



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



**DETERMINACIÓN DEL
PARÁMETRO UMBRAL DE
TENSIONES EMPLEANDO
ENSAYOS *SMALL PUNCH* EN
CONDICIONES DE
FRAGILIZACIÓN POR
HIDRÓGENO**

Trabajo realizado por:

Santiago Merino Gutiérrez

Dirigido por:

Borja Arroyo Martínez

José Alberto Álvarez Laso

Titulación:

Grado en Ingeniería Civil

Santander, junio de 2015

TRABAJO FINAL DE GRADO

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO 2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS DE ALTA RESISTENCIA	7
2.1. INTRODUCCIÓN	7
2.2. EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS.....	9
2.2.1. Fisuración inducida por hidrógeno interno – IHAC.....	9
2.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno ambiental –HEAC	10
2.2.3. Similitudes y diferencias	11
2.3. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN INTEGRIDAD ESTRUCTURAL CON DAÑOS TOLERANTES.....	12
2.3.1. Similitud con mecánica de fractura y crecimiento subcrítico de grieta	12
2.3.2. Resistencia a la fractura	15
2.3.3. Ensayos de laboratorio estándar	16
2.3.4. Bases de datos y terminología	17
2.3.5. Complicaciones	17
2.3.5.1. Formato y velocidad	18
2.4. IMPORTANCIA TECNOLÓGICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN COMPONENTES DE ALTA RESISTENCIA	21
2.5. FENOMENOLOGÍA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	23
2.5.1. Aceros de alta resistencia.....	23
2.5.2. Superaleaciones	25
2.5.3. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000	30
2.5.4. Aleaciones Beta-Titanio.....	32
2.6. VARIABLES IMPORTANTES QUE AFECTAN A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO.....	35
2.6.1. Variables mecánicas de fractura.....	36
2.6.2. Variables metalúrgicas	36
2.6.2.1. Resistencia de la aleación	36
2.6.2.2. Composición y microestructura de la aleación	39
2.6.2.2.1. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000: contenido de Cu y condición de precipitación.....	39
2.6.2.2.2. Aleaciones Beta-Titanio: Precipitación Alfa	40
2.6.2.2.3. Superaleaciones de níquel y aceros: Tamaño de grano	41
2.6.2.2.4. Aceros: Pureza	42
2.6.3. Variables químicas	43
2.6.3.1. Concentración de hidrógeno en IHAC	43
2.6.3.2. Actividad productora de hidrógeno ambiental en HEAC.....	46
2.6.3.2.1. Ambientes gaseosos	46
2.6.3.2.2. Ambientes electrolíticos acuosos	47

2.6.3.3.	Temperatura	51
2.6.3.3.1.	Fragilización por hidrógeno interna	52
2.6.3.3.2.	Fragilización por hidrógeno ambiental	53
2.7.	BASE MECÁNICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	59
2.7.1.	Función de la fragilización por hidrógeno en corrosión bajo tensión	59
2.7.1.1.	Ejemplo de experimentos para aleaciones de aluminio de la serie 7000	60
2.7.1.2.	Avances químicos	60
2.7.1.2.1.	Dependencia del potencial de electrodo	60
2.7.2.	Mecanismos de daño por hidrógeno	64
2.7.2.1.	Descohesión mejorada por hidrógeno	64
2.7.2.2.	Plasticidad localizada afectada por hidrógeno	67
2.7.2.2.1.	Emisión de desplazamientos inducida por adsorción	68
2.7.2.2.2.	Plasticidad localizada mejorada por hidrógeno	69
2.8.	MECANISMOS BASADOS EN MODELOS QUÍMICO-MICROMECAÑICOS DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	71
2.8.1.	Mecánica de fisuración en la punta	72
2.8.2.	Acumulación de hidrógeno en la punta de la grieta	74
2.9.	INCERTIDUMBRES Y NECESIDADES	75
2.9.1.	Cuestiones relativas a la mecánica de fractura	75
2.9.1.1.	Restricciones para las muestras	75
2.9.1.2.	Tamaño de fisura pequeño	76
2.9.1.3.	Trayectoria de la prefisuración	76
2.9.1.4.	Modo mixto de fragilización por hidrógeno	77
2.9.1.5.	Exposición transitoria	78
2.9.1.6.	Fisuras de interacción	78
2.9.1.7.	Distribución de las propiedades de los materiales fisurados	79
2.9.2.	Necesidades de investigación	79
2.9.2.1.	Mecanismo de daño por hidrógeno	80
2.9.2.2.	Química de la fisuración y producción de hidrógeno	80
2.9.2.3.	Mecánica de fisuración en la punta	80
2.9.2.4.	Captura de hidrógeno	81
2.10.	CONCLUSIONES	82
CAPÍTULO 3.	ENSAYOS EN AMBIENTE AGRESIVO	85
3.1.	INTRODUCCIÓN	85
3.2.	ENSAYOS DE TRACCIÓN UNIAxIAL	86
3.2.1.	Deformación constante	86
3.2.2.	Carga constante	87
3.2.3.	Velocidades de deformación lenta	87
3.3.	ENSAYOS DE FLEXIÓN	89
3.4.	ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE "U"	91
3.5.	ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE "C"	93

CAPÍTULO 4. EL ENSAYO SMALL PUNCH	95
4.1. INTRODUCCIÓN	95
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	96
4.2.1. Dispositivos experimentales	96
4.2.2. Probetas empleadas	98
4.2.3. Procedimiento de ensayo al aire o convencional	99
4.2.4. Resultados de los ensayos convencionales	100
4.3. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRACCIÓN MEDIANTE ENSAYOS SMALL PUNCH	103
4.3.1. Correlaciones empíricas entre las propiedades de tracción y los resultados del ensayo <i>Small Punch</i>	103
4.3.2. Aproximaciones analíticas para la determinación de las propiedades de tracción a partir de ensayos <i>Small Punch</i>	104
4.3.3. Determinación de las propiedades de tracción mediante herramientas numéricas	105
4.4. DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A FRACTURA MEDIANTE ENSAYOS SMALL PUNCH	105
4.4.1. Correlaciones empíricas entre los resultados del ensayo <i>Small Punch</i> y la tenacidad a fractura	105
4.4.1.1. Correlaciones basadas en la temperatura de transición dúctil-frágil	106
4.4.1.2. Correlaciones basadas en la deformación equivalente de fractura	106
4.4.2. Métodos analíticos para la determinación de la tenacidad a fractura a partir de ensayos <i>Small Punch</i>	107
4.4.3. Métodos basados en simulaciones numéricas para la obtención de la tenacidad a fractura a partir de ensayos <i>Small Punch</i>	108
4.5. CAPACIDAD DEL ENSAYO SMALL PUNCH PARA LA DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE INICIACIÓN DE GRIETAS EN CONDICIONES DE FISURACIÓN INDUCIDA POR HIDRÓGENO	108
4.5.1. Metodología experimental para reproducir la fragilización por hidrógeno	109
4.5.2. Determinación de K_{JSCC} basado en ensayos normalizados de mecánica de la fractura	110
4.5.3. Técnicas SPT para evaluar la fragilización	110
4.5.4. Mecánica de la fractura frente a SPT	112
CAPÍTULO 5. MATERIAL ELEGIDO	114
5.1. ESPECIFICACIÓN	114
5.2. MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA	115
5.2.1. Microestructura	115
5.2.2. Composición química	118
5.3. PROPIEDADES EN TRACCIÓN	118
5.4. CARACTERIZACIÓN SPT	119
CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PLANTEADA	122
6.1. PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA	122

6.2. CURVA TEÓRICA CARGA-DEFLEXIÓN	124
6.2.1. Análisis de las regiones de comportamiento de la curva <i>Small Punch</i>	125
6.2.2. Correlación con el ensayo <i>Small Punch</i> real	127
6.3. EFECTO DE LA TENSIÓN	127
6.4. METODOLOGÍA EMPLEADA	130
CAPÍTULO 7. DISEÑO DEL DISPOSITIVO DE ENSAYOS SPT.....	135
7.1. INTRODUCCIÓN	135
7.2. DISEÑO DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	136
7.3. CÁMARA AMBIENTAL.....	140
7.4. ASPECTOS AMBIENTALES	141
7.4.1. Composición de las soluciones	141
7.4.2. Potencial eléctrico.....	144
7.4.3. Temperatura	145
7.4.4. Efecto del pH.....	145
7.5. UTILLAJE	146
CAPÍTULO 8. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	148
8.1. COMPORTAMIENTO MECÁNICO FRAGILIZADO Y ENSAYADO AL AIRE	148
8.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO FRAGILIZADO Y ENSAYADO SUMERGIDO BAJO CARGA CONSTANTE	152
8.2.1. Ensayo 1.....	153
8.2.2. Ensayo 2.....	155
8.2.3. Ensayo 3.....	157
8.2.4. Ensayo 4.....	159
8.2.5. Comparación de ensayos	160
8.2.5.1. Comparativa general de los cuatro ensayos	160
8.2.5.2. Comparativa de ensayos realizados bajo la misma carga.....	162
8.2.5.3. Comparativa de ensayos realizados bajo misma intensidad de corriente	164
8.2.5.3.1. Ensayos 1 vs 2.....	164
8.2.5.3.2. Ensayos 3 vs 4.....	165
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.....	168
BIBLIOGRAFÍA.....	170

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La caracterización mecánica de elementos de responsabilidad empleados en diversos ámbitos, no sólo de la industria y la construcción, es un asunto crucial en las pruebas de seguridad y fiabilidad de estas piezas, dado que es la herramienta que permite definir los límites resistentes de los materiales que los constituyen, así como el estudio de la evolución de los mismos con el tiempo y la exposición ante condiciones ambientales adversas en presencia de sollicitaciones.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es, de manera global, asentar las bases para la caracterización y análisis del comportamiento mecánico de aceros de alta resistencia en condiciones de fragilización por hidrógeno a partir de una incipiente metodología de ensayo no convencional, llamado ensayo *Small Punch*. Resulta fructuoso el planteamiento y desarrollo de esta técnica, cuya principal ventaja es la de permitir caracterizaciones mecánicas en aquellas situaciones donde la escasez de material no permite mecanizar probetas acordes a los estándares convencionales; pues este tipo de aceros pueden emplearse en sectores muy heterogéneos de la industria, desde fabricación de cadenas *offshore* hasta construcción de elementos estructurales de plataformas petrolíferas o líneas de tuberías de transporte de hidrocarburos, donde muchas veces pueden darse este tipo de situaciones

Para lograr este propósito, es preciso realizar un estudio exhaustivo del fenómeno de fragilización por hidrógeno, así como de los diferentes mecanismos por los que este evento tiene lugar. Continuando con la formación teórica, es menester llevar a cabo una revisión del estado del conocimiento de las técnicas de ensayo *Small Punch* y las metodologías existentes para correlacionar los resultados de este ensayo con las propiedades mecánicas del material. Asimismo, ha de efectuarse un análisis de los ensayos en ambiente agresivo, pues será la situación a la que se hallará sometida el material.

Una vez finalizado el trabajo eminentemente teórico, se planteará una metodología experimental cuasi-inédita, cuyo objeto es la obtención de una variable que instaure la carga límite de propagación de fisuras en el material.

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

Se ejecutarán ensayos *Small Punch* al aire, para obtener la caracterización del material y analizar la validez del ensayo para este cometido, pues, *a priori*, dado que se ha empleado escasamente *ad hoc*, no se tiene certeza de su idoneidad.

Para concluir, se llevarán a cabo ensayos con diferentes grados de fragilización y carga aplicada. Se estudiarán de manera pormenorizada los resultados arrojados, cotejándolos y analizando la respuesta de la probeta ante la modificación de las condiciones de ensayo. El fin último será comprobar si se origina la rotura de la probeta debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión al haberse producido la propagación de fisuras en el material y correlacionar la carga umbral *Small Punch* con la tensión de referencia.

Conviene hacer hincapié en que en este Trabajo de Fin de Grado se esboza una técnica muy novedosa, aún dando sus primeros pasos, y que una vez desarrollada, en ningún momento pretenderá sustituir la seguridad que confieren los ensayos convencionales, sino ofrecer una herramienta para realizar caracterizaciones en aquellas situaciones donde no sea posible llevar a cabo estos últimos, aportando al menos un parámetro experimental, aunque con sus incertidumbres propias. Por todo ello este Trabajo de Fin de Grado resulta valioso, ya que sirve como base para el desarrollo ulterior e investigación del método aquí expuesto.

CAPÍTULO 2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN ACEROS DE ALTA RESISTENCIA

2.1. INTRODUCCIÓN

Dos avances importantes en los últimos 40 años, permiten la optimización y gestión efectiva de la integridad estructural de los componentes en aplicaciones de alto rendimiento.

En primer lugar, la comunidad de la mecánica sólida estableció la mecánica de fractura lineal elástica como el marco principal para el modelado de la tolerancia al daño de los componentes críticos de fractura (Irwin y Wells, 1997; Paris, 1998). En segundo lugar, los científicos estudiosos de materiales desarrollaron metales con excepcionales balances de alta resistencia a la tracción y dureza a la fractura (Garrison, 1990; Wells, 1993; Boyer, 1993; Starke y Staley, 1995; Olson, 1997; Kolts, 1996). Un ejemplo de alcanzables propiedades de fuerza-tenacidad se proporciona en la figura. 1, un gráfico de deformación plana resistencia a la fractura (K_{IC}) vs. resistencia a la tracción (σ_{YS}) para aceros de ultra alta resistencia (UHSS) y aleaciones β -Ti endurecidas por precipitación con la fase α (Gangloff, 2001). Una nueva nano-escala para caracterización y métodos de alto rendimiento computacionales, prevén avances adicionales en las propiedades de comportamiento mecánico de los metales estructurales. Estas modernas aleaciones y herramientas de análisis han de satisfacer las necesidades tecnológicas para la optimización y gestión de rendimiento de los componentes en exigentes condiciones de fatiga y fractura.

En contra de estos éxitos, el hidrógeno degrada seriamente la resistencia a la fractura de las aleaciones metálicas de alta resistencia. En el Modo I, los niveles de factor de intensidad (K) que producen agrietamiento subcrítico son bajos, del orden de 5 a 25% de K_{IC} , como se indica por las áreas sombreadas en la Fig. 1. En esencia, las mejoras de la tenacidad de décadas de investigación metalúrgica están en peligro por la denominada fragilización por hidrógeno.

El objetivo de este capítulo es establecer las bases necesarias para el control de la fragilización por hidrógeno subcrítica en metales de alta resistencia por evaluación de

la integridad estructural cuantitativa. Los elementos de esta fundación son: (a) la definición de las formas de fragilización por hidrógeno en 2.2., (b) la función de la escala mecánica de la fractura-semejanza de los datos de laboratorio para permitir la predicción de componentes, 2.3., (c) la importancia tecnológica del agrietamiento por hidrógeno en 2.4., (d) un resumen de los datos que describen los fenómenos de degradación de hidrógeno, 2.5., y los efectos de las variables importantes, 2.6., (e) la evaluación del estado de la técnica en la comprensión mecanicista básica, 2.7., (f) micromecánica y modelado químico para predecir las propiedades de los materiales, 2.8, y (g) las incertidumbres críticas que impiden predicción de vida, 2.9. Este capítulo se centra principalmente en metales de alta y ultra alta resistencia a la tracción con resistencia a la fluencia / relación de módulo elástico por encima de aproximadamente 0.005 y en los que la exposición al hidrógeno asista la propagación de grietas en la ausencia de formación de hidruro de metal.

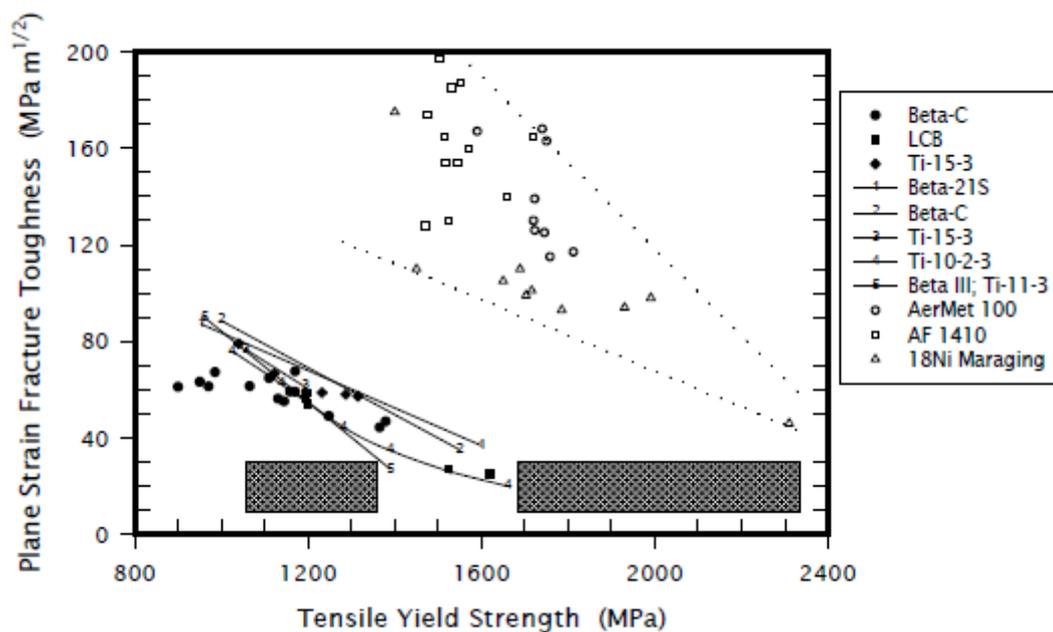


Figura 2.1. Relación entre el límite elástico y la tenacidad a la fractura en deformación plana para aleaciones de alta resistencia α -precipitación, aleaciones endurecidas β -Ti y templado de aceros martensíticos de aleación fracturada en aire húmedo a 25°C. Las áreas sombreadas representan generalmente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

2.2. EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS

Teniendo en cuenta la resistencia a la propagación de grietas en aleaciones de alta resistencia degradadas por hidrógeno tenemos *Internal Hydrogen Assisted Cracking* (IHAC) o *Hydrogen Environment Assisted Cracking* (HEAC). Estos fenómenos son también llamados fragilización interna por hidrógeno (IHE) y fragilización por hidrógeno medio ambiental (HEE), respectivamente.

