials Employed

Two different materials were used for this study:

- Certified hydrogen content calibration pins (calibration pins). This material was supplied by the company LECO^R under the reference "502-061" (which is equivalent to Eltra 91400-1002 and to ALPHA AR555) [18], and consisted of the electroplated cylindrical 1 g (0.989 ± 0.009 g) steel pins (10 mm long and 4 mm of diameter), which have a hydrogen content of 1.91 ± 0.41 ppm certified by the manufacturer. The diffusivity of this material is considered negligible as the pins are electroplated [12,13]. The calibration pins did not require any other previous preparation before application of the cleaning method prior to the hydrogen content tests. A total of 50 samples were employed.
- High strength steel pins obtained from the central wire of a 5 mm of diameter 7 wire concrete prestressing strand (wire pins). A total of 90 cylindrical wire pins of around 2 g (12 mm long and 5 mm of diameter) were obtained, ergo 10 samples for testing each possibility to be studied (combination of cleaning methods and hydrogen charging conditions). To obtain the wire pins, it was first necessary to separate the central wire from the rest, and then clean it with lab paper and acetone to remove the dust and superficial remains of soap and grease from the manufacturing processes. The samples were visually checked and did not present any superficial corrosion products on them as, on the one side were manufactured the week prior to the tests performance, and on the other side the grease covering them prevented any corrosion. Nonetheless, in order to guarantee any corrosion at all, after degreased, the central wire was slightly sanded with #2000 sandpaper and cleaned again with lab paper and acetone and dried with air. Finally, the samples were cut in a precision metallographic cutter, removing the edges, which had suffered heating while being sampled by non-refrigerated means from the strand roll at the factory.

As stated by the manufacturer, this steel has the chemical composition shown in Table 1 and the microstructure presented in Figure 1: pearlitic eutectoid microstructure with cementite sheets not specially located in the core of the wire; it did not undergo any heat treatment, two weeks after the fabrication was drawn and braided. The hydrogen content, prior to drawn and after braid, was measured by the manufacturer in an independent laboratory and was equal to 2.0 ppm approximately, which was found to be consistent with its microstructure and chemical composition from the manufacturer's point of view. The strands were manufactured and characterized according to UNE 26094 [19], obtaining the results shown in Figure 2 and Table 2.

Table 1. Chemical composition of the wire pins steel; % weight provided by the manufacturer.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
0.795	0.665	0.214	0.011	0.016	0.193	0.126	0.268	0.023
Sn	V	N	Al	B	Ti	Pb	Zn	Fe
0.014	0.002	0.0095	0.002	0.0004	0.001	0.001	0.001	Rest

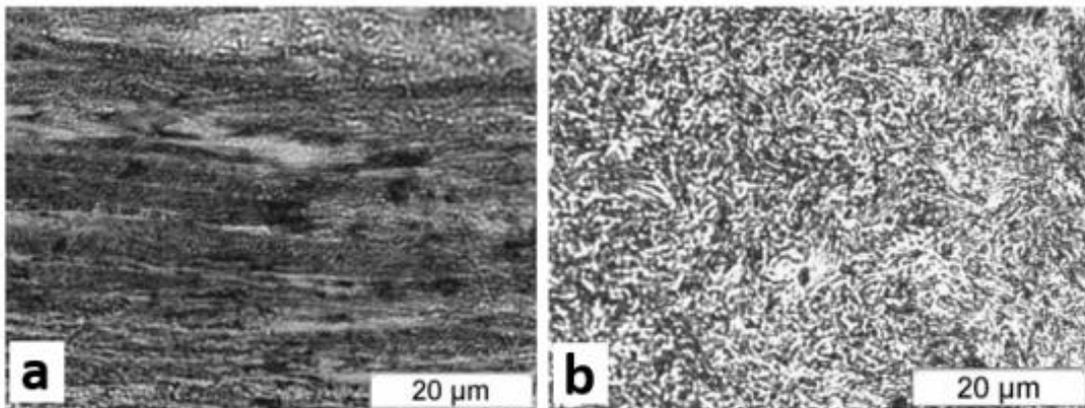


Figure 1. Microstructure of the wire pins steel; provided by the manufacturer. (a) Longitudinal section; (b) cross section.

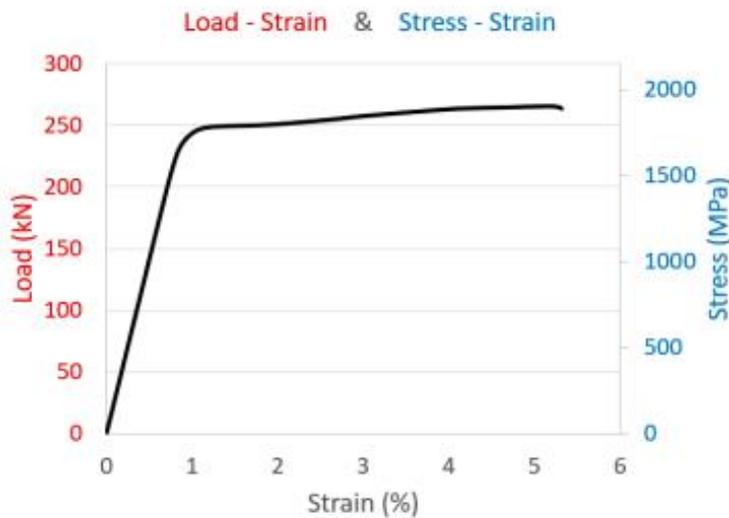


Figure 2. Load-strain and stress-strain graphs from the seven wire strand test.

Table 2. Main parameters obtained from seven wire strands tested and comparison with the requirements of the standard [19]; the material employed fits the requirements.

Parameter	Value	Requirement [19]
Mass density	1103 ± 1 g/m	1101 g/m
Cross section	140.5 ± 0.1 mm ²	137.2 ÷ 142.8 mm ²
Ø _{Outer wires}	5.00 ± 0.02 mm	–
Ø _{Inner wire}	5.22 ± 0.02 mm	5.1 ÷ 5.25 mm

Table 2. Cont.

Parameter	Value	Requirement [19]
Young's modulus, E	202 ± 3 GPa	181.4 ÷ 208.7 GPa
Yield load (stress) at 0,1%, $F_{p0.1}$	242 ± 3 kN (1730 ± 24 MPa)	>221 kN
Yield load (stress) at 0,2%, $F_{p0.2}$	248 ± 3 kN (1771 ± 21 MPa)	>229 kN
Maximum load, F_m (stress, S_m)	266 ± 3 kN (1901 ± 19 MPa)	260 ÷ 304 kN
Elongation at maximum load, A_{gt}	5.19 ± 0.05%	>3.5%
Ratio $F_{p0.2}/F_m$	0.93 ± 0.01	–
Environmental conditions	23.0 °C–85.9% RH	Room Temp.

3.2. Hydrogen Charging Conditions Studied

Both the calibration pins and the wire pins were studied in their as-received state, simply applying the different cleaning methods on the samples, which is explained in the next section. Hence, the hydrogen content analyzed for these cases was the as-received state for the wire pins and the certified content for the calibration pins.

Nevertheless, with the aim of studying all the possible hydrogen scenarios, the wire pins were analyzed under two more different hydrogen charging conditions: just after 24 h hydrogen charging in an aggressive environment, and charged for 24 h and uncharged by diffusion to air during exposition for another 24 h.

Hydrogen charging was performed in a liquid solution by means of an electrolytic method. After the charge, the samples were extracted one by one, dried and prepared to apply the corresponding cleaning method, accommodating this steps in a time under two minutes, in order to avoid as much as possible the diffusion effects that might take place during them. For the charged and uncharged samples, the methodology was exactly the same: samples were extracted after 24 h and dried, then were left on lab paper for another 24 h at room temperature inside a laboratory hood with permanent extraction, in order to avoid any corrosion resulting on the samples during this time. Prior to the test the lack of corrosion was checked and, finally the samples were cleaned by the corresponding method and analyzed.

The hydrogen charging was done by a cathodic polarization environment. This procedure is normally used to simulate the local effects of aggressive environments or to reproduce harsh conditions present in the cathodic protection systems on the petrochemical and off-shore industries [15,16,20]. It consists of interconnecting a noble metal acting as the anode (a grid of platinum in this case) with the steel component to be protected acting as the cathode (the samples, wire pins, in this case) when both are immersed in an acid electrolyte [21].

There must be a fixed intensity current between the anode and the cathode. In this work, a current density of 5 mA/cm² (of submerged sample) has been used because of its extensive references in oil and gas and offshore fields [15,22]. The resulting protection causes that the chemical reaction on the cathode (wire pins) consists of the reduction of hydrogen, which penetrates into the steel by different mechanisms in widely studied stages, leading to an increase in its concentration [23,24].

The aqueous environment employed as the electrolyte consisted of a 1N H₂SO₄ solution in distilled H₂O with 10 mg of an As₂O₃ solution and 10 drops of CS₂ per liter of dissolution. The As₂O₃ solution was prepared following the Pressouyre's method [15,20,25]. The pH was measured in the range 0.65–0.85 during the tests, which were carried out at room temperature (20–25 °C). The solution circulation or agitation is necessary in order to remove the hydrogen bubbles on the specimen surface, to avoid pitting or other forms of corrosion and sedimentation [15,16,20,22]. Samples were charged during 24 h, an amount of time higher than the requirement calculated using an estimated diffusivity of hydrogen in this type of steels at room temperature of around 10^{−6} cm²/s, which assured a proper and complete diffusion inside the material up to the saturation of the cylindrical wire pins of 2.5 mm of

radius. Figure 3 shows a schematic of the experimental set-up employed. The samples were machined from the wire leaving a small amount of material between one and the following to interconnect them during the charging (making it easy to separate them after embrittling by flexing with the fingers). A martyr longer part that was coming out of the electrolyte was also left in order to make the connection to the cathode outside and avoid galvanic effects; the connection to the anode was also done outside of the electrolyte.

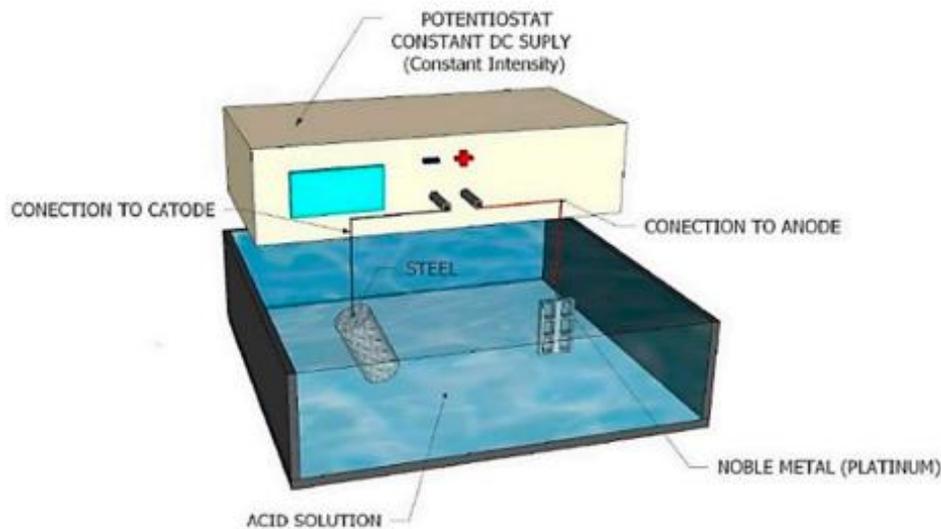


Figure 3. Schematic of the cathodic polarization experimental set-up.

3.3. Proposed Cleaning Methods

From the bibliographic research outlined in Section 2, the electrolytic methods were discarded in this work, given that their nature can affect the hydrogen content results. In the case of chemical methods, the ones involving zinc powder were also discarded for safety and simplicity reasons, as spontaneous ignition could take place. Also, the ones requiring permanent agitation and long immersion times were not studied, as their time demand can give rise to a hydrogen diffusion large enough to affect the results.

Therefore, the following five chemical cleaning methods, which are the most simple, fast, economic, and widely employed ones, are finally proposed to analyze their influence on the hydrogen content analysis results. Table 3 presents a summary of the cleaning methods employed in this work.

- Simple acetone method (AC). This method starts by degreasing the samples with ethanol (C_2H_5OH v/v: 95.1–96.9%, for analysis), placing them on a paper and spraying it over them. The samples are then dried with cellulose paper and air; after this no more direct hand touching is permitted; only tweezers can be used in order to avoid any contamination (this phase is the same for all the methods used). Next, the samples are submerged in a container with acetone (C_3H_6O min. 99.8%, for analysis) at room temperature for less than one minute. Finally, the samples are placed on a lab cellulose paper to air dry them at room temperature (the drying technique is the same for all cleaning methods). The advantages of this method are based on its simplicity and fastness, and this makes the method one of the most commonly used. Another important advantage is that it is suitable for cases in which the hydrogen loss during cleaning operations needs to be minimized to be able to know the exact amount of the sample when extracted from an aggressive environment. On the other hand, it is not a very good method when the samples have a large amount of superficial oxide, as it can hardly remove it.
- Simple trichloroethylene method (TR). It consists of the same sequence as the aforementioned AC one, but substituting the acetone by trichloroethylene. After degreasing the samples in

ethanol (C_2H_5OH v/v: 95.1–96.9%, for analysis), a submersion in trichloroethylene (C_2HCl_3 min. 99.5%, stabilized with ethanol) for less than 1 min is carried out, finally the samples are dried at room temperature. This method is a simplification of the complete method (AC+U+TR), which is explained in the following paragraphs, and includes a process of submersion in acetone for 8 min which is eliminated here. The purpose of its use is to see if there are effects when reducing substantially (AC+U+TR) the duration and the possibilities of hydrogen diffusion outside and/or contamination by a longer exposition to acetone. Together with the simple acetone simple method (AC), and constituting its main alternative, these two are the most widely used in the literature. Their advantages and disadvantages are the same: they are fast and simple, ideal for situations where hydrogen loss during cleaning must be minimized, although they cannot eliminate superficial oxide when existing.

- Compound acetone and ultrasounds method (AC+U). This method is also a simplification of the complete method explained above (AC+U+TR), eliminating the immersion in trichloroethylene and directly drying the samples instead. The main advantage of this method is the trichloroethylene elimination, as it is toxic, and also the capacity to eliminate some superficial oxides during the ultrasounds process. Nevertheless, the still longer time required than that of the simple methods can make it difficult to know the exact hydrogen content due to its diffusion out of the samples.
- Acetone, ultrasounds, and trichloroethylene complete method (AC+U+TR). This method is outlined in [12]. First, the samples are degreased with pure ethanol (C_2H_5OH v/v: 95.1–96.9%, for analysis), and are then subjected to 8 min cleaning submerged in acetone (C_3H_6O min. 99.8%, for analysis) helped by ultrasounds at room temperature. After that, the samples are taken out and submerged in a container with trichloroethylene (C_2HCl_3 min. 99.5%, stabilized with ethanol) at room temperature for less than one minute. No rinsing was applied between solutions in this work. Finally, the samples are placed on a lab cellulose paper to air dry them at room temperature. As in (AC+U), in this case it is impossible to minimize the hydrogen loss due to the time employed, which can be substantial if the original content is low. On the other hand, given the longer immersion time and the ultrasound action, this method allows a better elimination of the superficial oxide than the simplified methods (AC) or (TR).
- HCl solution C-3.5 method from ASTM G1 standard (HCl). As the other methods described, the first step is to degrease the samples with pure ethanol (C_2H_5OH v/v: 95.1–96.9%, for analysis). It is then followed by a 10 min immersion at room temperature in a dissolution of 500 mL of hydrochloric acid (HCl 36.5–38.0%, for analysis) plus 3.5 g of hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$ min. 99%) and distilled water up to 1 L (or proportional quantities), after which the samples are retired and dried at room temperature and in air. This method is slower and more laborious than the rest. It also uses a more aggressive dissolution, so it is more likely to introduce hydrogen in the samples, heavily interfering with the results when the contents to be analyzed are low. Nevertheless, it must be pointed out as an advantage that it is the only one of the methods studied capable of removing superficial oxidation when this is large, cases when the oxides will have a greater influence on the results than the quantity introduced by the cleaning method if not removed.

Table 3. Summary of the cleaning methods employed in this work.

Method	Steps
Simple acetone method (AC)	Degrease the sample with ethanol.
	Immerse in acetone at room temperature for ≤ 1 min.
	Dry with air at room temperature.
Simple trichloroethylene method (TR)	Degrease the sample with ethanol.
	Immerse in trichloroethylene at room temperature for ≤ 1 min.
	Dry with air at room temperature.
Compound acetone and ultrasounds method (AC+U)	Degrease the sample with ethanol.
	Immerse in acetone at room temperature for 8 min and apply ultrasounds.
	Dry with air at room temperature.
Acetone, ultrasounds, and trichloroethylene complete method (AC+U+TR)	Degrease the sample with ethanol.
	Immerse in acetone at room temperature for 8 min and apply ultrasounds.
	Immerse in trichloroethylene at room temperature for ≤ 1 min.
	Dry with air at room temperature.
HCl solution C-3.5 method from ASTM G1 standard (HCl)	Degrease the sample with ethanol.
	Immerse in a solution of 500 mL of HCl, 3.5 g of hexamethylenetetramine and water up to 1 L at room temperature for 10 min.
	Dry with air at room temperature.

3.4. Equipment Used for Hydrogen Content Analysis

The equipment used for the hydrogen content measurements was a RH-402 analyzer combined with a HF-402 induction oven (LECO Corp., St. Joseph, MI, USA). This equipment uses the hot extraction technique [16]; the induction oven heats the samples over the austenization temperature, which is enough to make the hydrogen trapped in the microstructure to diffuse out completely. After this, a thrust gas (nitrogen in this case) pushes the hydrogen from the oven to the analyzer. Once in the analyzer, the gas crosses through some chemical porous filters and gets to the thermoconductivity cell, where the hydrogen content is precisely determined through the gradient of the electric resistance produced during the flow of the gas through a group of diristors associated in a Wheatstone bridge. The samples are previously weighed in an integrated scale, which allows the device to calculate the content in ppm.

All the analysis performed lasted 180 s, which proved to be enough to ensure a complete hydrogen diffusion for the type of steels and sample geometries employed. The analyzer was started 2 h before the measurements, as recommended by the manufacturer, in order to assure a temperature stability in the analysis. Also, the equipment was checked, and re-calibrated if necessary, before each working session. As advised by experts in materials characterization [12,13], the analyzer was calibrated using hydrogen gas dose, and contrasted by analyzing patterns of masses and hydrogen contents in the same range as the ones to be measured for each scenario studied before and after each analysis session. All this guarantees a resolution limitation for the described equipment of 0.2 ppm [13], reason why 10 samples are considered in each analysis condition.

4. Results and Analysis

4.1. Calibration Pins and Wire Pins in As-Received State

First, both the calibration pins and the wire pins were studied in their as-received state, in order to determine the initial hydrogen content; ergo the hydrogen introduced in its manufacturing process for wire pins, or the certified hydrogen content for calibration pins. For this purpose, each one of the five different cleaning methods proposed was applied on a set of 10 samples of each material (wire pins and calibration pins). The results are shown in Figure 4, where box and whiskers plots represent the median value, the range between first and third quartiles and the minimum and maximum values for each case. For the calibration pins, a box marking the pin calibration pattern certification range of 1.91 ± 0.41 ppm is also included.

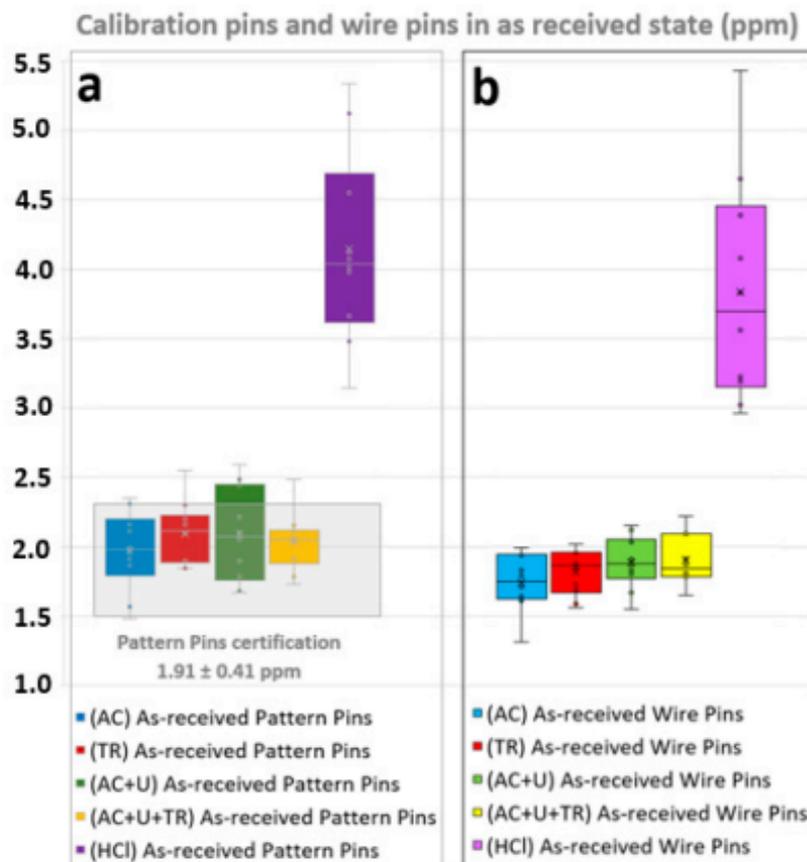


Figure 4. Hydrogen content results on calibration pins (a) and wire pins (b) after being cleaned with the 5 methods proposed. Box and whiskers plots represent the median value, the range between first and third quartiles and the minimum and maximum values for each case.

The first conclusion that should be highlighted is that the (HCl) cleaning method, proposed by ASTM G1 [17], presented for both cases, pattern pins and wire pins, is around 2 ppm higher than all the rest of the cleaning methods (comparing median values), all of which had similar results. This means that the (HCl) method introduces important amounts of hydrogen in the samples, so if it needs to be used in order to eliminate superficial oxide this consideration must be taken into account; and even more so when dealing with low hydrogen contents. However, this method should not be discarded when it comes to evaluating the hydrogen contents of samples that accumulate large amounts of corrosion products and dirt, since its excellent cleaning capacity in such cases has been proved [17]. On the other hand, mechanical methods of cleaning (see Section 2.3), whose study is not

included in this work, might be better candidates for this kind of large amounts of corrosion products and dirt elimination without modifying the hydrogen content (being careful about not using abrasive material that can affect it).

For the aforementioned reason, the (HCl) method is discarded for further analyses in this study, focusing rather on the rest of the methods involving acetone or/and trichloroethylene.

As it can be observed for pattern pins, the four techniques employed lead to results relatively close to the certified values (1.91 ± 0.41), the median obtained from the simple acetone method (AC) being equal to 1.97 ppm, the closest one to the certified value (1.91), while the others are around 0.2 ppm away. Regarding the dispersion between first and third quartiles, (AC) is the method showing the most centered interval, with a range of 0.4 ppm. However (TR) and (AC+U+TR) showed slightly smaller dispersion ranges (0.32 and 0.21 ppm respectively) but have higher median values: that is, they are less centered in the certified interval. Finally, (AC+U) showed the highest dispersion of all the methods, even going beyond the certified region.

Regarding the wire pins, the trends are similar to those of the pattern pins. The four techniques analyzed showed very close median values (maximum differences of 0.14 ppm). In this case, the simple acetone method (AC) also showed the lowest median value of 1.74 ppm. For as-received wire pins, dispersion between first and third quartiles was similar in the four methods analyzed, but it was more clearly centered in an upper range for (AC+U) and (AC+U+TR) than for simple (AC) and (TR) methods. This content is slightly higher than the one usually found for high strength steels in literature for cold-drawn steels, under 1.0 ppm, but consistent with the analysis performed by the manufacturer in an independent laboratory prior to drawn and after braid, which leads to values of 2.0 ppm approximately. It does not contradict the values for cold-drawn pearlitic steels employed in for hydrogen experimental works [26,27].

The higher median values and upper dispersion ranges between the first and third quartiles observed in the wire pins for the longest cleaning methodologies, (AC+U) and (AC+U+TR), mean that the slightly higher hydrogen content obtained is due to the longer time employed in these cleaning techniques. The immersion in acetone and ultrasounds for 8 min allows a small amount of hydrogen to diffuse inside the steel from the solvent. It should be taken into account that, in the case of the wire pin in the as-received condition, the effect of time could never lead to a decrease in hydrogen content since the material is in a stable condition and there is no weakly trapped hydrogen that could diffuse outside of it; nevertheless, as will be shown in Section 4.2, this effect is the opposite for the different charging conditions studied. This effect is not present in pattern pins because of their protective outside electroplating layer that prevents hydrogen from diffusing out of or inside them, as the diffusion coefficient of zinc is several orders of magnitude lower than that of steel [24]; this is the key reason why pattern pins maintain a constant content through time.

This fact does not mean that the longest methodologies introduce such a large amount of hydrogen that it affects the accuracy of the results, and evidently does not rule them out as valid methods. The aforementioned differences of (AC+U) and (AC+U+TR) with respect to (AC) and (TR) are in the range of 0.14 ppm, which is inside the usual uncertainties for a regular hydrogen analysis when testing 1 to 3 or 4 samples, as is usually done (10 pins were used for each condition in this study).

It must be pointed that, as the time and equipment demands for (AC+U) and (AC+U+TR) are higher, (AC) and (TR) will always be preferred as they are simpler, cheaper, and faster. Also for these reasons, (AC) and (TR) will be the only feasible methods when the hydrogen content determination must minimize diffusion out of the samples while being performed.

4.2. Wire Pins under Different Hydrogen Charging Conditions

With the aim of studying the three main situations regarding hydrogen content in the microstructural net of a high strength steel, three scenarios were studied. These possible scenarios are: Material without any embrittlement, where all the hydrogen present comes from its manufacturing process; material in in-service conditions in an aggressive environment; and material discharged after

being exposed to an environmentally adverse condition, where the residual content is deeply trapped in the microstructure. In order to perform this, the wire pins were analyzed under the as-received condition (studied in the previous section) and two more different hydrogen charging conditions: Just after 24 h hydrogen charging in an aggressive environment, and charged for 24 h and uncharged by diffusion to air during exposition for another 24 h. The hydrogen cathodic charging conditions have been previously described in Section 3.2.

To accurately determine the hydrogen content of the samples after the controlled charge, the exposition time outside the environment during the cleaning operations must be as short as possible, in order to prevent the weakest trapped hydrogen from diffusing out, which would lead to inaccurate results. This is based on diffusion studies that showed that hydrogen introduced by electrochemical charging processes presents significant diffusion losses in this time range (5 to 15 min), unlike the as-received condition where there is no weakly trapped hydrogen that can diffuse outside of the material [28]. Because of this, the methods involving ultrasounds, that take around 10 min, are too long; the only feasible methods are the simple acetone (AC) or trichloroethylene (TR) ones, which imply short times and give accurate results, as justified in the previous section.

Figure 5 shows the hydrogen content results for the wire pins after being cleaned by the simple acetone (AC) and trichloroethylene (TR) methods under different charging conditions: as-received, charged by cathodic polarization for 24 h and charged by cathodic polarization for 24 h and discharged in air exposition 24 h. The box and whiskers plots represent the median value, the range between first and third quartiles and the minimum and maximum values for each case, where ten samples were tested.

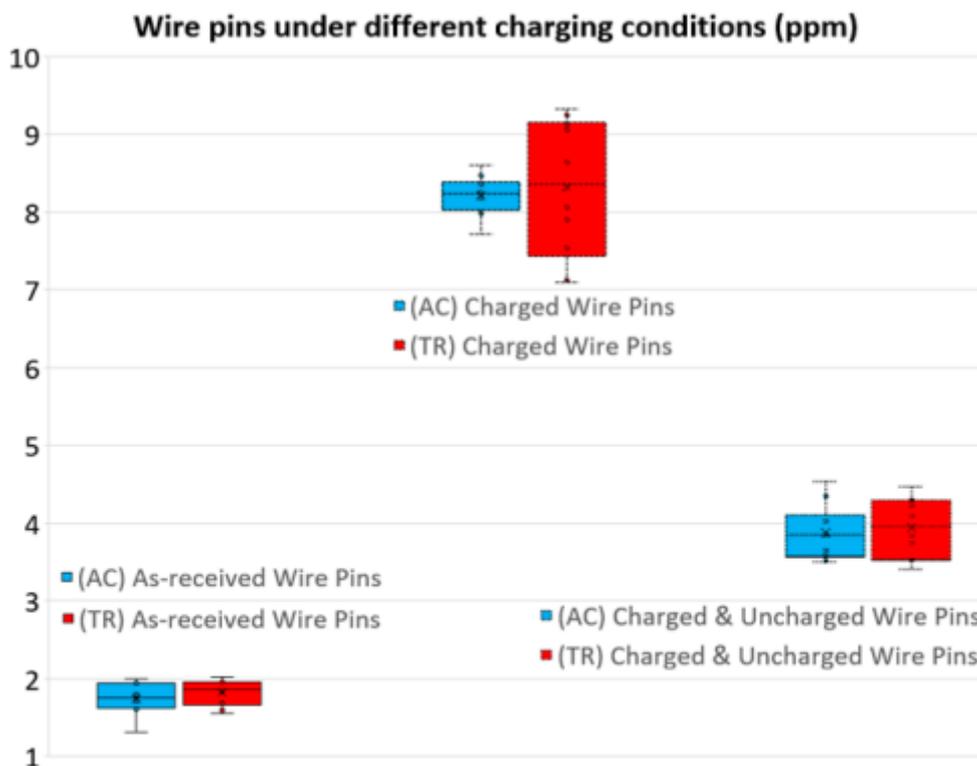


Figure 5. Hydrogen content results on wire pins after being cleaned by the simple acetone (AC) and trichloroethylene (TR) methods under different charging conditions: as-received (left), charged by cathodic polarization for 24 h (center) and charged by cathodic polarization for 24 h, and discharged in air exposition 24 h (right). Box and whiskers plots represent the median value, the range between first and third quartiles and the minimum and maximum values for each case.

A first conclusion from the results is that the three different hydrogen content situations in the microstructural net of a high strength steel were achieved, as desired. As previously exposed, a median content slightly lower than 2 ppm was obtained for the as-received samples, while the charged ones reached a value over 8 ppm, and the samples after 24 h of discharge were able to hold just 4 ppm in their microstructure. This trend is in agreement with the literature for high strength steels hydrogen discharge by air exposition after cathodic charge in this environment [28], however this must be taken into account just qualitatively, as diffusivities can vary greatly across different high strength steels, often orders of magnitude.

The values of the hydrogen content results obtained after using the simple acetone (AC) and trichloroethylene (TR) methods for each one of the charging conditions studied were very close. Nevertheless, it should be pointed that in the three cases the (TR) method showed a median value slightly higher (about 0.1 ppm) than the (AC) method.

On the other hand, the dispersion range between the first and third quartiles (Q1–Q3) obtained was similar for the as-received samples: 0.4 ppm with (AC) and 0.32 ppm with the (TR) method. But, in the cases of higher contents, the Q1–Q3 dispersion of the (TR) method was greater than the (AC) one: 1.65 ppm vs. 0.42 ppm for the charged samples and 0.6 ppm vs. 0.76 ppm for the charged and uncharged ones. The greater the Q1–Q3 dispersion in the (TR) method the higher the measured hydrogen content is, while the Q1–Q3 dispersion of (AC) seems to remain constant around 0.4–0.6 ppm. According to the bibliography, a dispersion up to 0.5 ppm between samples is usual when using the hot extraction technique and gas dose together with pattern pins to calibrate the analyzer [12,13,15], as was done in the present work.

5. Conclusions

There are multiple references to sample cleaning methods prior to hydrogen content determination, but there is still no unified criteria; different authors use their own “know-how” to perform this task.

In this paper, the most commonly used sample cleaning methodologies have been presented and compared. A wide range of five methods have been tested on certified hydrogen content calibration pins and samples obtained from a seven wire strand of high-strength steel, employing the hot extraction technique. Three different situations regarding hydrogen content in the microstructural net were studied: Samples without hydrogen charging (as-received), samples charged by a cathodic protection environment, and samples charged in the previous environment and discharged by air diffusion.