En aleaciones de alta resistencia, los efectos del hidrógeno son invariablemente localizados en la punta de la grieta. IHAC y HEAC se distinguen por la fuente del hidrógeno suministrada a la punta de la grieta y por la zona de proceso de fractura (FPZ), pero por lo demás comparten aspectos comunes. Este punto de vista se resume en la Fig. 2.

2.2.1. Fisuración inducida por hidrógeno interno - IHAC

El hidrógeno atómico se puede introducir a lo largo de la microestructura por operaciones de fabricación (por ejemplo, fundición, soldadura, limpieza de superficies-química, electroquímica mecanizado, galvanoplastia, y el tratamiento térmico), así como por la exposición del medio ambiente (por ejemplo, reacciones electroquímicas catódicas a bajas temperaturas y la exposición de hidrógeno gaseoso a temperaturas elevadas). El crecimiento de la grieta subcrítica se produce cuando el hidrógeno "cargado" de metal es posteriormente cargado, como se muestra en la parte derecha de la figura. 2. La carga provoca una redistribución de hidrógeno disuelto de la microestructura que rodea a la zona de proceso de punta de la grieta para promover el crecimiento de la grieta. La carga no es necesaria durante la absorción de hidrógeno, y la producción de hidrógeno del medio ambiente en la punta de la grieta durante la carga no es significativa ya que el entorno de carga suele ser benigno.

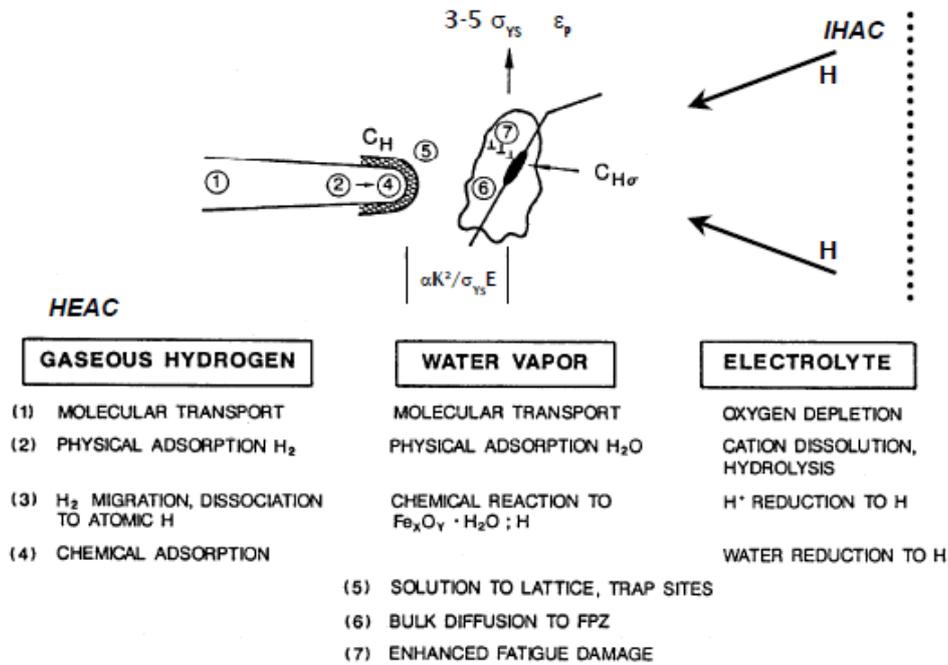


Figura 2.2. Secuencia de los procesos elementales que suministran hidrógeno perjudicial para la zona de proceso de fractura en la punta de la grieta, ya sea durante HEAC para el hidrógeno gaseoso, vapor de agua o un electrolito, o IHAC para una microestructura de hidrógeno precargado. La línea de puntos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

2.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno ambiental -HEAC

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

El hidrógeno atómico se produce predominantemente en superficies limpias cerca de la punta de la grieta, seguido por la captación de hidrógeno y la posterior fragilización como se muestra en las porciones izquierda e inferior de la figura 2.

De izquierda a derecha, el hidrógeno atómico (H) es producido por adsorción química disociativa de H₂, mediante reacciones químicas para los gases tales como vapor de agua o H₂S, o mediante reacciones catódicas electroquímicas para electrolitos ácidos

o alcalinos. Una vez producido, el hidrógeno difunde por delante de la punta de la dañando la zona de proceso de fractura. Este escenario ofrece el mecanismo de hidrógeno por corrosión bajo tensión (SCC) y el agrietamiento por tensión causado por sulfuro para aleaciones acuosas H_2S electrolíticas. Pueden ocurrir reacciones electroquímicas que conducen a la disolución del metal y formación de la película pasiva en la punta, concurrente con la producción de hidrógeno, para afectar al crecimiento de la grieta. La medida en la que el hidrógeno domina el daño es controversial, pero el mecanismo HEAC para SCC se acepta ampliamente para metales de alta resistencia tal como se resume en 2.7.1.

2.2.3. Similitudes y diferencias

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

La cinética de las etapas de producción y del transporte de hidrógeno ambiental ilustradas en la Fig.2 deben alternativamente controlar las velocidades de HEAC dependiendo de las condiciones de craqueo específicas. Los detalles de los daños en la zona de proceso de fractura, y en particular la situación de los procesos de daño por delante de la punta de la grieta, difieren para IHAC y HEAC. Los factores que controlan la ubicación precisa de los daños incluyen la distribución de la tensión de tracción maximizada a cierta distancia por delante de la punta, la deformación plástica (ϵ_P) y el perfil de densidad de dislocaciones asociada a la punta de la grieta, la

distribución de las capturas de hidrógeno y la concentración de hidrógeno ambiental producido en la superficie del extremo de la fisura.

2.3. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN INTEGRIDAD ESTRUCTURAL CON DAÑOS TOLERANTES

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

La mecánica de fractura elástico lineal proporciona la base bien establecida para la incorporación de la fragilización por hidrógeno en los métodos de gestión de integridad estructural (barsom, 1987; barsom y Rolfe, 1987). El papel del gobierno de K, como el descriptor de un solo parámetro de carga y los efectos de la geometría de la grieta en la velocidad de propagación de la misma en concentración de hidrógeno subcrítico (da/dt), fue creado por el pionero trabajo experimental en el Laboratorio de Investigación Naval (Brown y Beacham, 1965, 1966), y confirmado por muchos otros a través de las décadas siguientes (Smith et al, 1968;. Novak y Rolfe, 1969, 1970; Wei, et al, 1972;. Wei y Novak, 1987). La importancia central de K se cementa por modelización micromecánica de las tensiones locales y las tensiones que afectan fundamentalmente a la punta. Los altos niveles de resistencia de las aleaciones de baja revisión minimizan la necesidad de un análisis elastoplástico más complejo.

Dado que el hidrógeno promueve la propagación de la grieta subcrítica a intensidades de tensión por debajo de K_{IC} , es necesario para un modelo de integridad estructural para predecir: (a) la carga y las condiciones umbral de tamaño de grieta por debajo de las cuales IHAC y HEAC no es probable que ocurran, y / o (b) la vida residual de un componente basado en las velocidades para la propagación de grietas por hidrógeno inducido. da/dt depende únicamente de K para una condición de aleación y exposición de hidrógeno dada, independiente de la carga y la geometría de la grieta. El umbral de crecimiento de la grieta y la cinética se miden en el laboratorio con una muestra de mecánica de fractura. Para el estrés umbral y tamaño de fisura se prevé utilizar el umbral de crecimiento de la grieta medida. La relación funcional entre da/dt y K es integrada en conjunto con la solución de intensidad de tensiones para un componente agrietado, y desde el inicio hasta el final del tamaño de la grieta existente, para predecir la vida del componente.

El principio de este enfoque ha estado en vigor durante 30 a 40 años.

La dependencia de $K - da/dt$ es común para una amplia gama de IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia; la forma específica se ilustra en las Figs. 3 y 4 para un acero 18Ni Maraging fragilizado en H₂ a baja presión, así como un acero martensítico templado y revenido en tres entornos de producción de hidrógeno, respectivamente. Para estos aceros, la K_{IC} excede $100 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (Fig. 1), mientras que HEAC se produce a niveles K por encima de 15 a $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. El comportamiento de crecimiento de la grieta se define por cuatro características: (a) un umbral K , K_{TH} (u otra terminología), por debajo del cual no se resuelve crecimiento de grieta estable, (b) Etapa I justo por encima de K_{TH} donde da/dt aumenta fuertemente con el aumento de K debido al control mecánico del daño extremo de la fisura, (c) Fase II donde la velocidad de crecimiento de la grieta (da/dt II) es independiente de K debido a la velocidad de reacción / control de la difusión H, y (d) Estadio III donde los aumentos da/dt con el aumento de K se acercan a K_{IC} debido a la superposición de daños (fractura dúctil). En algunos casos, la velocidad de crecimiento de la grieta en la Etapa II depende de una función de ley de potencia de K , con el exponente reducido sustancialmente en comparación con la etapa I de craqueo pero mayor que 0 (Nelson, 1983). La relación precisa entre da/dt y K depende de una amplia variedad de métodos de ensayo, la exposición ambiental, la concentración de hidrógeno, temperatura, resistencia de la aleación y las variables metalúrgicas (2.5. y 2..6).

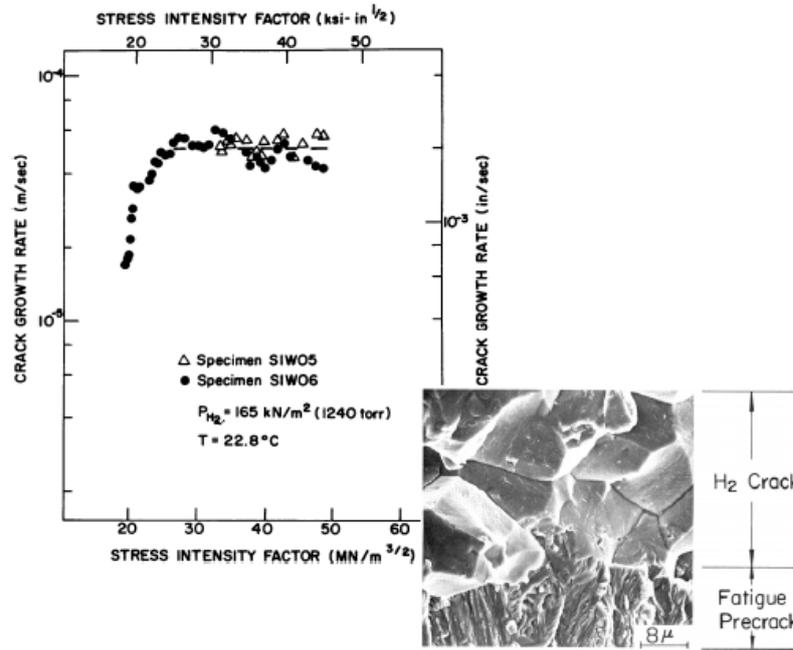


Figura 2.3. Relación entre la intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica producida en un acero 18Ni Maraging por la exposición simultánea a gas hidrógeno purificado a baja presión a 23 ° C y a carga constante. HEAC es predominantemente a lo largo del borde de grano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

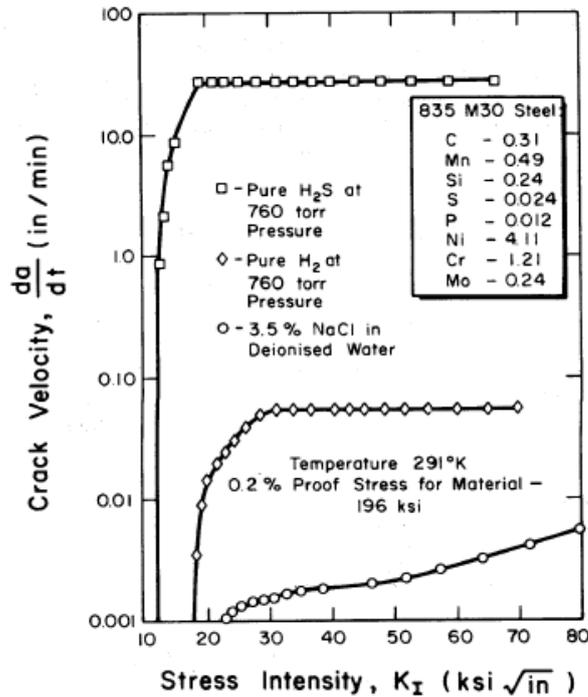


Figura 2.4. Dependencia entre la intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica producida en un acero martensítico templado durante la exposición a tres ambientes distintos que producen hidrógeno atómico en la punta de la grieta durante aumento lento de la carga, produciendo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

2.3.2. Resistencia a la fractura

Además de promover el crecimiento de la grieta subcrítica en aleaciones de alta resistencia, el hidrógeno distribuido por la punta puede reducir la resistencia a la tensión de fractura. Este modo de degradación de hidrógeno no ha sido ampliamente estudiado para aleaciones de alta resistencia, pero los resultados muestran que puede ocurrir. Por ejemplo, el K_{IC} de $\sim 140 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para la fractura de microhuecos en un acero de ultra alta resistencia se redujo a niveles en el intervalo de 50 a 90 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ debido a la predisolución de hidrógeno, como se muestra en 2.5. (Thomas et al., 2003). Esta forma de fragilización por hidrógeno se promueve mediante la aplicación

de cargas que son suficientemente rápidas para impedir que sea dependiente del tiempo IHAC o HEAC, y no implica un cambio en el modo de fractura microscópico.

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

2.3.3. Ensayos de laboratorio estándar

Los experimentos de laboratorio para caracterizar el umbral y la cinética del agrietamiento asistido por hidrógeno son bastante más complejos que los métodos que se ocupan de la tenacidad a fractura o propagación de grietas por fatiga. Sólo existen normas limitadas (Norma ASTM E1681-99: Método de prueba estándar para determinar el factor de intensidad de tensiones umbral para fragilización ambiental en materiales metálicos; la norma ISO 7539-6: Corrosión de metales y ensayos de corrosión con especímenes prefisurados; NACE Método de prueba estándar TM 0177-90: Método de ensayo de laboratorio de metales para la resistencia al agrietamiento por esfuerzo con sulfuro en entornos de H₂S).

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

Una muestra estándar de mecánica de fractura es prefisurada, fatigada y tensionada bajo carga constante o programada con aumento de carga, constante o CMOD (desplazamiento creciente de la grieta en la apertura de la boca), o constante K. La carga constante se logra típicamente usando una viga en voladizo y un peso constante, y CMOD constante se consigue mediante un perno y la carga creciente programada/CMOD o constante K se consiguen utilizando una máquina de circuito cerrado servo-eléctrico o servo hidráulico. Longitud de la grieta, carga, CMOD y hora se miden durante la propagación de la grieta subcrítica para definir los datos, similares a los mostrados en las figuras. 3 y 4. La longitud de la grieta se puede medir de forma automática, ya sea con el potencial eléctrico de corriente continua o método de cumplimiento elástico. Para IHAC, el espécimen prefisurado es expuesto al medio

ambiente antes que a la carga, para permitir la carga de hidrógeno por reacción electroquímica o gaseosa. El espécimen de hidrógeno precargado se carga entonces en aire ambiente húmedo para producir fragilización interna por hidrógeno. Para HEAC, se fija una cámara en el área de grietas por fatiga y la punta de la grieta además de las superficies externas, están expuestas a la producción ambiental de hidrógeno coincidente con el proceso de tensión. Para IHAC, se requiere una calibración para relacionar la exposición ambiental con la concentración de hidrógeno. Para HEAC, la química ambiental debe ser controlada durante el crecimiento de la grieta.

2.3.4. Bases de datos y terminología

Las bases de datos oficiales para IHAC y HEAC DE aleaciones de alta resistencia no se han establecido, pero existen compilaciones de datos (Carter, sin fecha; Gangloff, 1986; McEvily, 1990).

La terminología de craqueo por hidrógeno es diversa, en particular para las cantidades umbral, pero están surgiendo términos comunes. El ASTM estándar tiene como objetivo producir un umbral K de tamaño independiente para la fragilización por hidrógeno ambiental (EAC), K_{IEAC} , utilizando carga constante o constante de desplazamiento (ASTM, 2000). Esta terminología es equivalente al término predecesor, K_{ISCC} , (Brown y Beachem, 1965; Barsom y Rolfe, 1987), y se extiende razonablemente K_{IHEAC} o K_{IIHAC} para situaciones donde el mecanismo de daño está basado en el hidrógeno. El término, K_{IH} , describe el umbral para el comienzo de la fisuración por hidrógeno soluble bajo creciente CMOD (Gangloff, 1986; Gangloff et al., 1996). A menudo, K_{TH} se utiliza para describir la propiedad umbral para IHAC o HEAC. El K_{IC-H} se utiliza para designar la reducción de hidrógeno en K_{IC} que no está asociado con la propagación de grietas subcríticas.

2.3.5. Complicaciones

Además de la complejidad de los experimentos y la falta de bases de datos, la incorporación de la fragilización por hidrógeno en el modelado de la integridad estructural es desafiada por complicaciones e incertidumbres importantes. IHAC y HEAC se ven afectados por una serie de variables que interactúan (2.6.) y requieren

un número considerable de experimentos que pueden ser de duración prolongada. Los factores adicionales que podrían complicar la K-similitud no se han resuelto, sino que deben ser considerados en el modelado de la vida estructural. Hay que considerar la importancia de la velocidad de carga y el formato de carga. Los efectos del tamaño de la muestra, las grietas de pequeño tamaño, el camino de la prefisura, el modo de carga en común, las grietas que interactúan, y la distribución estadística de las propiedades de fragilización por hidrógeno se discuten en 2.9.

2.3.5.1. Formato y velocidad

El formato y la velocidad de carga afectan al umbral y a la cinética de IHAC y HEAC.

Las primeras investigaciones emplean experimentos o bien de carga constante (aumento de K) o CMOD fijo (disminuyendo K) para definir el umbral (K_{IHEAC} o K_{ISCC}) y da/dt . Es fundamental cargar un tiempo suficientemente largo para permitir que el hidrógeno se acumule y así estimular daños en el FPZ. El ensayo estándar ASTM se centra en el método CMOD fijo y sugiere que la medición de umbral requiere unas 1000 horas de exposición para aleaciones de titanio, 5000 horas para UHSS, y 10.000 horas para aleaciones de aluminio (ASTM, 2000). En pruebas de laboratorio, es importante evitar la influencia de cargas transitorias.

Se propugnó un método de carga ascendente o desplazamiento ascendente para acelerar la determinación de la cinética de IHAC y HEAC. Para las aleaciones de alta resistencia, esta aceleración produce datos (ver Fig. 4) que son análogos a la respuesta K_{TH} -Etapa I-Etapa II alcanzada por carga constante a largo plazo o la prueba CMOD constante (Fig. 3). El método CMOD creciente produce con éxito los valores umbral de límite inferior, siempre que la velocidad de carga (mejor expresado como dK/dt) sea suficientemente lenta, como se muestra para acero de alta resistencia en ambiente H_2 purificado en la Fig. 5. Aquí, el nivel K crítico para el inicio de crecimiento de la grieta resoluble (K_{IH}) disminuye con la disminución de dK/dt , tal y como se esperaba. Cabe destacar que este K_{IH} crítico se acerca a K_{IHEAC} ; pero el tiempo para la medición de la carga creciente, ~ 6 h, es de hasta varios órdenes de magnitud más corto que los tiempos prolongados típicamente utilizados para la carga constante o medición CMOD constante de K_{TH} . Resultados similares fueron reportados para aleaciones de acero y aluminio de alta resistencia en soluciones de cloruro

(Hirano, y col., 1985; Crumly, 1988; Dietzel et al., 1989; Dietzel y Ghosal, 1998; Dietzel y Mueller-Roos, 2001; Thomas et al., 2003).

La velocidad de carga necesaria para conseguir un umbral límite inferior depende del material y el medio ambiente. Se requiere aplicar un bajo dK/dt para resolver un umbral límite inferior. La necesaria dK/dt es directamente proporcional a la da/dt de la Etapa II (Dietzel y Mueller-Roos, 2001). Por ejemplo, las aleaciones de alta resistencia β -Ti exhiben una muy alta da/dt para HEAC en solución de cloruro y los valores de K_{IH} son independientes de la velocidad de carga ($d\delta m/dt$ en la Fig. 6 = $dCMOD/dt$) para dK/dt de al menos $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$, como se muestra en la fig. 6 (Sommerday et al., 2000). Un acero de alta resistencia menos susceptible requiere una velocidad de desplazamiento de $0,8 \text{ nm/s}$ o menor para medir una K_{IH} límite inferior (Dietzel y Mueller-Roos, 2001). La velocidad de crecimiento de la grieta en general, aumenta con el aumento de Ns/dt .

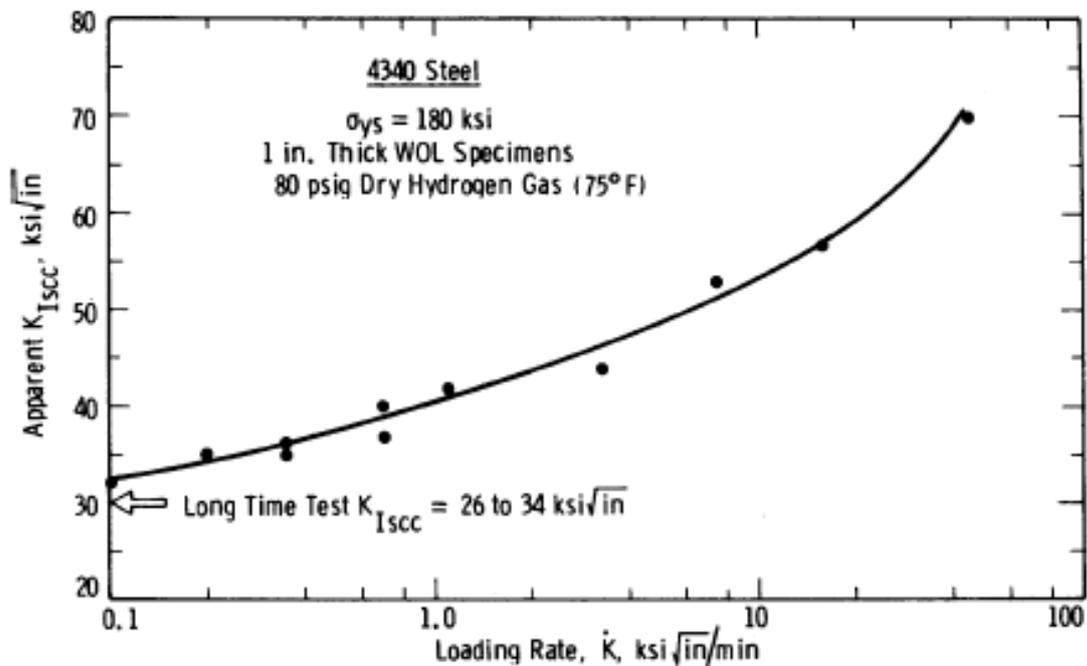


Figura 2.5. Efecto del aumento de velocidad- K en el factor de intensidad de tensiones umbral para el inicio de la HEAC en acero de alta resistencia tensionado activamente en gas hidrógeno purificado. ($1.0 \text{ ksi}\sqrt{\text{in}} = 1,098 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $1,0 \text{ ksi}\sqrt{\text{in}}/\text{min} = 0,0183 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$, $1 \text{ psig} = 6,89 \text{ kPa}$.) (Clark y de las Landas, 1976)

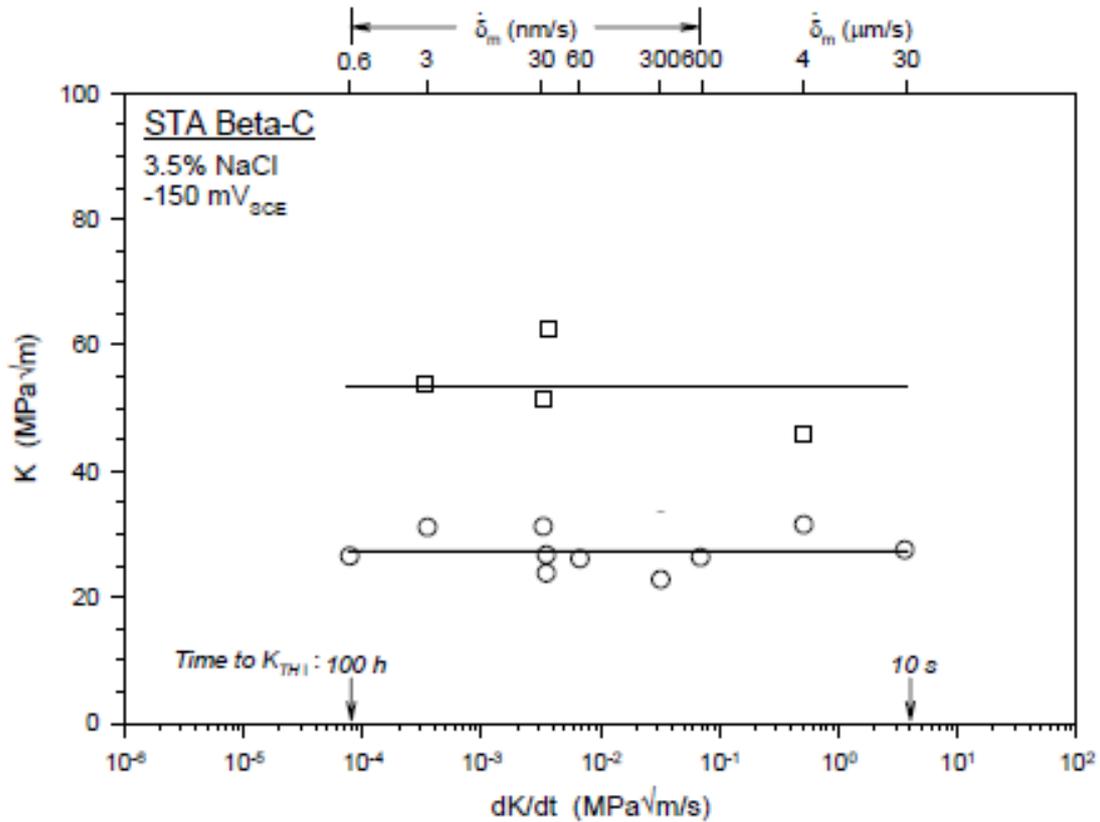


Figura 2.6. Efecto del aumento de K en el factor de intensidad de tensiones umbral (K_{IH} , \square) para el inicio de HEAC en una aleación de alta resistencia resoluble endurecida con β -Ti y tensionada activamente en solución acuosa de cloruro. Se muestran datos similares de iniciación de deformación plana - tenacidad a fractura para la carga en aire húmedo (K_{JIC} , \circ).

El método de aumento CMOD es particularmente importante para la fragilización por hidrógeno en aleaciones de resistencia más bajas. En este caso, los datos muestran que los K_{IH} sustanciales para el aumento CMOD son bastante menores que los K_{TH}

definidos por experimentos CMOD fijos a largo plazo para IHAC en aleaciones de aceros de menor resistencia (Gangloff, 1986). Los datos específicos se presentan en la Fig. 7 para una microestructura templada-bainítica.

El K_{IH} para el caso CMOD ascendente es sustancialmente más bajo que el K_{IIHAC} definido por detención de grietas en virtud de la caída K , siempre que la resistencia del acero sea menor de aproximadamente 1000 MPa. La explicación de este efecto no está clara, pero puede implicar el papel perjudicial de la plasticidad activa en la punta de la grieta, y/o pérdida de hidrógeno de la muestra de laboratorio durante las pruebas CMOD fijas a largo plazo. Afortunadamente, los datos en la Fig. 7 sugieren que la diferencia en K_{TH} para el aumento frente a la bajada de las condiciones de k , es pequeña cuando el límite elástico del acero excede de aproximadamente 1000 MPa. Cualquier método de carga proporciona valores razonables del umbral de crecimiento de la grieta (y quizás cinética) para IHAC y HEAC en las aleaciones de alta resistencia pertinentes para este capítulo.

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

La fragilización por hidrógeno debe considerarse en una metodología de gestión de la integridad estructural global. En primer lugar, las aleaciones de alta resistencia a base de Fe, Ni, Ti y Al son altamente susceptibles a la fragilización por hidrógeno. Como se ilustra en la Fig. 1, los altos niveles de resistencia a la fractura por deformación plana, que son típicos de estas aleaciones, se reducen hasta en un orden de magnitud por la exposición a hidrógeno. El agrietamiento por hidrógeno degrada el tamaño crítico de la grieta, el nivel de estrés que opera, y la vida útil.

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

Estos ejemplos incluyen aceros de alta resistencia para la fijación y aplicaciones del tren de aterrizaje, aceros perlíticos para pretensado de hormigón, aceros inoxidables endurecidos por precipitación y aleaciones con base de níquel para las cubiertas de petróleo y gas, así como tuberías de la industria aeroespacial y aplicaciones

nucleares, aleaciones endurecidas Al-Zn-Mg-Cu para la construcción del fuselaje, y aleaciones endurecidas β -Ti para usos marinos y aeroespaciales.

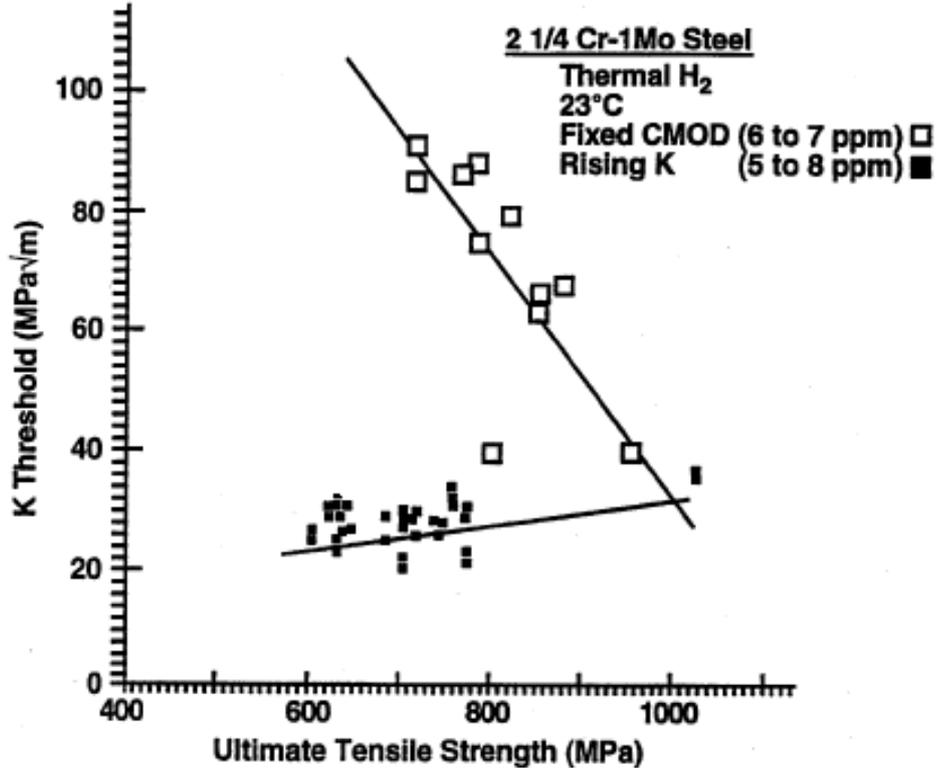


Figura 2.7. Efecto del formato de carga, incluyendo CMOD fijo con caída de K (9) y CMOD creciente causando la iniciación de crecimiento de grietas bajo el aumento de K, en IHAC de una aleación de acero templado bainítico que contiene una cantidad constante de hidrógeno precargado. (Gangloff, 1998)

Por ejemplo, la base de datos Metadex contiene casi 1.000 publicaciones desde 1990 que incluye las cuatro palabras clave; hidrógeno, fragilización, resistencia y fuerza. Unos 1000 documentos adicionales se publicaron entre 1980 y 1990. A pesar de esta amplia investigación, el problema de agrietamiento por hidrógeno no se resuelve hasta

el punto en el que este modo de fallo puede impedir la gestión de la integridad estructural. La mayoría de las aleaciones modernas basadas en Fe, Ni, Ti y Al siguen siendo susceptibles al agrietamiento por hidrógeno. Los científicos estudiosos de los materiales no han producido aleaciones de alta resistencia que sean realmente inmunes a este tipo de agrietamiento. Condiciones de fabricación y entornos de servicio inesperados a menudo promueven agrietamiento por hidrógeno. Mecanismos de IHAC y HEAC son inciertos y polémicos (2.7.).

El agrietamiento por hidrógeno en componentes de alto rendimiento es controlado por uno o varios enfoques, incluyendo: (1) la sustitución de aleación, (2) cambios metalúrgicos que a menudo conducen a la reducción de resistencia de la aleación o mejorado de la pureza de la aleación con el aumento de los costos, (3) inhibición medio ambiental de HEAC, (4) el cambio de fabricación-medio ambiente o la mejora del tratamiento de fumigación de hidrógeno para IHAC, (5) la reducción de la tensión aplicada o residual a través de modificaciones de diseño y fabricación, y (6) la mejora de la inspección para detectar grietas existentes. Un plan de integridad estructural integral debe cuantificar y facilitar dichas mejoras.