From the study carried out, the following conclusions can be drawn:

- The HCl solution C-3.5 method from ASTM G1 standard, (HCl), showed hydrogen contents around 2 ppm higher than the other methodologies (which showed close results), even for calibrated pattern pins. This proves that this method, while it can be useful for eliminating superficial oxides, corrosion deposits or dirt, introduces large amounts of hydrogen in the samples. Mechanical methods of cleaning (Section 2.3), might be also considered for this kind of tasks in order to not modify the hydrogen contents, being careful about not using abrasive that can affect it.
- The longest methodologies: The compound acetone and ultrasounds method, (AC+U), and the acetone, ultrasounds and trichloroethylene complete method, (AC+U+TR), showed slightly higher median values and dispersion ranges between first and third quartiles than the simple methods (AC) and (TR), but remain inside the usual range of uncertainties for a regular hydrogen analysis. This does not discard (AC+U) and (AC+U+TR) as valid methodologies, but the time and equipment demands are higher, so the simple methods (AC) and (TR) are generally preferred (cheaper, easier, and faster).
- The simple acetone method, (AC), and simple trichloroethylene method, (TR), are the adequate ones when the hydrogen content determination must minimize diffusion of the samples while being performed. (AC) and (TR) showed very close results for all charging conditions studied, while the greater the (TR) dispersion range between first and third quartiles the higher the hydrogen

content to be measured is; while (AC) Q1–Q3 dispersion remained constant at around 0.5 ppm. Either of these two methods can be considered adequate, taking into account the reliability of the results, their simplicity, and the speed of their execution; this last parameter is of vital importance in steel-making processes in order to not disturb the manufacturing chain.

From the abovementioned conclusions, it can be stated that all the methods tested, except for (HCl), can be applied for regular hydrogen content analysis when the samples do not have any superficial oxide, and simply need to be cleaned of common contaminants such as oil, grease, hand touching etc. Nevertheless, for economy and simplicity reasons, a general recommendation is to use the simple acetone (AC) and simple trichloroethylene (TR) methods, which were proven to be the most suitable ones.

As a final recommendation and general conclusion, taking into account that trichloroethylene is carcinogenic to humans by all routes of exposure and poses potential hazards for noncancer toxicity [29], the simple acetone method (AC) is, in general, the most suitable one to use, it being the cheapest, fastest, and safest of all.

Author Contributions: Conceptualization, B.A., and J.A.Á.; methodology, B.A.; validation, B.A.; formal analysis, L.A. and J.A.Á.; investigation, B.A. and L.A.; resources, J.A.Á. and S.C.; data curation, B.A. and L.A.; writing—original draft preparation, B.A. and L.A.; writing—review and editing, B.A. and J.A.Á.; visualization, S.C.; supervision, B.A., J.A.Á., S.C. and R.L.; project administration, J.A.Á. and R.L.; funding acquisition, J.A.Á., S.C. and R.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the UNIVERSITY OF CANTABRIA by means of the “Proyectos Puente 2019” grant program. The APC was funded by papers reviews of the authors for MDPI.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Dwivedi, S.K.; Vishwakarma, M. Hydrogen embrittlement in different materials: a review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 21603–21616. [CrossRef]
2. Lynch, S.P. Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. In *Stress Corrosion Cracking*; Raja, V.S., Shoji, T., Eds.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2011; pp. 90–130.
3. Pfeil, L.B. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1926**, *112*, 182–195.
4. Troiano, A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture). *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2016**, *5*, 557–569. [CrossRef]
5. Beachem, C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement). *Metall. Mater. Trans.* **1972**, *3*, 441–455. [CrossRef]
6. Lynch, S.P. Mechanisms of hydrogen-assisted cracking. *Met. Forum* **1979**, *2*, 189–200.
7. Gangloff, R.P. Hydrogen assisted cracking of high strength alloys. In *Comprehensive Structural Integrity*; Milne, I., Ritchie, R.O., Karihaloo, B., Eds.; Elsevier Science: New York, NY, USA, 2003; Volume 6, pp. 31–101.
8. Liu, Q.; Atrens, A. A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels. *Corros. Rev.* **2013**, *31*, 85–103. [CrossRef]
9. Davey, V.S. Hydrogen assisted cracking of high strength in the legs of jack-up rigs. In *Proceedings of the Third International Conference: The Jack-Up Drilling Platform, Design, Construction and Operation*, London, UK, 24–25 September 1991.
10. *Standard Practice for Sampling Steel and Iron for Determination of Chemical Composition*; ASTM E1806-18; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
11. *Steel and Iron. Sampling and Preparation of Samples for the Determination of Chemical Composition*; ISO 14284:1996; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1996.
12. Lesne, L. Application of New Fracture Mechanics Concepts to Hydrogen Damage Evolution- Publications Office of the EU. Available online: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/b3a683b8-fdf4-476b-aa2c-68624b04febe/language-en/format-PDF/source-118525922> (accessed on 24 April 2020).
13. SERCAMAT (Servicio de Caracterización de Materiales de la Universidad de Cantabria). *Internal Hydrogen Determination Protocol*; University of Cantabria: Santander, Spain, 2020.

14. Navas, J. Diseño y PWHT de Aceros Avanzados de Alta Resistencia para Cadenas de Líneas de Fondeo. Ph.D. Thesis, Universidad del País Vasco—Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao, Spain, June 2015.
15. Arroyo, B.; Álvarez, J.A.; Lacalle, R.; Uribe, C.; García, T.E.; Rodríguez, C. Analysis of key factors of hydrogen environmental assisted cracking. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *691*, 180–194. [[CrossRef](#)]
16. Arroyo, B.; Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F.; Lacalle, R.; González, P. Rate Effects on the Estimation of Fracture Toughness by Small Punch Tests in Hydrogen Embrittlement. *J. Strain Anal. Eng. Des.* **2019**, *54*, 390–400. [[CrossRef](#)]
17. *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*; ASTM G1; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
18. AR555 Hydrogen in Steel CRM (H = 0.00023%)—1g Pin. Available online: https://www.alpharesources.com/product_details.php?p=hydrogen-in-steel-pin-standard&code=AR555&s=2221&cat=3&m=1 (accessed on 9 May 2020).
19. *Alambres y Cordones de Acero para Armaduras de Hormigón Pretensado*; UNE 36094:1997; Asociación Española de Normalización: Madrid, Spain, 1997.
20. Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F. An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behaviour and its applications to environmental assisted processes. *Nucl. Eng. Des.* **1998**, *188*, 185–202. [[CrossRef](#)]
21. *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*; ASTM G5-87; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1987.
22. González, P.; Cicero, S.; Arroyo, B.; Álvarez, J.A. A theory of critical distances based methodology for the analysis of environmentally assisted cracking in steels. *Eng. Fract. Mech.* **2019**, *214*, 134–148. [[CrossRef](#)]
23. Fukai, Y. *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2005.
24. Kirchheim, R.; Pundt, A. Hydrogen in metals. *Phys. Metall.* **2014**, *1*, 2597–2705.
25. Bernstein, I.M.; Pressouyre, G.M. *Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels*; Carnegie-Mellon University: Pittsburgh, PA, USA, 1984.
26. Matsumoto, Y.; Miyashita, T.; Takai, K. Hydrogen behavior in high strength steels during various stress applications corresponding to different hydrogen embrittlement testing methods. *Mater. Sci. Eng. A* **2018**, *735*, 61–72. [[CrossRef](#)]
27. Konno, R.; Manabe, T.; Hirakami, D.; Takai, K. Lattice defect formation behavior of cold-drawn pearlitic steel fractured under elastic and plastic region in the presence of hydrogen. *J. Iron Steel Inst. Jpn.* **2018**, *104*, 36–45. [[CrossRef](#)]
28. 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. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2016**, *86*, 89–100. [[CrossRef](#)]
29. Chiu, W.A.; Jinot, J.; Scott, C.S.; Makris, S.L.; Cooper, G.S.; Dzubov, R.C.; Bale, A.S.; Evans, M.V.; Guyton, K.Z.; Keshava, N.; et al. Human health effects of trichloroethylene: key findings and scientific issues. *Environ. Health Perspect.* **2013**, *121*, 303–311. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Segunda publicación (Art. 2) [22]

Título: *“Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique”*

Autores: B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, P. González

DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102839>

Datos de la publicación: “Theoretical and Applied Fracture Mechanics” (0167-8442)

Año: 2020, Vol.: 110, Art. nº: 102839

Factor de impacto: 4.017; Factor de impacto quinquenal: 3.577

Engineering, mechanical: JCR-Q1 (26/133)

Mechanics: JCR-Q1 (29/135)



Contents lists available at ScienceDirect

Theoretical and Applied Fracture Mechanics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tafmec

Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique

B. Arroyo^{*}, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, P. González

LADIGIM, Depto. de Ing. del Terreno y de los Materiales, University of Cantabria, Avda. de los Castros, 44, 39005 Santander, Cantabria, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Small Punch test
Step loading technique
ASTM F1624
Threshold stress
Hydrogen embrittlement

ABSTRACT

The small punch test consists on punching a plane small specimen until it breaks. This technique, born in the 80's, should be considered when evaluating mechanical properties in situations where materials are in shortage. In recent works, it has been used to estimate the mechanical properties of steels in aggressive environments, where characterizations usually consist on the determination of the threshold stress to avoid subcritical cracking by means of constant loading tests, which is a slow technique, and sometimes presents a considerable dispersion in the results. The standard ASTM F1624 solves these problems, by applying constant loads gradually increased, called loading steps, until the sample fails.

In the present work, it is proposed to apply the incremental step loading technique from ASTM F1624 adapted to the Small Punch Test (SPT). As a novel approach, modifications on the steps durations for SPT are proposed according with the sample thickness, allowing to obtain the threshold stress in aggressive environments within a few days, by using at least 3 samples. The proposed methodology is applied to a set of two steels, of medium and high-strength, in hydrogen embrittlement environments under three different levels of cathodic polarization in an acid electrolyte. As a reference, cylindrical tensile specimens were subjected to conventional standard tests in accordance with ASTM F1624.

The correlation between the threshold stresses, obtained according to ASTM F1624, and the threshold loads, obtained by the Small Punch proposal, is presented and analyzed. Finally, from the aforementioned correlation, a threshold stress estimation based just on Small Punch tests is proposed.

1. Introduction

In the last decades, materials have been pushed to the limit, developing a wide range of medium and high-strength steels to satisfy the demands. The disadvantage of these materials, widely used in industrial and high-energy facilities, is that are severely affected by the adverse environments commonly present in these activities. The effect of the environment in these type of steels when operating in offshore marine environments combined with cathodic protection systems or those typical of H₂S presence as in gas transport pipelines, results in Environmental Assisted Cracking (EAC) phenomena, which can lead to the degradation of the steel and to catastrophic failures.

For the above reasons, it is necessary to control medium and high-strength steels that work in harsh environments; some of the two main standards used for EAC characterization are ISO 7539 [1] and ASTM E1681 [2]. Therefore slow strain rate tests are the most commonly employed ones to obtain fracture properties, while tests under constant

load are currently used for the threshold stress determination. The threshold stress has historically been defined as the upper limit where failure will never occur, for its determination cylindrical specimens are subjected to constant load up to failure, defining the threshold as the lower loading condition that will cause a delayed fracture when the sample is exposed to a specific environment after a certain time.

This methodology has two main disadvantages: the demand of a big amount of time, as it usually requires around 12 samples that can reach up to 10,000 h [2] of testing, and its inaccuracy. In order to solve this problem, the standard ASTM F1624 [3] was published. It consists of applying incremented constant load steps, one by one, during determined times, until the specimen's failure takes place, due to the material-environment interaction. This faster method allows to estimate threshold stress in EAC, σ_{th} , of steels harder than 33 HRC within days, by testing a minimum of 3 samples.

In some cases, as for welded joints or shells, samples of sufficient size or thickness cannot be obtained to meet the requirements of the aforementioned standards: the Small Punch Test (SPT), standing out among

^{*} Corresponding author.

E-mail address: arroyob@umican.es (B. Arroyo).

<https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102839>

Received 13 August 2020; Received in revised form 29 October 2020; Accepted 14 November 2020

Available online 19 November 2020

0167-8442/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Nomenclature	
EAC	Environmentally Assisted Cracking
SPT	Small Punch Test
CP	Cathodic Polarization
P_{FFS}	Fast Fracture Load (form tensile test in air ASTM E8)
P_{max}	Maximum load of the first step sequence ASTM F1624
P_{th}	Threshold load ASTM F1624 (final test in environment)
σ_{th}	Threshold stress ASTM F1624 (obtained from P_{th})
P_y	Elastic-to-plastic load in SPT test in air
P_{max}	Maximum load in SPT test in air
$P_{FFS-SPT}$	SPT Fast Fracture Load (form test in air according to European Standard draft)
$P_{max-SPT}$	SPT Maximum load of the first step sequence (SPT proposal)
P_{th-SPT}	SPT threshold load (final test in environment SPT proposal)
σ_{th-SPT}	Threshold stress estimated by SPT (obtained by proposed correlation)
h_0	SPT sample thickness

others, was developed in order to solve this problem. It was firstly applied in 1980s, and is becoming a global alternative to standard testing; its European standard, currently in draft, will be soon released [4]. In the past few years, SPT has proved its effectiveness in characterizing medium and high strength steels in aggressive environments [5–9], so based on this, the implementation of ASTM F1624 step loading technique for SPT testing is proposed, once its viability was proved [10]. In the present work, an experimental characterization for the threshold stress is estimated based just on Small Punch tests, derived from its application on two steels, medium and a high-strength, in a hydrogen embrittlement environment generated by cathodic polarization (CP) in an acid electrolyte under three different levels of aggressiveness. As a reference, control standard tests on cylindrical tensile specimens in homologous environments are carried out following the ASTM F1624 standard, in order to validate the methodology here in proposed.

2. Background

2.1. Standard ASTM F1624

This testing method measures the load to initiate a subcritical crack growth in steel when exposed to an aggressive environment. It consists on progressively imposing load steps subsequently increased after a certain amount of time (defined in function of the steel) up to the specimen rupture. A schematic explanation can be found in Fig. 1, which describes the methodology summarized in the next sequence:

#0: tensile test in air according to ASTM E8 [11] to establish the fast fracture load, P_{FFS} , which will directly be the maximum load for the first step load profile in environment, P_{max} .

#1: first test in environment (step load profile). After pre-charging the sample in the environment, a total of 20 steps (5% of P_{max} each) are subsequently applied up to its failure. The failure load defines the threshold load for the first step.

#2 to #n: the rest of the tests in environment are carried out similarly to #1, but using as the maximum load the threshold from the previous test incremented in 10%. This sequence should be repeated until the difference of the threshold loads of two subsequent tests is less than 5%, defining the threshold load in the environment, P_{th} , as the value obtained in the last test. ASTM F1624 [3] imposes to test at least 3 samples in environment, so even if tests #1 and #2 converge to less than 5%, test #3 should be performed to define P_{th} .

In general, the higher the tensile properties of the steel, and therefore

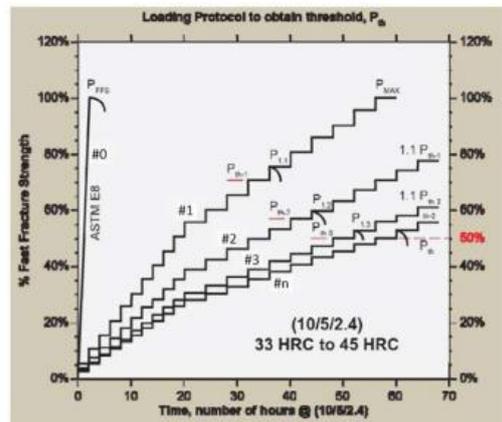


Fig. 1. Example of loading protocol to obtain the Invariant Threshold load, P_{th} , in $33 < HRC \leq 45$ steels.

its hardness, the greater the environmental embrittlement effects on it [12]. Based on this, the standard ASTM F1624 [3] does not include steels with hardness below 33HRC, and defines three different step load profiles in function of the hardness, represented by a numerical code between brackets (see Table 1). This allows to reduce testing times in very hard steels (>54HRC), which usually are high-strength ones, while leaves more time for hydrogen to cause its effects in the softest materials considered by ASTM F1624 ($33 \leq 45HRC$), which have lower tensile properties and need more time to be affected by hydrogen, accordingly with previous fracture model for EAC induced by hydrogen [13].

2.2. The Small Punch test

The SPT was firstly documented in 1981 related to the nuclear industry [14], where the limited amount of material for surveillance programs and the difficulty in manipulating large volumes of irradiated steel lead to find alternatives to conventional characterizations. The SPT is a quasi-non-destructive test since the extraction of the small amount of material required does not compromise the component's integrity. As well, testing in-service components can be possible when they have enough material (and allowed to repair sampling hollows). Therefore, SPT has become a worldwide alternative for the estimation of mechanical properties when it is not possible to obtain specimens that fit regular standards. It has been successfully employed in the evaluation of tensile [15] fracture [16] and creep [17] properties of different materials. A European standard, now in final revision draft [4], will be soon published, covering tensile, creep and fracture properties estimations.

Because of its reduced dimensions and simplicity, this technique has been applied to characterize embrittlement situations on steels, such as the evolution of materials properties with neutron irradiation [18], the brittle-ductile transition temperature of metallic materials [19], or as

Table 1
Steps load profile depending on the hardness of the steel [3].

Hardness (HRC)	Steps	Step force (% P_{max})	Step time (h)	Steps load profile code
33 to \leq 45	1 to 10	5	2	(10/5/2.4)
	11 to 20	5	4	
	20	5	4	
>45 to 54	1 to 10	5	1	(10/5/1.2)
	11 to 20	5	2	
	20	5	2	
>54	1 to 20	5	1	(20/5/1)

above mentioned, in the last decade, environmental embrittlement characterization [5–10].

SPT consists of punching a plane specimen (0.5 mm of nominal thickness and less than 1 cm² of cross section) deforming it until break. Fig. 2 shows the device used for the performance of the tests in this work, according to the European standard draft [4].

During the test, the force and the punch displacement are registered continuously, obtaining the type of curves shown in Fig. 3 [8]. In ductile scenarios (Fig. 3.a) the curve has four zones and two changes of curvature in its initial part, as well as the specimen presents a rupture surface a semicircular shape (smile-type). In brittle or embrittled scenarios (Fig. 3.b) the curve has just three zones and one change of curvature, being completely convex after it, being the specimen breaking multi radial (star-type). The different zones of the Small Punch curve represent [8]:

- I: behavior of the sample as an elastic circular plate of embedded in its entire contour and subjected to a centered vertical load.
- II: behavior of the sample as a plastic plate; the first inflexion point from concave to convex, P_y (or P_{I-II}), marks the end of zone I and the beginning of zone II.
- III: behavior of the sample as membrane; the second inflexion point from convex to concave, P_{II-III}, marks the transition from plate to membrane behavior. Brittle samples do not show membrane behavior, so zone III does not take place and the second convexity change does not take place.
- IV: final instability caused by localized effects at a certain point of the periphery of the sample that leads to the final instability.

In both cases, two main parameters can be pointed:

- P_y: elastic-to-plastic load, marks the beginning of plastics effects on the specimen, ergo the end of its pure elastic behavior; is identified with the first convexity change in the curve.
- P_{max}: maximum load reached during the test, after which the sample's collapse is imminent. The energy below the test curve, E_{SP}, is defined up to this maximum load.

In previous researches [7], it has been proved that the test rate is one of the most relevant variables when SPT is applied to EAC situations, as it happens also in standard environmental characterizations [20]. SPT under constant loads, or at very slow punch rates, are proposed in order to obtain a proper reproduction of EAC micromechanisms taking place in real subcritical processes [7,8]. Under such conditions hydrogen has enough time to be released from reversible traps and move to the new cracking areas subsequently generated during the test, activated by plastic deformation [13,21].

In [8], interrupted SPT tests under constant loads were carried out, analyzing the register of the punch displacement vs time (d-t register) obtained together with fractographic aspects; although this methodology is appropriate to obtain threshold loads in environment by SPT tests,

it is highly time demanding. For this reason, once recently was proved the viability of the step loading technique application to Small Punch Tests [10], it appeared as an objective to determine the threshold stress as estimated just from the Small Punch tests results, being the goal of the present work.

3. Experimental methodology

3.1. Materials

A high-strength steel and a medium-strength one susceptible of suffering EAC were selected for this work. On the one hand, a rolled X80 steel [22], which is used in petroleum and gas transportation at low temperatures facilities. On the other hand, a weldable thermo-mechanically treated S420 steel [23], which is mainly employed in offshore structures, power plants and pressure vessels.

The chemical composition of both steels is shown in Table 2, and their mechanical properties in Table 3. Their microstructure is presented in Fig. 4, having both a ferritic-pearlitic microstructure, with grain sizes ranging between 5–15 μm for X80 and 5–25 μm for S420.

3.2. Environments selected

The materials selected, when used in oil&gas facilities and off-shore industry environments, will be subjected to the presence of hydrogen, which can damage the material by Hydrogen embrittlement (HE) or by Hydrogen Induced Cracking (HIC) processes [24]. In order to simulate a wide range of the most aggressive HIC situations that can take place in the aforementioned scenarios, cathodic polarization is used to produce hydrogen to be adsorbed and absorbed into the metal samples [25]. Different hydrogen concentration levels are obtained by using different levels of fixed current intensity [26], in order to simulate different aggressiveness conditions.

The specimen, a platinum grid and the saturated calomel electrode were used as the working electrode, the counter electrode and the reference electrode respectively. Three levels of current density of 1, 5 and 10 mA/cm² defined the aggressiveness levels of the environment. The acid electrolyte was consisting of a 1 N H₂SO₄ solution in distilled H₂O, containing 10 mg of an As₂O₃ solution and 10 drops of CS₂ per liter of dissolution; the As₂O₃ solution was prepared following the Pressouyre's method [21]. The pH was measured in the range 0.65–0.80 during the tests and at room temperature (20 ± 2 °C).

The resulting polarization causes that hydrogen atoms are absorbed on the host lattice [27] increasing the hydrogen concentration, origin of global or local embrittlement mechanisms. The aqueous solution was in continuous stirring and/or circulation [1] to remove hydrogen bubbles on the specimen surface, and prevent localized corrosion deposits (e.g., pits) or local environmental conditions. A schematic of the cathodic polarization set-up employed during the tests is shown in Fig. 5.

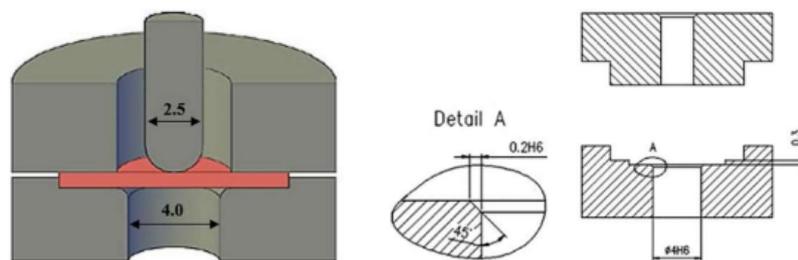


Fig. 2. Small Punch Test experimental device used in this work (left) including the recommendations of the European standard draft [4]. Dimensions in mm.

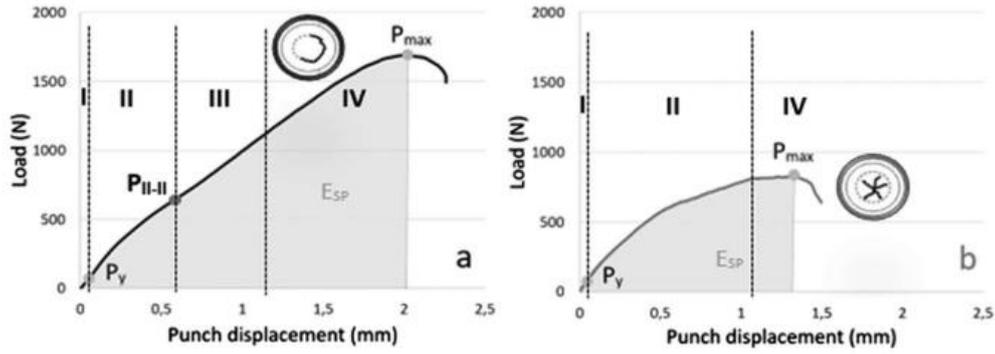


Fig. 3. Schematic of the SPT Load-Displacement curves; a) ductile material, b) brittle material.

Table 2
Chemical composition of the two steels analyzed (weight %).

	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Ti	Nb
X80	0.07	0.18	<0.005	<0.005	1.83	0.03	–	0.15	0.02	0.03	–	–	0.03
S420	0.08	0.28	0.001	0.012	1.44	0.03	0.02	0.003	0.015	0.036	0.005	0.015	0.031

Table 3
Mechanical properties of the two steels analyzed.

	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	e_u (%)	HRC
X80	209.9	621.3	692.9	29.6	33
S420	206.4	447.7	547.1	21.7	35

3.3. Tensile tests according ASTM F1624

For each environment, tests on cylindrical specimens according ASTM F1624 [3] were performed, following the methodology explained in epigraph 2.1. This allowed to obtain the threshold load, P_{th} , and its

corresponding threshold stress, σ_{th} , for X80 and S420 steels in the aforementioned three environments. According to [11], two sets of $\varnothing 6$ mm cylindrical specimens were obtained from plates of both steels in TL orientation; dimensions are shown in Fig. 6.

As explained in epigraph 2.1, the ASTM F1624 [3] standardized methodology was employed. In the present work, for X80 steel of 33 HRC and S420 of 35 HRC, a (10/5/2.4) step protocol was corresponding in both cases, according to Table 1, ergo 10 steps 2 h long and 10 more steps 4 h long. Prior to starting each steps sequence, the specimens were subjected to hydrogen absorption by exposing them for 24 h to the same environment and aggressiveness conditions as the test itself, a time considered sufficient [21] for a proper homogenous hydrogen distribution.

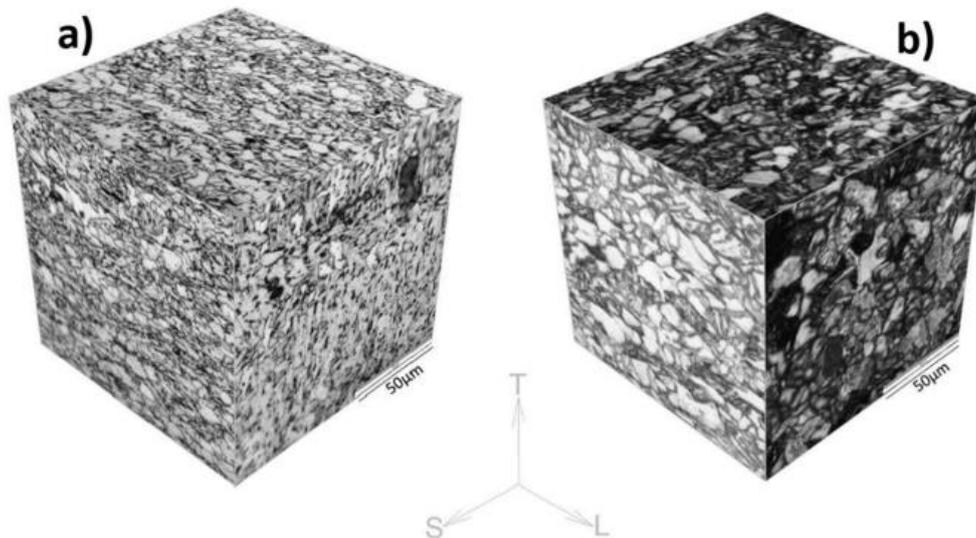


Fig. 4. Microstructure of (a) X80 and (b) S420 steels.

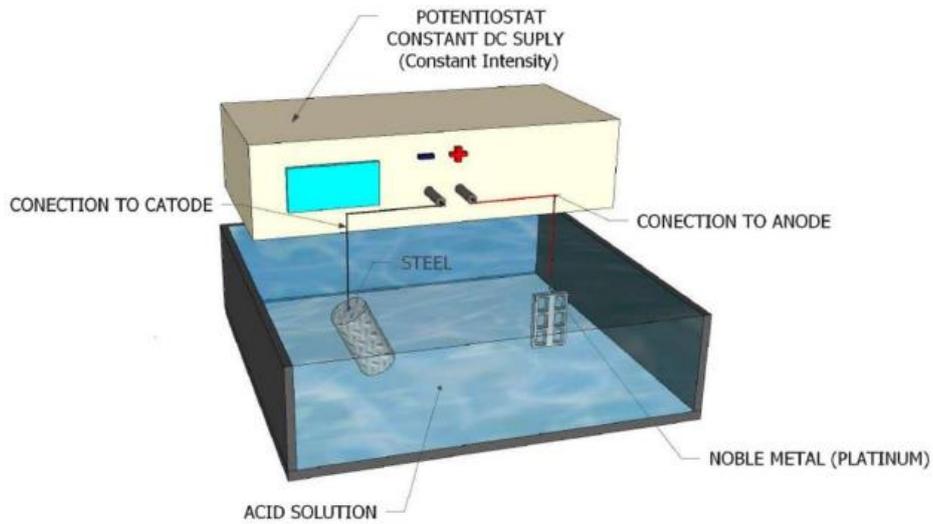


Fig. 5. Schematic of the cathodic polarization set-up employed.

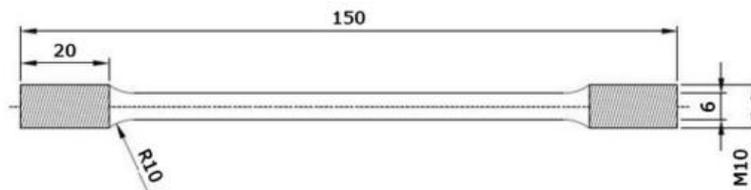


Fig. 6. Schematic of the tensile specimens employed for ASTM F1624 tests.

The samples tested in environment, according to the recommendations of [1], were placed in an electrolytic cell specially designed in such a way that the central part was completely immersed inside the aqueous solution during the whole test, while the solution was in continuous recirculation in the cell; Fig. 7 shows a general view of the experimental set-up. In order to achieve a total electrical isolation of the process, the zones of the specimen coincident with the wall passages were coated with an insulating varnish, and then covered by a plastic blushing to avoid local pitting, as shown in Fig. 8. Fig. 9 shows a detail of the experimental set-up, where hydrogen production in the environment during the test can be observed.



Fig. 8. Detail of isolation of the zones of the specimens coincident with the wall passages of the electrolytic cell in tests according to ASTM F1624.

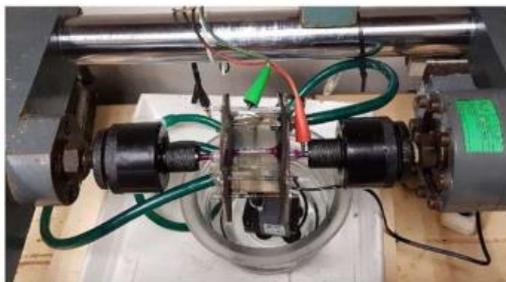


Fig. 7. General view of the experimental set-up for tests according to ASTM F1624.

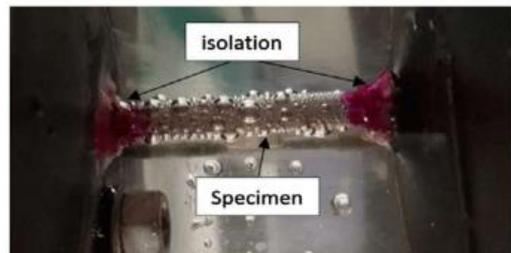


Fig. 9. Detail of hydrogen production in the environment during ASTM F1624 tests.

3.4. Proposal for Small Punch step loading methodology

To implement the step loading technique methodology from ASTM F1624 [3] to the SPT, its essence, exposed in Section 2.1 and applied to the materials and environments studied in this work in Section 3.3, is maintained in order to obtain the SPT threshold load, P_{th-SPT} . However, in the present work some new requirements have been made attending to considerations relative to the specimens dimensions and diffusion through the thickness collected in [8], as well as the own testing procedure:

1. The fast fracture load for SPT tests, $P_{FFS-SPT}$, was defined as the maximum load, P_{max} , reached during a SPT test in air according to the European SPT standard working draft [4] at 0.01 mm/s of punch rate (instead from a tensile test according to ASTM E8 [11]). Also, for further analysis, the elastic-to-plastic load, P_y , was obtained as the first inflexion point of the curve, as previously explained in Section 2.2 (see Fig. 3); for this purpose a spreadsheet software was employed to adjust a polynomial fit of degree 6 to the initial part of the curve, which first inflexion point was then identified.
2. The exposure time of the samples to the environment prior to the steps application was of two hours; this time, which is the result of a study conducted by the authors of the present work, has been previously proposed [8,9,10] to pre-embrittle SPT samples in environment prior to mechanical testing. It is more than the strictly necessary if compared to the 24 h employed for the $\phi 6$ mm cylindrical samples (see Section 3.3), taking into account that the time to reach homogeneous conditions is proportional to the square of the thickness of the specimen.
3. Shorter times for loading steps were considered, proposing, in the present case for steels with a (10/5/2,4) step protocol, 10 steps 20 min long and 10 more steps 40 min long. These times are again long enough to be sure that the hydrogen diffusion through the sample thickness was complete, as well as to be operative a complete test in a working day.

A set of SPT specimens was obtained from each one of the two materials studied. The SPT specimens had a thickness of 0.5 ± 0.01 mm (taken into account in further analysis, see Section 4.5, to minimize its impact and preserve accuracy) and a square cross section of 10×10 mm², as proposed by several authors [6–10] (equivalent to the $\phi 8$ mm currently used and by the European SPT standard draft [4]). The surface was finished employing grain size #2000 water-sanding paper. In Fig. 10 a schematic of the specimens employed is presented, which were tested, according to [4] (see Fig. 2), with a $\phi 2.5$ mm hemispherical punch head together with a 45°- chamfered jig with a testing process zone of $\phi 4$ mm in all the cases.

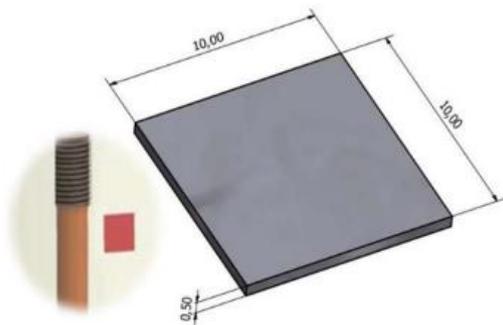


Fig. 10. Schematic of the Small Punch specimens and its orientation compared to tensile specimens. Dimensions in millimeters.

As indicated in the European SPT standard draft [4], in order to characterize the materials in L orientation, as it is the case for the tensile specimens used as reference in the present work, SPT samples thickness was orientated perpendicularly to the direction of the axis of tensile specimens, as shown in Fig. 10. This means that the cross section of the specimens is contained in the L-T plane, and stresses during punching will be developed in both L and T directions. So, in cases of an important anisotropy between L and T directions, if T direction is the weakest one, it will cause the SPT sample failure, resulting then non-representative direction tensile mechanical behavior and then no comparable to the performed reference tensile test. The aforementioned issue is not present in the steels employed in this work, but this intrinsic limitation of the Small Punch test should be taken into account in case of high anisotropy, in order for not to obtain inaccurate or wrong results when applying the proposed methodology.

To carry out these tests, the experimental device shown in Fig. 11 was designed and built specifically for this purpose. It basically consists on an electrolytic cell in which the SPT sample is embedded between two rigid jigs and punched by the action of the load. The loading steps are applied by the action of weights on the punch, which can be so softly applied that will avoid any bump or dynamic effect. The sample is completely immersed inside the aqueous solution during the whole test, while the solution is in continuous re-circulation in the cell. In order to achieve a total electrical isolation of the process, the punch was coated with an insulating varnish and its hemispherical head was made of a ceramic material, also the jigs are built in an insulant plastic material.

4. Experimental results and discussion

4.1. Tensile tests according ASTM F1624

Fig. 12 shows the step profiles obtained in both materials by using the ASTM F1624 [3] standard as previously described, while Fig. 13 presents the fractographies of the sample form the last step profile tested in each case. Finally, Table 4 presents a summary of the numerical results obtained.

4.2. Small Punch step loading tests

Fig. 14 shows the step profiles obtained in both materials by using the SPT step loading methodology proposed, as previously described, while Fig. 15 presents the fractographies of the sample form the last step profile tested in each case. Finally, Table 5 presents a summary of the numerical results obtained.

4.3. Comparison between both techniques results

The main goal of the present work is to estimate the threshold stress in aggressive environment applying the incremental step loading technique to the Small Punch test. In order for this to work properly, it is necessary that it has a physical sense, ergo the results from both techniques under the same environmental conditions should be compared to check that behaviors at a macroscopic scale as well as in relation to micro-mechanisms taking place are similar.

Firstly, by regarding Figs. 12 and 14, corresponding to ASTM F1624 [3] and SPT proposal step registers, it can be stated that presented similar main characteristics in both techniques. For homologous environments, the number of steps sequences necessary to converge to the threshold (number of samples tested) was the same in all the cases, also the load reduction with respect to the fast fracture load was qualitatively similar. So, it can be stated that the overall appearance of the step sequences was similar in both techniques.

Concerning the micromechanisms taking place, if Figs. 13 and 15 are compared a similar conclusion can be stated. On the tests in air from both techniques (ASTM E8 vs SPT standard draft) ductile micro-mechanisms can be observed for both materials, which are mainly

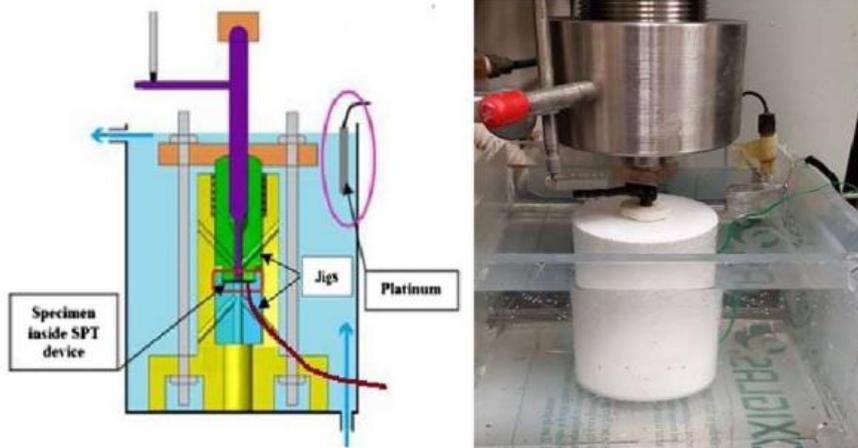


Fig. 11. Schematic (left) and picture while working (right) of the Small Punch device built for performing tests under the step loading technique.

consisting of microvoids. On the tests in environment, it can be seen how both, ASTM F1614 [3] and SPT proposal, are able to show progressive embrittlement effect respecting the tests in air as environment aggressiveness (current density) applied increases. In both materials, the ASTM F1624 tests under 1 mA/cm² showed a mixed behavior showing some cleavages (of bigger entity in the case of X80 steel), fact that was also observed in the SPT samples fractographies. When the aggressiveness is increased to 5 mA/cm², a clear transgranular mechanism together with more important cleavages took place in ASTM F1624 tests, being also reflected in the SPT proposal samples. Finally, the results at 10 mA/cm² were, slightly more brittle, but very close to the ones at 5 mA/cm² in both techniques and materials, which showed that the material was very close to its hydrogen saturation at 5 mA/cm², and also that the proposed SPT technique was able to show this effect similarly to the standard ASTM F1624 method.

Finally, regarding Tables 4 and 5, that includes a summary of the numerical results from both techniques, Fig. 16 can be built correlating the threshold stresses and forces obtained by ASTM F1624 [3] and SPT proposal respectively. It can be observed how for each of both materials there is an evident linear embrittlement trend among the three environments studied, arriving in both cases to saturate the hydrogen effect, as in 5 and 10 mA/cm² environments the thresholds are quasi-equivalent, as mentioned above. Besides the excellent correlation also it can be appreciated that the slopes in both regression lines are almost identical (0.309 for X80 vs 0.327 for S420), establishing a constant proportionality between the reduction in threshold tensile stresses and threshold SPT forces due to embrittlement in both materials, having both the same ferritic-pearlitic microstructure [12].

4.4. Hydrogen concentration effect into embrittlement

Concerning the observed hydrogen saturation conditions, a very small difference between the 10 mA/cm² environment and the 5 mA/cm² can be found one in both materials. This takes place in the standard ASTM F1624 [3] tests as well as in the SPT proposed ones, which proves that the SPT is able to reflect the severe hydrogen saturation conditions in the material accurately (as previously displayed on Fig. 16).

In order to verify this effect, and the gradual effect of hydrogen concentration, hydrogen content tests on both materials under the environments studied were carried out. For this purpose the hot extraction technique was used, employing the simple acetone cleaning method and following the overall recommendations proposed in [28]; a total of 5

samples was tested for each scenario adopting the mean as a result. The results, presented in Table 6, support the above reasoning, as the contents for 5 and 10 mA/cm² environments in both materials were very close one to another (less than 2.5% of difference), being 1 mA/cm² one intermediate between air and saturated condition.

In order to show the hydrogen content effect in the threshold stresses obtained by applying ASTM F1624 (Table 4) as well as in the SPT proposal ones (Table 5), Fig. 17 shows its graphical representation (in MPa for ASTM F1624 values and in N for SPT ones) vs the hydrogen content (Table 6). In the vertical axis, the represented values of threshold stress (MPa) or load (N) are calculated as the decrement respecting the value obtained in air, as well as in the horizontal axis the hydrogen content increment is also calculated from the value of both materials in air.

A constant proportionality between the reduction in threshold tensile stresses or threshold SPT forces can be established in function of the hydrogen content increment, which is shown in Fig. 17. Similarly, as stated from Fig. 16, it can be observed how there is a linear embrittlement trend among the four environments studied (including air conditions) for both materials in σ_{th} reduction as well as in P_{th} reduction, indicating an extremely good correlation between hydrogen embrittlement effect, measured by any of the testing procedures, and hydrogen content.

4.5. Threshold stress estimation by step loading SPT tests

When the numerical values obtained from the tests carried out in the present work, are studied in detail, it can be stated that in Table 5, for the tests according to SPT proposal, the threshold loads obtained, P_{th-SPT} , are in all the cases smaller than the maximum load of the SPT test performed in air, P_{max} , but much higher than the elastic-to-plastic load of the material in air, P_y , ergo:

$$P_y < P_{th-SPT} < P_{max} \quad (2)$$

Then, as presented in Fig. 16, a constant proportionality between the reduction in threshold tensile stresses and threshold SPT forces due to embrittlement in both materials is represented by the aforementioned almost identical slopes in both correlation lines. This phenomena should be then dependent on the plastic component of the load, ($P_{th}-P_y$).

Accordingly, an expression to estimate the threshold stress, σ_{th-SPT} , from an SPT test threshold load, P_{th-SPT} , by adding an elastic component, σ_{el} , and a plastic one, σ_{pl} , can be proposed:

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} \quad (3)$$

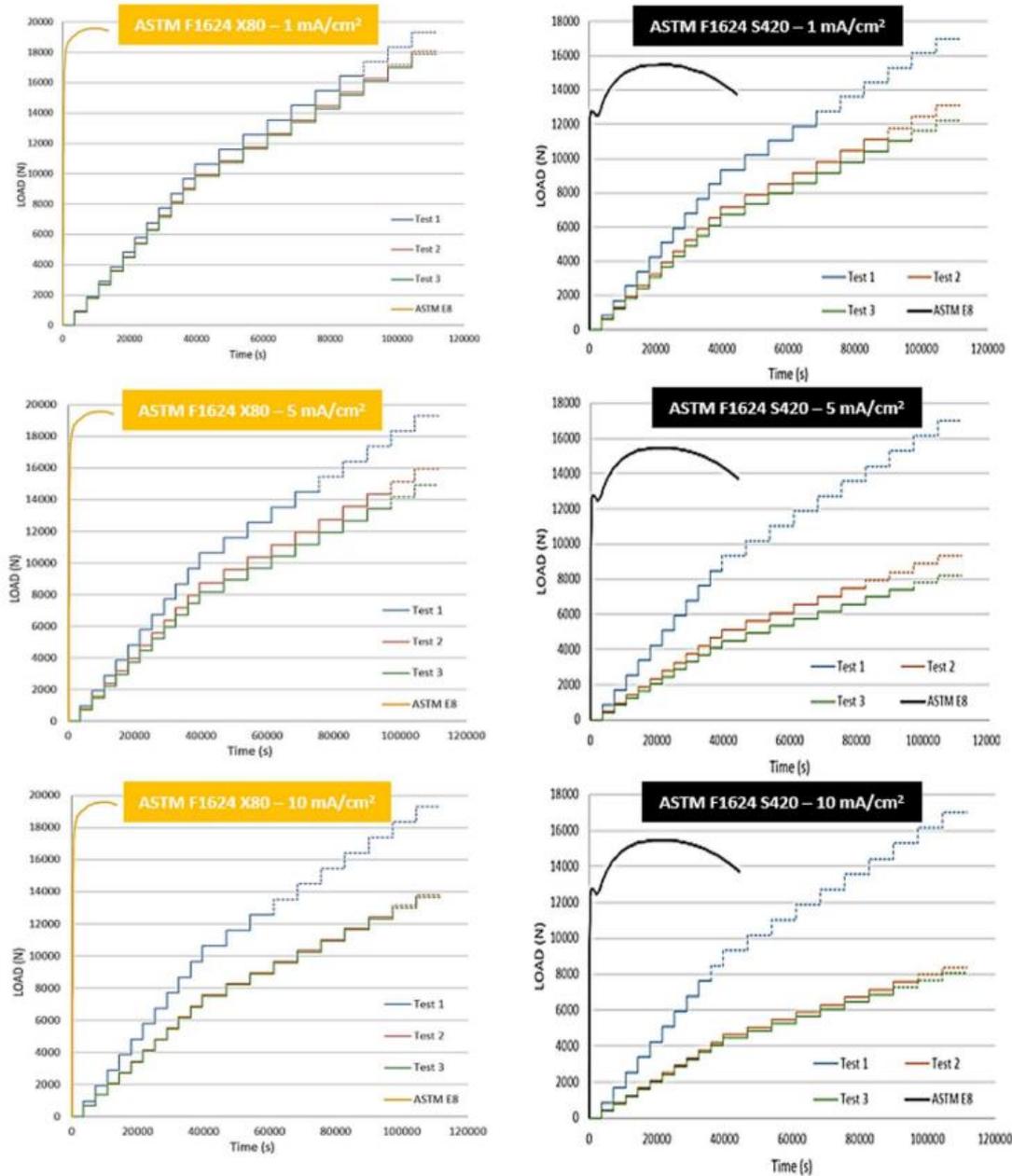


Fig. 12. Stress-time registers of X80 (left side) and S420 (right side) steels obtained by applying ASTM F1624 [3] when tested in a cathodic polarization environment of 1 mA/cm² (top), 5 mA/cm² (center) and 10 mA/cm² (bottom); the dashed lines show the planned steps that did not take place after specimen failure.

where σ_{el-SPT} is the elastic component, which will be determined from the elastic-to-plastic load of the SPT test, P_y , that marks the beginning of the plastic phenomena, and is described in Section 2.2 (Fig. 3). According to the elastic theory of plates [29] the maximum stress on the lower surface of a circular plate of thickness “ h_0 ” embedded in its entire

contour and subjected to a centered vertical load in the center of the plate, “ P_y ”, responds to the expression:

$$\sigma_{el-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y \tag{4}$$

And σ_{pl} is the plastic component, that can be obtained according to

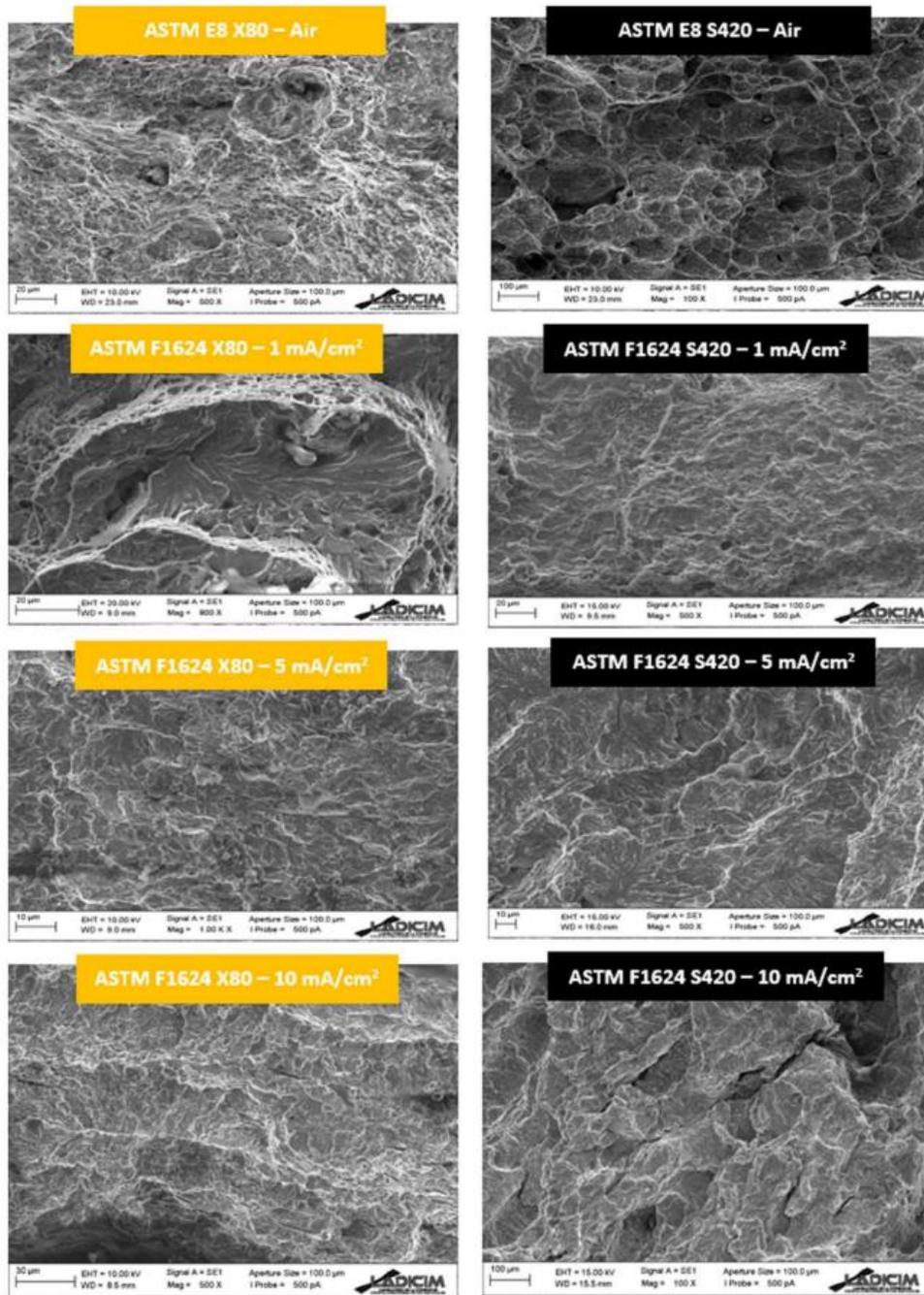


Fig. 13. Fractography of ASTM F1624 [3] tests on X80 (left side) and S420 (right side) steels in air (top), and under cathodic polarization environments of 1 mA/cm² (center-top), 5 mA/cm² (center-bottom) and 10 mA/cm² (bottom); the images shown correspond to the sample from the last step profile tested in each case.

Table 4
Numerical results from ASTM F1624 [3] tests.

	Air		1 mA/ cm ²	5 mA/ cm ²	10 mA/ cm ²
	S _y (Mpa) (Table 3)	S _u (Mpa) (Table 3)	σ _{th} (MPa)	σ _{th} (MPa)	σ _{th} (MPa)
X80	621.3	692.9	556.10	446.46	436.01
S420	447.7	547.1	379.47	265.29	257.98

numerous approaches in literature to estimate stresses from SPT loads [4,30,31], which are all based on the load of the SPT test, in this case “(P_{th-SPT} - P_y)”, and the thickness of the specimen, “h₀”. For this case the following structure, which implies a dimensionless correlation coefficient, “α” is proposed:

$$\sigma_{pl-SPT} = \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (5)$$

From this, entering “P_y” and “P_{th-SPT}” in N and “h₀” in mm, expression (6) is proposed for the best fit (α = 0.0806 and R² = 0.960). The results obtained from its application are presented in Fig. 18, where it can be observed that the results are inside the ±10% error interval, which is accepted as the general uncertainty in fracture mechanics, mainly in local fracture mechanics as the subcritical processes observed.

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{0.0806}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (6)$$

Looking back to Fig. 16, slopes from both materials (m = 0.309 for X80 and m = 0.327 for S420) can be expressed as follows:

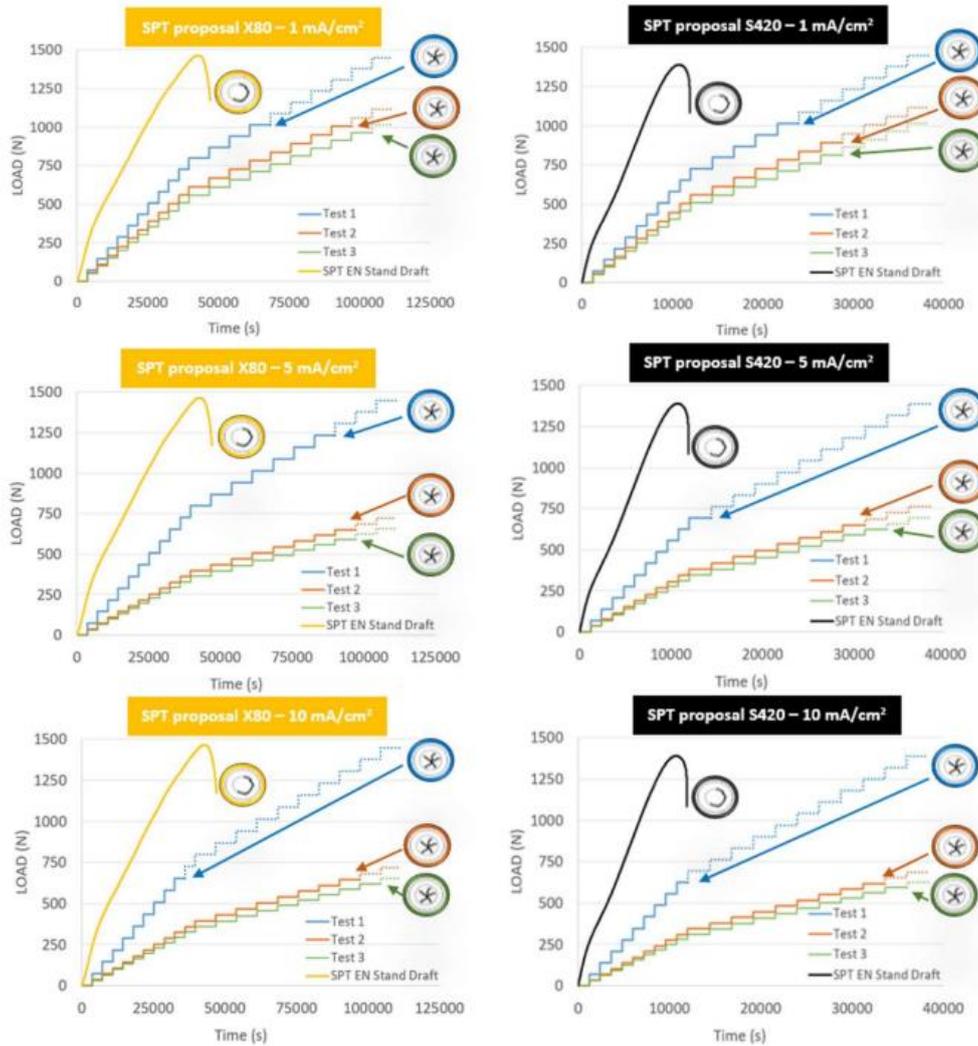


Fig. 14. Load-time registers of X80 (left side) and S420 (right side) steels obtained by applying the SPT loading technique proposal when tested in a cathodic polarization environment of 1 mA/cm² (top), 5 mA/cm² (center) and 10 mA/cm² (bottom); the dashed lines show the planned steps that did not take place after specimen failure.

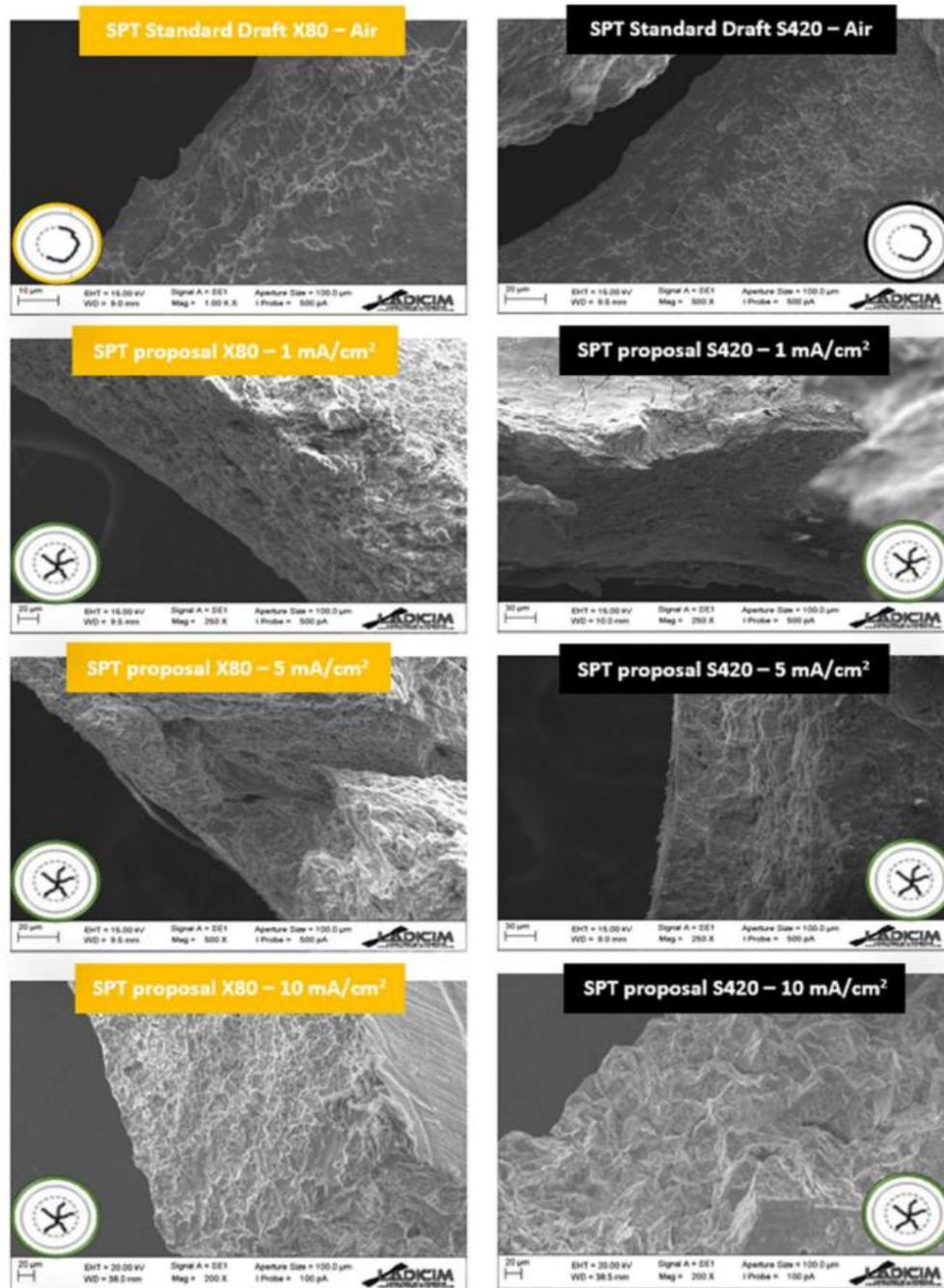


Fig. 15. Fractography of ASTM F1624 [3] tests on X80 (left side) and S420 (right side) steels in air (top), and under cathodic polarization environments of 1 mA/cm² (center-top), 5 mA/cm² (center-bottom) and 10 mA/cm² (bottom); the images shown correspond to the sample form the last step profile tested in each case.

Table 5
Numerical results from SPT proposal tests.

	Air		1 mA/cm ²	5 mA/cm ²	10 mA/cm ²
	P _y (N) (Fig. 3)	P _{max} (N) (Fig. 3)	P _{th-SPT} (MPa)	P _{th-SPT} (MPa)	P _{th-SPT} (MPa)
X80	121	1490	943	638	620
S420	69	1465	812	625	594

$$\Delta\sigma_{th-SPT} = m \cdot \Delta P_{th-SPT} \tag{7}$$

On the other hand, the increment of threshold stress, from expression (6), can be written as:

$$\Delta\sigma_{th-SPT} = \sigma_{th-SPT} - \sigma_{el-SPT} = \sigma_{pl-SPT} = \frac{0.0806}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) = \frac{0.0806}{h_0^2} \cdot \Delta P_{th-SPT} \tag{8}$$

Identifying expressions (7) and (8) and introducing the mean thickness of the samples employed in this work, h₀ = 0.501 mm, a mean value for the slope m = 0.321 when considering both materials is obtained.

$$m = \frac{0.0806}{h_0^2} = \frac{0.0806}{0.5^2} = 0.321 \tag{9}$$

This value is between the slopes for X80 and S420 obtained in Fig. 16, and very close to their mean (0.318); the slight difference corresponds to the fact that in the experimental correlation from Fig. 18 the dimensionless parameter α = 0.0806 was calculated by a regression of the values introducing the exact sample thickness from each test (from 0.49 to 0.51 mm), while in expression (9) the mean thickness of 0.501 mm (very close to the nominal 0.5 mm) was employed.

5. Conclusions and future work

In the present work, a technique to estimate the threshold stress by SPT means in aggressive environments, that was conceptualized by the authors in a previous work [10] and is based on the incremental step loading technique from ASTM F1624 [3], has been validated, presenting a new experimental correlation which allows to obtain a threshold load, P_{th-SPT}, within days by using at least 3 specimens.

To adapt the aforementioned methodology to small punch testing,

the fast fracture load for SPT tests, P_{FFS-SPT}, has been defined as the maximum load in a SPT test in air, P_{max}, according to the European SPT standard working draft [4] at 0.01 mm/s of punch rate; for further analysis, the elastic-to-plastic load, P_y, is obtained. It has also been proposed to expose the samples during two hours to the environment prior to the steps application, as stated in literature [8–10] for 0.5 mm specimens. And finally, it has been proposed to apply 10 loading steps of 20 min and 10 more steps of 40 min, considering the hardness of the steels used (33 and 35 HRC), which are long enough to be sure that the hydrogen diffusion through the sample thickness was complete as well as to be operative to perform test in a working day; this steps times can be optimized.

The same trends in terms of steps profiles development were observed in both cases. Also, SEM studies showed up similar progressive embrittlement effects due to hydrogen presence on subcritical cracking processes in both SPT and standardized ASTM F1624 [3] tests for homologous environments.

An evident linear embrittlement trend among the three environments studied was observed for each one of the materials studied, showing excellent correlations with almost identical slopes, establishing a constant proportionality between the reduction in threshold tensile stresses and threshold SPT forces due to embrittlement in both materials.

SPT tests were able to reproduce the embrittlement effect of hydrogen accurately, up to the saturation conditions. Also a constant proportionality between the reduction in threshold tensile stresses (calculated from ASTM F1624) and threshold SPT loads (calculated from SPT proposal) could be established in function of the hydrogen content.

Finally, an expression was proposed to estimate the threshold stress by SPT means, σ_{th-SPT}, from the threshold load obtained by the aforementioned SPT step loading methodology, P_{th}. It involves an elastic part derived from the elastic-to-plastic load from an SPT test in air, P_y, and a plastic part obtained from (P_{th-SPT} - P_y).

Table 6
Hydrogen content analysis results.

	Air (as received) (ppm)	1 mA/cm ² (ppm)	5 mA/cm ² (ppm)	10 mA/cm ² (ppm)
X80	0.89	6.20	9.79	10.01
S420	0.92	8.75	12.02	12.33

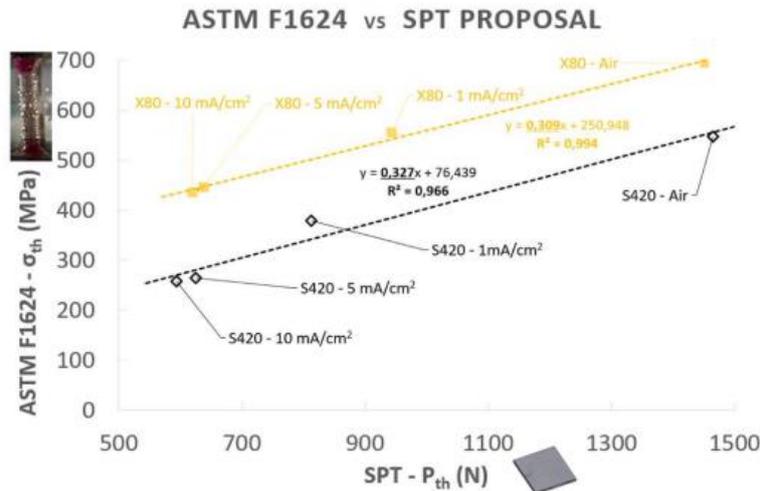


Fig. 16. Results from threshold stresses according ASTM F1624 [3] vs SPT threshold loads obtained by applying the proposal on X80 and S420 steels in the environments studied.