2.5. FENOMENOLOGÍA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

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

2.5.1. Aceros de alta resistencia

Las aleaciones de acero de alta y muy alta resistencia con estructura martensítica templada y σ_{YS} de 1200 a 2200 MPa se debilitan gravemente debido al hidrógeno.

(Carter, no datado; Kerns et al., 1977; Dautovich and Floreen, 1977; Nelson, 1983; Gangloff, 1986, 2003; Moody et al., 1990; McEvily, 1990; Interrante y Raymond, 1995; McMahon, 2001).

El trabajo pionero de Troiano y sus ayudantes verificó la severa fragilización por hidrógeno interna en aleaciones de acero de baja resistencia como AISI 4340 (Johnson et al., 1958; Steigerwald et al., 1960; Troiano, 1960), y este comportamiento fue ampliado por la subsiguiente investigación usando mecánica de fractura (Dautovich y Floreen, 1973; Gerberich et al., 1988). Aquí, 1-5 partes por millón en peso (ppm) de H predisuelto favoreció el crecimiento subcrítico de fisuras a niveles de K de $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y valores de da/dt hasta $20 \text{ }\mu\text{m/s}$ para aceros de alta resistencia con σ_{YS} de 1400-2000 MPa y niveles de K_{IC} de 60-150 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Considerando HEAC, los datos da/dt vs. K en Figs. 3 y 4 ilustran que una amplia variedad de ambientes produce un importante crecimiento subcrítico de fisuras en aceros martensíticos templados. En los ambientes específicos se incluyen H_2 , H_2S gaseosos, y vapor de agua.

Las IHAC y HEAC subcríticas se producen a lo largo de los bordes de grano de la austenita en aceros normales martensíticos bonificados como AISI 4340, no tratado por control de impurezas, así como en aceros martensíticos envejecidos de mayor pureza (Fig. 3) (McMahon, 2001; Eliaz et al., 2002).

Los aceros modernos de muy alta resistencia siguen siendo gravemente debilitados por hidrógeno ambiente o predisuelto, como se demuestra con el comportamiento del acero AerMet®100. En este caso, la muy elevada resistencia se desarrolla mediante la precipitación del carburo metálico a nanoescala en la martensita no recuperada y la alta tenacidad a la fractura es lograda debido al control de las impurezas y optimización del temple (Olson, 1997). Este acero moderno es vulnerable al fuerte HEAC e IHAC que progresa en gran medida a lo largo de vías transgranulares a través de la microestructura de la martensita.

Por ejemplo, la figura 8 muestra el perjudicial efecto del H electroquímicamente predisuelto desde una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la K umbral para el inicio del crecimiento subcrítico de fisuras con arreglo a un aumento lento del CMOD en diversos índices (Thomas, 2000; Thomas et al., 2003).

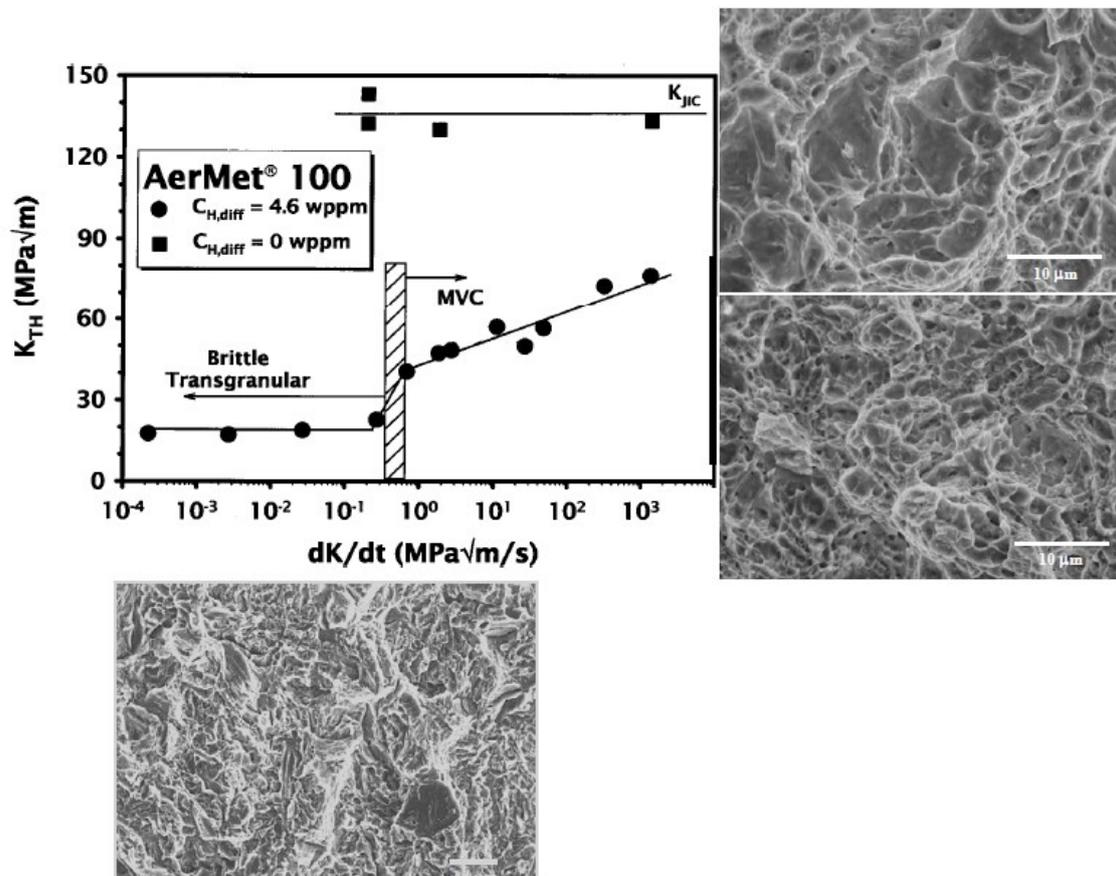


Figura 2.8. Umbral de intensidad de tensiones del CMOD creciente vs. dK/dt aplicado al inicio para AerMet®100 precargado a $C_{H-DIFF} = 4.6$ wppm. Para dK/dt menor que 0.3 MPa√m/s, la rotura frágil transgranular se produce para $K_{TH} < 20$ MPa√m. Para dK/dt mayor que 0.7 MPa√m/s, la fractura se produce por MVC a $K_{TH} < 60$ MPa√m. La tenacidad a fractura por el esfuerzo elastoplástico en el plano libre del hidrógeno del AerMet®100 es $132-143$ MPa√m. (Thomas, 2000; Thomas et al. 2003; Gangloff y George, 2002a).

2.5.2. Superalesaciones

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

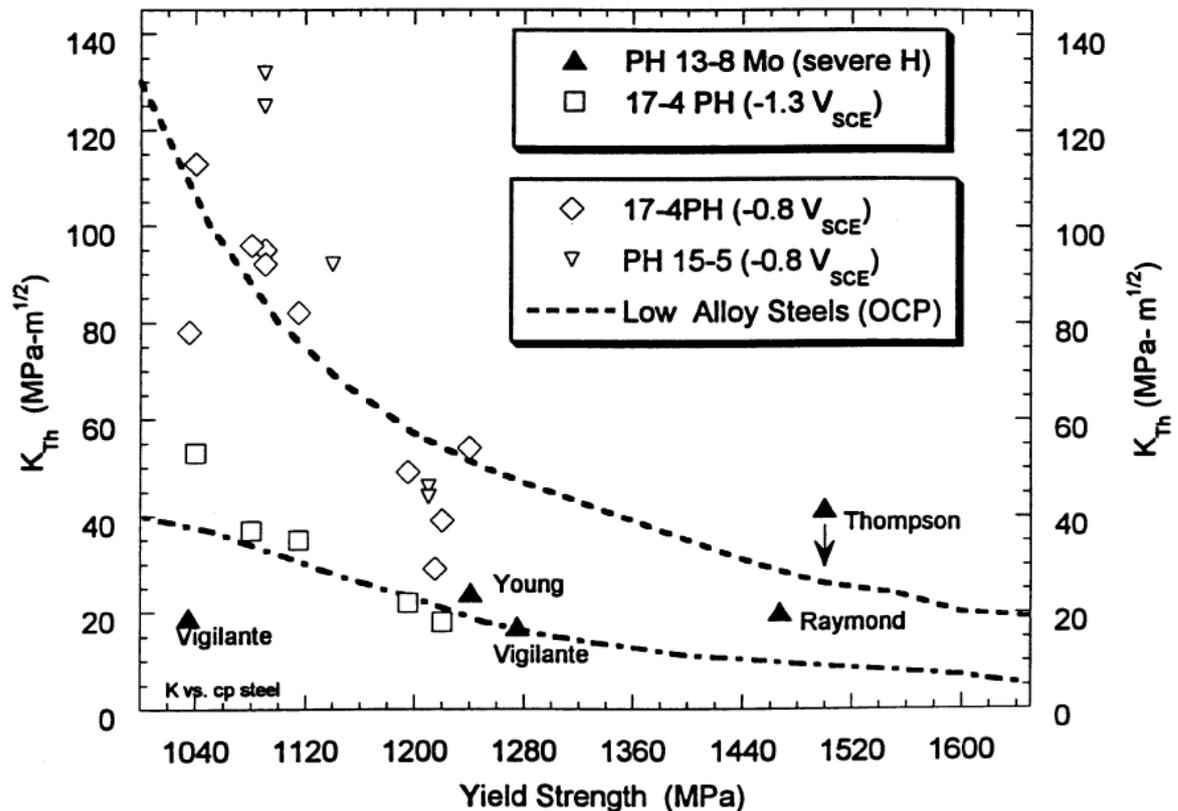


Figura 2.9. Relación entre el límite elástico y el umbral de intensidad de tensiones para HEAC de acero inoxidable endurecido por precipitación, acentuada en productores electrolíticos de H de neutros a ácidos con la abundante polarización catódica. (Scully, 2002). La línea discontinua refleja los límites de σ_{YS} dependientes de K_{TH} para aceros bonificados de baja aleación ensayado en potencial libre. (Gangloff, 1986)

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

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

Como ejemplo, el hidrógeno introducido en la zona de procesamiento del frente de la grieta reduce sustancialmente la intensidad de tensiones para la fragilización por hidrógeno en aleaciones a base de hierro IN903 a 23°C , como se establece en la Fig. 10 (Moody et al., 1988, 1990b).

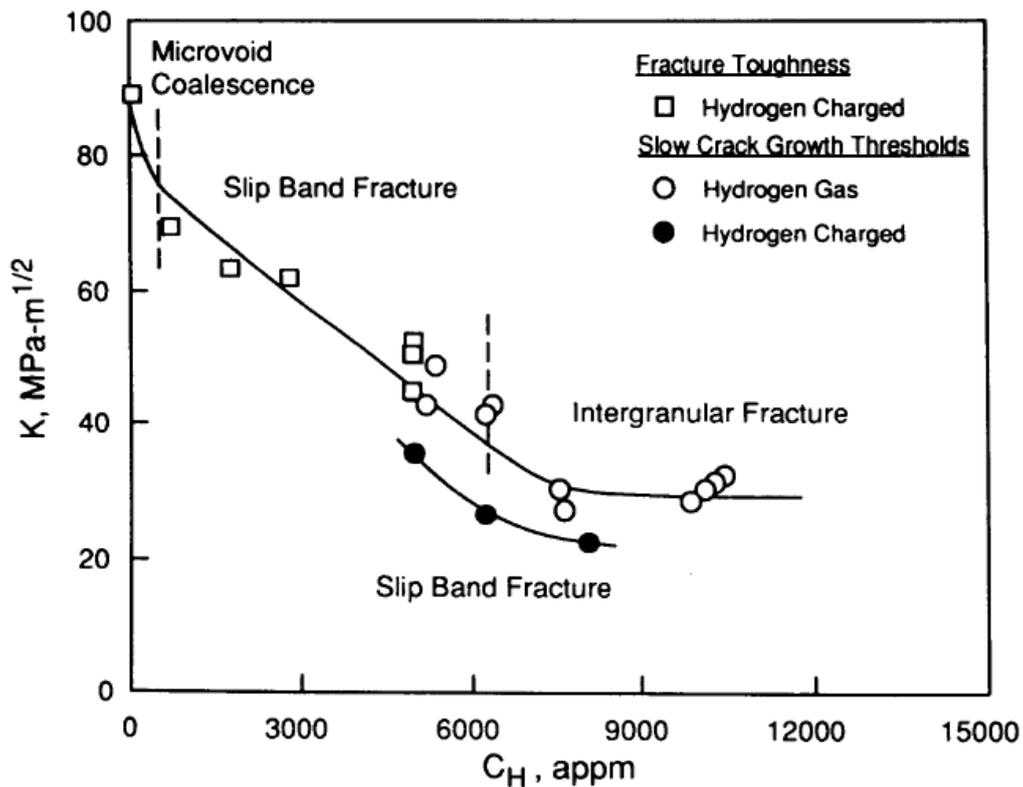


Figura 2.10. Dependencia entre la concentración de hidrógeno total en el frente de grieta y el umbral de intensidad de tensiones para la fragilización por hidrógeno en endurecimiento por precipitación de la aleación IN903 ($\sigma_{YS} = 1080 \text{ MPa}$): (a) solicitado con hidrógeno precargado en atmósfera húmeda para condiciones de carga de CMOD creciente ($\bullet\bullet$, K_{IC-H} at $dK/dt = 0.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$) o CMOD fijo (\bullet , $K_{I(HAC)}$), y (b) solicitado con CMOD fijo (\circ , $K_{I(HAC)}$) a alta presión de H_2 sin precarga. Todos los experimentos fueron realizados a 23°C . La concentración de H se calculó de acuerdo con el método descrito en el texto y ampliado en 2.8. (Moody, Perra y Robinson, 1988, 1990b: Derechos de autor "The Minerals, Metals and Materials Society").

En cada caso la concentración del H atómico en el frente de grieta se calculó basándose en la determinación experimental del contenido de H en el equilibrio, para una exposición sin tensión de la superaleación en un ambiente con unas condiciones determinadas de presión de H_2 (P_{H_2}) y temperatura (T), combinado con una intensificación debido a las tensiones hidrostáticas del frente de grieta, como se detalla en 2.8.

Lillard confirmó la susceptibilidad del HEAC en cuanto al endurecimiento por precipitación de las superaleaciones, particularmente en IN718. Los resultados en Fig. 11 muestran que K_{IH} se encuentra muy por debajo de la tenacidad a la fractura en deformación plana en cada una de las dos microestructuras para una variada gama de potenciales de electrodo aplicados que son catódicos en lo pertinente a los potenciales de corrosión libres. La microestructura STA fue tratada por solución por encima de la fase δ del solvus, seguida de un envejecimiento isotérmico, dando por resultado tamaños de grano grandes caracterizado por un límite elástico de 840 MPa y un K_{IC} de 85 $MPa\sqrt{m}$. La submicroestructura STA fue tratada por solución por debajo del solvus para tamaños de grano menores y mayores resistencias del acero endurecido por precipitación ($\sigma_{YS} = 990$ MPa y $K_{IC} = 81$ $MPa\sqrt{m}$).