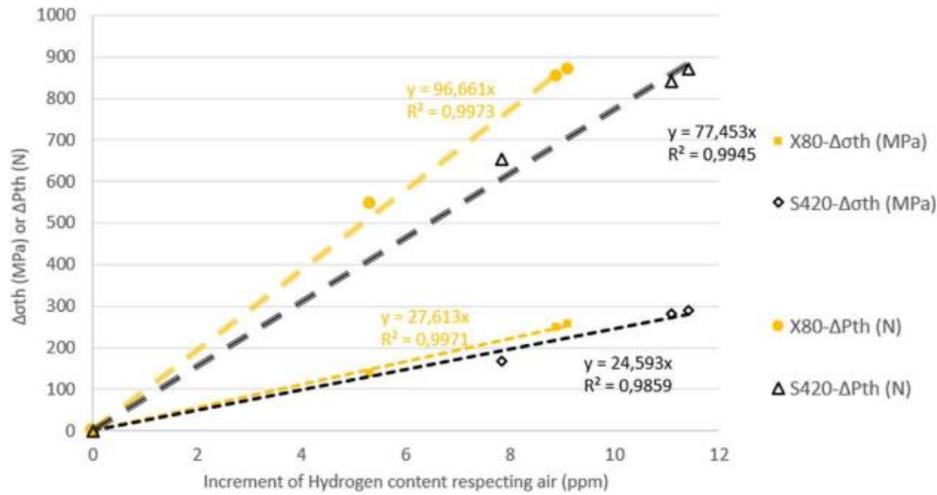


Fig. 17. Reduction in the threshold tensile stresses according ASTM F1624 [3] (left) and threshold SPT forces from the proposed methodology (right) vs the hydrogen content in the environments studied for X80 and S420 steels.

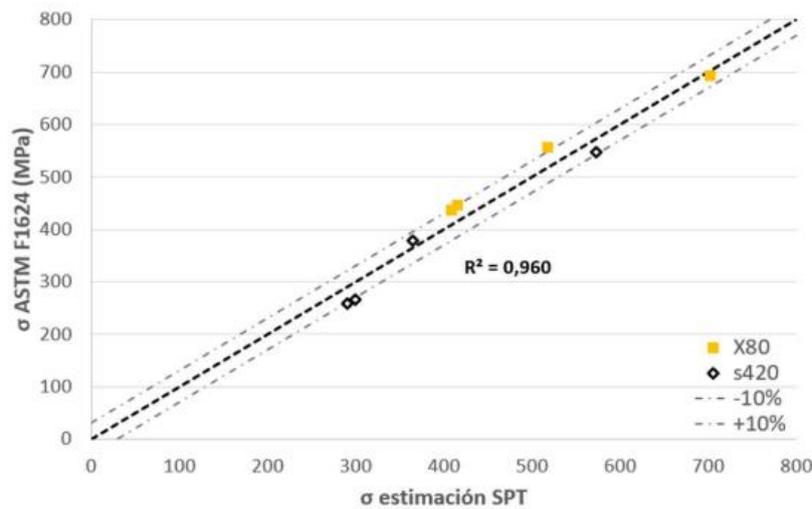


Fig. 18. Best fit for threshold stress obtained by the application of the expression (7).

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{0.0806}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (6)$$

As a future work, in order to validate this promising methodology and its indirect determination of threshold conditions, further research that contemplates different microstructures, higher steel grades and other environments will be necessary. An important point to focus on will be its application to other steels having higher hardness properties, in order to cover the entire ranged marked in ASTM F1624; materials in the ranges $45 < HRC \leq 54$ and $HRC > 54$ must be validated in the future.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

the work reported in this paper.

References

- [1] ISO 7539, Parts 1 to 9, Corrosion of Metals and Alloys, 2011.
- [2] ASTM E1681-03, Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment Assisted Cracking of Metallic Materials, 2013.
- [3] ASTM F1624-18, Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique, 2018.
- [4] EN Standard Working Draft WI, Metallic materials- Small punch test method, Documents of ECIS/TC 101, AFNOR, 2018.
- [5] T. Bai, P. Chen, K. Guan, Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless Steel 304L with surface nanocrystallization by small punch test, Mater. Sci. Eng., A 561 (2013) 489–506.
- [6] T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, I. Peñuelas, B. Arroyo, Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the small punch test, Mater. Sci. Eng., A 626 (2015) 342–351.

- [7] T.E. García, B. Arroyo, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, J.A. Álvarez, Small punch test methodologies for the analysis of the hydrogen embrittlement of structural steels, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 86 (2016) 89–100.
- [8] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, C. Uribe, T.E. García, C. Rodríguez, Analysis of Key Factors of Hydrogen Environmental Assisted Cracking evaluation by small punch test on medium and high strength steels, *Mater. Sci. Eng., A* 691 (2017) 180–194.
- [9] B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, J. Sainz, R. Lacalle, A perspective of the Small Punch Test Application to the Evaluation of Hydrogen Embrittlement in Steels. Effect of the Punch Rate on Fracture Properties, PVP2018-84066, de ASME 2018 Pressure Vessels and Piping Conference, Prague, Czech Republic, 2018.
- [10] B. Arroyo, P. González, L. Andrea, J.A. Álvarez, R. Lacalle, Application of the Incremental Step Loading Technique to Small Punch Tests in Hydrogen Embrittlement, PVP2019- 93550, de ASME 2019 Pressure Vessels and Piping Conference, San Antonio, Texas, 2019.
- [11] ASTM E8/ESM 16a, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, 2016.
- [12] J.J. González, F. Gutiérrez-Solana, J.M. Varona, The effects of microstructure, strength level, and crack propagation mode on stress corrosion cracking behavior of 4135 steel, *Metall. Mater. Trans. A* 27A (February 1996) 281–290.
- [13] F. Gutiérrez-Solana, A. Valiente, J.J. González, J.M. Varona, A strain-based fracture model for stress corrosion cracking of low-alloy steels, *Metall. Mater. Trans. A* 27A (February 1996) 291–304.
- [14] M.P. Manahan, A.S. Argon, O.K. Harling, The development of a miniaturized disk bend test for the determination of post irradiation mechanical properties, *J. Nucl. Mater.* 103 & 104 (1981) 1545–1550.
- [15] M. Eskner, R. Sandstrom, M. Eskner, R. Sandstrom, Mechanical property using the small punch test, *J. Test. Eval.* 32 (4) (1995) 282–289.
- [16] J.R. Foulds, C.W. Jewett, R. Viswanathan, Fracture toughness by Small Punch testing, *J. Test. Eval.* 23 (1) (1995) 3–10.
- [17] F. Dobes, K. Milicka, Application of creep Small Punch testing in assessment of creep lifetime, *Mateials Science & Engineering A, Vols. 91 de %2510-511*, 2009, pp. 440–443.
- [18] D. Finarely, M. Roedig, F. Carsughi, Small Punch Tests on austenitic and martensitic steels irradiated in a spallation environment with 530 MeV protons, *J. Nucl. Mater.* 328 (2004) 146–150.
- [19] M.C. Kim, Y.J. Oh, B.S. Lee, Evaluation of ductile-brittle transition temperature before and after neutron irradiation for RPV steels using Small Punch tests, *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 1799–1805.
- [20] J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, J.J. González, The influence of loading rate on hydrogen induced cracking of microalloyed steels, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 20 (5) (1997) 717–727.
- [21] I.M. Bernstein, G.M. Pressouyre, Role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels, Noyes Publ, Park Ridge, NJ, Pittsburgh, 1988.
- [22] Specification API 5LD, Specification for CRA clad or lined steel pipe, American Petroleum Institute, 2009.
- [23] BS EN 10225:2009, Weldable Structural Steels for Fixed Offshore Structures Technical Delivery Conditions, 2009.
- [24] J.M. Hamilton, The challenges of deep-water arctic development, *Int. J. Offshore Polar Eng.* 21 (2011) 241–247.
- [25] R.P. Wei, Hydrogen Effects in Metals, in: Bernstein, A.W. Thompson (Eds.), AIME, New York, NY, 1981, pp. 677–690.
- [26] J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behaviour and its applications to environmental assisted processes, *Nucl. Eng. Des.* 188 (1998) 185–202.
- [27] J.P. Hirt, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 861–890.
- [28] B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle, Analysis of samples cleaning methods prior to hydrogen content determination in steel, *Metals* 10(6) no. 723, 2020.
- [29] S. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger, *Theory of Plates and Shells*, 1950.
- [30] X. Mao, H. Takahashi, Development of a further-miniaturized specimen of 3 mm diameter for TEM Disk (3 mm) Small Punch Tests, *J. Nucl. Mater.* 150 (1987) 42–52.
- [31] J.S. Cheon, I.S. Kim, Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 Duplex stainless steel by small punch test, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 96–103.

Tercera publicación (Art. 3) [23]

Título: *“Time optimization of the step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests”*

Autores: B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A Álvarez

DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.103206>

Datos de la publicación: “Theoretical and Applied Fracture Mechanics” (0167-8442)

Año: 2022, Vol.: 117, Art. nº: 103206

Factor de impacto: 5.300; Factor de impacto quinquenal: 4.600

Mechanics: JCR-Q1 (15/137)

Engineering, mechanical: JCR-Q1 (17/136)



Contents lists available at ScienceDirect

Theoretical and Applied Fracture Mechanics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tafmec

Time optimization of the step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests

B. Arroyo^{*}, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez

LADICIM, Depto. de Ing. del Terreno y de los Materiales, University of Cantabria, Avda. de los Castros, 44, 39005 Santander, Cantabria, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Small Punch test
Step loading technique
ASTM F1624
Threshold stress
Hydrogen embrittlement
Test time optimization

ABSTRACT

The small punch tests consists of punching a plane small specimen until it breaks. This technique is very interesting in situations where there is a shortage of material. In recent works, it has been used with steel employed in aggressive environments, to estimate the threshold stress under which subcritical cracking will never occur. It has been presented in previous papers in combination with standard ASTM 1624, applying gradually increasing constant loads until the sample fails, to reduce the duration of the test and the results dispersion.

In the present paper, a further optimization is performed on the steps durations for SPT, simplifying the test and therefore helping to reduce the lab workload while at the same time saving costs and resources and increasing productivity. The present work is carried out on an X80 medium-strength rolled steel in hydrogen embrittlement environments under three different levels of cathodic polarization in an acid electrolyte; the chosen steel belongs to the lowest hardness range ($33 \leq \text{HRC} < 45$) according to the ASTM 1624 standard. Different steps duration from 10 to 60 minutes had been analyzed, concluding that 20–40 min for 1st to 10th and 11th to 20th steps respectively are proposed as the minimum ones to reach accurate results. The proposed optimization allows to reduce the total test duration, being for sure of great interest for the metal industry as well as for the scientific community.

1. Introduction

Medium and high-strength steels are widely used in the energy industry, thanks to their properties which make them able to satisfy the increasing mechanical demands. Despite their strength, these materials are strongly affected by aggressive environments, leading to EAC (Environmental Assisted Cracking), a material detriment which can even bring to catastrophic structural failures. Some examples of applications where aggressive environments are present are marine offshore structures with cathodic protection, gas transport pipelines with presence of H₂S, or even in vehicles running with hydrogen fuel cells, a product where a very big development effort is nowadays being placed, aligned with the UE aim to stop producing passenger cars with combustion and/or hybrid engines in 2035.

To measure the fracture properties while considering the effect of

adverse environments, usually ISO 7539 [1] and ASTM E1681 [2] are followed. They describe the use of slow strain tests and also tests under constant load (below which delayed failures or fractures in a certain environment will not happen). For the tests under constant load, approximately 12 samples of cylindrical specimens are needed, meaning very long testing times (up to 10,000 h) [2]. The testing duration can be interestingly reduced (the threshold stress can be obtained within a few days for 33HRC or harder steels with minimum 3 samples) by following the ASTM F1624 standard [3]. It recommends using constant load steps of a certain time duration, incrementing the load in each step until the failure occurs.

In previous publications [4] the use of the incremented step loading technique described in ASTM F1624 was combined with the use of Small Punch Test (SPT). SPT is a miniature test which was originally developed to cover cases, like welded joints, where it is not feasible to obtain

Abbreviations: SPT, Small Punch Test; P_{th} , Threshold load ASTM F1624; σ_{th} , Threshold stress ASTM F1624; P_{FFS} , Fast Fracture Load (ASTM E8 tensile test in air); P_{max} , Maximum load of first step sequence ASTM F1624; $P_{FFS-SPT}$, SPT Fast Fracture Load from test in air according to European Standard EN10371; P_y , Elastic to plastic load in SPT test in air, from the test in air according to EN10371; $P_{max-SPT}$, SPT Maximum load of the first step sequence; P_{th-SPT} , SPT threshold load; σ_{th-SPT} , Threshold stress estimated by SPT; h_0 , SPT sample thickness.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: arroyob@unican.es (B. Arroyo).

<https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.103206>

Received 15 September 2021; Received in revised form 10 November 2021; Accepted 30 November 2021

Available online 4 December 2021

0167-8442/© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

specimens with enough size to meet the requirements of the aforementioned standards. SPT was employed for the first time in 1980 s, and since then it has already become a global alternative methodology to standard testing for médium and high strength steels characterization in aggressive environments, being published the first European SPT Standard [5] in 2021, after validating a draft document employed by research groups for nearly a decade. The combination of the step loading technique with SPT was tested in a previous publication [4], being proved as a suitable methodology to obtain the threshold stress in hydrogen embrittlement situations. As a first approach the duration of the steps were chosen considering practical experimental purposes and diffusion properties. Therefore, as the main target of this work the step duration needs to be adjusted as the minimum one, able to ensure maximum environmental embrittlement effect, after being properly studied and justified.

2. Prior concepts

2.1. The standard ASTM F1624

ASTM F-1624 describes a fast method to obtain the threshold load of steels in aggressive environments to initiate a subcritical crack growth [3]. It consists on the application of a sequence of increasing load steps with a determined duration until the sample breaks.

This methodology, described in detail in [4] and summarized on Fig. 1, firstly requires to perform a tensile test of the material in air according to ASTM E8 [6] in order to obtain the fast fracture load, P_{FFS} , which is then used to define the range of the steps to be applied. Sequences of 20 steps, of $P_{FFS}/20$ magnitude each, are carried out until the sample failure obtaining the corresponding sequence thresholds, P_{th-1} , P_{th-2} , ... P_{th-n} . As many step sequences as necessary are carried out, with a minimum of three, defining the threshold load when the difference between the thresholds of two sequences, P_{th-n-1} , P_{th-n} , is <5%.

The duration of the steps is defined in function of the steel hardness, defining three levels, as indicated in Table 1. This higher environmental effect for higher mechanical properties is widely stated in literature [7]; higher step times are indicated in the softest range to allow a complete EAC effect [8].

2.2. Application of Small punch in aggressive environment

The SPT is a miniature test (almost non-destructive, given the size of material required, normally not compromising the component or

Table 1 Steps load profile depending on the hardness of the steel [3].

Hardness (HRC)	Number of steps	% P_{max}	Time (h)
≥33 to 45	10	5	2
	10	5	4
>45 to 54	10	5	1
	10	5	2
>54	20	5	1

structure integrity). It was used for the first time in 1981 in the nuclear industry [9], where it was extremely hard (complex and expensive) to manipulate and characterize irradiated steel with standard test methodologies. SPT allows the option of testing in-service components extracting the miniature sample and leaving the possibility to even repair the hollow afterwards. Since 1981, several publications [10–12] have shown its effectiveness to evaluate mechanical properties like tensile, fracture and creep in various material types. It has, in fact, become an interesting alternative in the scientific community worldwide, and proof of it is the recent publication of the SPT European standard [5].

Thanks to its small dimensions and to the simplicity of the technique, SPT has been widely used to evaluate steel embrittlement, like in the case of neutron irradiated materials [13], in the case of brittle-ductile transition temperature of metals [14] or in hydrogen embrittlement and environmental assessments [15–21,4].

Although it started to be studied >25 years ago, another application of SPT that has been gaining interest during the last years is its application to aggressive environments. In 1988, Misawa [15] simulated the conditions of on-service components in an aggressive environment. Two stainless steels were tested by immersing a specimen in an aqueous solution with high pressure and temperature. The results showed the same trend like the Slow Strain Rate Tests (SSRT), which is why the SPT technique was proposed as adequate to assess the susceptibility for embrittlement of these kind of materials. More recently, Nambu in 2007 [16] studied the effect of coating Niobium with Palladium with SPT, based on the análisis of its embrittlement. The highlight of his work was the device employed to embrittle the specimen which was in contact with a gaseous mixture at high pressure and temperature. In the last years, several publications from the Universities of Oviedo and Cantabria compared SPT in air versus SPT when permanently immersed in the aggressive solution, demonstrating the feasibility of SPT to assess embrittlement in materials highly susceptible to it and emphasizing on whether the hydrogen source has been applied on one or both sides of the specimen. This work also proved that the micromechanisms developed on SPT and tensile specimens, when both embrittled in equivalent conditions, were found to be the same [4,19–21].

To perform SPT test, a plane specimen with 0.5 mm nominal thickness and a cross section under 1 cm² is punched until breakage occurs. The device used for this purpose is presented in Fig. 2, it was developed and built ad-hoc, consisting of a cell where the sample is embedded between two plastic matrix and punched while immersed in the aqueous solution during the complete test. The different loads corresponding to each step are applied through several weights on the punch (gently applied), which is also coated with insulating varnish. The two rigid matrix which are embedding the specimen all around its contour, have concentric cylindrical holes in their central zone. The upper matrix hole is intended to guide the punch, while the lower matrix hole, finished with a chamfer, eases the specimen deformation along the test. The hardness of all the metallic tools must be enough to assure that the geometry is not altered along the trials, therefore not lower than 55 HRC according to [5], and the plastic matrix geometry must be periodically controlled for the same purpose.

In environmental characterizations, test rate is a relevant variable for EAC assessments [23], what affects also to SPT; the need of very slow punch rates (or even constant loads) has been demonstrated [20,21],

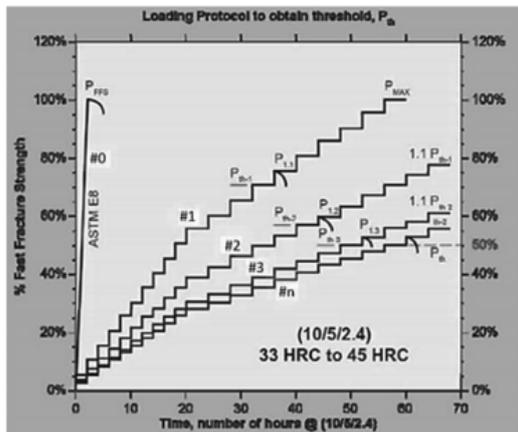


Fig. 1. Example of loading protocol to obtain the Invariant Threshold load, Pth, in 22 < HRC ≤ 45 steels [3].

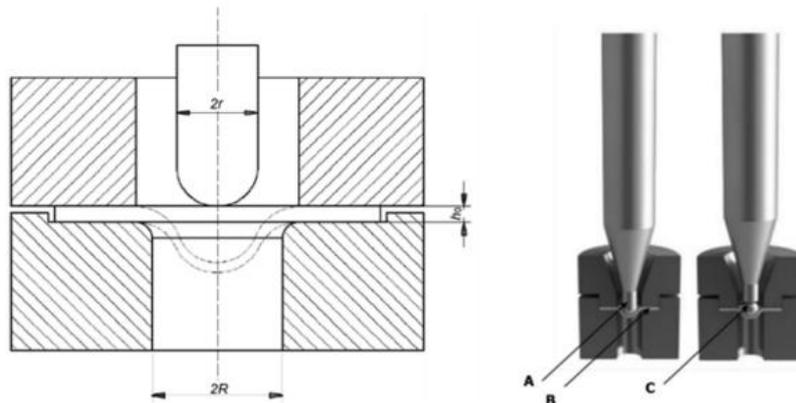


Fig. 2. SPT experimental device used in this work (left) [22]. 3D model representing A) the punch, B) the specimen, C) the punch-ball [5].

what gives place to relatively high testing times. Also, in order to give hydrogen enough time to diffuse from reversible traps to cracking areas generated by plastic deformation [8,19–21,23–25], it has been proved that the samples should be continuously exposed to the environment during the whole test [21]. The test in air of pre-embrittled samples is then discarded, as hydrogen will not have enough time to diffuse through the lattice if rates are too fast, or part of it will diffuse outside of the sample if they are too slow.

Previous research put their focus on interrupted SPT under constant loads, to analyze the punch displacement versus time, together with fractographic analysis and micromechanisms taking place [20], proposing the SPT technique as a simple alternative to determine the EAC instead of conventional slow strain rate tests. The last research, focused on finding a leaner SPT application to hydrogen embrittlement scenarios, pointed the step loading technique to be a suitable option to reduce the huge time demand [4]. As many aspects may still be optimized in the aforementioned methodology, the aim of the present work is to further improve it by optimizing the step time.

3. Experimental methodology

3.1. Material employed and embrittling environment

An X80 medium-strength rolled steel was chosen, which is commonly employed for oil&gas pipelines and has been previously used by the authors [4]. It has the ferritic-pearlitic microstructure with grain size 5–15 μm presented in Fig. 3, and is 35HRC. The chemical composition and mechanical properties in air are presented in Tables 2 and 3 respectively.

As X80 has shown to be susceptible to hydrogen effects [4,26], a cathodic polarization previously used by the authors [4], was chosen to produce hydrogen embrittlement on the SPT specimens in this work. In the system, shown in Fig. 4, the sample works as the electrode, a platinum grid as the counter-electrode and the saturated calomel electrode as the reference.

The acid electrolyte is a solution of 1 N H_2SO_4 distilled with water, with 10 mg of As_2O_3 , prepared according to Pressouyre's method [24] with a pH between 0.65 and 0.80. All the tests were performed at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) with continuous water agitation [1] to remove bubbles preventing any kind of local conditions or corrosion.

The polarization forces hydrogen to be absorbed by the host lattice [25]. Different hydrogen concentration levels can be simulated by different current intensity levels. Three of these aggressiveness levels were employed (1 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 , and 10 mA/cm^2), starting with 10 mA/cm^2 to be able to easily observe and detect trends. After

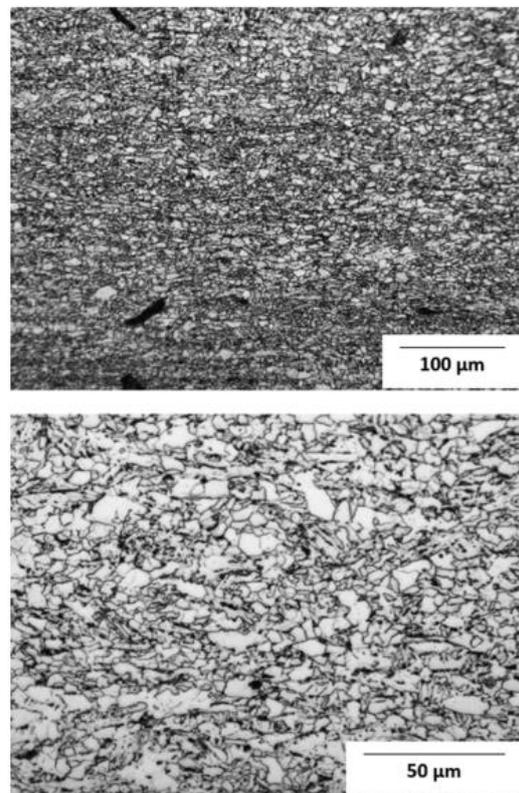


Fig. 3. Microstructure of X80 steel: x20(top) and x50 (bottom).

charging, hydrogen content measurements were performed on the material and are presented in Table 4. Each hydrogen content was obtained as the average of five samples values determined by the hot extraction technique by means of a Leco® RH-402 analyzer. The samples employed were pseudo-cubic pieces of an approximate weight of 1 g, they were charged during 24 h in the aforementioned conditions, and subsequently

Table 2
Chemical composition of X80 steel (weight %).

	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Ti	Nb
X80	0.07	0.18	<0.005	<0.005	1.83	0.03	–	0.15	0.02	0.03	–	–	0.03

Table 3
Mechanical properties of X80 steel.

	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	e_u (%)	HRC
X80	209.9	621.3	692.9	29.6	33

extracted from the solution, dried and cleaned using the simple acetone method according to [27]. The results show a hydrogen saturation at high intensities, as it can be observed how the contents for 10 and 5 mA/cm² environments are very close.

3.2. Step time optimization proposal

The main bases for the step loading technique applied to SPT are described in [4], which are followed in this work to optimize it. The SPT specimens employed are 0.5 ± 0.005 mm thick and have a square cross section of 10 × 10 mm², in accordance to [5], and commonly used in literature [4,18–21]. SPT specimens were obtained to characterize the materials in L orientation (so perpendicularly to L direction, along which the axis of tensile specimen would be placed).

The punching tool has a hemispherical ceramic head of Ø2.5 mm, which in combination with the 45° chamfered jig results into a testing zone of Ø4 mm; it was in accordance to [5], as it was previously presented in Fig. 2. Fig. 5 presents the experimental set-up designing and built for the tests, in order to embrittle the sample and then apply the steps assuring to avoid impacts on the specimen. Also, to ensure the best fluid refreshment around the specimen, air is bubbled in one of the cells corners to produce water circulation without affecting the sample. As it can be seen, the loads are applied manually by a combination of previously calibrated weights in order to obtain the desired load.

From these bases, the application of the step loading technique to the Small Punch tests, which is more detailed in [4], collects the following main steps:

- A SPT test in air is performed, according to [5], to obtain P_{FFS-SPT} (fast fracture load for SPT), given by the maximum load reached.

- Then, the SPT specimen is exposed to environment during two hours, in order to obtain a complete embrittlement before the mechanical testing; this time is the result of a previous research [4,19–21] to assure saturation and steady hydrogen diffusion on an SPT sample.
- Finally, the step loads are subsequently applied on as many samples as needed up to obtaining the threshold (difference of two consecutive sequences threshold loads of <5%). At this stage the sample is continuously immersed in the environment.

As a first contribution to this new technique, in the work performed in [4], steps duration of 20 and 40 min were chosen because this was the maximum time that allowed to perform the whole step sequence (20

Table 4
Hydrogen content analysis results (ppm) [4].

	Air (as received)	1 mA/cm ²	5 mA/cm ²	10 mA/cm ²
X80	0.89	6.20	9.79	10.1

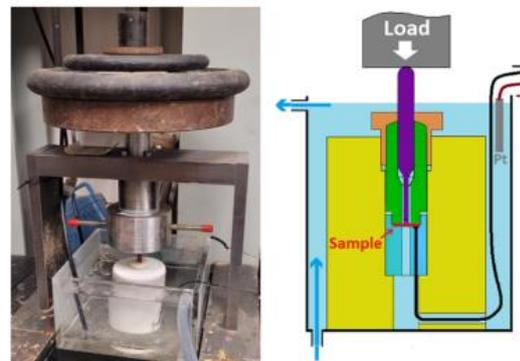


Fig. 5. Experimental set-up during a test and schematic of the device.

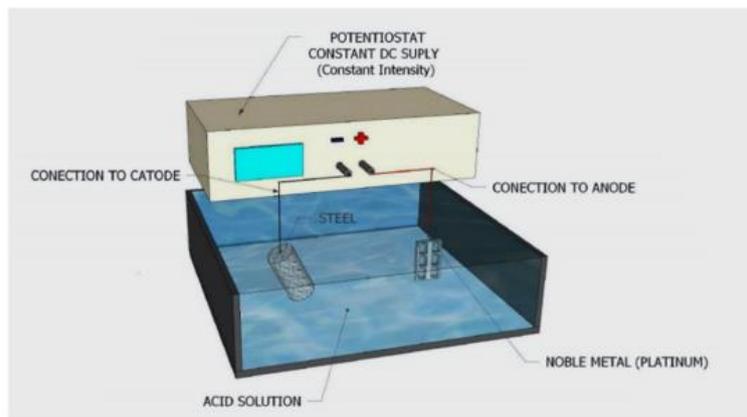


Fig. 4. Schematic of the cathodic polarization set-up employed.

steps) during a working day. In fact, when evaluated considering values of hydrogen diffusivity in Steel [25] and the 0.5 mm of thickness for SPT specimens, 20 and 40 min should be more than enough to ensure that hydrogen had diffused through the complete sample if it is considered that ASTM F1624 [3] establishes a 2–4 h step durations for a Ø6mm tensile specimen.

However, there is no evidence if these times allow a complete hydrogen embrittling effect, or, on the other hand, represents an excessive time loss. The optimization of the steps duration is then a very important fact, and is studied in the present work in order to find that steps duration that is the shortest that allows a complete embrittling effect, with the intent to optimize as much as possible the total test duration, while assuring enough accuracy.

In order to achieve this, firstly the most aggressive environment, 10 mA/cm², will be studied in detail. Testing conditions with times of 10–20, 15–30, 20–40 and 30–60 min will be studied in order to see their impact on the threshold load results. Then, a similar experimental campaign will be reproduced for the 5 mA/cm² and 1 mA/cm² conditions, trying to reduce any of the conditions if possible according to trends observed in the most aggressive condition.

4. Results and analysis

4.1. 10 mA/cm² results

Fig. 6 shows the steps profiles obtained for the tests carried out under 10 mA/cm² environment for the steps durations of 10–20, 15–30, 20–40 and 30–60 min studied. For each one of the steps durations studied, a series of several steps profiles can be appreciated (three in this case: P_{th1}, P_{th2}, P_{th3}) up to finding a convergence of two subsequent profiles when resulting in threshold loads closer than 5%, as stated by step loading methodology collected in [3]; the part of the step profiles graphed in continuous line belong to the steps that did take place, while the dashed ones correspond to the steps planned that didn't take place (the sample was already broken). Also, in each case, the SPT of the X80 material performed in air according to EN10371 is presented in the left as a comparison tool (named as FFL). On the other hand, Table 5 collects the numerical values of the corresponding threshold loads obtained, P_{th-SPT}.

It can be appreciated that, for all the steps durations studied, a set of three step sequences (three samples) was enough to obtain the threshold load, P_{th-SPT}, fact that was also observed in the standardized tests performed on the the same material and environment according to ASTM F-1624 [3], which are detailed in the previous works [4] carried out to validate this experimental technique.

It is easy to identify on the presented results, that longer step durations mean higher diffusion times, allowing a complete embrittlement of the specimen. This is in fact seen on the results, as 30–60 min duration test leads to the exact same resulting threshold load as in the 20–40 min duration, making evident that even longer times will lead to the same result, but if shorter times are studied it can be observed how the threshold obtained increases as the duration is not enough for hydrogen to diffuse and assist the damage completely. The threshold load result is clearly incremented for shorter times, increasing 25% when reducing to 15–30 min the steps duration, and even further, 32%, when reducing it to 10–20 min duration steps.

These facts indicate that, for this environmental condition (10 mA/cm²), 20–40 min seems to be appropriate durations for the steel studied, while reducing these times will bring to inaccurate results. Based on it, the experimental campaigns are shortened for 5 and 1 mA/cm², studying just 15–30, 20–40 and 30–60 min steps duration. Time of 10–20 min is discarded as it has been seen that for 10 mA/cm² it was not able to allow all the environmental embrittling power, then for less aggressive environments, where the quantity of diffusible hydrogen is lower, this effect will be amplified.

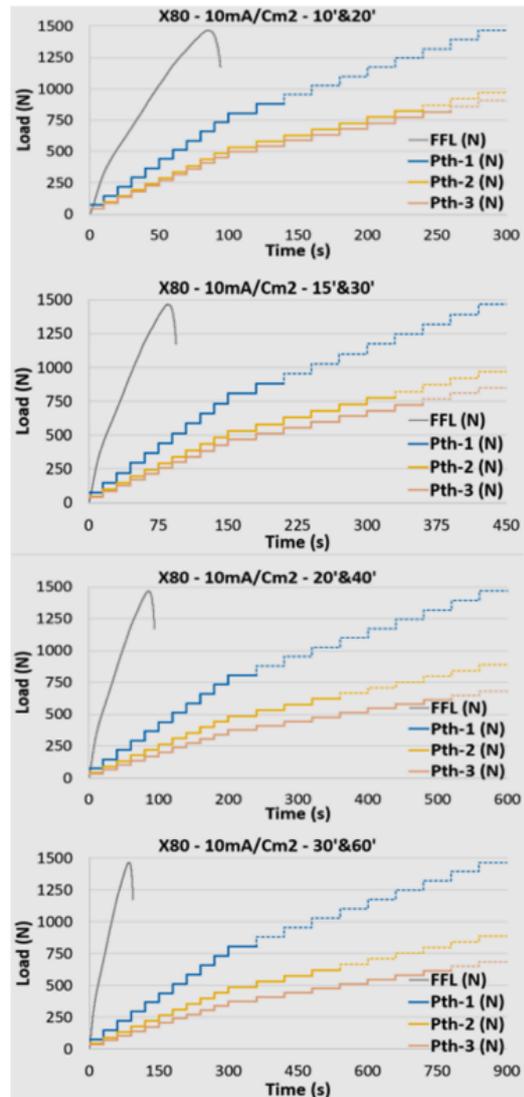


Fig. 6. Load-time registers of X80 steel obtained by applying the SPT loading technique when tested in a cathodic polarization environment of 10 mA/cm²; the dashed lines show the planned steps that did not take place after the specimen failure.

4.2. 5 mA/cm² results

Fig. 7 shows the steps profiles obtained for the tests carried out under 5 mA/cm² environment for the steps durations of 15–30, 20–40 and 30–60 min studied. Table 6 collects the numerical values of the corresponding threshold loads obtained, P_{th-SPT}. Again, for all the steps durations studied, a set of three step sequences (three samples) was enough to obtain the threshold load, P_{th-SPT}, as observed for the homologous standardized tests collected in [4].

The results of the 5 mA/cm² environment show a similar trend to those from the 10 mA/cm² environment. When increasing the step

Table 5

Fast Fracture Load, and threshold loads for all three step specimens obtained in the 10 mA/cm² environment. Pth3 is the final threshold load obtained for each of the various steps duration. The sixth column represents the percentage ratio of Pth3 (N) relative to the “20’ & 40’” minutes steps duration trial.

	Steps time	P _{FFS} (N)	P _{th1} (N)	P _{th2} (N)	P _{th3} = P _{th} (N)	Difference
10 mA/cm ²	10-20 min	1466	880	822	814	+32%
	15-30 min	1466	880	774	766	+25%
	20-40 min	1466	806	621	615	-
	30-60 min	1466	806	621	615	-

Table 6

Fast Fracture Load, and threshold loads for all three step specimens obtained in the 5 mA/cm² environment. Pth3 is the final threshold load obtained for each of the various steps duration. The sixth column represents the percentage ratio of Pth3 (N) relative to the “20’ & 40’” minutes steps duration trial.

	Steps time	P _{FFS} (N)	P _{th1} (N)	P _{th2} (N)	P _{th3} = P _{th} (N)	Difference
5 mA/cm ²	15-30 min	1466	953	786	778	+16%
	20-40 min	1466	880	677	671	-
	30-60 min	1466	880	677	671	-

it will bring to inaccurate results. This makes sense as, if the steps profiles and threshold values for the 5 and 10 mA/cm² environments are compared, very close values and appearances are found, together with the fact that their hydrogen contents are also similar (9.79 and 10.10 ppm, probably near saturation) and so should be their embrittling micromechanisms.

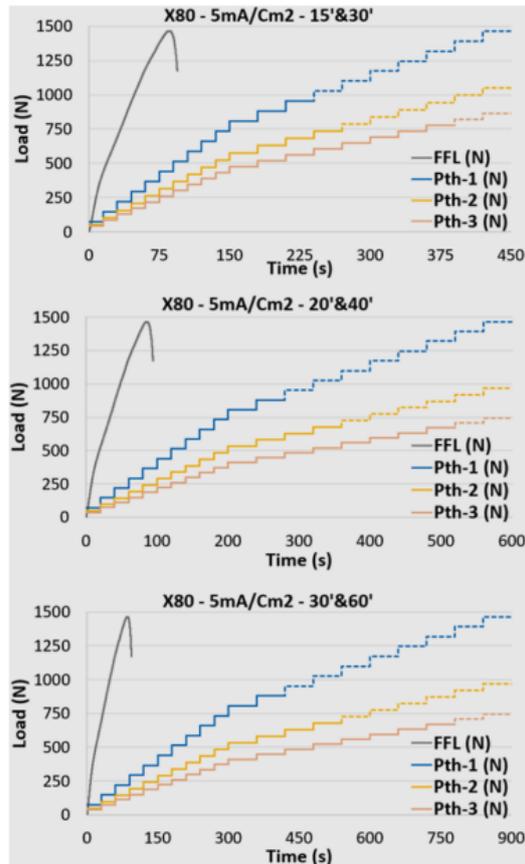


Fig. 7. Load-time registers of X80 steel obtained by applying the SPT loading technique when tested in a cathodic polarization environment of 5 mA/cm²; the dashed lines show the planned steps that did not take place after the specimen failure.

duration to 30–60 min the resulting threshold load corresponds with its homologous value under 20–40 min steps duration. If the step duration is reduced to 15–30 min, the resulting threshold load is increased by 16%.

So, it can be concluded again that 20–40 min seems to be the appropriate durations for the steel studied under 5 mA/cm², as reducing

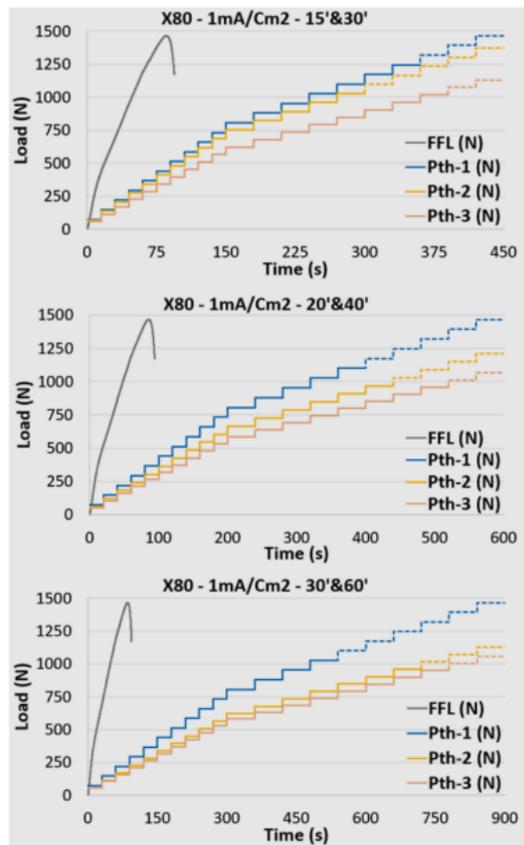


Fig. 8. Load-time registers of X80 steel obtained by applying the SPT loading technique when tested in a cathodic polarization environment of 1 mA/cm²; the dashed lines show the planned steps that did not take place after the specimen failure.

4.3. 1 mA/cm² results

Fig. 8 shows the steps profiles obtained for the tests carried out under 1 mA/cm² environment for the steps durations of 15–30, 20–40 and 30–60 min studied. Table 7 collects the numerical values of the corresponding threshold loads obtained, P_{th-SPT}. Again, for all the steps durations studied, a set of three step sequences (three samples) was enough to obtain the threshold load, P_{th-SPT}, as observed for the homologous standardized tests collected in [4].

In the 1 mA/cm² environment, similar effects as the ones presented in the previous environments can be found, although there can be appreciated also some differences, as this condition is least aggressive (6.20 ppm vs 9.79 and 10.10 ppm respectively).

In this case, when reducing the step duration to 15–30 min the threshold load is also increased respecting the results for 20–40 min, however, the ratio between P_{th} from both step durations is just 6%, which is much less than the ratios of 25% and 16% found for 10 and 5 mA/cm² environments (when comparing the results 15–30 and 20–40 min). This closer values for the 1 mA/cm² environment respecting 5 and 10 mA/cm² ones is due to a lower diffusible hydrogen present in the lattice, as most of the total hydrogen absorbed is stored in irreversible traps [7,8,24,25]; fact related with a higher presence of microvoids (Fig. 11 compared to Figs. 9 and 10).

On the other hand, when increasing the steps time duration to 30–60 min, it can be seen that the threshold shows a very small deviation of around 1% versus the 20–40 min step duration; which can therefore be assumed in the standard accuracy and considered both results the same in practice. Considering this, for 1 mA/cm² it can be concluded again that 20–40 min seems to be the appropriate durations for this environment.

4.4. Discussion

In [4] it was concluded that the micromechanisms found in standardized tests performed according ASTM F-1624 [3] and the ones in SPT step loading tests, for 20–40 min time steps, were the same for homologous environmental situations in X80 steel (35 HRC). In this work, shorter and longer steps durations have been studied in order to optimize it, which numerical results have been presented in the previous epigraphs; Figs. 9 to 11 display fracture surface images obtained by SEM techniques for the three environmental situations and the different steps durations studied, showing the micromechanisms obtained in each case.

The micromechanisms shown are in accordance with the numerical results in all the cases. In the most aggressive environment 10 mA/cm² (Fig. 9), it can be appreciated how for the 20–40 and 30–60 min steps durations the micromechanisms shown are mostly the same, while for 15–30 have an slightly less brittle aspect.

For the 5 mA/cm² scenario, the micromechanisms found are very similar to the ones in the 10 mA/cm², although slightly less brittle (in Fig. 10 slightly higher presence of microvoids than the one observed in Fig. 9 can be appreciated). This is in agreement with the previously exposed fact that X80 steel under 10 mA/cm² is very close to saturation,

Table 7
Fast Fracture Load, and threshold loads for all three step specimens obtained in the 1 mA/cm² environment. P_{th3} is the final threshold load obtained for each of the various steps duration. The sixth column represents the percentage ratio of P_{th3} (N) relative to the “20’ & 40” minutes steps duration trial.

	Steps time	P _{FES} (N)	P _{th1} (N)	P _{th2} (N)	P _{th3} = P _{th} (N)	Difference
1 mA/cm ²	15–30 min	1466	1246	1028	1018	+6%
	20–40 min	1466	1099	968	958	–
	30–60 min	1466	1026	959	950	–1%

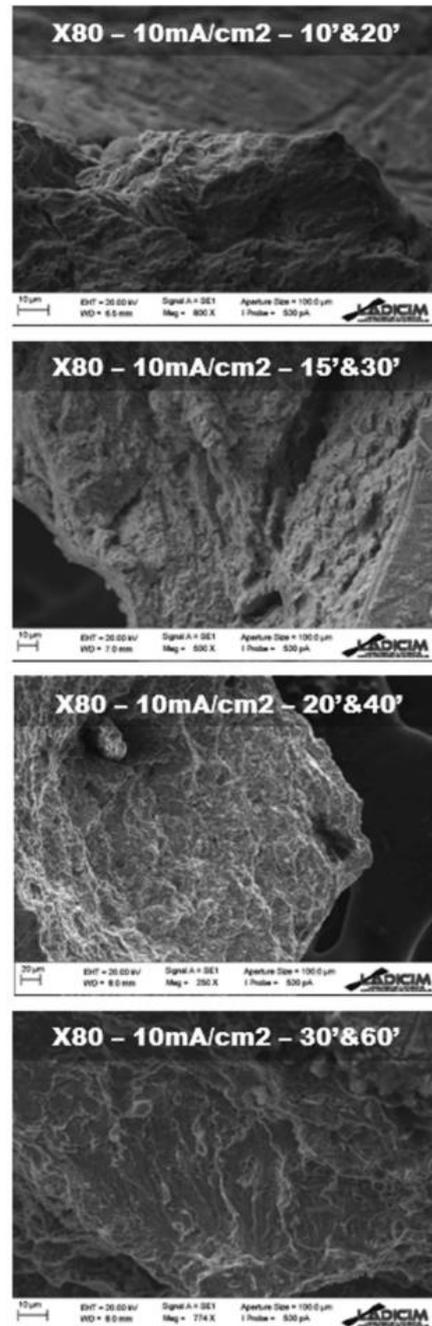


Fig. 9. Fracture surfaces of X80 steel obtained by applying the SPT step loading technique when tested in a cathodic polarization environment of 10 mA/cm²; images correspond to the sample tested under the final step protocol (the one that determines P_{th}).

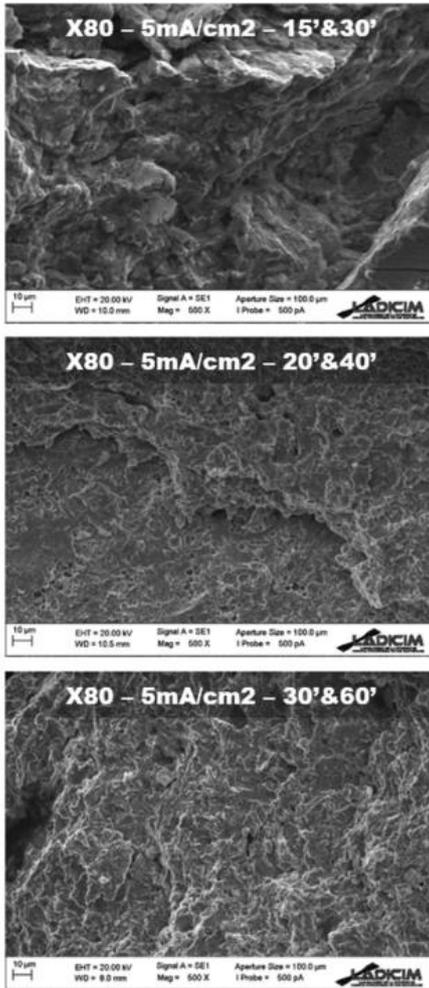


Fig. 10. Fracture surfaces of X80 steel obtained by applying the SPT step loading technique when tested in a cathodic polarization environment of 5 mA/cm²; images correspond to the sample tested under the final step protocol (the one that determines P_{th}).

which implies that its behaviour under 5 mA/cm² will not be very different; this fact is supported also with the hydrogen content results (10.10 and 9.79 ppm) as well as the numerical ones (615 and 671 N obtained as threshold loads respectively). Again, for 5 mA/cm², the 20–40 and 30–60 min steps durations showed mainly the same micromechanisms (in some local areas the 20–40 steps durations showed a certain presence of microvoids than in 30–60 was not present, as can be seen if Figs. 9 and 10 are compared, but they are of a very little relevance), while for the shortest times of 15–30 min those were slightly less brittle; in accordance to numerical results.

Finally, for 1 mA/cm², the general aspect of the fracture surfaces shows a system much less embrittled than in the previous cases, showing even the microvoids presence in some cases; this is in agreement with the lower hydrogen content and the higher threshold load result, which is closer to the P_{FIS} than in the previous cases. Again, a slight difference can be established between the 15–30 min and the 20–40 and 30–60 ones,



Fig. 11. Fracture surfaces of X80 steel obtained by applying the SPT step loading technique when tested in a cathodic polarization environment of 1 mA/cm²; images correspond to the sample tested under the final step protocol (the one that determines P_{th}).

finding in the shortest a higher presence of microvoids than in the other ones.

Regarding the previous considerations, together with the numerical results obtained, it can be stated that for ferritic pearlitic steels, which cover the 33 ≤ HRC < 45 hardness range, it seems clear that 20–40 min steps duration can be proposed as the most suitable to reach the required results with enough accuracy; longest times did not show any differences neither in threshold load values nor in micromechanisms taking place, while shorter ones did, giving as a result higher threshold loads.

If taking into account diffusion usual ranges of hydrogen in steel (or in iron) it can be appreciated that this time is higher than expected, fact that finds its explanation in the experimental set-up necessary to carry out SPT tests in environment (see Fig. 5). While for standard tests the sample is directly immersed in the electrolytic cell and in contact with the fluid in circulation, the SPT sample is embedded between two jigs, which are placed inside a spile, so the fluid circulation conditions are more

restrictive and make that a higher time is required.

It seems clear that SPT step times will always be much higher than the theoretically calculated just considering geometrical conditions of the sample, and it has been proven that 20–40 min steps are sufficient for $33 \leq \text{HRC} < 45$ range, which means these durations are six times smaller than the ones required for standard cylindrical specimens. This proportionality remains the same, six times, if comparing the time of 2 h for SPT samples embrittlement usually employed [4,19–21] to the 12 h recommended by ASTM F-1624 for cylindrical standard specimens. It could then be established a proportionality for the other hardness ranges, that will imply 10 and 20 min setps duration for $45 \leq \text{HRC} < 54$, and 10 min for the hardness case of $\text{HRC} \geq 54$; evidently, this should be widely studied and proved experimentally.

Once the optimal step time duration is defined, this assures the obtention of an accurate threshold load. For these values to be applicable in engineering purposes, a threshold stress needs to be derived from the threshold load obtained; deriving stresses from SPT load results has always been one of its main issues to be solved.

There can be found different approaches to obtain stresses from SPT loads in literature [22,28], but in [4], the authors of the present work, recently proposed Expression (1) for SPT when applying the step loading technique. It involves an elastic part derived from the elastic-to-plastic load, obtained as the first inflexion point from the SPT test in air (the same one used for P_{FFS} determination according to standard EN10371), P_y , and a plastic part, $(P_{th-SPT} - P_y)$, result of subtracting P_y from the threshold load; h_0 represents the sample thickness in mm, and α a correlation coefficient.

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot h_0^2 \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (1)$$

This expresión, which was derived for X80 and S420 steels in the same environments as the ones studied in this work, depends on the coefficient α , that in [4] was found to be 0.0806. However, it should be extended to the other hardness ranges, and/or environments, in order to verify this value for other materials and conditions, or propose it as a function of them.

If applying (1) to the results obtained in the present work Table 8 can be derived, where σ_{th-SPT} values are faced to σ_{th} ones obtained in the same X80 steel and environments according to ASTM F-1624 [3] (which are detailed in [4]); the elastic-to-plastic load used was $P_y = 121$ N (obtained as the first inflexion point from the SPT test in air), the coefficient $\alpha = 0.0806$ (according to [4]) and the sample thickness h_0 was taken as the real one in all the cases (between 0.495 and 0.505 mm). It can be observed how the difference between the standardized values and the SPT ones are in the $\pm 10\%$ accuracy usual range of SPT tests [22].

However, if α correlation coefficient is optimized including all X80 results (the ones presented here and the homologous from [4]) the value of α is slightly modified resulting of 0.0967 for X80 steel, which leads to think that α may be dependent on the material, or, at least, be related to the microstructure and/or mechanical properties; this fact should be deeply studied.

Finally, regarding the threshold values (loads or stresses) obtained from the aforementioned tests (collected in Table 8) together with the hydrogen contents corresponding to each situation (collected in Table 4), a trend between them can be established. This has already been done by the authors in [4], where a correlation that showed the resistance drop with the hydrogen content was clearly obtained. In fact, as detailed in [4], the aforementioned expression (1) was derived taking into account this embrittling effect in the plastic component of the threshold load obtained in the SPT tests, $(P_{th-SPT} - P_y)$, while it is not affecting the elastic one, P_y , that is directly determined from the SPT in air according EN10371.

5. Conclusions and future work

In this work, the step loading technique applied to Small Punch tests

Table 8

Threshold stresses for obtained in the three environments under the optimal steps times of 20–40 min; the values are compared from the tresshold stresses obtained in the same environments and materials from standard tests according ASTM F-1624 collected in [4].

Steps time	Environment	P_{th-SPT} (N)	σ_{th-SPT} (MPa)	σ_{th} (MPa) ASTM F-1624	Difference
20–40 min	1 mA/cm ²	958	519	556	–7%
	5 mA/cm ²	671	424	446	–5%
	10 mA/cm ²	615	406	436	–7%

has been optimized, following the main guidelines collected in ASTM F-1624 [3] but adjusting the step durations. For a X80 steel (35 HRC) different step times have been evaluated, finding as the optimal one the application of the 1st to 11th steps of 20 min and 11th to 20th of 40 min; an optimization which is for sure of great interest for the metal industry as well as for the scientific community. In all the cases, the usually employed in literature 2 h embrittling time prior to the steps application was used [4,19–21].

Compared with the recommendation of 2 and 4 h (for the 1st to 10th and 11th to 20th steps respectively) in ASTM F1624 for $33 \leq \text{HRC} < 45$, the aforementioned 20–40 minutes steps duration resulted six times shorter. So is the embrittling time of 2 h respecting the 12 h recommended by ASTM F1624. It seems possible that this proportionality will also be applicable to the other hardness ranges considered by the standard ASTM F1624: $45 \leq \text{HRC} < 54$ and $\text{HRC} \geq 54$.

Finally, based on the previous results, the following expression which was developed by the authors of this work in a previous one, is proposed to derive the threshold stress from the threshold loads obtained by SPT tests when applying the step loading technique of 20–40 min. It involves an elastic part derived from the elastic-to-plastic load from an SPT test in air (the same used for P_{FFS} determination), P_y , and a plastic part, $(P_{th-SPT} - P_y)$, result of subtracting P_y from the threshold load; h_0 represents the sample thickness in mm, and α a correlation coefficient, found to be of 0.0967 in the X80 steel and environmental conditions studied.

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot h_0^2 \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (1)$$

As future work, in order to further validate this promising methodology, it is essential to test steels belonging to the other hardness ranges, $45 \leq \text{HRC} < 54$ and $\text{HRC} \geq 54$, to optimize the steps duration and the aforementioned ratio of six times shorter respecting ASTM F-1624, as well as the α correlation coefficient.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] Iso, 7539, Parts 1 to 9, Corrosion of Metals and Alloys (2011).
- [2] ASTM E1681-03, Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment Assisted Cracking of Metallic Materials, (2013).
- [3] ASTM F1624-18, Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique, (2018).
- [4] B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, P. González, Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique, Theoretical and Applied Fracture Mechanics 110, n° 102839, (2020).
- [5] EN 10371:2021 E, Metallic materials - Small punch test method, European standard, ICS 77.040.10, (2021).
- [6] ASTM E8/E8M 16°, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, (2016).

- [7] J.J. González, F. Gutiérrez-Solana, J.M. Varona, The effects of microstructure, strength level, and crack propagation mode on stress corrosion cracking behaviour of 4135 steel, *Metall. Mater. Trans. A* 27^a (1996) 281–290.
- [8] F. Gutiérrez-Solana, A. Valiente, J.J. González, J.M. Varona, A strain-based fracture model for stress corrosion cracking of low-alloy steels, *Metall. Mater. Trans.* (1996) 291–304, [da 27^a](#).
- [9] M.P. Manahan, A.S. Argon, O.K. Harling, The development of a miniaturized disk bend test for the determination of post irradiation mechanical properties, *J. Nucl. Mater.* 104 (1981) 1545–1550.
- [10] M. Eskner, R. Sandstrom, Mechanical property using the small punch test, *J. Test. Eval.* 32 (4) (1995) 282–289.
- [11] D.R. Petersen, J.R. Foulds, P.J. Woytowicz, T.K. Parnell, C.W. Jewett, Fracture toughness by Small Punch testing, *J. Test. Eval.* 23 (1) (1995) 3, <https://doi.org/10.1520/JTE10392J>.
- [12] F. Dobeš, K. Milíčka, Application of creep Small Punch testing in assessment of creep lifetime, *Mater. Sci. Eng., A* 510–511 (2009) 440–443.
- [13] D. Finarelli, M. Roedig, F. Carsughi, Small Punch Test on austenitic and martensitic steels irradiated in a spallation environment with 530 MeV protons, *J. Nucl. Mater.* 328 (2–3) (2004) 146–150.
- [14] M.C. Kim, Y.J. Oh, B.S. Lee, Evaluation of ductile-brittle transition temperature before and after neutron irradiation for RPV steels using Small Punch tests, *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 1799–1805.
- [15] T. Misawa, Y. Hamaguchi, M. Saito, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement studies of austenitic and ferritic steels by small punch test, *J. Nucl. Mater.* 155–157 (1988) 749–753.
- [16] T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, N. Watanabe, H. Yukawa, M. Morinaga, I. Yasuda, Enhanced hydrogen embrittlement of Pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation, *J. Alloy. Compd.* 446–447 (2007) 588–592.
- [17] T. Bai, P. Chen, K. Guan, Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless Steel 304L with Surface nanocrystallization by small punch test, *Mater. Sci. Eng., A* 561 (2013) 489–506.
- [18] T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, I. Peñuelas, B. Arroyo, Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the small punch test, *Mater. Sci. Eng., A* 626 (2015) 342–351.
- [19] T.E. García, B. Arroyo, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, J.A. Álvarez, Small punch test methodologies for the analysis of the hydrogen embrittlement of structural steels, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 86 (2016) 89–100.
- [20] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, C. Uribe, T.E. García, C. Rodríguez, Analysis of Key Factors of Hydrogen Environmental Assisted Cracking evaluation by small punch test on medium and high strength steels, *Mater. Sci. Eng., A* 691 (2017) 180–194.
- [21] B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, R. Lacalle, P. González, Rate effects on the estimation of fracture toughness by Small Punch tests in hydrogen embrittlement, *J. Strain Analysis* 54 (7–8) (2019) 390–400.
- [22] S. Cicero, R. Lacalle, F. Gutiérrez-Solana, Application of small punch techniques for the determination of gold mechanical properties, *Strain* 47 (SUPPL. 1) (2011) e484–e492.
- [23] J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, J.J. González, The influence of loading rate on hydrogen induced cracking of microalloyed steels, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 20 (5) (1997) 717–727.
- [24] I.M. Bernstein, G.M. Pressouyre, Role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels, *Noyes Publ. Park Ridge, NJ, Pittsburgh*, 1988.
- [25] J.P. Hirth, Effects of hydrogen on the properties of iron and steels, *Metall. Trans. A* 11 (6) (1980) 861–890.
- [26] P. González, S. Cicero, B. Arroyo, J.A. Álvarez, Environmentally assisted cracking behavior of S420 and X80 steels containing U-notches at two different cathodic polarization levels: an approach from the theory of critical distances, *Metals* 9 (570) (2019).
- [27] B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle, Analysis of Samples Cleaning Methods Prior to Hydrogen Content Determination in Steel, *Metals* 10 (6) (2020) 723, <https://doi.org/10.3390/met10060723>.
- [28] S. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger, *Theory of Plates Shells* (1950).

Cuarta publicación (Art. 4) [24]

Título: *“Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments”*

Autores: L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, S. Cicero, E. Guilbert

DOI: <https://doi.org/10.3390/met14080863>

Datos de la publicación: “Metals” (2075-4701)

Año: 2024, Vol.: 14(8), Art. nº: 863

Factor de impacto (2023): 2.600; Factor de impacto quinquenal: 2.700

Metallurgy & Metallurgical Engineering (2023): JCR-Q2 (25/90)

Materials Science, Multidisciplinary (2023): JCR-Q3 (247/438)

Article

Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments

Laura Andrea ¹, Borja Arroyo ^{1,*} , Jose Alberto Álvarez ¹, Federico Gutiérrez-Solana ¹, Sergio Cicero ^{1,*}  and Elise Guilbert ²

¹ Laboratory of Materials Science and Engineering (LADICIM), University of Cantabria, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Av./Los Castros 44, 39005 Santander, Spain;

laura.andrea@alumnos.unican.es (L.A.); alvareja@unican.es (J.A.Á.); gsolana@unican.es (F.G.-S.)

² POLYTECH@ PARIS-SACLAY, Pôle Universitaire d'Ingenierie D'Orsay, CEDEX, 91405 Orsay, France; elise.guilbert78@gmail.com

* Correspondence: arroyob@unican.es (B.A.); ciceros@unican.es (S.C.)

Abstract: Threshold stress in aggressive environments is usually determined by tests under constant load, which are very time-consuming, so the incremental loading technique published in the ASTM F1624 standard was created to solve this issue. This approach has been recently applied to Small Punch tests, but it requires an optimization of the incremental step times, which is carried out in this work. Three medium- and high-strength quenched and tempered steels of 35, 50 and 60 HRC are exposed to three different cathodic polarization environments of 1, 5 and 10 mA/cm² in 1N H₂SO₄ acid electrolyte with a Platinum anode, studying in each case three different step durations of one-quarter, one-sixth and one-eighth of the ones indicated in ASTM F1624. Optimal step times for Small Punch tests are derived from this work as one-sixth of the ones recommended in ASTM F1624 for tensile specimens, which are 20 min and 40 min for steps 1–10 and 11–20, respectively, in the case of 33 ≤ HRC < 45 steels, 10 min and 20 min for steps 1–10, 11–20 in the case of 45 ≤ HRC < 55 steels, and 10 min for steps 1–20 in the case of HRC ≥ 55 steels.

Keywords: threshold stress; small punch test; constant load steps



Citation: Andrea, L.; Arroyo, B.; Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F.; Cicero, S.; Guilbert, E. Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments. *Metals* **2024**, *14*, 863. <https://doi.org/10.3390/met14080863>

Academic Editor: João Manuel R. S. Tavares

Received: 26 June 2024
Revised: 20 July 2024
Accepted: 25 July 2024
Published: 27 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Currently, high-strength steels are widely employed in high-responsibility industrial applications, thanks to their higher properties, such as tensile strength, hardness and yield strength. This is the case in the automotive, oil and gas, power plants or aerospace industries, where components tend to be more and more durable and lighter while maintaining their properties [1–3].

The disadvantage of using high-strength steels is their higher susceptibility to environmental damages, such as stress corrosion cracking or hydrogen embrittlement [4], as they contain higher amounts of alloying elements than regular carbon steels, finer microstructure and less carbon [5–8]. So, its employment leads to the need for more tests to control their susceptibility to aggressive environments, with the scope of better assessing their behavior during their life in service [9,10].

The stress limit that these high-strength steels can withstand before failing in aggressive environments is known as threshold stress, and it depends on the combination of the alloy and the specific environment. To obtain the value of the threshold stress, the ISO 7539 [11] and the ASTM E1681 [12] standards are usually used. They are based on slow-strain-rate tests [10,13] and on tests under constant load, generally employing cylindrical specimens, which have the disadvantage of taking a very long time (up to 10,000 h per test [12,14,15]), and a certain number of specimens to reach enough accuracy [16,17].

Time consumption may be a scarce good on many occasions, on the one hand because of the need for fast results in order to make engineering decisions, and on the other hand

because results can sometimes be less accurate due to the difficulty in the assurance of constant environmental conditions during the whole test [9]; in the same way, testing a higher number of samples may induce higher accuracy, but will also mean more time consumption.

These disadvantages can be solved by applying the ASTM F1624 [18] instead, which allows a very interesting reduction in the test duration when obtaining the threshold stress. While ASTM F1624 [18] and ISO 7539 [11], or ASTM E1681 [12], have similarities in the type of sample proposed, cylindrical in both cases, their philosophy is totally different. The classical ISO 7539 [11] and ASTM E1681 [12] employ a set of specimens tested under maintained loads, waiting for the load that does not produce failure, considered the threshold, which can lead to tests up to 10^4 h; another option is a single-specimen test at very slow rates ($\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). The newer methodology from ASTM F1624 [18], which is just valid for steels with 33HRC or harder, consists of applying constant load steps, incrementing its load until the failure of the specimen takes place, minimizing the experimental campaigns to only a few days and a minimum of three specimens tested in the environment (two of them with a difference of 5%, which gives accuracy to the result).

In many cases, it is difficult to obtain standard-size specimens, generally in the range of 80–200 mm long and $\text{Ø}6$ –12 mm, such as local welded joints or in-service components. In those scenarios, the SPT (Small Punch test) is a very interesting alternative which can be used to estimate threshold stresses in aggressive environments, such as a hydrogen embrittlement environment [14,15].

The SPT, developed in the 1980s and recently standardized, is a quasi-non-destructive test that consists of punching a small plate-shaped specimen until its fracture (see Figure 1), while parameters such as the load applied or the deflection of the most stressed face of the specimens are registered. Its capacity to be applied to aggressive scenarios has been proved during the last decade [14,15], with the most convenient methodology determined to be the one consisting of applying incremental constant loads according to the step loading technique presented in ASTM F1624 [18].

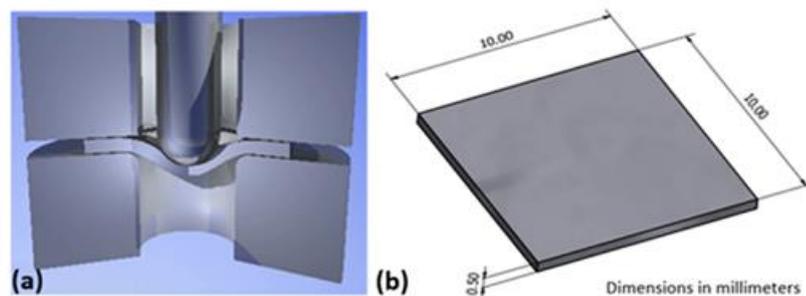


Figure 1. (a) Schematic of Small Punch test device; (b) SPT specimen geometry.

When applying SPT for the determination of threshold stress, it makes sense to reduce the step durations based on the fact that the hydrogen diffusion time to reach a steady state of saturation in the whole sample must be much shorter in an SPT specimen 0.5 mm thick than in a standard cylindrical specimen with $\text{Ø}6$ –12 mm, taking into account that diffusion time is proportional to the square of the thickness [19]. But it has also been proven that the real time necessary to embrittle SPT specimens, around 2 h according to the literature [14,15], is higher than the one theoretically estimated from calculations if using the hydrogen diffusion coefficient in iron [20].