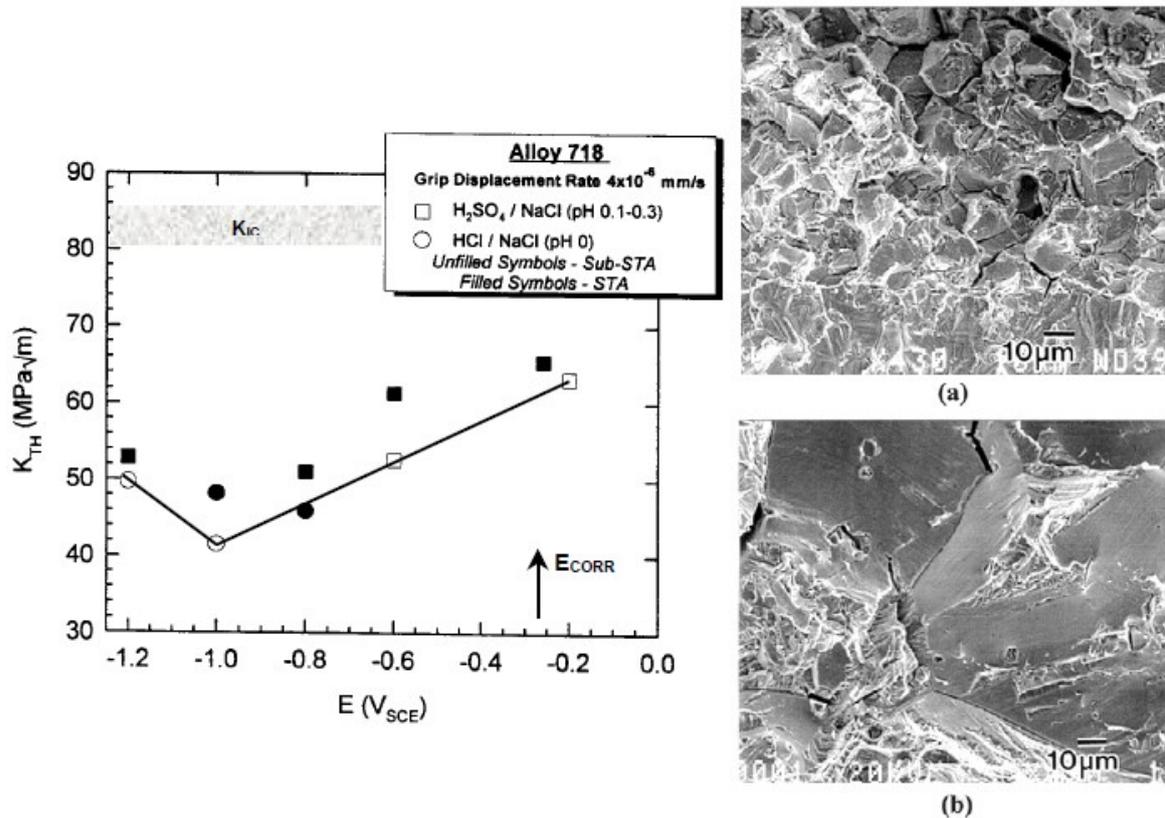


Figura 2.11. Umbral de intensidad de tensiones para HEAC en aleación IN718 con envejecimiento máximo, solicitada en una solución de cloruro ácido con variación de la polarización catódica y CMOD creciente con un ritmo constante de desplazamiento del agarre de 4×10^{-6} mm/s dando como resultado $dK/dt = 6 \times 10^{-4}$ MPa \sqrt{m}/s antes del inicio del crecimiento de fisuras. El potencial de corrosión libre para esta aleación y soluciones está entre -0.25 y -0.35 VSCE. HEAC produjo una mezcla de planos de deslizamiento intragranulares y transgranulares del agrietamiento, como se muestra en los fractógrafos SEM para: (a) Sub-STA con $K_{IH} = 50$ MPa \sqrt{m} y (b) STA con $K_{IH} = 53$ MPa \sqrt{m} . (Lillard, 1998)

2.5.3. Aleaciones de Aluminio de la serie 7000

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

El crecimiento típico de fisuración subcrítica cinética se muestra en Fig. 12 mediante dos aleaciones de aluminio de la serie 7000 con envejecimiento máximo ($\sigma_{YS} \sim 500$ MPa) sollicitadas en agua destilada o en una solución acuosa clorada a potencial de corrosión libre y 23°C . Esta figura explica la variabilidad en los datos sobre la velocidad de crecimiento de fisuras para experimentos con múltiples réplicas.

Una característica principal de las aleaciones de aluminio de la serie 7000 es que HEAC es atenuado y tal vez eliminado por sobre-envejecimiento, facilitando que la aleación contenga Cobre (Sarkar et al., 1981; Holroyd, 1990). Este comportamiento es ilustrado para la aleación de aluminio (AA) 7050 en Fig. 13, donde la magnitud del envejecimiento isotérmico es indicado por la conductividad eléctrica (Young, 1999; Young y Gangloff, 2001).

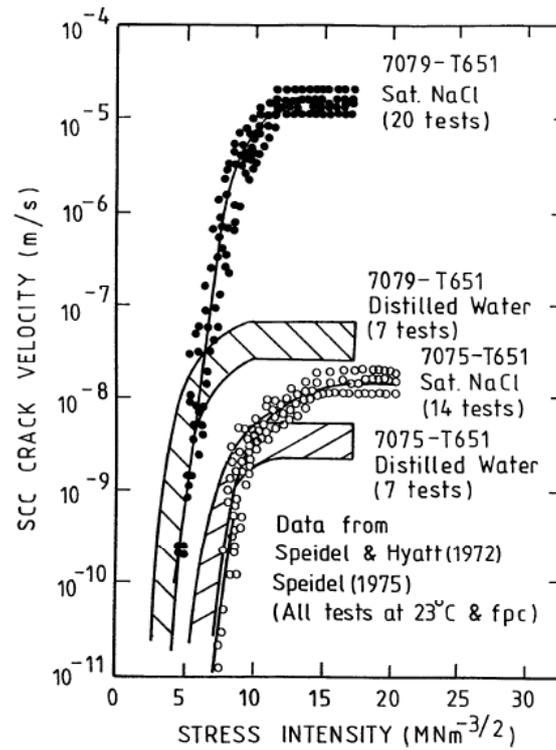


Figura 2.12. Relación de dependencia entre la intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de fisuración subcrítica para dos aleaciones de aluminio de la serie 7000 con envejecimiento máximo solicitadas en agua destilada o en una solución acuosa clorada a potencial de corrosión libre y 23°C. La orientación de la fisura es TL (tensión paralela a la dirección transversal (T) y crecimiento de la fisura en la dirección longitudinal (L)). (Holroyd, 1990; reproducido de Speidel y Hyatt, 1972; Speidel, 1975: Derechos de autor NACE International, reimpresso con permiso.)

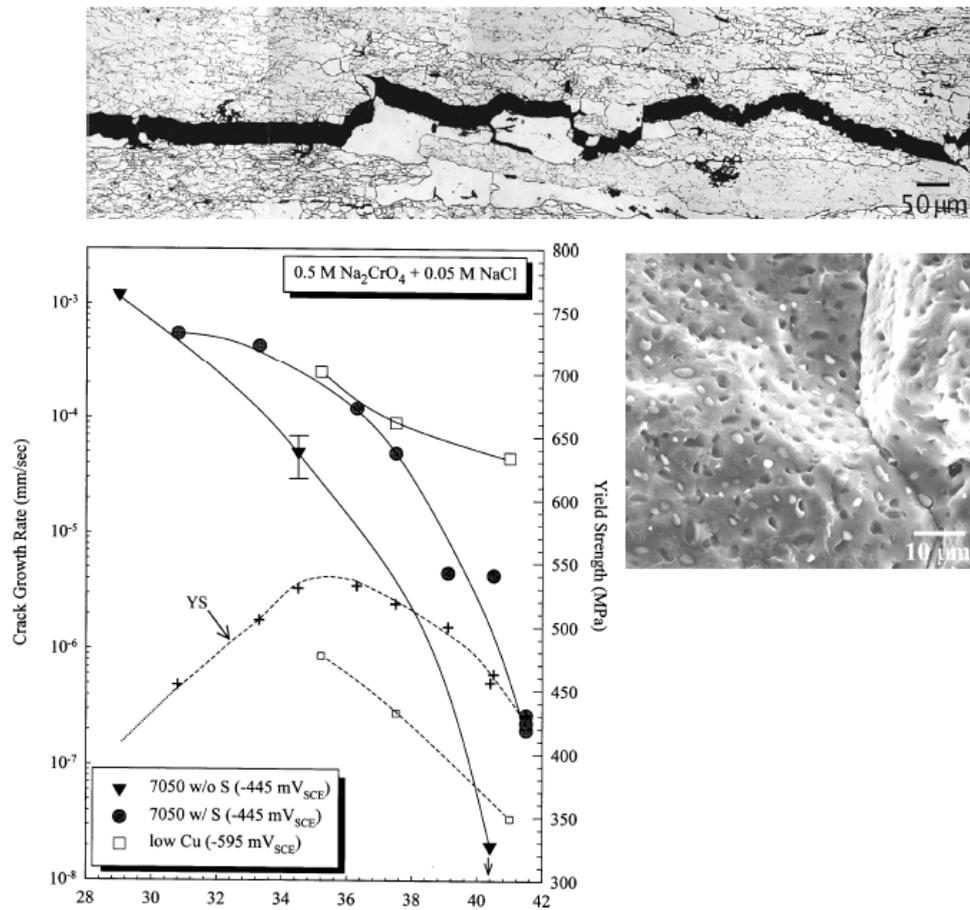


Figura 2.13. Efecto del temple en la velocidad del HEAC para mantenerse en estado estable a CMOD fijo ($20 > K > 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) y condiciones electroquímicas para la aleación de aluminio AA7050. La orientación de la fisura es SL (tensión paralela a la dirección transversal corta (S) y crecimiento de la fisura en la dirección longitudinal (L)). La sección metalográfica (dirección S es vertical y dirección L es horizontal) y el fractógrafo muestran fisuración intergranular en la aleación AA7050. (Young, 1999; Young and Gangloff, 2001)

2.5.4. Aleaciones Beta-Titanio

Las aleaciones de Titanio β cúbica centrada en el cuerpo, endurecida por finos precipitados del empaquetamiento hexagonal compacto (HC) de la fase α , exhibe una alta relación robustez-peso y resistencia a la corrosión, pero es susceptible a una importante fragilización por hidrógeno (Feeney y Blackburn, 1970; Wanhill, 1975;

Young et al., 1995). Esta fisuración difiere del comportamiento de las aleaciones de titanio α y $\alpha + \beta$ porque la solubilidad del H en β es elevada y la fase hídrica frágil seguramente no forma o interviene en la fragilización por hidrógeno (Gaudett y Scully, 2000; Teter et al., 2001). Dos factores son necesariamente requisitos para la fragilización por hidrógeno subcrítica para que se produzcan las aleaciones β/α -Ti: un prefisurado por fatiga, así como un valor límite de envejecimiento y/o el avinculado debe estar presente en la matriz β .

La aparición del IHAC transgranular en una aleación β -Ti con H precargado con envejecimiento máximo se muestra en Fig. 14 (Hayes, 2000; Gangloff, 2001).

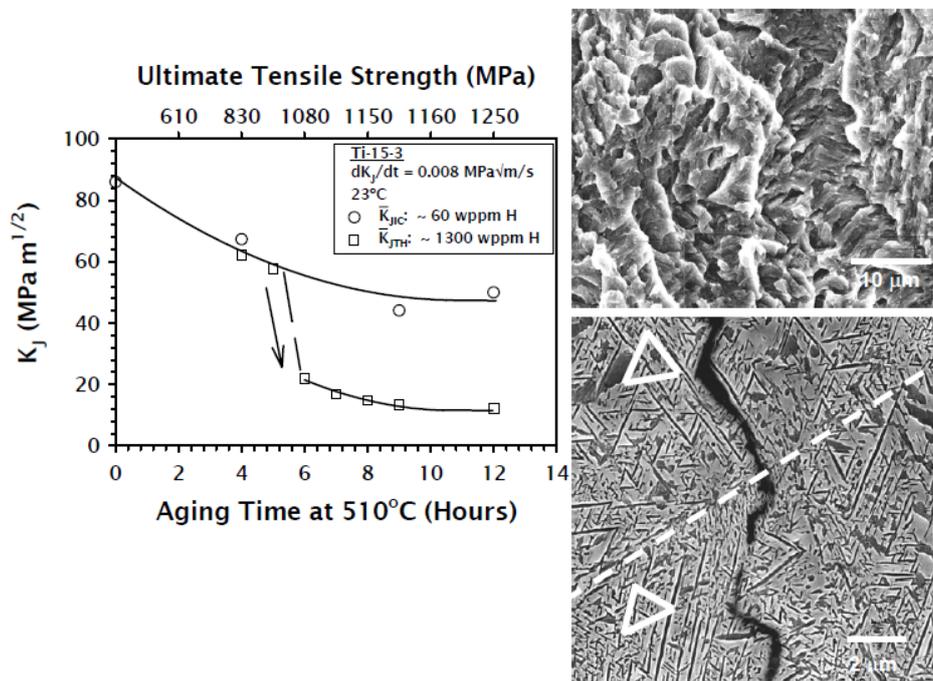


Figura 2.14. El fractógrafa SEM muestra la morfología del progreso IHAC transgranular para un proceso de envejecimiento de 12 h y la sección transversal muestra que la fragilización por hidrógeno avanza a lo largo de las superficies de contacto β/α , con las “aguja” α (fase oscura) presentes en tres variantes mostradas por los triángulos de cualquier lado del ángulo mayor del borde de grano (línea discontinua).

El comportamiento HEAC de las aleaciones beta-titanio envejecidas es notablemente diferente del IHAC. La figura 15 muestra que toda la microestructura de la fase Beta, producida por solubilización sin envejecimiento, es inmune al HEAC durante la carga de CMOD creciente en una solución clorura neutra. Esta inmunidad persiste en el estado inicial de envejecimiento térmico en la fase α (Sommerday, 1998b; Gangloff, 2001; Sommerday et al., 2003).

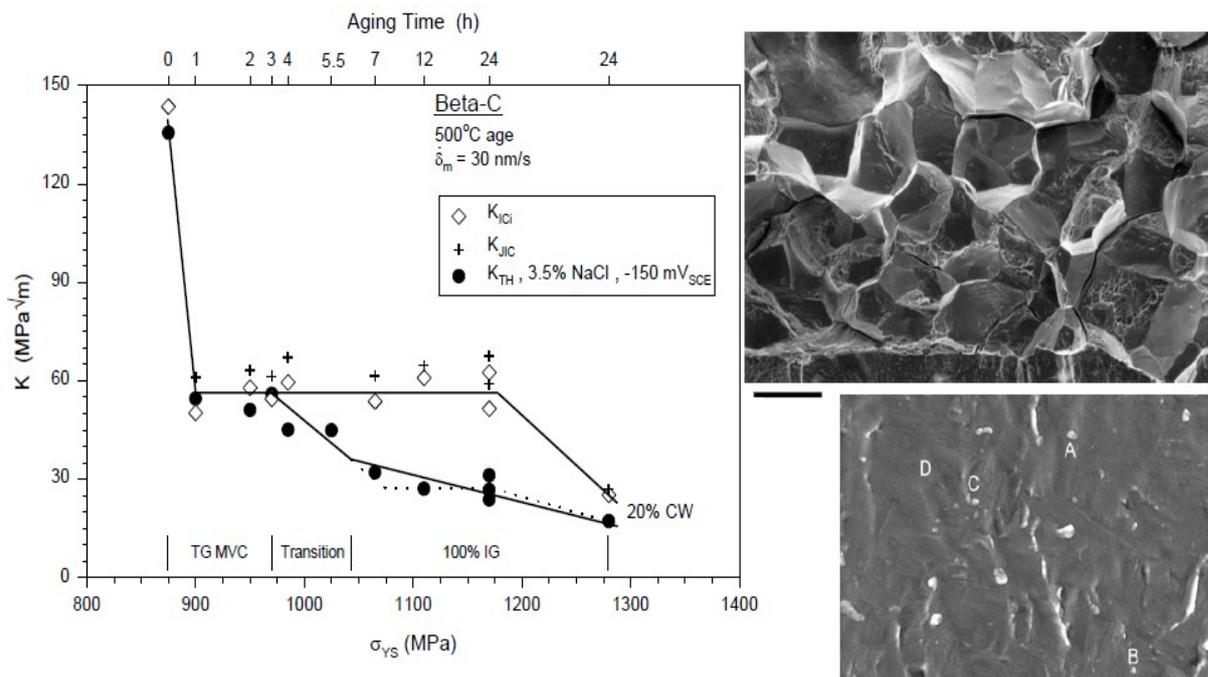


Figura 2.15. La máxima resistencia y la mínima resistencia de fisuración se consiguió para un 20% con trabajo en frío antes del envejecimiento para provocar la precipitación fina α . Los fractógrafos SEM muestran la morfología del 100% del HEAC intergranular para procesos de envejecimiento de 6 a 24 h (máximo, μm bar) y el gran aumento de la imagen del aspecto superficial intergranular en estas microestructuras STA (mínimo, 250 nm bar). (Sommerday, 1998; Sommerday et al., 2002).

Las velocidades subcríticas de HEAC en aleaciones de β/α -Ti son muy rápidas, en el orden de 10 a 40 $\mu\text{m/s}$, e independientes de la K aplicada, como se muestra en la Fig. 16.

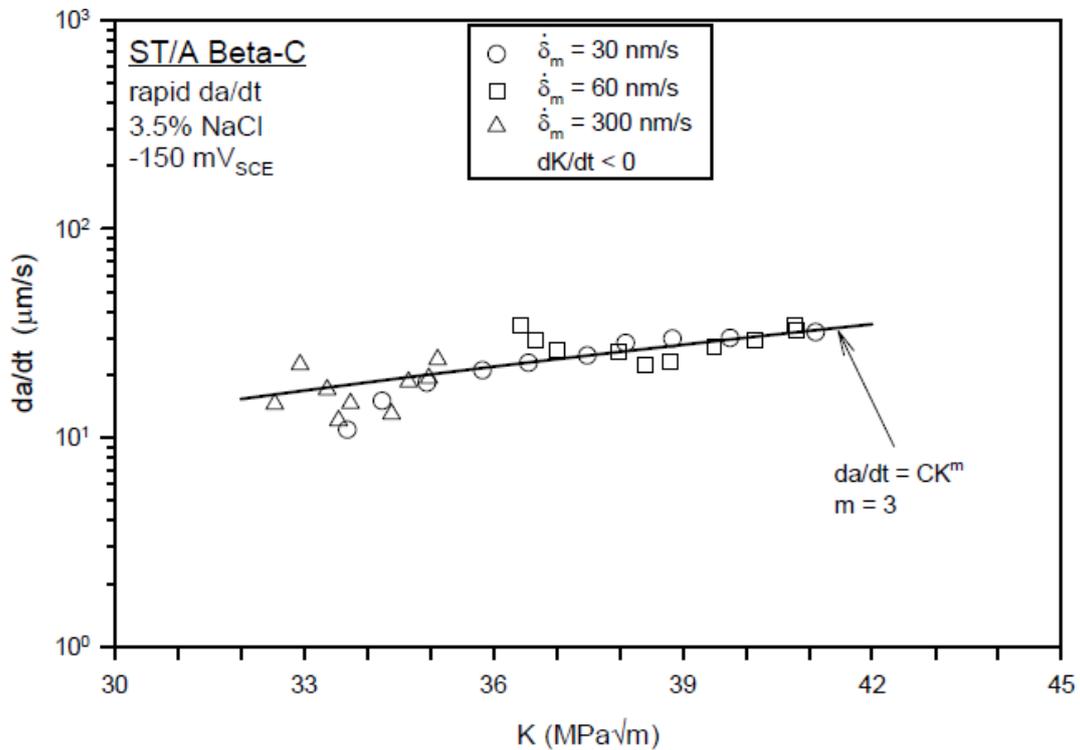


Figura 2.16. Las velocidades de crecimiento de fisuración son independientes de la velocidad de aplicación de la carga entre 30 y 300 nm/s (Somerdar et al., 2000).