The first publications that use SPT for this scope [14,15] have proven the methodology to obtain threshold stress in aggressive environments using convenient arbitrary times. The present paper investigates different step durations and carries out an optimization for each of the three steels' hardness ranges considered by ASTM F1624 [18]: $33 \leq \text{HRC} < 45$, $45 \leq \text{HRC} < 55$, and $\text{HRC} \geq 55$. With all this, Section 2 provides a description of the

materials used in this research and the methods followed for the analyses, Section 3 presents and discusses the obtained results, and Section 4 provides the corresponding conclusions.

2. Materials and Methods

2.1. ASTM F1624 Method

The methodology described in ASTM F-1624 [18] is a quick method to obtain the threshold stress or the threshold load to start subcritical crack growth in aggressive environments in the case of medium- to high-strength steels. First of all, a tensile test must be performed in air according to ASTM E8 [21] to obtain P_{FFS} (Fast Fracture Load). Afterwards, the step protocol to be applied is defined based on this Fast Fracture Load, fixing 20 step sequences of $P_{FFS}/20$ load each, until the sample fails, obtaining at this moment the P_{th-1} load. The next sequence leads to $P_{th-2}, P_{th-3}, \dots, P_{th-n}$. Each new sequence is determined by increasing the threshold value obtained in the prior one by 10% ($1.1 P_{th-(n-1)}$) and dividing this load again in 20 steps. A minimum of 3 sequences is required, and the final threshold load is obtained when the difference between two sequences threshold loads is lower than 5%. Figure 2 [18] summarizes the process (presenting an example where the threshold is reached after 4 sequences).

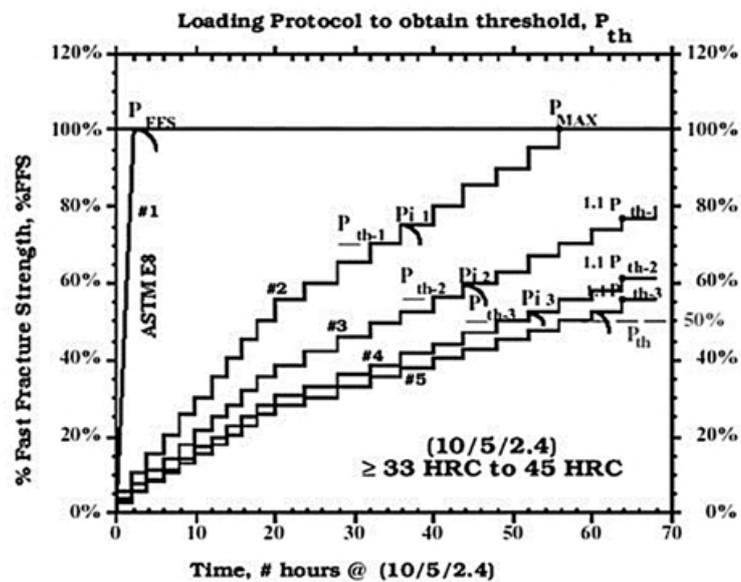


Figure 2. Schematic of the ASTM-F1624 methodology for a 33–44 HRC steel; extracted from [18].

The step duration times, so-called step load protocols, are a function of the steel hardness, as indicated in Table 1. In the lowest and medium ranges of hardness, $33 \leq HRC < 45$ and $45 \leq HRC < 55$, steps 1 to 10 have a certain duration, while steps 11 to 20 have double duration. This has the aim of allowing all the possible environmental effects in the areas of the specimen under plasticization to be close to the threshold, obtained by the effect of lower solicitation rates than at the initial steps where elasticity governs the process. In the highest hardness range, $HRC \geq 55$, all 20 steps last the same as these high-strength steels are more affected by aggressive environments, which means lower solicitation rates in harder steels, as widely stated in the literature for SPT [20] and also for conventional tests [22].

Table 1. Step load profiles based on the steel hardness, according to [18].

Hardness	Step	Step Load	Step Time (h)	Profile Code [18]
33 ≤ HRC < 45	1–10	5% of P _{FFS}	2	(10/5/2.4)
	11–20		4	
45 ≤ HRC < 55	1–10	5% of P _{FFS}	1	(10/5/1.2)
	11–20		2	
HRC ≥ 55	1–20	5% of P _{FFS}	1	(10/5/1)

2.2. Application of Step Loading Technique from ASTM F1624 [18] to Small Punch Test

When applying the step loading methodology from ASTM F1624 [18] to SPT, the same standard must be followed as explained in the previous epigraph with the only difference of adapting the step durations [14,15]. It is to be considered that, prior to carrying out each step profile, the Small Punch specimen must be immersed in the environment for enough time to ensure complete embrittlement: in [14,15], 2 h is proposed, as usually employed in SPT environmental characterizations [22].

Considering, as aforementioned, that the diffusion time is proportional to the square of the thickness [19], the required conditions of an SPT specimen 0.5 mm thick versus a standard cylindrical ø6–12 mm one will be much shorter. In practice, it has been found that the embrittlement time of 2 h in SPT specimens is approximately 6 times shorter than that commonly used for ø6–12 mm cylindrical tensile specimens, where it takes around 12 h. Therefore, for SPT specimens, it is logical to also think of step durations around 6 times shorter than the ones proposed in [18] for standard specimens, which were the ones proposed in [14,15] for the first experiences as a reasonable and convenient choice.

Based on this, various times are tested in the present paper in the order of magnitude around 6 times shorter than standard specimens, but half and double times are also explored, meaning 1/4, 1/6 and 1/8 times the ones considered in ASTM F1624 [18]. So, depending on the steel hardness ranges, the experimental plan shown in Table 2 is carried out in order to find the optimal (shortest possible) step durations to obtain the Small Punch threshold load.

Table 2. Step times investigated in the present work.

Hardness	Step	Proposal #1 (min)	Proposal #2 (min)	Proposal #3 (min)
33 ≤ HRC < 45	1–10	30'	20'	15'
	11–20	60'	40'	30'
45 ≤ HRC < 55	1–10	15'	10'	7'
	11–20	30'	20'	15'
HRC ≥ 55	1–20	15'	10'	7'

To determine the optimal step durations, the method proposed here consists of comparing the threshold loads obtained in each case. Whenever the threshold load for shorter steps remains in a range of ±5% versus previous steps duration, then it can be reduced. If the threshold load deviates more than ±5% versus the previous step duration (usually increasing its value), then the step duration used is too short and the embrittling effect cannot be completed. Finally, the optimal step duration is chosen as the one which allows the threshold load to remain constant in each steel hardness range.

2.3. Materials and Environment Employed

Three heat-treated steels, one from each of the hardness ranges considered in [18], are employed in this work, with 35 HRC, 50 HRC and 60 HRC, respectively. All of them are obtained by quenching and tempering. The 35 HRC one is a thermomechanically treated TMCR 420 steel which is microalloyed and weldable and has a ferritic–pearlitic

microstructure, containing 0.08%C. The 50 HRC and 60 HRC ones were obtained by quenching and tempering processes with Uddeholm Arne-treatable steel with just the aforementioned hardness requirement, resulting in a tempered martensitic microstructure in both cases, containing 0.95%C.

The aggressive environment used for the experiment consisted of an acid liquid solution 1N of H_2SO_4 in distilled water, prepared according to the Pressouyre method [19] with additions of As_2O_3 and CS_2 , and cathodic polarization between a Platinum electrode and the steel specimen. This method is frequently found in the literature (i.e., [14–16,22]). To simulate different levels of aggressiveness, 1, 5 and 10 mA/cm² were applied on the submerged specimen, meaning there was a total of 9 different scenarios combining the various hardness levels and environments. Figure 3 shows an image of the experimental setup.

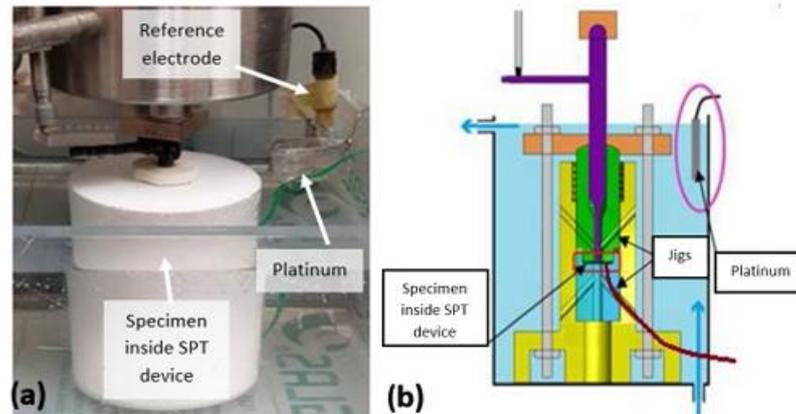


Figure 3. (a) Experimental setup to carry out the SPT tests while embrittling the sample; (b) schematic of its working principle.

3. Results

All the results from the experimental campaign are detailed in Tables 3–5, which collect the threshold load results from each P_{th} step. As an illustrative example of this, and in order not to extend the present paper too much, Figures 4–6 present the results obtained for some of the different combinations of steel and aggressiveness studied: 35 HRC material in the environment of 1 mA/cm², 50 HRC material at 1 mA/cm², and 60 HRC at 10 mA/cm². The whole set of results are plotted in a summarized way in the bar graphs shown in Figures 7–9 (same as in Tables 3–5). In each case, the different step durations investigated are plotted in different colors for one-eighth, one-sixth and one-quarter of ASTM F1624 [18] times; the SPT in air according to EN10371 [23] is also shown in grey. For 35 HRC, pink, light green and dark green correspond to 15'–30' (one-eighth), 20'–40' (one-sixth) and 30'–60' (one-quarter), respectively. For 50 HRC, blue, red and green correspond to 7'–15' (one-eighth), 10'–20' (one-sixth) and 15'–30' (one-quarter), respectively. For 60 HRC, red, pink and green correspond to 7' (one-eighth), 10' (one-sixth) and 15' (one-quarter), respectively. The different threshold loads obtained are marked with a circle indication.

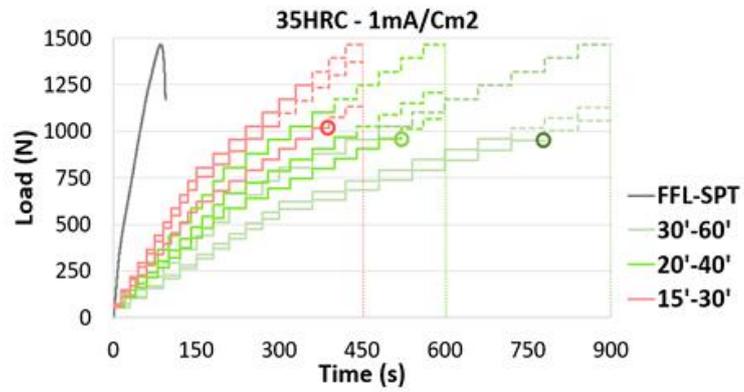


Figure 4. Step durations under study for 35 HRC steel in 1 mA/cm² environment.

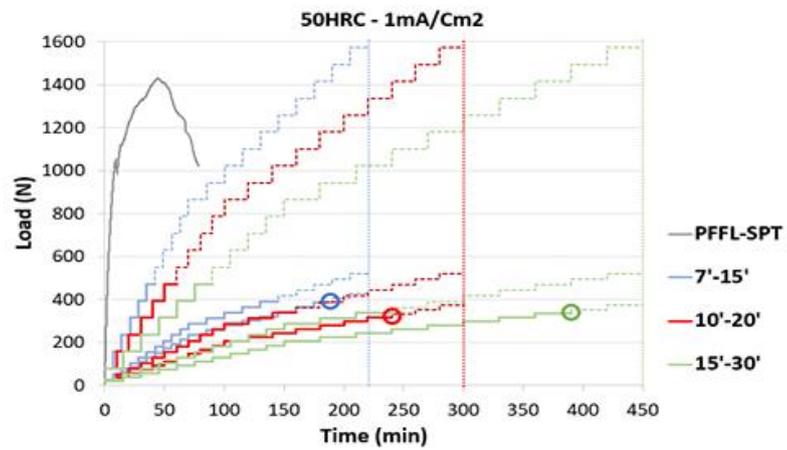


Figure 5. Step durations under study for 50 HRC steel in 1 mA/cm² environment.

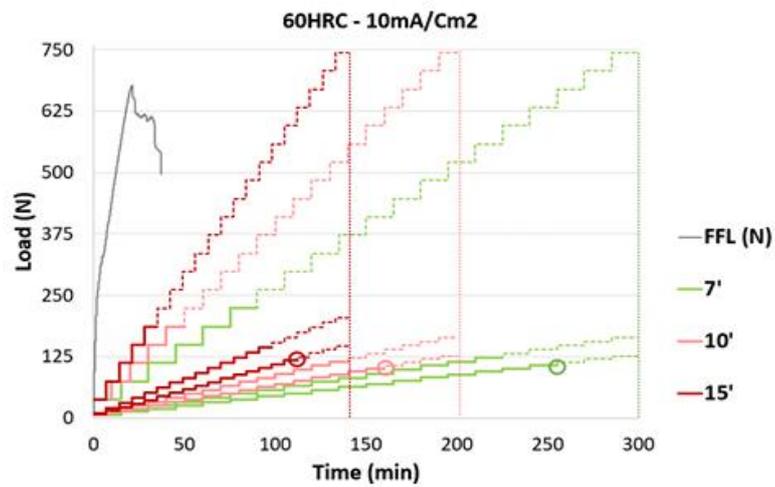


Figure 6. Step durations under study for 60 HRC steel in 10 mA/cm² environment.

Tables 3–5 below present all the results for the three steels under analysis, which are then also summarized in Figures 7–9.

In all the cases, the shortest step times (one-eighth of ASTM F-1624 [18]) show threshold values clearly higher than the ones obtained for the other two step times under study (one-sixth and one-quarter of ASTM F-1624 [18]). This means that the shorter times option gives rise to a load rate (or deformation rate) in the specimens too fast to reproduce the environmental effect, which will cause overestimation of the threshold value and compromise safety, so this option will be discarded.

In the case of the other two step times, very close values are present in all the cases. The percentage difference when comparing the threshold values obtained takes as a base the situation of one-sixth of the ASTM F1624, finding that the threshold values obtained differences smaller than 5% between one-sixth and one-quarter of the ASTM F-1624 [18]. This fact makes it possible to state that the shortest times that do not produce a significant variation in the threshold, thus being safe, are one-sixth the time recommended in ASTM F1624 for tensile specimens: 20 min and 40 min for steps 1–10 and 11–20, respectively, in the case of $33 \leq \text{HRC} < 45$ steels, 10 min and 20 min for steps 1–10 and 11–20 in the case of $45 \leq \text{HRC} < 55$ steels, and 10 min for steps 1–20 in the case of $\text{HRC} \geq 55$ steels.

Table 3. Results for the 35 HRC steel under the different step durations investigated.

Material and Environment	Steps Duration	P _{FLL-SPT} (N)	P _{th-1} (N)	P _{th-2} (N)	P _{th-3} (N)	Difference
35 HRC 1 mA/cm ²	15'–30'	1466	1246	1028	1018	+6%
	20'–40'	1466	1099	968	958	-
	30'–60'	1466	1026	959	950	−1%
35 HRC 5 mA/cm ²	15'–30'	1466	953	786	778	+16%
	20'–40'	1466	880	677	671	-
	30'–60'	1466	880	677	671	0%
35 HRC 10 mA/cm ²	15'–30'	1466	880	774	766	+25%
	20'–40'	1466	806	621	615	-
	30'–60'	1466	806	621	615	0%

Table 4. Results for the 50 HRC steel under the different step durations investigated.

Material and Environment	Steps Duration	P _{FLL-SPT} (N)	P _{th-1} (N)	P _{th-2} (N)	P _{th-3} (N)	Difference
50 HRC 1 mA/cm ²	7'–15'	1428	471	389	385	+22%
	10'–20'	1428	471	324	321	-
	15'–30'	1428	471	324	321	0%
50 HRC 5 mA/cm ²	7'–15'	1428	393	346	342	+18%
	10'–20'	1428	314	294	291	-
	15'–30'	1428	314	294	291	0%
50 HRC 10 mA/cm ²	7'–15'	1428	393	302	299	+18%
	10'–20'	1428	314	259	257	-
	15'–30'	1428	314	259	257	0%

Table 5. Results for the 60 HRC steel under the different step durations investigated.

Material and Environment	Steps Duration	P _{FLL-SPT} (N)	P _{th-1} (N)	P _{th-2} (N)	P _{th-3} (N)	Difference
60 HRC 1 mA/cm ²	7'	677	223	197	195	+7%
	10'	677	223	184	182	-
	15'	677	223	184	182	0%
60 HRC 5 mA/cm ²	7'	677	223	160	158	+8%
	10'	677	186	143	142	-
	15'	677	149	147	146	+3%
60 HRC 10 mA/cm ²	7'	677	186	133	132	+16%
	10'	677	149	115	114	-
	15'	677	149	115	114	0%

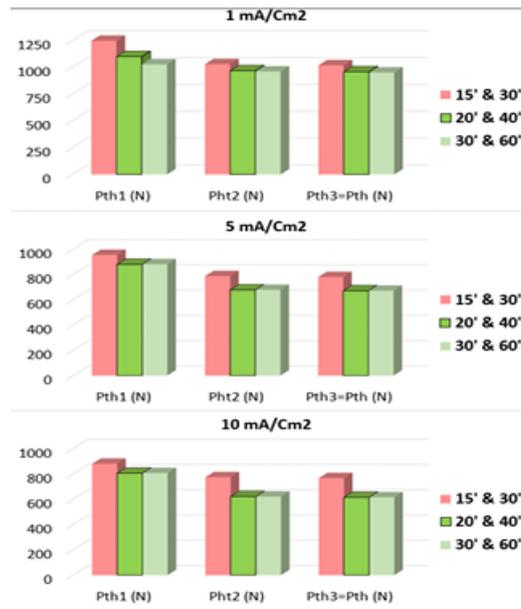


Figure 7. Threshold loads obtained under different step durations for the example case of 35 HRC steel in 1, 5 and 10 mA/cm² environments.

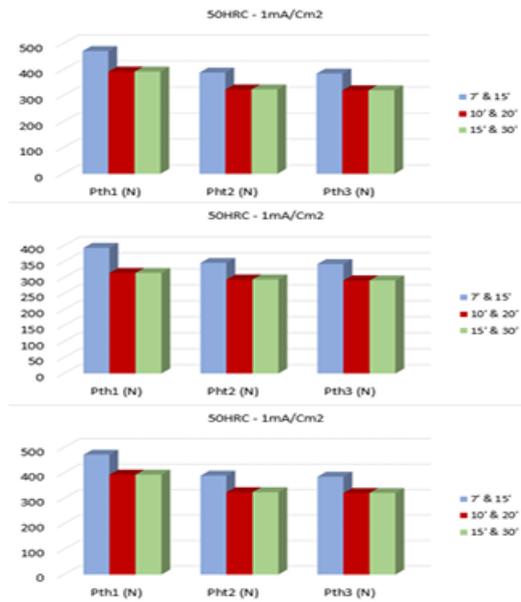


Figure 8. Threshold loads obtained under different step durations for the example case of 50 HRC steel in 1, 5 and 10 mA/cm² environments.



Figure 9. Threshold loads obtained under different step durations for the example case of 60 HRC steel in 1, 5 and 10 mA/cm² environments.

Figure 10 shows an example of the 35 HRC steel after the test at 10 mA/cm² under step times of 20 and 40 min (for steps 1–10 and 11–20), presenting SEM images of how the punch trespassed it (left) at the moment of the failure, as well as a micro image of its cross-section (right); in this case, the typical embrittled micromechanism discussed in the literature for SPT tested under a constant load in aggressive environments [14] can be observed. A transgranular fracture and secondary cracking present as a decohesion across the thickness can be observed, which mark some of the grain boundaries. It is important to note that this effect is already present in the least hard of the steels studied (35 HRC), and it is increased in the hardest steels (50 HRC and 60 HRC), more affectable by aggressive environments. This fact allows us to state that the micromechanisms present in SPT step loading tests under the proposed times are the correct ones for environmental characterizations for the three hardness ranges proposed in ASTM F1624, that is to say for steels 33HRC or harder.

After a preliminary analysis of the results shown above, in all the scenarios (combination of material hardness and aggressive environment), convergence happens after three-step sequences. In all the cases, P_{th1} was much lower than P_{FFL}, as well as notably higher than P_{th2} and P_{th3}, which are very close together. This characteristic was also found in the tests according to ASTM F1624 of 35 HRC material in the same environments [14,15] (50 HRC and 60 HRC have not been tested yet).

The aforementioned behavior is one of the bases the step loading methodology relies on to be an accurate and robust technique. On the one hand, while in each subsequent step profile, the load is reduced and the application of 20 steps is maintained, it will imply a solicitation rate reduction in each one of them. On the other hand, when two step profiles have the same or a very similar (<5% difference) threshold load, it will mean that the rate developed on them is slow enough to allow the environment–material interaction to rule the process, implying that slower rates will not derive any difference in the threshold value. Finally, performing two step profiles with less than a 5% difference in the threshold value

will mean in practice repeating the same test, which gives robustness to the technique, making the obtained value as accurate as possible in environmental scenarios.

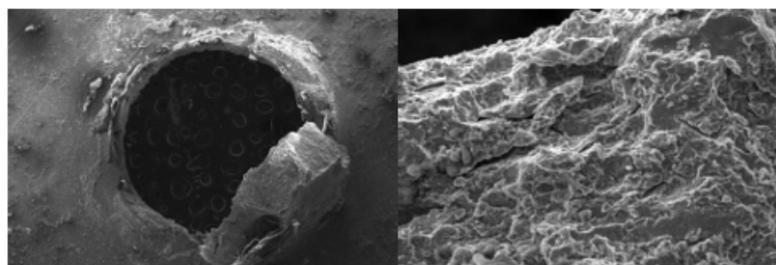


Figure 10. Example of SEM images corresponding to an SPT specimen of 35 HRC steel after being tested at 10 mA/cm² for step times of 20 and 40 min (for steps 1–10 and 11–20). Macrography (left) and cross-section (right).

In this context, when reducing the step times (one-quarter, one-sixth and one-eighth of ASTM F1624 ones), the effect will be similar. The target is to see which are the shorter times for the step profiles that derive the same threshold value as longer ones. This will be the borderline beyond which the application of shorter times will derive higher threshold non-valid values, because they would have been obtained from the domain where just the environment–material interaction rules the process.

The shortest step times that allow us to obtain a constant threshold load were in every case one-sixth of the ones recommended in ASTM F1624 for tensile specimens, which are 20 min and 40 min for steps 1–10 and 11–20, respectively, in the case of $33 \leq \text{HRC} < 45$ steels, 10 min and 20 min for steps 1–10 and 11–20 in the case of $45 \leq \text{HRC} < 55$ steels, and 10 min for steps 1–20 in the case of $\text{HRC} \geq 55$ steels. Table 6 gathers these suggestions for the different ranges of hardness.

Table 6. Optimal step load protocols for Small Punch tests based on steel hardness.

Hardness	Step	Step Load	Step Time (min)
$33 \leq \text{HRC} < 45$	1–10	5% of $P_{\text{FFS-SPT}}$	20
	11–20		40
$45 \leq \text{HRC} < 55$	1–10	5% of $P_{\text{FFS-SPT}}$	10
	11–20		20
$\text{HRC} \geq 55$	1–20	5% of $P_{\text{FFS-SPT}}$	10

Therefore, it is proven that the optimal step durations are one-sixth of the ones indicated in the ASTM F1624 standard [18] for regular tensile specimens. This attends to the fact that hydrogen must pass through the specimen's thickness to embrittle it completely (in the case of Small Punch specimens, the thickness is two orders of magnitude lower than in standard tensile specimens, 0.5 mm vs. $\varnothing 6$ –12 mm) and also to the fact that the hydrogen needs time to penetrate from the electrolyte to the metal atomic network of the steel.

4. Conclusions and Future Work

A new methodology is developed to obtain the threshold load with SPT specimens, based on the standard ASTM F1624 [18], which explains how to use constant load steps in aggressive environments, increasing them subsequently until the specimen fails. To apply this methodology, the duration of the steps has been optimized in this paper, with the optimal times found to be one-sixth of the ones indicated in the mentioned standard, which are 20 min and 40 min for steps 1–10 and 11–20, respectively, in the case of $33 \leq \text{HRC} < 45$ steels,

10 min and 20 min for steps 1–10 and 11–20 in the case of $45 \leq \text{HRC} < 55$ steels, and 10 min for steps 1–20 in the case of $\text{HRC} \geq 55$ steels.

Future work will now imply working on empirical correlations in order to directly estimate the threshold stress just based on SPT tests, as proposed in [14] by the authors of the present work. For this purpose, it would be suitable to work on calibrating experimental correlations, such as the one presented in [14], or proposing more suitable ones, covering the whole range of hardness from ASTM F1624.

Author Contributions: Conceptualization, B.A., L.A. and F.G.-S.; methodology, L.A., B.A., F.G.-S. and J.A.Á.; validation, B.A., E.G. and S.C.; formal analysis, S.C.; investigation, B.A., J.A.Á., F.G.-S., L.A. and E.G.; resources, J.A.Á., B.A. and S.C.; data curation, B.A. and E.G.; writing—original draft preparation, L.A. and B.A.; writing—review and editing, S.C. and B.A.; project administration, J.A.Á.; funding acquisition, J.A.Á. and B.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN, FORMACIÓN PROFESIONAL Y UNIVERSIDADES DEL GOBIERNO DE CANTABRIA, project DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EVALUAR LA INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE CORDONES DE ACERO PARA PRETENSADO DAÑADOS EN SERVICIO EN VISTA DE SU VIDA REMANENTE EN SERVICIO. (AYUDA FINANCIADA CONTRATO PROGRAMA GOB CANTABRIA-UC).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Dyal, R.K.; Paravathavarthini, N. Hydrogen in power plant steels. *Sadhana-Acad. Proc. Eng. Sci.* **2003**, *28*, 431–451.
2. Rehr, J.; Mrackez, K.; Pichler, A.; Werner, E. Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high and low strain rate tests. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *590*, 360–367. [[CrossRef](#)]
3. Carpio, J.; Casado, J.A.; Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F. Environmental factors in failure during structural steel hot-dip galvanizing. *Eng. Fail. Anal.* **2009**, *16*, 585–595. [[CrossRef](#)]
4. Bueno, A.H.S.; Moreira, E.D.; Gomes, J.A.C.P. Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API steel grade. *Eng. Fail. Anal.* **2014**, *36*, 423–431. [[CrossRef](#)]
5. Tiwari, G.P.; Bose, A.; Chakravarty, J.K.; Wadekar, S.L.; Totlani, M.K.; Arya, R.N.; Fotedar, R.K. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *286*, 269–281. [[CrossRef](#)]
6. Siddiqui, R.A.; Abdullah, H.A. Hydrogen embrittlement in 0.3% carbon steel used for petrochemical applications. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *170*, 430–435. [[CrossRef](#)]
7. Micheler, T.; Naumann, J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various BCC steels. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1485–1492.
8. Moody, N.R.; Robinson, S.L.; Garrison, W.M., Jr. Hydrogen effects on the properties and fracture modes of iron-based alloys. *Res. Mech.* **1990**, *30*, 143–206.
9. Sedriks, A.J. *Stress Corrosion Cracking Test Methods*; National Association of Corrosion Engineers: Houston, TX, USA, 1989.
10. Xu, H.; Xia, X.; Hua, L.; Sun, Y.; Dai, Y. Evaluation of hydrogen embrittlement susceptibility of temper embrittled 2.25Cr1Mo steel by SSRT method. *Eng. Fail. Anal.* **2012**, *19*, 43–50. [[CrossRef](#)]
11. ISO 7539; Corrosion of Metals and Alloys. Parts 1 to 9; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2011.
12. ASTM E1681-03; Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment Assisted Cracking of Metallic Materials. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2013.
13. Wang, Y.; Wang, X.; Gong, J.; Shen, L.; Dong, W. Hydrogen-precharged 304L austenitic stainless steel: Effect of plastic pre-strain. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 13909–13918. [[CrossRef](#)]
14. Arroyo, B.; Andrea, L.; Gutiérrez-Solana, F.; Álvarez, J.A.; González, P. Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch test based on the application of the incremental step loading technique. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2020**, *110*, 102839. [[CrossRef](#)]
15. Arroyo, B.; Andrea, L.; Gutiérrez-Solana, F.; Álvarez, J.A. Time optimization of step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2022**, *117*, 103206. [[CrossRef](#)]
16. Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F. An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behaviour and its applications to environmental assisted processes. *Nucl. Eng. Des.* **1998**, *188*, 185–202. [[CrossRef](#)]
17. Gutiérrez-Solana, F.; Valiente, A.; González, J.J.; Varona, J.M. A strain-based fracture model for stress corrosion cracking of low-alloy steels. *Metall. Mater. Trans. A* **1996**, *27*, 291–304. [[CrossRef](#)]

18. ASTM F1624-18; Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
19. Stevens, M.F. Effect of Microstructure and Trapping on the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of a Titanium Bearing HSLA Steel. Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1984.
20. Arroyo, B.; Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F.; Lacalle, R.; González, P. Rate effects on the estimation of fracture toughness by small punch tests in hydrogen embrittlement. *J. Strain Anal.* **2019**, *54*, 390–400. [[CrossRef](#)]
21. ASTM E8/E8M 16a; Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2016.
22. González, J.J.; Gutiérrez-Solana, F.; Varona, J.M. The effects of microstructure, strength level, and crack propagation mode on stress corrosion cracking behavior of 4135 steel. *Metall. Mater. Trans. A* **1996**, *27*, 281–290. [[CrossRef](#)]
23. EN 10371; Metallic materials—Small Punch Test Method. European Standard: Brussels, Belgium, 2021.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Quinta publicación (Art. 5) [25]

Título: *“Small Punch test correlation to estimate the threshold stress in aggressive environments by incremental step loading”*

Autores: L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, S. Cicero, F. Gutiérrez-Solana, L. Abarca

DOI: pendiente de publicación

Datos de la publicación: “Metals” (2075-4701)

Año: 2024, pendiente de publicación

Factor de impacto (2023): 2.600; Factor de impacto quinquenal: 2.700

Metallurgy & Metallurgical Engineering (2023): JCR-Q2 (25/90)

Materials Science, Multidisciplinary (2023): JCR-Q3 (247/438)



Article

Small Punch test correlation to estimate the threshold stress in aggressive environments by incremental step loading

Laura Andrea ¹, Borja Arroyo ^{1,2,*}, José A. Álvarez ¹, Sergio Cicero ^{1,*}, Federico Gutiérrez-Solana ¹ and Luis Abarca ¹

¹ Universidad de Cantabria (LADICIM), Dpto. de Ciencia e Ing. del Terreno y de los Materiales, E.T.S. de Ing. de Caminos, Canales y Puertos, Av./Los Castros 44, 39005 Santander, Spain; laura.andrea@alumnos.unican.es (L.A.C.); arroyob@unican.es (B.A.); alvareja@unican.es (J.A.A.); gsolana@unican.es (F.G.S.); ciceros@unican.es (S.C.); luis.abarca@alumnos.unican.es (L.A.G.)

² Universidad de Cantabria, Dpto. de Ing. Geografica y Tecnicas de Expresion Grafica, E.T.S. de Ing. de Caminos, Canales y Puertos, Av./Los Castros 44, 39005 Santander, Spain; arroyob@unican.es (B.A.)

* Correspondence: arroyob@unican.es (B.A.); ciceros@unican.es (S.C.)

Abstract: The present work deepens on the validation of the incremental step loading technique (ASTM F1624 standard) when applied to Small Punch tests (SPT) for the threshold load determination of medium and high strength steels in aggressive environments, as a novel alternative to conventional time-consuming tests under constant load. It completes previous works led by the authors on this topic, where optimal step times were derived, and a model to estimate threshold stresses from SPT threshold loads in aggressive environments were presented. In the present research, this model is validated for steels covering the whole range of hardness marked by ASTM F1624, calibrating it as a function of the material hardness. For this purpose, four medium and high-strength steels of 33, 35, 50 and 60 HRC (Hardness Rockwell C) are exposed to three different cathodic polarization environments of 1, 5 and 10 mA/cm² in 1N H₂SO₄ acid electrolyte connected to a Platinum anode. Threshold stresses in these circumstances are obtained by both uniaxial specimens following ASTM F1624 and their homologous threshold loads by Small Punch tests according to the authors' proposal. Finally, the aforementioned model, consisting on a correlation based on composing an elastic and a plastic part, is calibrated. The elastic part is dependent just on the elastic-to-plastic transition SPT load, while the plastic part is ruled by a material hardness-dependent coefficient calibrated for steels with hardness of 33HRC or higher.

Keywords: threshold stress; small punch test; incremental step loading technique; aggressive environment; medium and high strength steels; hydrogen embrittlement.