2.6. VARIABLES IMPORTANTES QUE AFECTAN A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La velocidad de la fragilización por hidrógeno subcrítica es regida por K, dado por el límite y da/dt frente a las propiedades de K. Sin embargo, un gran número de variables mecánicas, metalúrgicas, ambientales y químicas que afectan a la cinética del IHAC y HEAC.

2.6.1. Variables mecánicas de fractura

Las variables mecánicas que afectan a las propiedades de velocidad de crecimiento relativas al IHAC y HEAC incluyen el formato de carga (CMOD fijo, CMOD creciente o carga constante) y velocidad (dK/dt). Los datos que muestran el efecto de la dK/dt aplicada en el umbral para HEAC se expuso en Fig. 5 para un acero de baja aleación en H2 puro y en Fig. 6 para una aleación de alta resistencia β/α -Ti en una solución acuosa de NaCl.

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

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

2.6.2. Variables metalúrgicas

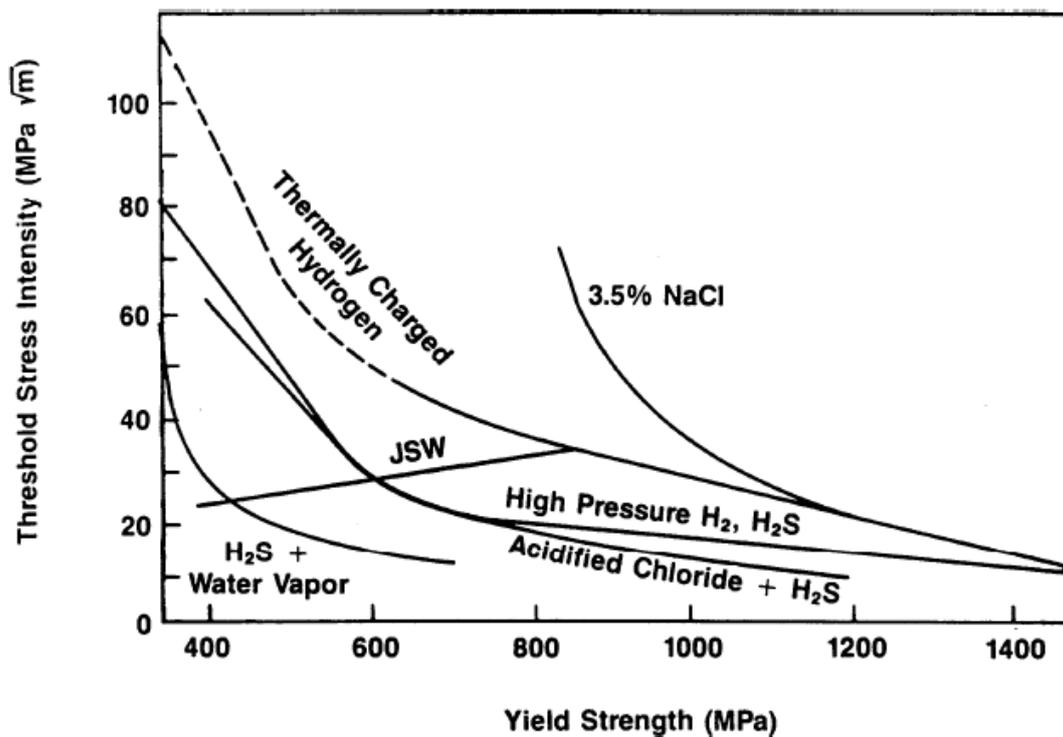
La interpretación y aplicación de los resultados de Bernstein and Thompson (1976,1980) al modelado de integridad estructural queda en entredicho por tres factores: (a) el límite elástico varía simultáneamente con uno o más cambios microestructurales que afectan a la mecánica del frente de fisuración, (b) un efecto metalúrgico de la fragilización por hidrógeno puede variar en diferentes regímenes de variables químicas y mecánicas, y (c) los mecanismos de producción de H, absorción y daño son controvertidos.

2.6.2.1. Resistencia de la aleación

Sistemáticamente, IHAC y HEAC son agravados incrementando el límite elástico, como es manifestado por el decrecimiento de K_{TH} e incremento de da/dt . El mayor volumen de información en cuanto a la dependencia de la resistencia en la fragilización por hidrógeno existe para aceros, como se ilustra en Fig. 17.

Para cada ambiente, la dependencia de la resistencia del umbral de intensidad de tensiones presenta dos regímenes de comportamiento: K_{TH} decrece con el aumento del límite elástico del acero, notablemente para resistencias más bajas, y más gradualmente en el régimen de resistencias altas o muy altas.

Figura 2.17. La forma de las líneas dibujadas representa los resultados de más de 400 mediciones del factor límite de intensidad de tensiones para IHAC y HEAC en C-Mn y aleaciones de acero expuestas a variadas condiciones ambientales a 23°C. JSW tiene que ver con los resultados presentados por la Asociación Japonesa del Acero al principio de la década de 1980. La mayoría de otros umbrales fueron medidos con cargas cuasiestáticas, relacionándose esto con una detención del agrietamiento (Gangloff, 1986, 1988).



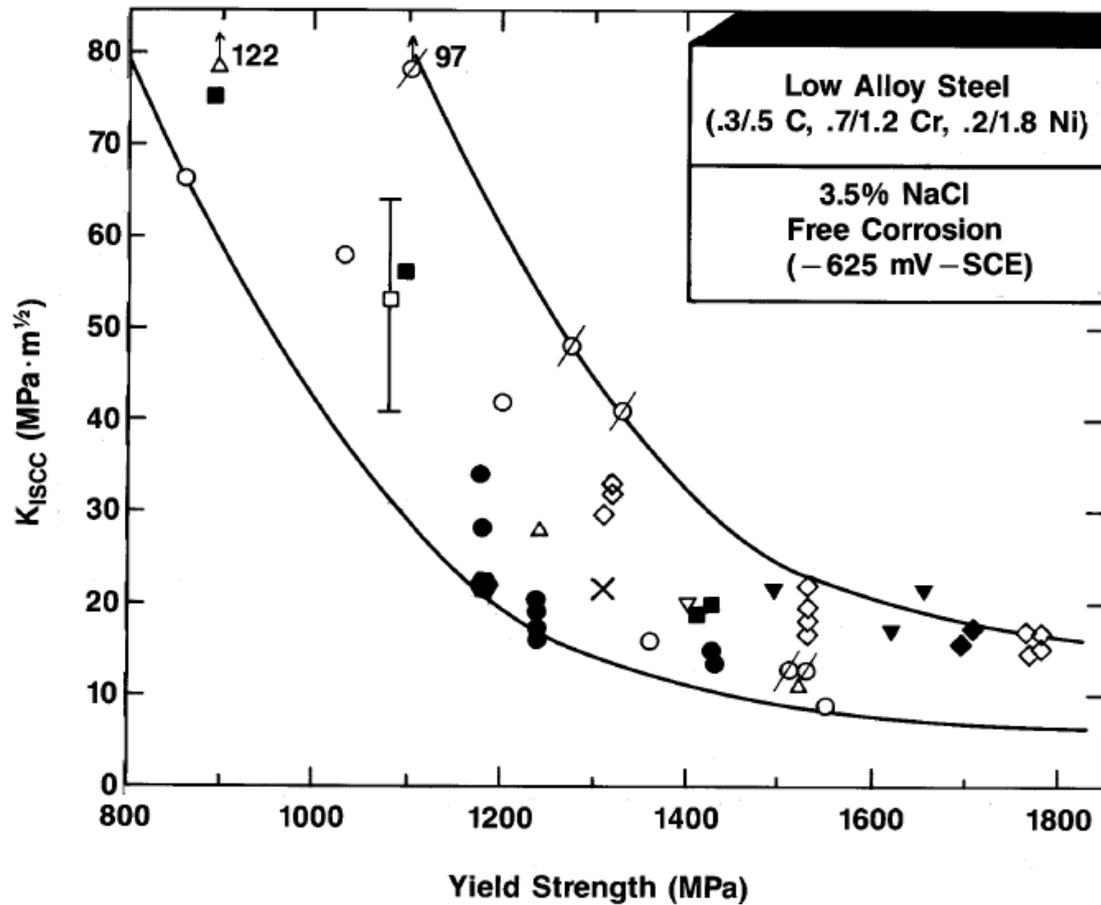


Figura 2.18. Relación entre el límite elástico y el factor límite de intensidad de tensiones para HEAC en aceros martensíticos templados fisurados con cargas cuasiestáticas expuestas en una solución casi neutra de NaCl a potenciales de corrosión libre y 23°C (Gangloff, 1986).

En la Fig. 18 se presenta información específica para un acero martensítico de baja aleación en una solución de NaCl casi neutra, donde la dependencia de la resistencia media indicada por σ_{YS} excede los 1350 MPa.

2.6.2.2. Composición y microestructura de la aleación

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

La composición y microestructura de la aleación predomina en la resistencia de IHAC y HEAC de las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación de la serie 7000 (Holroyd, 1990; Burleigh, 1991; Starke y Staley, 1995). Algunos ejemplos incluyen el efecto del envejecimiento de HEAC en la aleación AA7050 cualquier solución cromato-cloruro, Fig. 13 (Young, 1999; Young y Gangloff, 2001), o aire saturado de vapor de agua, Fig. 19 (Young y Scully, 2002). Para todos los casos en las Figs. 13 y 19, la velocidad de desarrollo de la fragilización por hidrógeno subcrítica disminuye uniformemente con el incremento del tiempo de envejecimiento, mientras el límite de elasticidad presenta el máximo previsto en un tiempo de envejecimiento medio. Las diferentes fisuras en Figs. 13 y 19 son intergranulares por la orientación SL de la fisura.

El mecanismo de dependencia del envejecimiento de HEAC en las aleaciones de aluminio de la serie 7000 no está claro a pesar de que haya habido 40 años de investigación (Speidel, 1975; Thompson y Bernstein, 1980; Pickens et al., 1987; Holroyd, 1990; Burleigh, 1991; Young, 1999; Young y Scully, 2002).

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

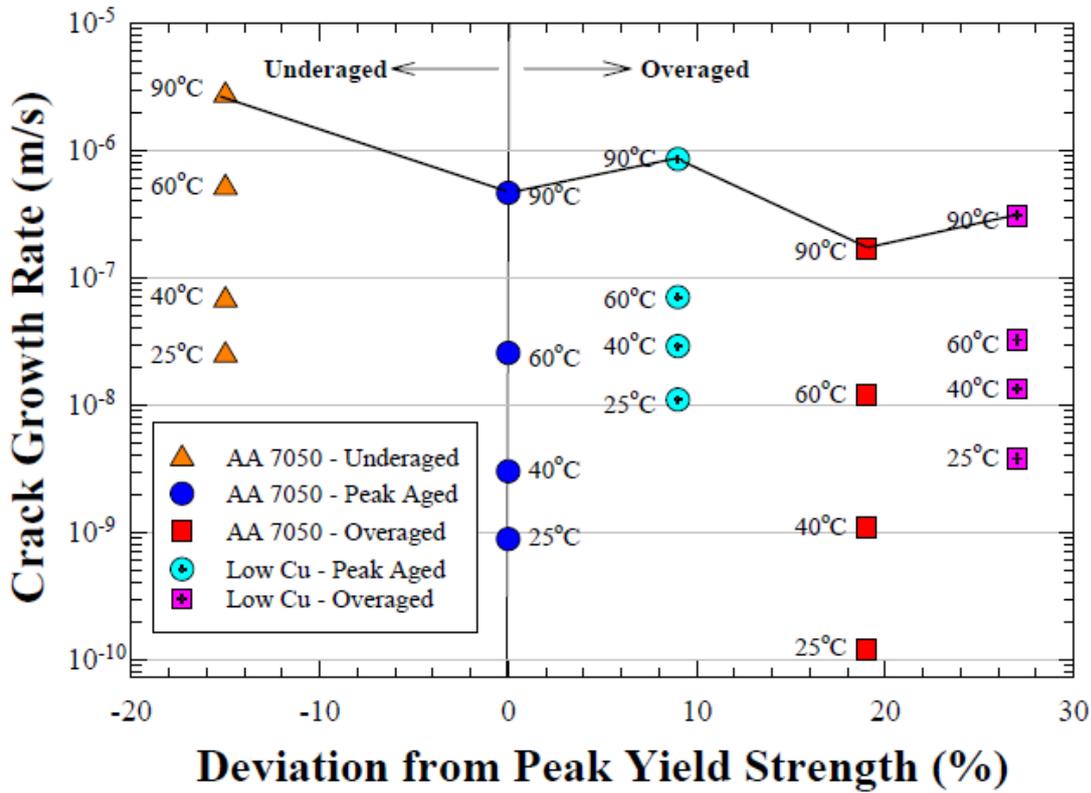


Figura 2.19. Relación entre el límite elástico, la microestructura precipitada, y la temperatura para la velocidad de crecimiento de HEAC subcrítico en AA7050 y aleación con poco contenido de Cu tensionado en aire saturado de vapor de agua (Scully y Young, 2002: Derechos de Autor “The Minerals, Metals and Materials Society”).

2.6.2.2.2. Aleaciones Beta-Titanio: Precipitación Alfa

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

Para las dos aleaciones representadas en Figs. 14 y 15, el límite para IHAC y HEAC disminuye uniformemente con el incremento de precipitación de partículas finas α y el correspondiente aumento del límite elástico (Sommerday, 1998b; Hayes, 2000; Gangloff, 2001; Sommerday et al., 2003).

2.6.2.2.3. Superaleaciones de níquel y aceros: Tamaño de grano

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

Los resultados de la Fig. 20 muestran que el límite de intensidad de tensiones para HEAC en IN903 durante la exposición a alta presión (207 MPa) aumenta con el incremento del tamaño de grano, d , siguiendo una relación de la forma $K_{IHEAC} \propto \sqrt{d}$ (Moody y Robinson, 1990; Somerday y Moody, 2001). Un efecto similar en cuanto al tamaño de grano se muestra en los datos de K_{IHEAC} en Fig. 11 para IN718 tensionado en soluciones ácidas (Lillard, 1998).