Citation: To be added by editorial staff during production.

Academic Editor: Firstname Last-name

Received: date

Revised: date

Accepted: date

Published: date



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The mechanical properties of high strength low alloy steels have made them very attractive and interesting materials to high demanding industries, such as aerospace, automotive or oil-gas, increasing continuously their range of applications. One of the few disadvantages, though, is their susceptibility to stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement when exposed to harsh environments, which are relatively frequent in such industrial applications. Some well-known examples are the gas transport, where H₂S is considerably present, or offshore applications where cathodic polarization is produced, inducing hydrogen in the steel.

A derived issue is that the standardized tests used to characterize materials under aggressive environments [1,2] do need a large amount of resources regarding the amount of material to be tested and, mainly, in terms of time, given that slow strain rate tests have to be carried out in environment in order to obtain the threshold stress, below which the failure of the specimen does not take place. Besides the intrinsic inaccuracy of these

methods, 10-to-12 specimens are usually required, achieving more than 10000 hours per test [1,2].

To solve this time-consuming conditions, the methodology presented in ASTM F1624 standard [3] was derived. It consists on the application of certain sequences of constant loads that are incremented by timed steps until the specimen failure, which is caused by the combined action of the aggressive environment and the applied load. With this method, the threshold stress, σ_{th} , can be determined in a few days testing a minimum of 3 uniaxial specimens.

Moreover, regarding the material requirements, there are situations where it is not possible to obtain specimens according to conventional standards, such as in-service components, welded joints, local areas, complex geometries, small thicknesses, etc. For these situations the Small Punch test has been positioned as an alternative [4] in the last decade, being ruled by EN 10371 [5] and ASTM E3205 [6] standards, but none of them consider the characterization in aggressive environments. In recent works [7-9] a proposal was presented and optimized by the authors of the present research, estimating the threshold load in aggressive environments based on an adaptation of the ASTM F1624 methodology to Small Punch tests.

The present work extends and validates the proposed incremental SPT step methodology, deepening into the model that estimates the threshold stress from the SPT threshold load [7] and incorporating the corresponding optimal step times [8,9]. The ultimate advance achieved in this paper is the calibration of a model that allows obtaining the threshold stress based (solely) on SPT tests, with limited experimental scatter (below 10%), and based on both an elastic part depending on the elastic-to-plastic transition SPT load, and a plastic part ruled by a material hardness-dependent coefficient covering $33 \leq HRC < 45$, $45 \leq HRC < 55$ and $HRC \geq 55$ ranges.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Four steels have been used in this research. On the one hand, a X80 rolled steel [10], commonly used in gas and petroleum low temperature transportation, with a hardness of 35 HRC, and a S420 weldable thermomechanically treated steel [11] of 33 HRC, used in pressure vessels, power plants and offshore structures; on the other hand, two commercial Uddeholm Arne tool steels of 50 HRC and 60 HRC, hardened both by quenching and tempering. The first two steels have a ferritic-pearlitic microstructure, whereas the last two steels have a tempered martensitic microstructure, as shown in Figure 1. The chemical compositions of the four steels are presented in Table 1, and their mechanical properties are gathered in Table 2.

Table 1. Chemical composition of the four steels analyzed (weight %)

	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Ti	Nb	W
X80	0.070	0.180	<0.005	<0.005	1.830	0.030	-	0.150	0.020	0.030	-	-	0.030	-
S420	0.080	0.280	0.001	0.012	1.440	0.030	0.030	0.003	0.015	0.026	0.005	0.015	0.031	-
50 HRC	0.947	0.310	<0.035	<0.005	1.093	-	0.614	-	-	-	0.113	-	-	0.598
60 HRC	0.951	0.300	<0.035	<0.005	1.013	-	0.599	-	-	-	0.109	-	-	0.611

Table 2. Mechanical properties of the four steels analyzed.

	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	e_u (%)
X80	209,9	621,3	692,9	29,6
S420	206,4	447,7	547,1	21,7
50 HRC	216,6	1810,7	1935,9	3,1
60 HRC	190,8	929,8	1995,5	1,9

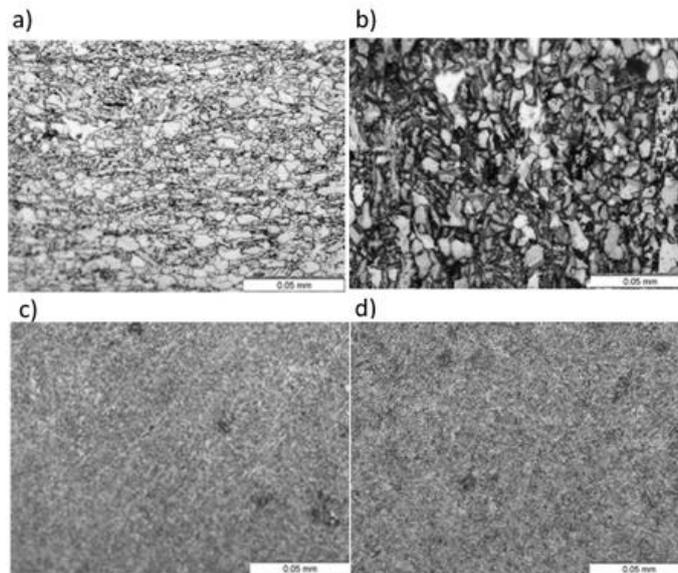


Figure 1. Microstructure of: a) X80 steel, ferritic-pearlitic; b) S420 steel, ferritic-pearlitic c) 50 HRC steel, tempered martensite and d) 60HRC steel, tempered martensite.

85
86
87
88

2.2. Aggressive environments

89

In order to obtain a proper material characterization under Hydrogen Induced Cracking (HIC) [12] conditions, a simulated hydrogen environment is used in this work, also providing a cathodic polarization of the specimens [13]. In order to achieve different hydrogen absorption levels, and therefore, to simulate different environment aggressiveness, the intensity of the electric current applied during the cathodic polarization [14] was fixed at 1, 5 and 10 mA/cm². The electrolyte used was a 1 N H₂SO₄ solution in distilled water, containing 10 mg of As₂O₃, prepared according to Pressouyre’s method [15] and with 10 drops of CS₂ per liter, the final acid pH being between 0.65 and 0.80. The specimen works as an electrode, a platinum grid as counter electrode, a saturated calomel electrode as the reference electrode and the tests are performed at room temperature (20 ± 2 °C), with continuous water agitation to remove hydrogen bubbles from the specimen surface and, thus, avoiding local corrosion deposits [16].

90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102

2.3. Tensile tests according to ASTM F1624 [3]

103

The target of these tests is to determine the threshold load (P_{th}) and the corresponding threshold stress (σ_{th}), following the standard ASTM F1624 [3]. With this purpose, tensile cylindrical specimens were machined [17] with a central diameter of 6 mm, while the area to be tested was completely immersed in the solution. Special care must be taken to locate the specimen in the electrolytic cell, assuring an electrical isolation of the specimen while keeping the cell tightness. Before starting the mechanical step loading, the specimens were previously exposed to the same embrittling environment during 24 h to assure a proper hydrogen distribution [15]. Based on the steel hardness, the load step protocol to be applied is defined in Table 3, with the experimental setup being shown in Figure 2.

104
105
106
107
108
109
110
111
112
113

Table 3. Step load profiles according to ASTM F1624 [3]

114

Hardness	Step	Step Load	Step Time (h)	Profile Code [3]
33 ≤HRC <45	1-10	5% of P _{FFL}	2	(10/5/2,4)
	11-20		4	
45 ≤HRC <55	1-10	5% of P _{FFL}	1	(10/5/1,2)
	11-20		2	
≥55	1-20	5% of P _{FFL}	1	(10/5/1)

115



Figure 2. General view of the experimental setup for step load profiles just after specimen failure.

116

117

ASTM F1624 [3] indicates the following procedure to be followed to determine the threshold, as shown in Figure 3: as a first step, a tensile test is performed in air according to [17] to obtain the Fast Fracture Load (P_{FFL}). Next, the step protocol is defined with 20-step-sequences of P_{FFL}/20 load value each step, until the sample failure is reached, which gives P_{th-1} load value. The following step sequences, increasing the threshold load obtained by 10%, provides the values for P_{th-2}, P_{th-3}, ... P_{th-n}, respectively. With a minimum of 3 sequences the final threshold load is obtained as soon as the difference between two consecutive sequence threshold loads is below 5% (the load corresponding to one step). This is to allow the environment to produce its embrittling effect close to the threshold in the areas of the specimen under plasticization, due to the lower sollicitation rates at the last steps when compared to those at the initial steps (where the process is governed by elasticity instead). Note that in the highest hardness range from Table 3, HRC ≥ 55, all 20 steps last the same, being usually the case of very high strength steels, which are more affected by aggressive environments [18].

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

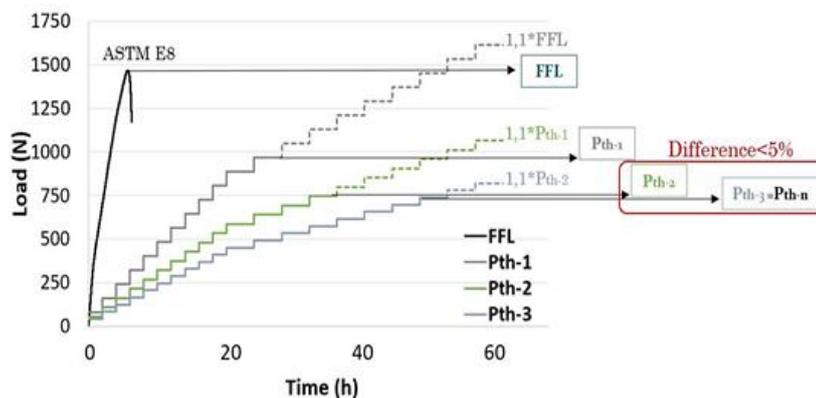


Figure 3. Schematic of the ASTM-F1624 methodology for a 33≤HRC<45 steel.

133

134

2.4. Small Punch Test (SPT) main concepts

The SPT is a quasi- non-destructive test since the extraction of the small amount of material required does not compromise the component's integrity, allowing to test in-service materials (repairing sampling hollows). It was firstly developed in the 1980's, and nowadays it has become a worldwide alternative for the estimation of mechanical properties when it is not possible to obtain specimens that fit regular standards; both European [5] and American [6] standards have been published, covering tensile, creep and fracture properties estimations.

SPT consists of punching a plane specimen (0.5mm of nominal thickness and less than 1cm² of cross section) deforming it until break. Figure 4 shows the device used for the performance of the tests is this work, according to the European standard [5].

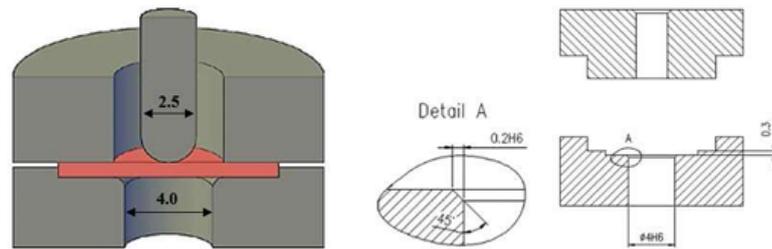


Figure 4. Small Punch Test experimental device used in this work (left) including the recommendations of the European standard [5]; dimensions in mm.

During the test, the force and the punch displacement are registered continuously, obtaining the type of curves shown in Figure 5 [7]. In ductile scenarios (Figure 3.a) the curve has two changes of curvature and the specimen rupture surface a semicircular shape (smile-type), while in brittle or embrittlement scenarios (Figure 3.b) the curve has just one change of curvature, being completely convex after it, and the specimen breaking is multi radial (star-type). In both cases, two main parameters can be pointed:

- P_y : elastic-to-plastic load, marks the beginning of plastics effects on the specimen, so the end of its pure elastic behavior; is identified with the first convexity change in the curve [4].
- P_{max} : maximum load reached during the test, after which the sample's collapse is imminent. The energy below the test curve, E_{sp} , is defined up to this maximum load.

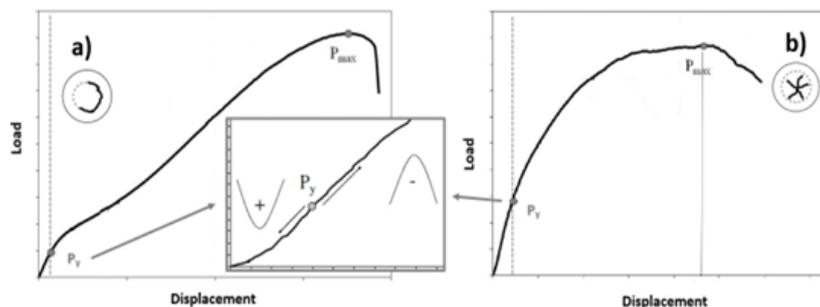


Figure 5. Schematic of the SPT Load-Displacement curves; a) ductile material, b) brittle material.

2.5. Application of ASTM F1624 [3] step methodology to SPT

The aim of the research carried out in this work, as well as in the previously published works [7-9], has been to apply the incremental step loading technique to SPT as strictly as possible, assuming the necessary adaptations.

SPT specimens are 10x10 mm² square plates with a thickness of 0,5±0,01mm, according to [5] and as validated in [19-23]. Therefore,

- some modifications had to be performed based on the small punch particularities:
- Firstly, $P_{FFL-SPT}$ is obtained in this case from an SPT test in air according to [5]; this test is also used to derive the elastic-to-plastic load, P_y , as the first inflexion point of the obtained load-displacement curve, as described in [7].
 - Then, given that the diffusion time is proportional to the square of thickness [24], the SPT specimens must be previously immersed in the environment during less time than that taken by conventional specimens. 2 hours was derived to be the most suitable time according literature [25].
 - Also, for a similar reason, according to [8,9], the optimal step times combining a complete environmental affection with the shortest possible time, were phenomenologically proved to be equal to one-sixth of the durations indicated in the ASTM F1624 standard [26] for each hardness range, as presented in Table 4.

Table 4. Step load profiles employed in the SPT proposal

Hardness	Step	Step Load	Step Time (min)
33 ≤HRC <45	1-10	5% of $P_{FFL-SPT}$	20
	11-20		40
45 ≤HRC <55	1-10	5% of $P_{FFL-SPT}$	10
	11-20		20
≥55	1-20	5% of $P_{FFL-SPT}$	10

The device employed was an electrolytic cell in which the SPT sample is embedded into two jigs and punched by the action of the load applied on it, while completely immersed in the solution during the whole test (see Figure 4).

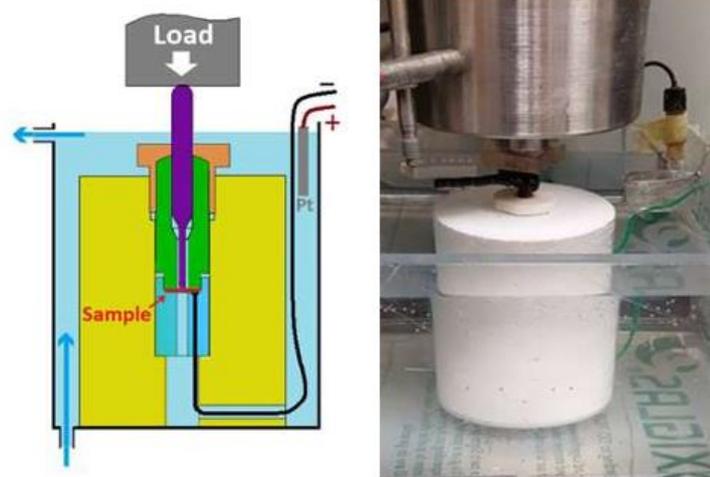


Figure 6. Schematic (left) and overview (right) of the testing device for SPT tests.

2.5. Estimation of the threshold stress (σ_{th}) based on the SPT threshold load (P_{th-SPT}) 190

Based on the proportionality in the threshold stress reduction (uniaxial specimens) 191
 and the SPT threshold load reduction, together with the findings shown in literature 192
 [27,28], a model to estimate σ_{th} based on P_{th-SPT} was presented by the authors in [7]. 193
 The threshold stress, σ_{th} , derived from SPT is calculated as the sum of two terms: one elastic 194
 (σ_{el-SPT}), not affected by the environment, and one plastic (σ_{pl-SPT}) assisted by environ- 195
 ment phenomena, which tends to provide the biggest contribution to the final value. 196

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} \quad (1)$$

The elastic component can be obtained from the elastic-to-plastic load, P_y , which de- 197
 termines the start of plastic phenomena; it is derived from the SPT test in air, which according 198
 to [5] it is employed to determine P_{FEEL} (as mentioned in subsection 2.3). Then, the elastic 199
 part is calculated, based on [29], as the maximum stress in the most stressed face of a 200
 circular plate of thickness “ h_0 ” embedded around the entire perimeter and subjected to a 201
 centered vertical load “ P_y ”, as shown in equation (2): 202

$$\sigma_{el-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y \quad (2)$$

The plastic component follows the usual approach in SPT correlations to determine 204
 tensile parameters such as yield stress or tensile strength [5, 27], consisting of normalizing 205
 the load by “ h_0^2 ” and employing a correlation coefficient. However, in this case, as proved 206
 in previous works [7], just the plastic part of the SPT threshold load ($P_{th-SPT} - P_y$) contributes 207
 to its calculation (as P_y has already been included in the elastic one), resulting in the fol- 208
 lowing expression: 209

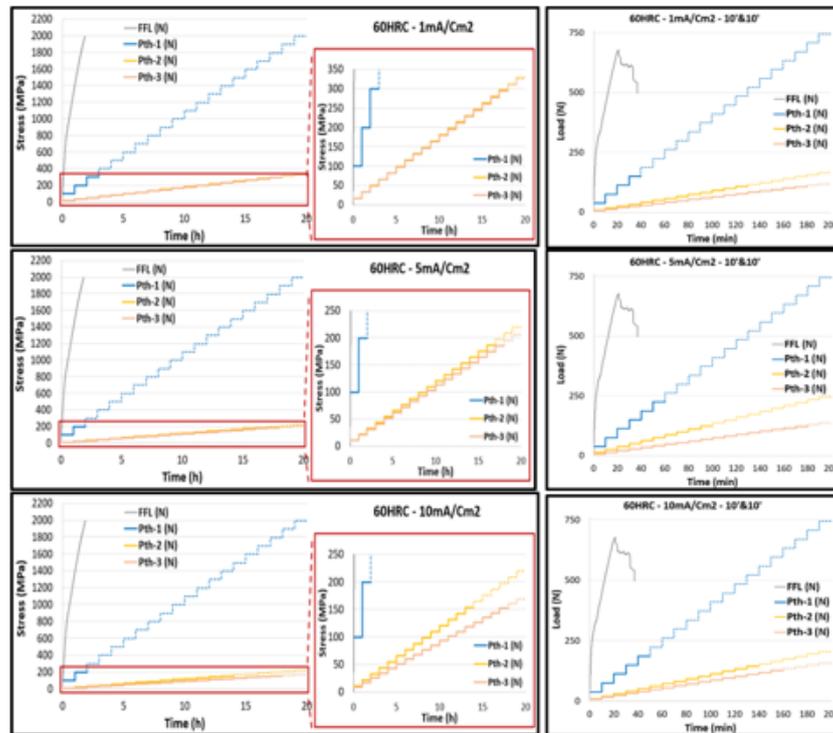
$$\sigma_{pl-SPT} = \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (3)$$

Where “ α ” is a dimensionless correlation coefficient, loads are introduced in Newton 210
 and “ h_0 ” in millimeters. This leads to: 211

$$\sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (4)$$

3. Results 212

As an example, Figure 7 presents for 50HRC steel the results in both, ASTM F1624 [3] 213
 tests with cylindrical specimens and SPT tests according the proposal presented, while 214
 Table 5 collects, for all the different material and environment combinations, the threshold 215
 load values obtained with the proposed SPT method and their corresponding threshold 216
 stress counterparts according to ASTM F1624 [3]. Also, the values of P_y obtained in the 217
 SPT in air are included. Figure 8 presents graphically the values gathered in Table 5: a 218
 certain correlation is found between the two threshold parameters (SPT load and F1624 219
 stress), indicating some dependency between them. 220



225
226
227
228
229

Figure 7. Threshold stress according to ASTM F1624 (left) and their corresponding threshold load values obtained with the proposed SPT method (right).

Table 5. Results of SPT tests according to the proposal, and tests results on uniaxial specimens according to ASTM F1624 [3]

230
231

	P _y (SPT)		Fast Fracture Load		1 mA/cm ²		5 mA/cm ²		10 mA/cm ²	
	Proposal P _y (N)	Proposal P _{th-SPT} (N)	ASTM FFL (MPa)	Proposal P _{th-SPT} (N)	ASTM σ _{th} (MPa)	Proposal P _{th-SPT} (N)	ASTM σ _{th} (MPa)	Proposal P _{th-SPT} (N)	ASTM σ _{th} (MPa)	
X80 (35HRC)	121	1490	693	943	526	628	446	620	426	
S420 (35HRC)	69	1465	548	812	379	625	265	594	257	
50 HRC	22	1428	1917	321	337	291	295	257	247	
60 HRC	10	677	1975	182	293	142	185	114	152	

232

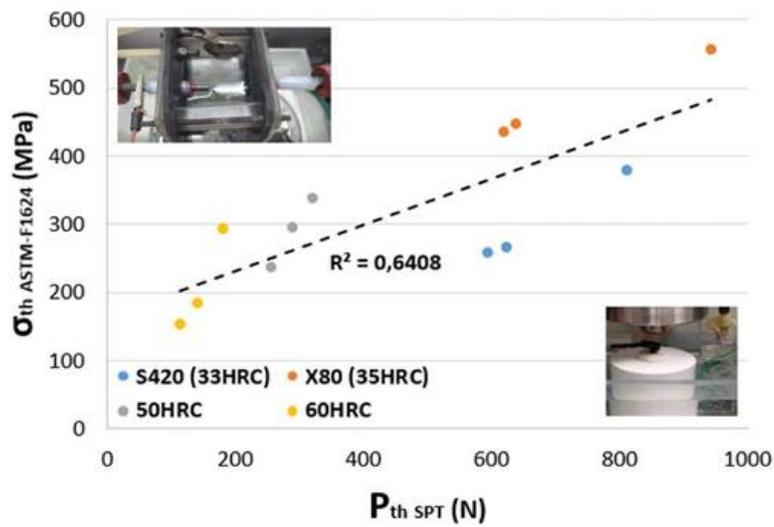


Figure 8. Correlation found between the SPT threshold load and the ASTM F1624 stress value in the various materials and stresses and environments under study.

Given that the threshold stress obtained by both methods must be equal:

$$\sigma_{th-ASTM} = \sigma_{th-SPT} = \sigma_{el-SPT} + \sigma_{pl-SPT} \rightarrow \sigma_{pl-SPT} = \sigma_{th-ASTM} - \sigma_{el-SPT} \quad (5)$$

And equating the plastic components from equations (3) and (5):

$$\sigma_{th-ASTM} - \sigma_{el-SPT} = \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \rightarrow \sigma_{pl-SPT} = \alpha \cdot \frac{(P_{th-SPT} - P_y)}{h_0^2} \quad (6)$$

Now, generating a lineal regression that passes through the origin, α can be calculated directly as the slope of the resulting line. As it can be observed in Figure 9, this has been done for each one of the four materials being analyzed in the three environments tested, providing satisfactory regression coefficients. **Error! Reference source not found.** summarizes the values of α obtained for each material whereas **Error! Reference source not found.** plots the dependence of the parameter α with the material hardness (HRC). It must be pointed that, as the ASTM F1624 methodology is just valid for steels of hardness over 33HRC, the SPT proposal has been validated in the same range, so it is just valid for those situations. This finds its origin in the fact that are medium and mostly high strength steels those facing environmental problems, so the step methodology has just been studied in those cases (relationship of hardness and strength) for a practical reason.

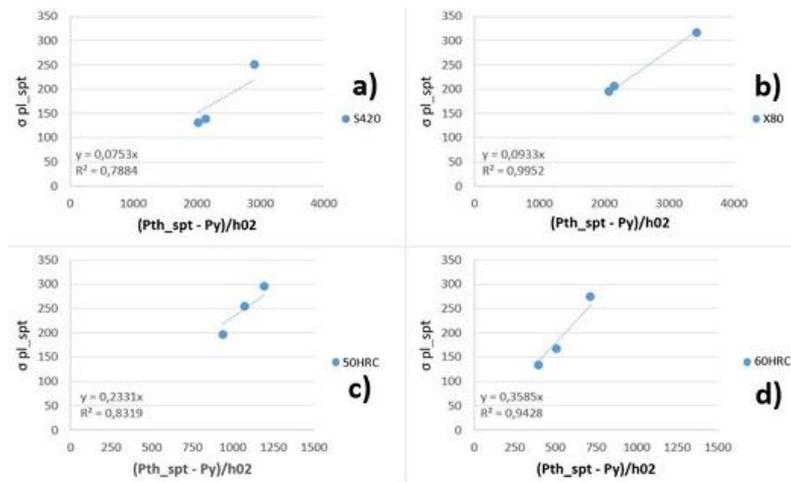


Figure 9. Adjustment of α coefficient for the materials and the environments analyzed in this work: a) S420; b) X80; c) 50HRC; d) 60HRC.

Table 6. α coefficient value obtained with the model adjustment in the materials and environments studied.

Material (HRC)	Hardness (HRC)	α
S420	33	0,0753
X80	35	0,0933
50HRC	50	0,2331
60HRC	60	0,3585

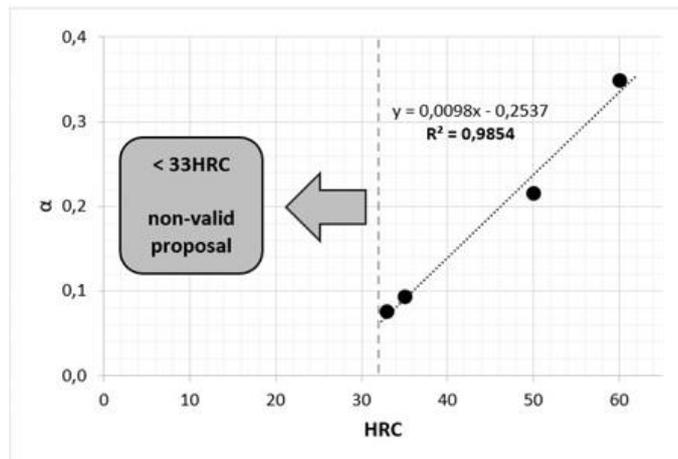


Figure 10. Correlation between α coefficient and HRC hardness.

4. Discussion

From the analysis of the presented results, the α coefficient does not seem to depend on the environment. However, α maintains a clear dependency on the material hardness in the range of materials and environments covered in this research, as it has been shown in Table 6 and Figure 10.

By implementing the above exposed dependency of the α coefficient in equation (4), the threshold stress values may be easily estimated from the SPT threshold loads obtained in the small punch tests (Table 5). Figure 11 shows the comparison between the threshold values obtained from conventional tensile specimens and those derived from the SPT. It can be appreciated that the values are always contained within a $\pm 10\%$ deviation, as usual in SPT estimations.

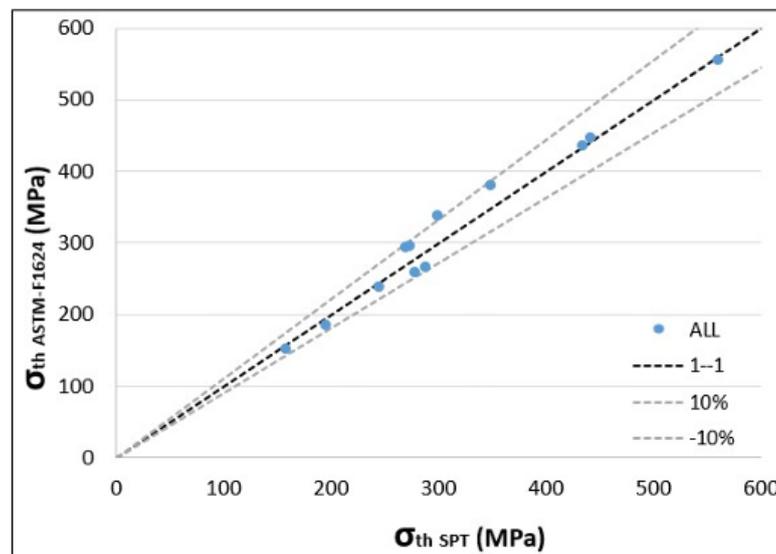


Figure 11. Proposed estimation of threshold stress based on SPT tests.

Similar correlations could be obtained with other hardness scales such as HV (Vickers) and HB (Brinell). However, ASTM F1624 works with HRC (Rockwell) and a conversion of units would be less operational without providing any additional advantage.

5. Conclusions

This paper provides a comprehensive validation of the model proposed by the authors that allows the threshold stress defined by ASTM F1624 to be estimated from small punch tests results. The model consists on a correlation composed by an elastic and a plastic part, and it significantly reduces the time and material requirements of conventional tests. The validation provides a sound methodology to estimate the threshold stress in medium and high strength steels with hardness above 33 HRC.

Four materials and three levels of aggressiveness have been employed, incorporating the optimal step times defined in literature, in order to calibrate the model for $33 \leq \text{HRC} < 45$, $45 \leq \text{HRC} < 55$ and $\text{HRC} \geq 55$ ranges. However this ranges, initially proposed in ASTM F1624 for conventional tests, could be unified for SPT tests if 20' and 40' minutes are used for 1 to 10 and 11 to 20 steps in the whole range of hardness over 33HRC.

It has been proved that the elastic part only depends on the elastic-to-plastic transition SPT load (P_y), while the plastic part is ruled by a material hardness-dependent coefficient. This coefficient has been found to be, in practice, independent of the environment, so the real dependences of the methodology come just from the material in terms of its elastic properties (P_y) and its hardness (α).

Future works should extend the proposed methodology to other environments and/or materials, in order to make the approach more robust if possible.