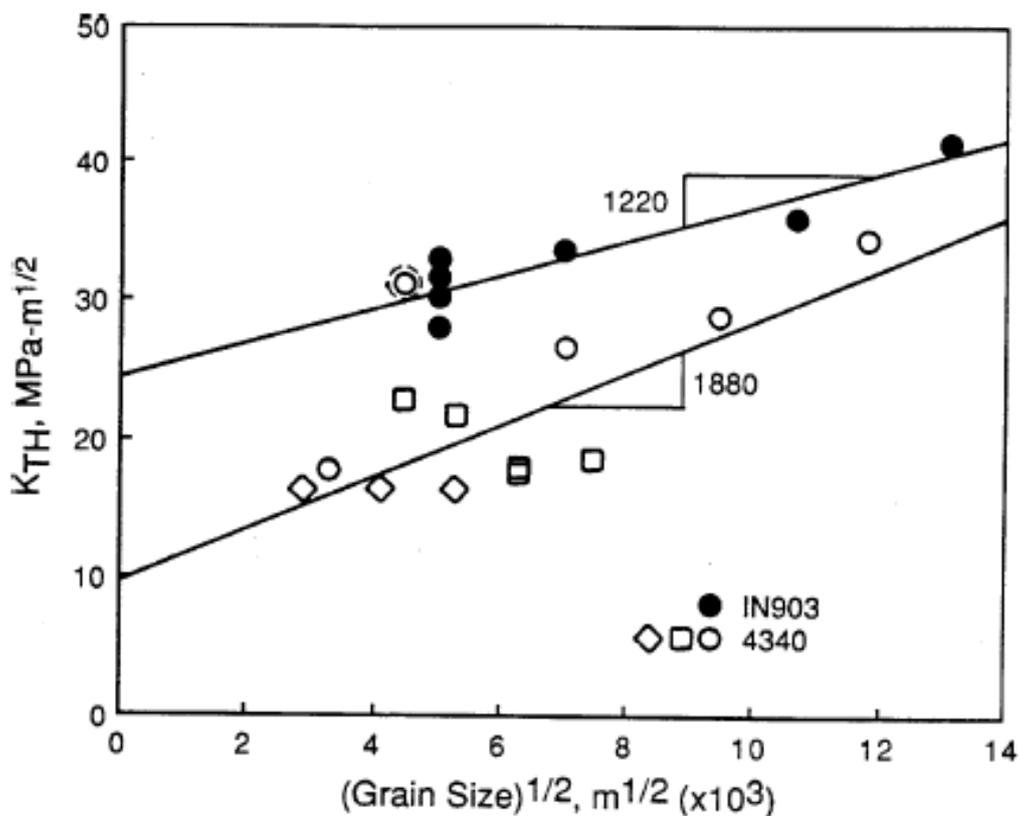


Figura 2.20. Dependencia entre el tamaño de grano de la austenita y el factor límite de intensidad de tensiones para HEAC subcrítico en una superaleación de hierro IN903 a alta presión de H_2 , así como para HEAC e IHAC en el acero martensítico templado AISI 4340, todos a 23°C. (Moody, Robinson y Garrison, 1990)

2.6.2.2.4. Aceros: Pureza

Elementos metaloides impuros afectan a la resistencia a la fragilización por hidrógeno intergranular de los aceros martensíticos. Elementos como P, S, Sn, As o Sb fragilizan los bordes de grano de la austenita en microestructuras martensíticas en ausencia de hidrógeno (Briant y Banerji, 1978, 1983), y además, interactúan con el hidrógeno para estimular el IHAC y HEAC intergranular. La literatura sobre los efectos de la impureza en la fragilización por hidrógeno en aleaciones de acero de baja resistencia es amplia (McMahon 2001) y esta cuestión es particularmente importante para aceros de resistencia moderada con $\sigma_{YS} < 1000$ MPa (Yoshino y McMahon, 1974; Viswanathan y Hudak, 1977).

Dos correlaciones importantes, reproducidas en Figs. 21 y 22, establecen el efecto de la pureza en la fragilización por hidrógeno en aceros de alta resistencia (Bandyopadhyay et al., 1983).

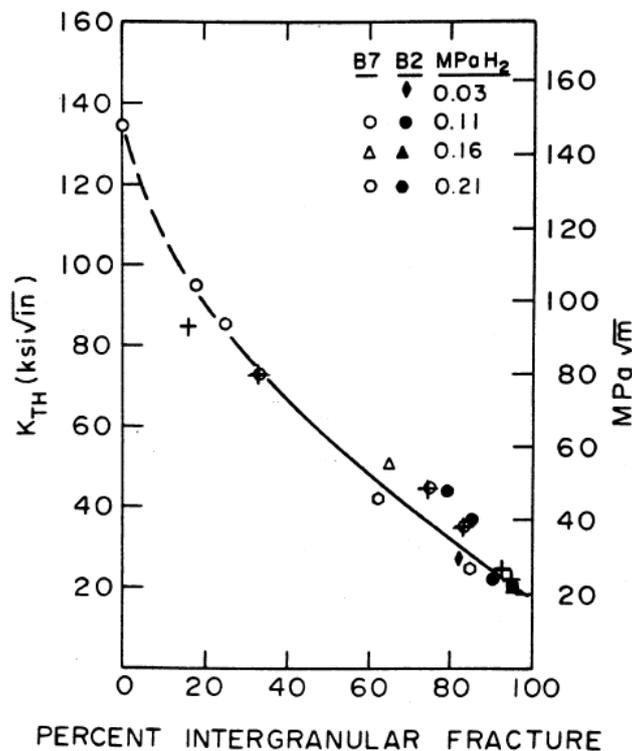


Figura 2.21. Correlación entre la cantidad de fisuración intergranular y K_{IHEAC} para aceros martensíticos templados de baja aleación con composición base AISI 4340 tensionados durante la exposición a presión moderada de H_2 a $23^\circ C$. (McMahon, 2001; Bandyopadhyay et al., 1983).

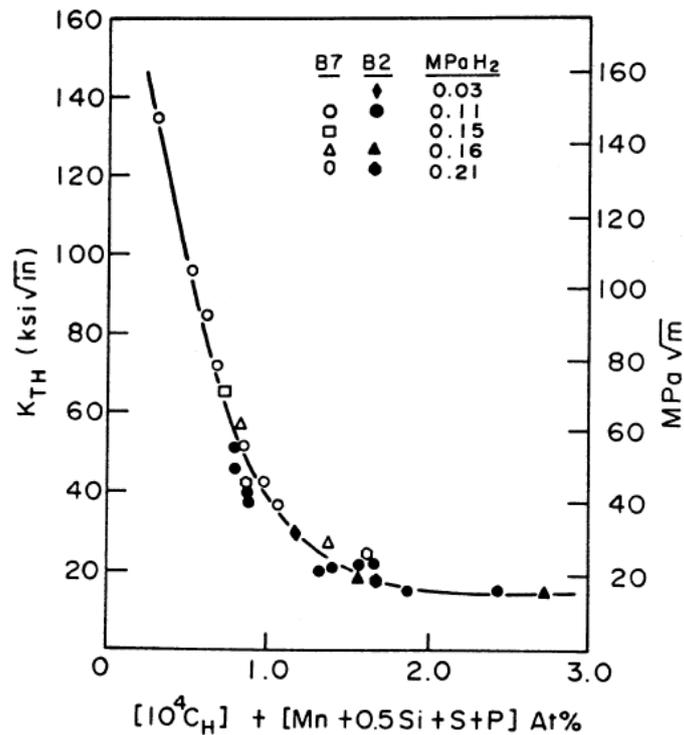


Figura 2.22. Dependencia entre la concentración de impureza metaloide y de hidrógeno, y K_{IHEAC} para aceros martensíticos templados de baja aleación con composición base AISI 4340 tensionados durante la exposición a presión moderada de H_2 a 23°C . (McMahon, 2001; Bandyopadhyay et al., 1983).

2.6.3. Variables químicas

2.6.3.1. Concentración de hidrógeno en IHAC

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

fecuentemente están relacionadas porque las características a nanoescala que fortalecen una aleación a menudo proporcionan lugares eficaces para la segregación de hidrógeno. Cuando la absorción se produce, es necesario especificar el contenido de hidrógeno en la aleación, tanto su concentración total (CH-TOT) como su concentración difusible (CH-DIFF).

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

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

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

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

K_{IIHAC} decrece con el aumento del contenido difusible y total del hidrógeno, de acuerdo con la relación regresiva mostrada en los datos de la Fig. 23:

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

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

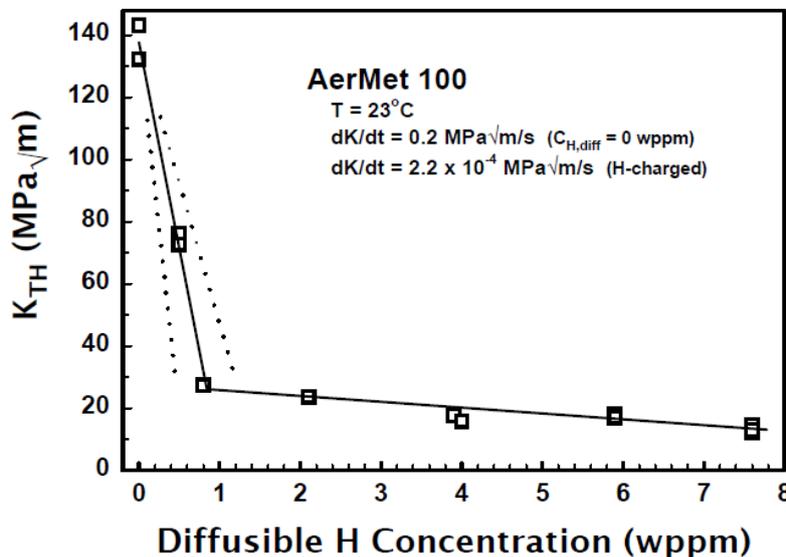


Figura 2.23. Umbral de intensidad de tensiones para IHAC en una aleación AerMet®100 con envejecimiento máximo, con una concentración difusible de hidrógeno variable disuelto electroquímicamente, y tensionado a dK/dt constante de $2.2 \times 10^{-4} \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$. (Thomas, 2000; Thomas et al. 2002, 2003)

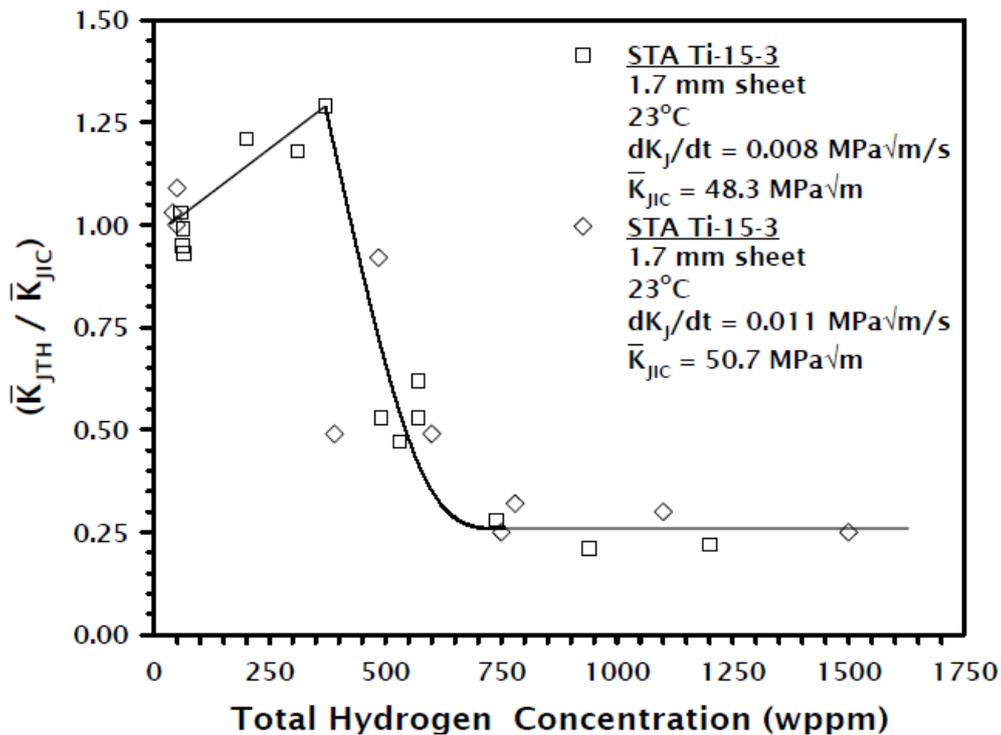


Figura 2.24. Umbral de intensidad de tensiones para IHAC en una lámina de α -Ti-15-3 endurecida por precipitación, con concentración de hidrógeno total variable disuelto electroquímicamente, y tensionado a dK/dt constante de 0.011 o 0.008 $\text{MPa}\sqrt{\text{m/s}}$. K límite en este gráfico ha sido determinada por un análisis integral elastoplástico (Hayes, 2000).

2.6.3.2. Actividad productora de hidrógeno ambiental en HEAC

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

2.6.3.2.1. Ambientes gaseosos

El aumento de la presión de H_2 fomenta el HEAC de alta resistencia, como se manifiesta en la disminución de K_{IHEAC} y el aumento de da/dt . La dependencia del PH_2 respecto del K_{IHEAC} se presenta en la Fig. 25 para aceros de alta y muy alta resistencia con σ_{YS} entre 1350 y 1650 MPa (Gangloff, 1986). Esta dependencia de la presión se observa en términos generales para los aceros, (Oriani y Josephic, 1974; Clarke, 1979; Bandyopadhyay, 1983; Moody et al., 1990) así como para superaleaciones a base de Fe y Ni (Moody et al., 1990); sin embargo, la pendiente de la dependencia disminuye drásticamente a medida que aumenta resistencia de la aleación. Por ejemplo, aceros con $\sigma_{YS} < 1200$ MPa presentan una enorme dependencia del PH_2 respecto de K_{IHEAC} , mientras que los aceros de alta resistencia con $\sigma_{YS} > 1700$ MPa no. (Akhurst and Baker, 1981; Moody et al., 1990).

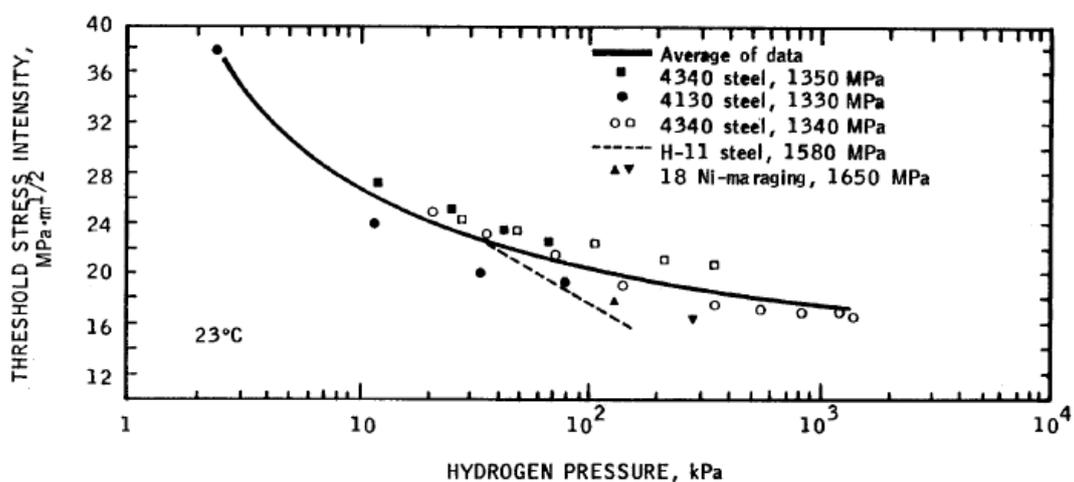


Figura 2.25. Efecto de la presión del H_2 en el factor límite de intensidad de tensiones para HEAC de varios aceros de alta y muy alta resistencia solicitados en este ambiente a 23°C (Gangloff, 1986)

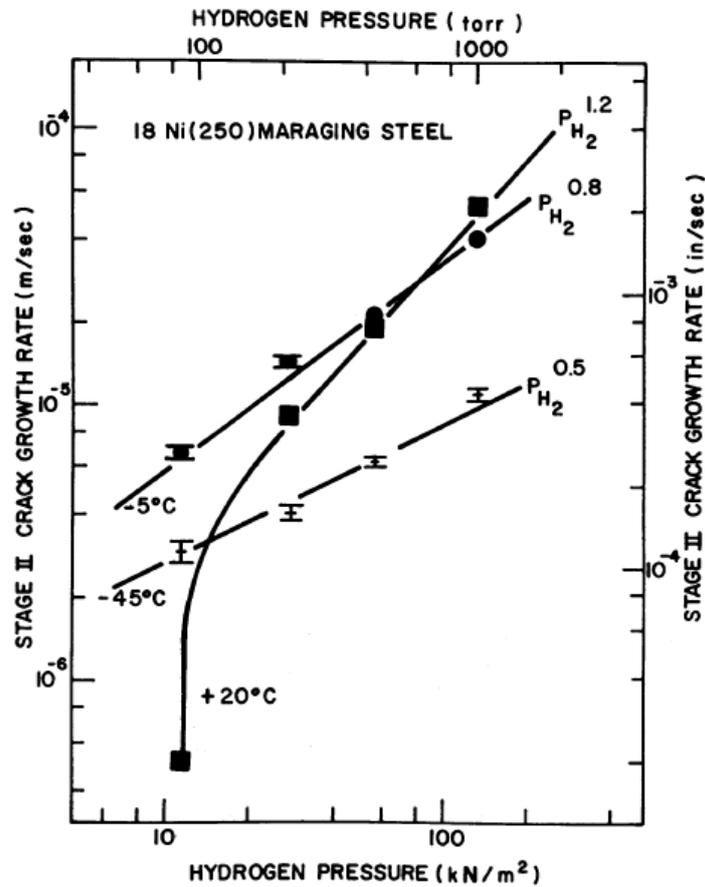


Figura 2.26. Efecto de la presión del H_2 en la velocidad de crecimiento del HEAC para el acero de muy alta resistencia 18Ni Maraging tensionado en un ambiente altamente purificado de hidrógeno a tres temperaturas (Gangloff and Wei, 1977).

2.6.3.2.2. *Ambientes electrolíticos acuosos*

Datos importantes muestran los generalmente efectos nocivos de la polarización catódica, la disminución del pH, el aumento del H_2S , temperatura y otras variables químicas sobre la susceptibilidad de las aleaciones de alta resistencia a HEAC en electrolitos.

Correlación de permeabilidad: un primer paso en la correlación de una variedad de efectos ambientales en HEAC utilizando el ensayo de permeabilidad para determinar el CH-DIFF producido en una aleación de alta resistencia en equilibrio con un gas o electrolito (Yamakawa et al., 1984, 1986; Gangloff, 1986). A estos ensayos de permeabilidad se les pueden incorporar muestras especializadas o un ambiente que simule la situación de fisuras obstruidas (Scully y Moran, 1988; Kolman y Scully, 1997).