Author Contributions: Conceptualization, L.A.C., B.A., J.A.A. and F.G.S.; methodology, B.A., L.A.C. F.G.S. and J.A.Á.; validation, L.A.C., B.A., L.A.G. and S.C.; formal analysis, S.C.; investigation, L.A.C., B.A., J.A.A., F.G.-S. and L.A.G.; resources, J.A.A., B.A. and S.C.; data curation, L.A.C., B.A. and L.A.G.; writing—original draft preparation, L.A.C. and B.A.; writing—review and editing, B.A., S.C. and F.G.S.; project administration, J.A.A.; funding acquisition, J.A.A. and B.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN, FORMACIÓN PROFESIONAL Y UNIVERSIDADES DEL GOBIERNO DE CANTABRIA, Project DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EVALUAR LA INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE CORDONES DE ACERO PARA PRETENSADO DAÑADOS EN SERVICIO EN VISTA DE SU VIDA REMANENTE EN SERVICIO. (AYUDA FINANCIADA CONTRATO PROGRAMA GOB CANTABRIA-UC).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- ISO 7539. Corrosion of Metals and Alloys. 2011. 324
- ASTM E1681-03, Test method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment Assisted Cracking of Metallic Materials. 2013. 325
- ASTM F1624-18; Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018. 326
- Lacalle, R.; Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F.; Analysis of key factors for the interpretation of small punch test results, *Fatigue and Fracture of Engineering Materials & Structures* 31, pp. 481-489, 2008. 327
- EN 10371:2021 E, Metallic materials – Small punch test method, European standard, ICS 77.040.10, (2021). 328
- ASTM E3205-20; *Standard Test Method for Small Punch Testing of Metallic Materials*, ASTM International, 2020. 329
- Arroyo, B; Andrea, L; Gutiérrez-Solana, F; Álvarez, J.A; González, P. Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 110, 2020, 102839. [\[CrossRef\]](#). 330
- Arroyo, B; Andrea, L; Gutiérrez-Solana, F; Álvarez, J.A Time optimization of the step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 117, 2022, 103206. [\[CrossRef\]](#). 331
- Andrea, L; Arroyo, B; Álvarez, J.A; Gutiérrez-Solana, F; Cicero, F; Guilbert, E. Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments, *Metals indexed journal*, 2024. [\[CrossRef\]](#). 332
- Specification API 5LD, Specification for CRA clad or lined steel pipe, American Petroleum Institute, 2009. 333
- BS EN 10225:2009, Weldable Structural Steels for Fixed Offshore Structures Technical Delivery Conditions, 2009. 334
- Hamilton, J.M. The challenges of deep-water arctic development, *Int. J. Offshore Polar Eng.* 21 (2011), 241-247. 335
- Wei, R.P. Hydrogen Effects in Metals, in: Bernstein, A.W. Thompson (Eds.), AIME, New York, NY, 1981, pp. 677-690. 336
- Álvarez, J.A; Gutiérrez-Solana, F. An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behaviour and its applications to environmental assisted processes, *Nucl. Eng. Des.* 188, (1998), 185-202. 337
- Bernstein, J.M; Pressouyre, G.M. Role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels, *Noyes Publ.* Park Ridge, NJ, Pittsburgh, 1988. 338
- ISO 7539, Parts 1 to 9, Corrosion of Metals and Alloys, (2011). 339
- ASTM Standards. *ASTM E-8*, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic materials, 2004. 340
- Arroyo, B; Álvarez, J.A.; Gutiérrez-Solana, F; Lacalle, R; González, P. Rate effects on the estimation of fracture toughness by small punch tests in hydrogen embrittlement. *J. Strain Anal.* 2019, 54, 390-400. [\[CrossRef\]](#). 341

19. Arroyo, B; Andrea, L; González, P; Álvarez, J.A; Lacalle, R. Application of the incremental step loading technique to small punch tests in hydrogen embrittlement, *Proceedings of the ASME 2019, Pressure Vessels & Piping Conference PVP2019*, July 2019, Sant Antonio TX USA. 354-356
20. Arroyo, B; Andrea, L; González, P; Álvarez, J.A; Cicero, S; Lacalle, R; Fernández A. Validation of the incremental step loading technique application to small punch tests in aggressive environments in X80 steel, *Proceedings of the ASME 2020, Pressure Vessels & Piping Conference PVP2020*, July 2020, Virtual. 357-359
21. 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, *Mater. Sci. Eng. A* 691 (2017) 180-194. 360-361
22. 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*, vol.16, pp. 89-100, 2016. 362-363
23. García, T.E. et al. Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the small punch test. *Materials Science and Engineering, A* 626 (2015), 342-351. 364-365
24. Stevens, M.F. Effect of Microstructure and Trapping on the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of a Titanium Bearing HSLA Steel. Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1984. 366-367
25. González, J.J.; Gutiérrez-Solana, F.; Varona, J.M. The effects of microstructure, strength level, and crack propagation mode on stress corrosion cracking behavior of 4135 steel. *Metall. Mater. Trans. A* 1996, 27, 281–290. [[CrossRef](#)] 368-369
26. Andrea, L; Arroyo, B; Álvarez, J.A; Gutiérrez-Solana, F; Cicero, S; Guilbert, E. Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments, *Metals indexed journal*, 2024. [[CrossRef](#)] 370-371
27. Mao, X; Takahashi, H. Development of a further-miniaturized specimen of 3 mm diameter for TEM Disk (3 mm) Small Punch Tests, *J. Nucl. Mater.* 150 (1987), 42-52. 372-373
28. Cheon, J.S, Kim, I.S. Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 Duplex stainless steel by small punch test. *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 96-103. 374-375
29. Timoshenko, S; Woinowsky-Krieger, S. Theory of plates and shells, 1950. 376

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content. 377-379

380
381
382

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] D.A. Jones, «Principles and prevention of corrosion, 2nd Ed.», *Macmillan Publishing Company*, Nueva York, 1992.
- [2] R.P. Gangloff, «Hydrogen assisted cracking of high strenght alloys», Charlottesville, 2003.
- [3] B.F. Brown, «Stress corrosion cracking control measures», *Natl. Bur Stand Monogr.*, 1977.
- [4] J. Rehrl, K. Mraczek, A. Pichler, E. Werner, «Mechanical properties and fracture behaviour of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high and low strain rate tests», *Materials Science & Engineering A*, 590, 360-367, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.044>
- [5] J. Navas, «Diseño y PWHT de aceros avanzados de alta resistencia para cadenas de líneas de fundeo», Tesis doctoral, *Universidad del País Vasco*, Bilbao, 2015.
- [6] J.A. Álvarez, «Fisuración inducida por hidrógeno de aceros soldables microaleados. Caracterización y modelo de comportamiento», Tesis doctoral, *Universidad de Cantabria*, 1998.

- [7] Página web de Norvento Enerxia, <https://www.norvento.com/blog/la-actualidad-del-hidrogeno/>, consultada el 2 de Agosto de 2024.
- [8] P. González, «Planteamiento y validación de una metodología de análisis de la fisuración inducida por ambiente basada en la teoría de las distancias críticas», Tesis Doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2019.
- [9] M.B. Djukic, G.M. Bakic, V. Sijacki Zeravcic, A. Sedmak, B. Rajcic, «The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion», *Eng. Fract. Mech.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>
- [10] J. Venezuela, Q. Liu, M. Zhang, Q. Zhou, A. Atrens, «A review of hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steels», *Corros. Rev.* 34 (2016) <https://doi.org/10.1515/corrrev-2016-0006>
- [11] B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle, «Analysis of simples cleaning methods prior to hydrogen content determination in steel», *Metals indexed journal* ISSN 2075-4701, 2020,10,723; <https://doi.org/10.3390/met10060723>
- [12] ISO Standard 7539 - Parts 1 to 9, «Corrosion of metals and alloys».
- [13] ASTM E-1681, «Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials», *ASTM International*, 2013.
- [14] ASTM F1624-18, Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique, 2018.
- [15] B. Arroyo, «Caracterización mecánica de aceros de alta y media resistencia en condiciones de fragilización por hidrógeno mediante los ensayos small punch», Tesis doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2017.
- [16] T.E. García, B. Arroyo, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, J.A. Álvarez, «Small punch test methodologies for the analysis of the hydrogen embrittlement of structural steels», *Theor. Appl. Fract. Mech.* 86 (2016) 89-100.
- [17] B. Arroyo, J.A. Álvarez, C. Rodríguez, T.E. García, R. Lacalle, F. Gutiérrez-Solana, «Estudio de la fragilización por hidrógeno en acero R5 sometido a sistemas de protección catódica y carga catódica empleando el ensayo Small Punch» *Anales de mecánica de la fractura*, vol.31, pp. 521-526, 2014.
- [18] T. Bai, K. Guan, «Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels 304L welded joint by Small Punch test», *Material and design*, vol. 561, nº 52, pp. 849-860, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.071>

- [19] T. Bai, P. Chen, K. Guan, «Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steel 304L with surface nanocrystallization by Small Punch test», *Material science & engineering A*, vol. 561, pp. 489-506, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.071>
- [20] ASTM E3205-20 Standard test method for small punch testing of metallic materials, 2020.
- [21] EN 10371:2021 E, Metallic materials – Small punch test method, European standard, ICS 77.040.10, (2021).
- [22] B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, P. González, «Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique», *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 110 (2020) 102839. <http://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102839>
- [23] B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, «Time optimization of the step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests», *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 117 (2022) 103206. <http://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.103206>
- [24] L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, S. Cicero, E. Guilbert, «Optimization of Step Times for ASTM F1624 Methodology Applied to Small Punch Tests in Aggressive Environments», *Metals indexed journal*, 2024, **DOI:** <https://doi.org/10.3390/met14080863>
- [25] L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, S. Cicero, F. Gutiérrez-Solana, L. Abarca, «Small Punch test correlation to estimate the threshold stress in aggressive environments by incremental step loading», *Metals indexed journal*, 2024, pendiente de publicación.
- [26] S.P. Lynch, «Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms», in: V.S. Raja, T. Shoji (Eds.), *Stress Corros. Crack.*, Woodhead Publishing, 2011: pp. 90–130. <https://doi.org/10.1533/9780857093769.1.90>.
- [27] R. Kirchheim, A. Pundt, «Hydrogen in Metals», *Phys. Metall.* (2014) 2597– 2705. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00025-3>
- [28] M. Elboudjaini, «Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking», 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch15>
- [29] O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T.D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katarov, J.R. Kermode, C. Liverani, M. Stopher, F. Sweeney, «Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of

- experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum», *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 6251–6290. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>
- [30] S.K. Dwivedi, M. Vishwakarma, «Hydrogen embrittlement in different materials: A review», *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 21603–21616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>
- [31] L.B. Pfeil, «The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron», *Proc. Roy. Soc.* 112 (1926) 182–195. <https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0103>
- [32] A.R. Troiano, «The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals», (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture), *Metallogr. Microstruct. Anal.* 5 (2016) 557–569. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>
- [33] C.D. Beachem, «A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”)», *Metall. Trans.* 3 (1972) 441–455. <https://doi.org/10.1007/BF02642048>
- [34] S.P. Lynch, «Mechanisms of Hydrogen-Assisted Cracking», *Met. Forum.* 2 (1979) 189–200. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0018720616&partnerID=40&md5=f227bd4dd3f7586d1c51b48a8eb97334>
- [35] W.H. Johnson, «On some remarkable changes produced in iron and Steel by the action of hydrogen and acids», *Nature.* 11 (1875) 393. <https://doi.org/10.1038/011393a0>
- [36] M.F. Stevens, «Effect of Microstructure and Trapping on the Hydrogen», Tesis doctoral, *Carnegie Mellon University*, 1984.
- [37] H.H. Gray, «ASTM STP», *American association of mechanical engineers*, vol. 543, nº 3, 1974.
- [38] A.J. Sedriks, «Stress corrosion cracking test methods», *National association of corrosion engineers*, 1989.
- [39] ASTM G39-99 , «Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens», *ASTM International*, 2016.
- [40] J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, «An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behaviour and its applications to environmental assisted processes», *Nuclear engineering and design*, vol. 188, pp. 185-202, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(99)00015-1)
- [41] ASTM G30-97, «Standard Practice for Making and Using U-Bend StressCorrosion Test Specimens», *ASTM International*, 2016.

- [42] ASTM E8, «Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials», *ASTM Standards*, 2004.
- [43] ASTM G168-00, «Standard Practice for Making and Using Precracked Double Beam Stress Corrosion Specimens», *ASTM International*, 2013.
- [44] ASTM E399 12e3, «Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials», *ASTM International*, 2012.
- [45] ASTM Standard E-1820-15a, «Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness», *ASTM International*, 2015.
- [46] ASTM E1921-16, «Standard Test Method for Determination of Reference Temperature, T_0 , for Ferritic Steels in the Transition Range», *ASTM International*, 2016.
- [47] International Organization for Standardization Document No. ISO/TC 156/WG2N66, «Recommendations for making and using precracked specimens», *British Standards Institution*, London, UK, 1981.
- [48] A. Cayón, «Modelización de la fisuración inducida por hidrógeno en aceros soldables aleados para tuberías y reactores en presencia de gas ácido», Tesis Doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2022.
- [49] B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, A. Cayón, S. Cicero, L. Andrea, R. Lacalle, «Estimation of the threshold toughness in acid environments (K_{IEAC}) by using circumferential notched tensile specimens (CNT)», *Proceedings of the ASME 2021, Pressure Vessels & Piping Conference, PVP2021*, July 12-16, 2021, Virtual. <https://doi.org/10.1115/PVP2021-61761>
- [50] F. Gutiérrez-Solana, A Valiente, J.J. González, J.M. Varona, «A strain-based fracture model for stress corrosion cracking of low-alloy steels», *Metall. Mater. Trans. A* 27^a (febrero 1996) 291-304. <https://doi.org/10.1007/BF02648406>
- [51] J.J. González, F. Gutiérrez-Solana, J.M. Varona, «The effects of microstructure, strength level, and crack propagation mode on stress corrosion cracking behaviour of 4135 steel», *Metall. Mater. Trans. A* 27A (Febrero 1996) 281-290. <https://doi.org/10.1007/BF02648406>
- [52] European Commission Project, "Grant Agreement number 9400014 - FRACTESUS," NFRP-2019-2020, 2020.

- [53] Ping Tao, Wei Zhou, Xinting Miao, Jian Peng, Wenming Liu, «Review of characterization on Hydrogen Embrittlement by Micro-sample testing methods», *Metals* 2023, 13,1753. <https://doi.org/10.3390/met13101753>
- [54] M. Sánchez, S. Cicero, M. Kirk, E. Altstadt, W. Server, M. Yamamoto «Using mini-CT specimens for the fracture characterization of ferritic steels within the ductile to brittle transition range: a review», *Metals* 2023, 13(1), 176; <https://doi.org/10.3390/met13010176>
- [55] Depover, T.; Wan, D.; Wang, D.; Barnoush, A.; Verbeken, K., «The effect of hydrogen on the crack initiation site of TRIP-assisted steels during in-situ hydrogen plasma micro-tensile testing: Leading to an improved ductility», *Mater. Charact.* 2020, 167, 110493. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110493>
- [56] Asadipoor, M.; Anaraki, A.P.; Kadkhodapour, J.; Sharifi, S.M.H.; Barnoush, A., «Macro-and microscale investigations of hydrogen embrittlement in X70 pipeline steel by in-situ and ex-situ hydrogen charging tensile tests and in-situ electrochemical microcantilever bending test», *Mater. Sci. Eng. A* 2020, 772, 138762. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138762>
- [57] Oliver, W.C.; Pharr, G.M., «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments», *J. Mater. Res.* 1992, 7, 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [58] Oliver, W.C.; Pharr, G.M., «Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology», *J. Mater. Res.* 2004, 19, 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
- [59] Hong, Y.; Zhou, C.; Zheng, Y.; Zhang, L.; An, B.; Chen, X.; Wang, X., «Hydrogen effect on the deformation evolution process in situ detected by nanoindentation continuous stiffness measurement», *Mater. Charact.* 2017, 127, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.02.012>
- [60] Hong, Y.; Zhou, C.; Zheng, Y.; Zhang, L.; Zheng, J.; Chen, X., «Effect of hydrogen and strain rate on nanoindentation creep of austenitic stainless steel», *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 1253–1262. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.017>
- [61] Hong, Y.; Zhou, C.; Zheng, Y.; Zhang, L.; Zheng, J.; Chen, X., «Dependence of strain rate on hydrogen-induced hardening of austenitic stainless steel investigated by nanoindentation», *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 14055–14063. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.250>
- [62] Barnoush, A.; Zamanzade, M.; Vehoff, H., «Direct observation of hydrogen enhanced plasticity in super duplex stainless steel by means of in situ electrochemical methods», *Scr. Mater.* 2010, 62, 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.11.007>

- [63] Barnoush, A.; Vehoff, H., «Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation», *Acta Mater.* 2010, 58, 5274–5285. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.057>
- [64] Barnoush, A.; Asgari, M.; Johnsen, R., «Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation», *Scr. Mater.* 2012, 66, 414–417. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.12.004>
- [65] Kheradmand, N.; Johnsen, R.; Olsen, J.S.; Barnoush, A., «Effect of hydrogen on the hardness of different phases in super duplex stainless steel», *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41, 704–712. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.106>
- [66] ASTM E1806-18, «Standard Practice for Sampling Steel and Iron for Determination of Chemical Composition», *ASTM International*: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [67] ISO 14284:1996; Steel and Iron, «Sampling and Preparation of Samples for the Determination of Chemical Composition», *International Organization for Standardization*: Geneva, Switzerland, 1996.
- [68] Lesne, I., «Application of New Fracture Mechanics Concepts to Hydrogen Damage Evolution», *Publications Office of the EU*. Available online: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/b3a683b8-fdf4476b-aa2c-68624b04febe/language-en/format-PDF/source-118525922> (accessed on 24 April 2020).
- [69] SERCAMAT (Servicio de Caracterización de Materiales de la Universidad de Cantabria), «Internal Hydrogen Determination Protocol» *Universidad de Cantabria*, España, 2020.
- [70] W.G. Clarck Jr., «Cracks and fracture, ASTM STP 601» *ASTM International*, West Conshohocken, PA, pp. 138-153, 1976.
- [71] M.P. Manahan, A.S. Argon, O.K. Harling, «The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties», *Journal of Nuclear Materials*, nº 103-104, pp. 1545-1550, 1981. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90820-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90820-0)
- [72] R. Lacalle, «Determinación de las propiedades en tracción y fractura de materiales metálicos mediante ensayos Small Punch», Tesis doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2012.
- [73] M. Eskner, R. Sandstrom, «Mechanical property evaluation using the Small Punch test», *Journal of Testing and Evaluation*, vol. 32, nº 4, pp. 282-289, 1995. <https://doi.org/10.1520/JTE11504>

- [74] F. Dobes, K. Milicka, «Application of creep Small Punch testing in assessment of creep lifetime», *Materials Science and Engineering A*, Vols. %1 de %2510-511, pp. 440-443, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.087>
- [75] D. Finarely, M. Roedig, F. Carsughi, «Small Punch tests on austenitic and martensitic steels irradiated in a spallation environment with 530 MeV protons», *Journal of nuclear materials*, vol. 328, pp. 146-150, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.320>
- [76] M.L. Sucedo-Muñoz, T. Matsushita, T. Hashida, T. Shoji, H. Takahashi, «Development of a multiple linear regression model to estimate the ductilebrittle transition temperature of ferritic low-alloy steels based on the relationship between Small Punch and charpy V-notch tests», *Journal of testing and evaluation*, vol. 28, nº 5, pp. 352-358, 2000. <https://doi.org/10.1520/JTE12162J>
- [77] T. Bai, K. Guan, «Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels 304L welded joint by Small Punch test», *Material and design*, vol. 561, nº 52, pp. 849-860, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.071>
- [78] T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, I. Peñuelas, B. Arroyo, «Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the Small Punch test», *Material science & engineering A*, vol. 626, pp. 342-351, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.083>
- [79] T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, I.I. Cuesta, «Effect of hydrogen embrittlement on the tensile properties of CrMoV steels by means of the Small Punch test», *Material science & engineering A*, vol. 664, pp. 165-176, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.134>
- [80] T.E. García, «Caracterización mecánica y análisis de la fragilización por hidrógeno de aceros estructurales mediante el ensayo Small Punch», Tesis doctoral, *Universidad de Oviedo*, 2015.
- [81] CWA 15627, «Small Punch test method for metallic materials, Part A: Code of practice for Small Punch creep testing, Part B: Code of practice for Small Punch testing for tensile and fracture behaviour», Documents of CEN WS21, Brussels, 2007.
- [82] 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. <https://doi.org/10.1115/PVP2008-61537>
- [83] J.B. Ju, J.I. Jang, D. Kwon, «Evaluation of fracture toughness by small-punch testing techniques using sharp notched specimens», *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 80:4, pp. 221-228, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0308-0161\(03\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0308-0161(03)00042-5)

- [84] I.I. Cuesta, «Evaluación de la Tenacidad a Fractura en Aceros Mediante el uso de Probetas Miniatura Prefisuradas», Tesis Doctoral, *Universidad de Burgos*, 2010.
- [85] E. Martínez-Paéda, T.E. García, C. Rodríguez, «Fracture toughness characterization through notched small punch test specimens», *Materials Science and Engineering A*, vol. 657, pp. 422-430, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.077>
- [86] K. Turba, B. Gülcimen, Y.Z. Li, D. Blagoeva, P. Hähner, R.C. Hurst, «Introduction of a new notched specimen geometry to determine fracture properties by small punch testing», *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 78, nº 16, pp. 2826-2833, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.08.014>
- [87] Andrés, D., Dymáček, P.; «Study of the upper die clamping conditions in the small punch test», *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Volume 86, Pages 117 – 123. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2016.07.012>
- [88] D. Andrés, «Caracterización mecánica mediante ensayos Small Punch de materiales metálicos sometidos a altas temperaturas», Tesis doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2016.
- [89] T.H. Hyde, W. Sun, «Interpretation of Small Punch Creep Test Data for Ductile Materials», *Metallurgical Journal*, vol. LXIII, pp. 25-33, 2010.
- [90] K.I. Kobayashi, M. Kaneko, H. Koyama, G.C. Stratford, M. Tabuchi, «Influence of testing environment and radius of die shoulder on SP creep rupture life», *Proceedings ASME 2011 Pressure Vessels and Piping Division*, vol. 83, nº 9, pp. 625-634, 2006. <https://doi.org/10.1115/PVP2011-57736>
- [91] K.I. Kobayashi, I. Kajihara, H. Koyama, G.C. Stratford, «Deformation and fracture mode during small punch creep tests», *Journal of Solids Mechanics and Materials Engineering*, vol. 4, nº 1, pp. 141-164, 2010. <https://doi.org/10.1299/JMMP.4.75>
- [92] Mao, X., 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), pp. 42-52. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90092-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90092-4)
- [93] Campitelli, E.N., Spätig, P., Bertsch, «Numerical Investigation by Finite Element Simulations of the Ball Punch Test: Application to Tempered Martensitic Steels», *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 (2009), pp. 319322. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.120>
- [94] Wang, Z-X., Shi, H-J., Jian, L., Shi, P., Ma, X-F., «Small Punch Testing for Assessing the Fracture Properties of the Reactor Vessel Steel with Different Thicknesses», *Nuclear Engineering and Design* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.07.013>
- [95] Fleury, E., 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), pp. 699-706. [https://doi.org/10.1016/S0308-0161\(98\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0308-0161(98)00074-X)
- [96] Lucas, G.E., Okada, A., Kiritani, M., «Parametric Analysis of the Disk Bend Test», *Journal of Nuclear Materials* 141-143 (1986), pp. 532-535. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(86\)80096-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(86)80096-4)
- [97] B. Arroyo, «Diseño, construcción, validación y patente para la realización de ensayos Small Punch en condiciones de sumersión en disolución líquida», Trabajo fin de grado, *Universidad de Cantabria*, 2015.
- [98] 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. <https://doi.org/10.1115/1.3601206>
- [99] B. Ule, M. Jenko, R. Sturm, «Accelerated small-punch creep testing», *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 38, pp. 17-21, 2004.
- [100] J.P. Rouse, F. Cortellino, W. Sun, T.H. Hyde, J. Shingledecker, «Small punch creep testing: review on modelling and data interpretation», *Materials Science and Technology*, vol. 29, nº 11, pp. 1328-1345, 2013. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000>
- [101] R. Hurst, V. Bicego, J. Foulds, «Small punch testing for creep – Progress in Europe», *Proceedings ASME Pressure Vessels and Piping Conference 2007*, vol. 9, pp. 433-438, 2007. <https://doi.org/10.1115/CREEP2007-26693>
- [102] T. Izaki, T. Kobayashi, J. Kusumoto, A. Kanaya, «A creep life assessment method for boiler pipes using small punch creep test», *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 86, nº 9, pp. 637-642, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2009.04.005>
- [103] S. Komazaki, T. Kato, Y. Kohno, H. Tanigawa, «Creep property measurements of welded joint of reduced-activation ferritic steel by the small-punch creep test», *Materials Science and Engineering A*, vol. 510, nº 11, pp. 229-233, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.132>
- [104] J. Chakrabarty, «A theory of stretch forming over hemispherical punch heads», *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 12, nº 4, pp. 315-325, 2010. [https://doi.org/10.1016/0020-7403\(70\)90085-8](https://doi.org/10.1016/0020-7403(70)90085-8)
- [105] S.I. Komakazi, A. Koyama, T. Misawa, «Effect of morphology of copper precipitation particles on hydrogen embrittlement behaviour in Cu-added ultra-low carbon steels», *Materials transactions*, vol. 43, nº 9, pp. 2213-2218, 2002. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2213>
- [106] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, F. Gutiérrez-Solana, T.E. García, «Environmental effects on R5 steel under cathodic protection and cathodic charge. Characterization

- using the Small Punch test», *3rd International conference on SSTT*, Castle Seggau, Austria, pp. 191-203, 2014.
- [107] T. Misawa, T. Adachi, M. Saito, Y. Hamaguchi, «Small Punch test for evaluating ductile-brittle transition behaviour of irradiated ferritic steels», *Journal of Engineering and Nuclear Materials*, vol. 150, pp. 194-202, 1987. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90075-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90075-4)
- [108] T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, N. Watanabe, H. Yukawa, M. Morinaga, I. Yasuda, «Enhanced hydrogen embrittlement of Pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation», *Journal of alloys and compounds*, Vols. %1 de %2446-447, pp. 588-592, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.063>
- [109] Y. Yasumoto, H. Yukawa, T. Nambu, «Quantitative evaluation of hydrogen embrittlement of metal membrane detected by in-situ small punch test under hydrogen permeation», *1st International conference SSTT*, Ostrava, República Checa, 2010. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201604>
- [110] Y. Yasumoto, H. Yukawa, T. Nambu, «Fracture toughness characterization of structural steels in the brittle and ductile states by small punch test», *3rd International conference SSTT*, Castle Seggau, Austria, pp. 185-190, 2014.
- [111] I. serre, J.-B. Vogt, «Liquid metal embrittlement of T91 martensitic steel evidenced by Small Punch test», *Nuclear engineering and design*, vol. 237, nº 7, pp. 677-685, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2006.07.007>
- [112] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, «Analysis of the Small Punch test capability to evaluate the response of high strengt steels facing HIC or SCC», *Proceedings of the ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference*, 2016. <https://doi.org/10.1115/PVP2016-63502>
- [113] L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, S. Cicero, R. Lacalle, «Methodologies for the determination of the threshold stress in aggressive environments by small punch techniques», *Congreso del grupo español de fractura 2022*, Vol. 3 ISSN: 2792-4246, Número 38, Coimbra, Portugal, 30 Marzo al 1 de abril, 2022.
- [114] B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, R. Lacalle, P. González, «Rate effects on the estimation of fracture toughness by Small Punch tests in hydrogen embrittlement», *J. Strain Analysis*, 2019, nº54 (is. 7-8), pp. 390-400. <https://doi.org/10.1177/0309324719848243>
- [115] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, C. Uribe, T.E. García, C. Rodríguez, «Analysis of key factors of Hydrogen Environmental Assisted Cracking evaluation by Small Punch test on médium and high strength steels», *Mater. Sci. Eng. A* 691 (2017) 180-194. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2017.03.006>

- [116] T.E. García, B. Arroyo, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, J.A. Álvarez, «Small punch test methodologies for the analysis of the hydrogen embrittlement of structural steels», *Theor. Appl. Fract. Mech.* 86 (2016) 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2016.09.005>
- [117] R6: «Assessment of the Integrity of Structures Containing Defects», *British Energy Generation*, Report R/H/R6, Revision 4 (2001).
- [118] BS7910:2005, «Guide to methods for assessing the acceptability of flaws in metallic structures», *British Standards*, 2007.
- [119] FITNET Fitness-for-Service (FFS) Procedure - Volume 1, M. Kocak, S. Webster, J.J. Janosch, R.A. Ainsworth, R. Koers, eds., ISBN 978-3-940923-004, Printed by GKSS, Germany, 2008.
- [120] EN 10225:2001; «Weldable structural steels for fixed offshore structures – Technical delivery conditions»; 2001
- [121] C. Gallo, «Desarrollo de nuevos métodos experimentales para la caracterización de las propiedades de parada de fisura en aceros estructurales», Tesis doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2009.
- [122] *Universidad nacional autónoma de México*, Facultad de estudios superiores de Cuautitlán, Departamento de Ingeniería, Laboratorio de Tecnología de Materiales, Lecturas de ingeniería 27, «Recipientes a presión», Felipe Díaz del Castillo Rodríguez, Cuautitlán Izcalli, Edo. De México, 2018-1.
- [123] API Specification 5LD; «Specification for CRA clad or lined Steel pipe»; Third Edition, 2009.
- [124] Página web de “Made-in-China”, https://es.made-in-china.com/co_zsgtsteel/product_API-5L-ASTM-Welded-Carbon-Steel-Pipe-Natural-Gas-and-Oil-Pipeline_uosoyeeyg.html, consultado en junio de 2020.
- [125] Llewellyn D.T., Hudd R.C., «Steels: Metallurgy and application», *Butterworth-Heinemann Publisher*, third Edition, 1998.
- [126] Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente. UNE-EN-10002-1:2002
- [127] UNE 36094:1997, «Alambres y Cordones de Acero para Armaduras de Hormigón Pretensado», *Asociación Española de Normalización*, Madrid, Spain, 1997.
- [128] ASTM E384-22 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials

- [129] Cayón, “Modelización de la fisuración inducida por hidrógeno en aceros soldables aleados para tuberías y reactores en presencia de gas ácido”, Tesis Doctoral. *Universidad de Cantabria* 2022.
- [130] ASTM G5-87, «Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements», *ASTM International*, 1987.
- [131] ASTM G3-14, «Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing», *ASTM International*, 2014.
- [132] G.M. Pressouyre, «PhD thesis», *Carnegie Mellon University*, 1977.
- [133] A. Cayón, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, A. de Carlos, «Application of new fracture mechanics concepts to hydrogen damage evolution», Final report ECSC contract Nº 7210-PE-110, *University of Cantabria*, 2001.
- [134] G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, «An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement», *Metallurgical transactions*, vol. 12, nº A, pp. 835-844, 1981. <https://doi.org/10.1007/BF02648348>
- [135] H.S. Yu, E.G. Na, S.H. Chung, «Assessment of stress corrosion cracking susceptibility by a small punch test», *Fatigue and fracture of engineering materials*, vol. 237, nº 7, pp. 677-685, 2007. <https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.1999.00218.x>
- [136] B. Arroyo, J.A. Álvarez (Universidad de Cantabria), «Dispositivo para la realización de un ensayo miniatura de punzonado en condiciones de sumersión en una solución líquida», *Patente nacional con examen previo* 2 534 613, Oficina de patentes y marcas, España, 2014.
- [137] Nylon PA 6.6, Akulon®
- [138] B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, J. Sainz, R. Lacalle, «A perspective of the Small Puch Test application to the evaluation of Hydrogen embrittlement in steels. Effect of the Punch Rate on Fracture Properties», PVP2018-84066, de ASME 2018 *Pressure Vessels and Piping Conference*, Prague, Czech Republic, 2018. <https://doi.org/10.1115/PVP2018-84066>
- [139] B. Arroyo, L. Andrea, P. González, J.A. Álvarez, R. Lacalle, «Application of the incremental step loading technique to small punch tests in hydrogen embrittlement», Proceedings of the ASME 2019, *Pressure Vessels & Piping Conference* PVP2019, July 2019, Sant Antonio TX USA. PVP2019-93550, nº V06BT06A050; <https://doi.org/10.1115/PVP2019-93550>

- [140] S. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger, «Theory of plates and shells», 1950.
- [141] ASTM G1, «Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens», *ASTM International*: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [142] B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle, «Caracterización de la fragilización por hidrógeno mediante la aplicación de la técnica de escalones incrementales al ensayo small punch», *Anales de mecánica de la fractura, congreso del grupo español de fractura 2019*, Numero 36, Sevilla 3-5 abril, 2019.
- [143] B. Arroyo, L. Andrea, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, E. Guilbert, «Optimal step times for ASTM F1624 standard methodology application to small punch tests in aggressive environments», *SSTT2023, 6th International Small Sample Test Techniques Conference*, Santander, Spain, 12-14 September, 2023.
- [144] J.S. Cheon, I.S Kim, «Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 Duplex stainless steel by small punch test», *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 96-103.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00213-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00213-5)
- [145] B. Arroyo, L. Andrea, P. González, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle, A. Fernández, «Validation of the incremental step loading technique application to small punch tests in aggressive environments in X80 steel», *Proceedings of the ASME 2020, Pressure Vessels & Piping Conference PVP2020*, July 2020, Virtual. *PVP2020-21524*, nº V006T06A105; <https://doi.org/10.1115/PVP2020-21524>
- [146] B. Arroyo, L. Andrea, P. González, J.A. Álvarez, S. Cicero, R. Lacalle, A. Fernández, «Application of the incremental step loading technique to Small Punch test son S420 steel in acid environments», *Structural Integrity Procedia, First Virtual European Conference of Fracture*, 2452-3216, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.10.023>
- [147] L. Andrea, B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, S. Cicero, R. Lacalle, «Overview of suitable methodologies for threshold stress determination by small punch in aggressive environments», *Proceedings of the ASME 2022, Pressure Vessels & Piping Conference PVP2022*, July 17-22, 2022, Las Vegas, Nevada, USA. *PVP2022-84744*. *PVP2022-84744*, nº V04BT06A048;
<https://doi.org/10.1115/PVP2022-84744>
- [148] B. Arroyo, F. Gutiérrez-Solana, L. Andrea, J.A. Álvarez, P. González, «Estimación del umbral en condiciones de fragilización por hidrógeno mediante la aplicación del método de los escalones al ensayo small punch», *Congreso del grupo español de fractura 2021*, Vol. 1 ISSN: 2792-4246, Número 37, Virtual, 2021.

- [149] L. Choudhary, R.K. Singth Raman, J. Hofstetter, P.J. Uggowitzer, «In-vitro characterization of stress corrosión cracking of aluminium-free magnesium alloys for temporary bio-implant applications», *Materials Science and Engineering*, C 42, 2014, 629-636. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.018>
- [150] Página web: <https://drsaeztraumatologo.com/materiales-protesis-cadera/>, publicado el 03/10/2021 y consultado por última vez el 21/09/2024. [Materiales de una prótesis de cadera: ¿cuáles son los mejores? \(drsaeztraumatologo.com\)](https://drsaeztraumatologo.com/materiales-protesis-cadera/)