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

En cuanto al acero, la opinión general es que el K_{IHEAC} se reduce con el incremento de la polarización catódica, como se ilustra para el acero inoxidable 17-4 PH (Fig. 9) en una solución clorada y junto con Mg o Zn, o potencioestáticamente polarizado (Fujii, 1976).

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

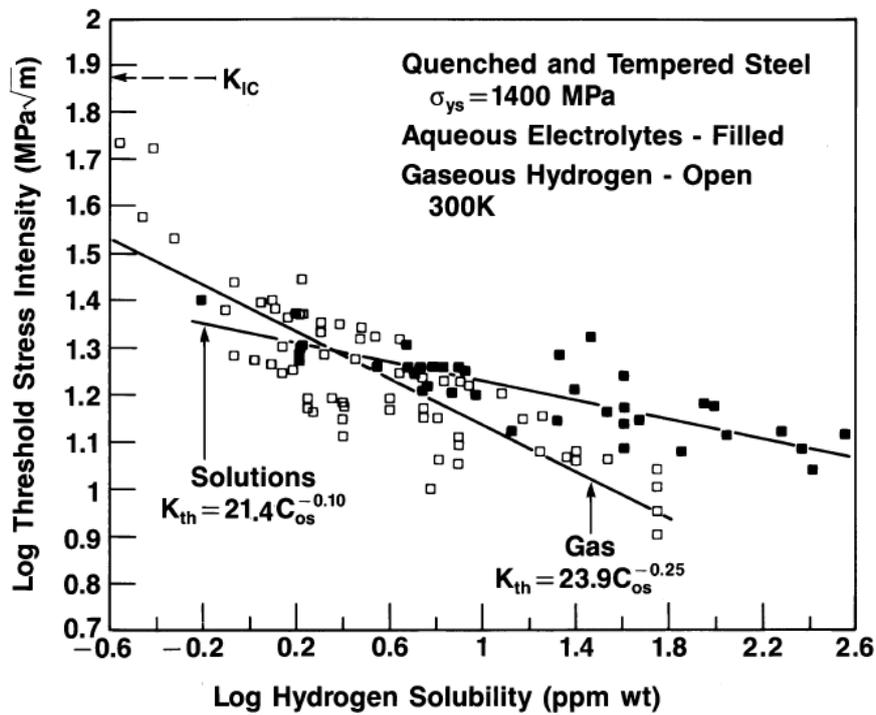


Figura 2.27. Correlación entre la concentración de hidrógeno en el frente de grieta y el umbral de intensidad de tensiones para HEAC en aceros martensíticos templados del tipo 4340 ($\sigma_{YS} = 1400 + 100 \text{ MPa}$) solicitados en diversos ambientes gaseosos y electrolíticos a 23°C (Gangloff, 1986).

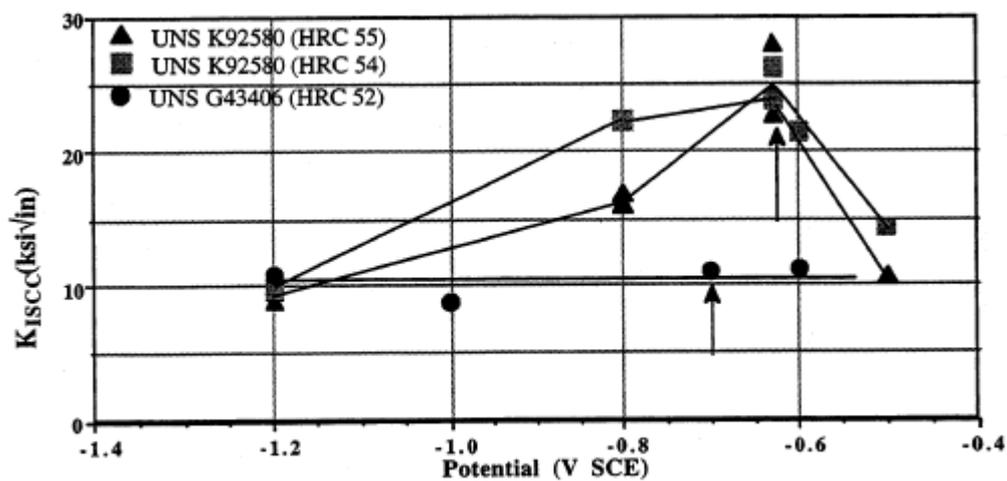


Figura 2.28. Relación entre el potencial de electrodo aplicado y la intensidad de tensión

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

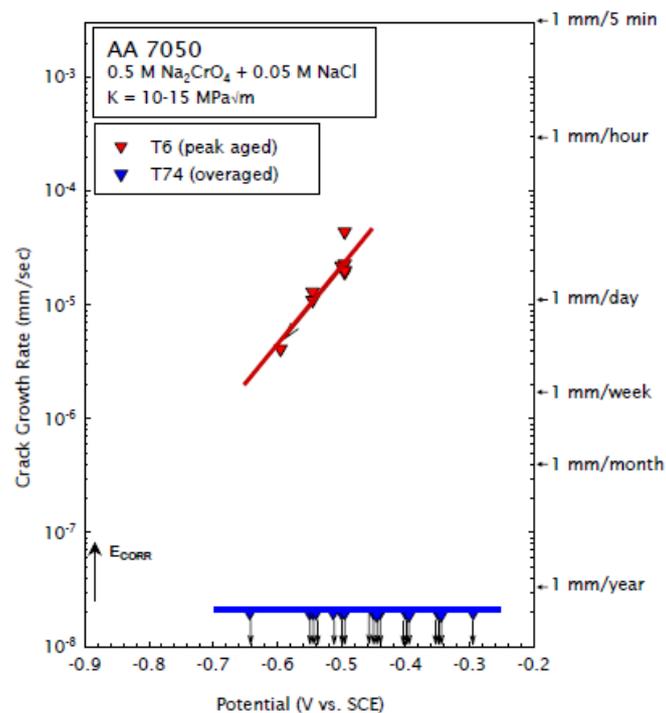


Figura 2.29. Efecto del potencial de electrodo aplicado sobre la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica en estado estable por dos AA7050 tensionados en CMOD fijo ($20 > K > 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) en solución de cloruro de cromato acidificado. El potencial de corrosión libre estaba entre -935 y -890 mVSCE durante 48h de inmersión en solución de reposo y el potencial de picado era -230 mVSCE. Las flechas verticales indican que el crecimiento asistido de la grieta no se observó hasta después de una exposición de 20 días y por lo tanto da/dt es menor que el límite de resolución del sistema de medición de longitud de la grieta basada en el cumplimiento. La microestructura de edad pico fue revenida a 118°C durante 20h más 154°C durante 12 h. La condición de sobre envejecimiento fue producida por el mismo tratamiento de la solución, pero con el envejecimiento a 163°C durante 2 h.

La dependencia del potencial de electrodo aplicado al agrietamiento ambiental en aleaciones de alta resistencia Ni y β -Ti introduce un nuevo comportamiento; la mitigación de HEAC por la polarización lejos de la corrosión libre. Para la superaleación representada en la Fig. 11, IN718 solicitada en dos soluciones ácidas, la polarización catódica de la gama de corrosión libre redujo el umbral de intensidad de tensiones para el agrietamiento subcrítico para las condiciones de solución ácida (Lillard et al., 1997; Lillard, 1998), análogo al comportamiento de los aceros de alta resistencia en Fig. 28. Sin embargo, existe la sugerencia en la Fig. 12 de que la polarización altamente catódica mejora la resistencia a la fisuración ambiental. El efecto de la polarización anódica no ha sido reportado para esta clase de superaleaciones. Los datos para aleaciones β/α -Ti estresadas en solución casi neutra NaCl, Fig. 30, amplifican la aparición de una fuerte inhibición catódica de agrietamiento ambiental y muestran que el umbral de intensidad de tensiones también se eleva hacia K_{IC} con el aumento de potencial anódico.

2.6.3.3. Temperatura

La gravedad de IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia se maximiza a una temperatura de +150°C del ambiente. La relación exacta depende del contenido de H_2 , la resistencia de la aleación, y la química del medio ambiente. La relación entre la temperatura y el agrietamiento se entiende cualitativamente por las dependencias de temperatura de los procesos elementales que se muestran en la Fig 2.

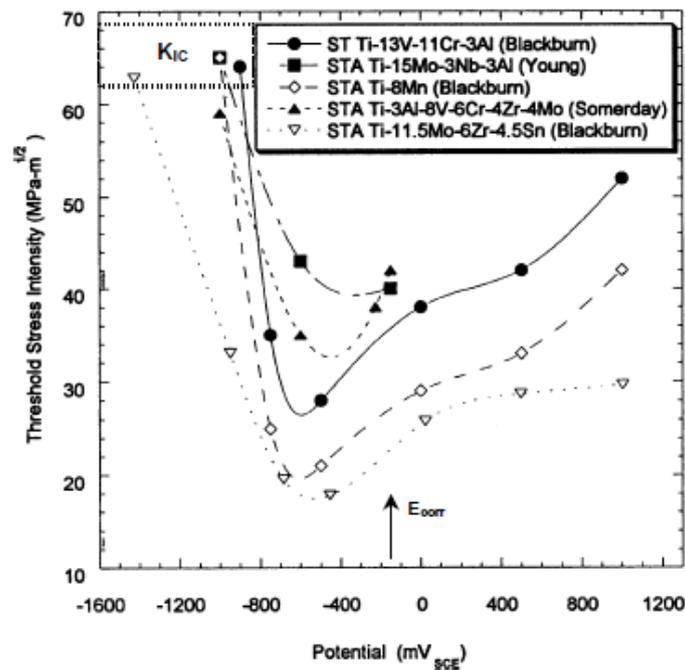


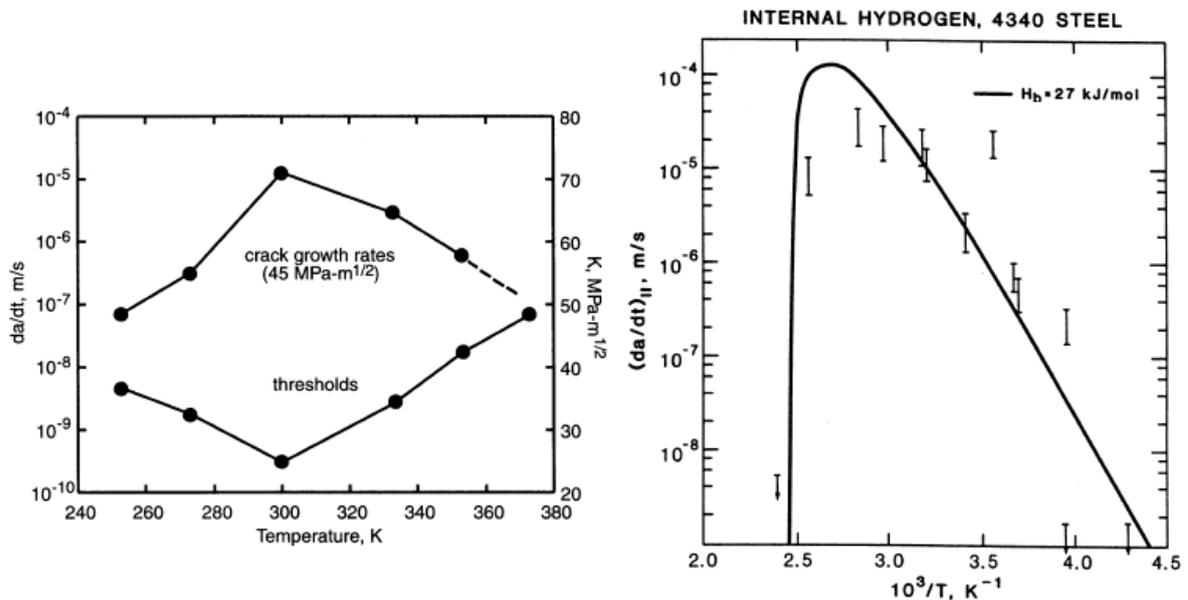
Figura 2.30. Relación entre el potencial de electrodo aplicado y la intensidad de tensiones umbral para HEAC en cinco precipitaciones α endurecidas con aleaciones β -Ti, cada una estresada en solución de cloruro, bajo aumento lento CMOD a 23°C. El potencial de corrosión libre para esta clase de aleaciones y solución de cloruro neutro está entre -100 y -200 mV_{SCE}. La resistencia a la fractura por deformación plana libre de hidrógeno para este nivel de resistencia de aleación β/α -Ti es 60-75 MPa \sqrt{m} .

2.6.3.3.1. Fragilización por hidrógeno interna

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

Se muestran dos ejemplos en las figuras 31 y 32. Para ambas aleaciones a temperaturas inferiores a la máxima, da/dt depende de $1/T$ de acuerdo con una relación de Arrhenius con energías de activación de 69 kJ/mol y 27 kJ/mol para la superaleación y el acero martensítico, respectivamente. Para temperaturas por encima

del máximo, da/dt decrece fuertemente para el acero y algo menos para la superaleación austenítica a base de Fe. Hay que considerar para el modelado de la integridad estructural y para la interpretación mecanicista, la pérdida de hidrógeno del espécimen y la zona de proceso de fractura.



Figuras 2.31.; 2.32. Relación entre la temperatura y el límite de intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la grieta subcrítica para IHAC en una superaleación de acero y un acero martensítico

2.6.3.3.2. Fragilización por hidrógeno ambiental

La temperatura afecta tanto al límite como a la cinética de HEAC en aleaciones de alta resistencia con el efecto complicado por las relaciones entre la temperatura y la química del medio, la producción de hidrógeno, y la absorción de hidrógeno; así como la captura de hidrógeno y difusión (Fig. 2).

Límite de intensidad de tensiones: El límite de intensidad de tensiones para HEAC aumenta con el aumento de la temperatura, como se ilustra por los datos de la figura. 33 para varios aceros de alta resistencia tensionados durante la exposición a H₂ puro. Esto es coherente con los resultados para IHAC mostrados en la fig. 31. El

comportamiento umbral a baja temperatura debe considerarse con cautela, ya que la reacción más lenta y la cinética de transporte de masas podrían prolongar el tiempo de la prueba requerida para lograr una verdadera condición de casi equilibrio. En este sentido, el aumento de K_{IHAC} en la Fig. 31, y la sugerencia de tal aumento para los aceros martensíticos en la Fig. 33 pueden reflejar que se obtienen valores artificialmente altos por experimentos de duración insuficiente. El umbral intrínseco para IHAC y HEAC puede ser independiente de la temperatura o caer suavemente con la disminución de la temperatura en el régimen de baja T.

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

En la figura 34 podemos observar HEAC en el sistema de acero de alta resistencia paralelo a la dependencia de la temperatura de IHAC en tales aleaciones, para un acero martensítico de ultra-alta resistencia en H_2 puro a dos presiones diferentes.

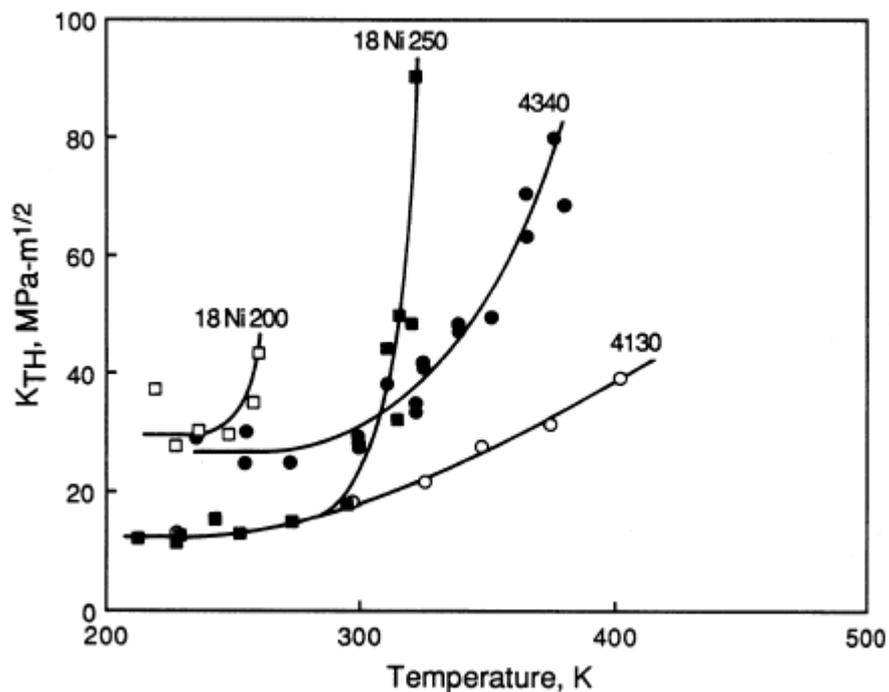


Figura 2.33. Relación entre la temperatura y la límite de intensidad de tensiones para HEAC en varios aceros martensíticos de alta resistencia y ultra-alta resistencia, ensayadas en H₂ purificado, ambas en carga constante o creciente.

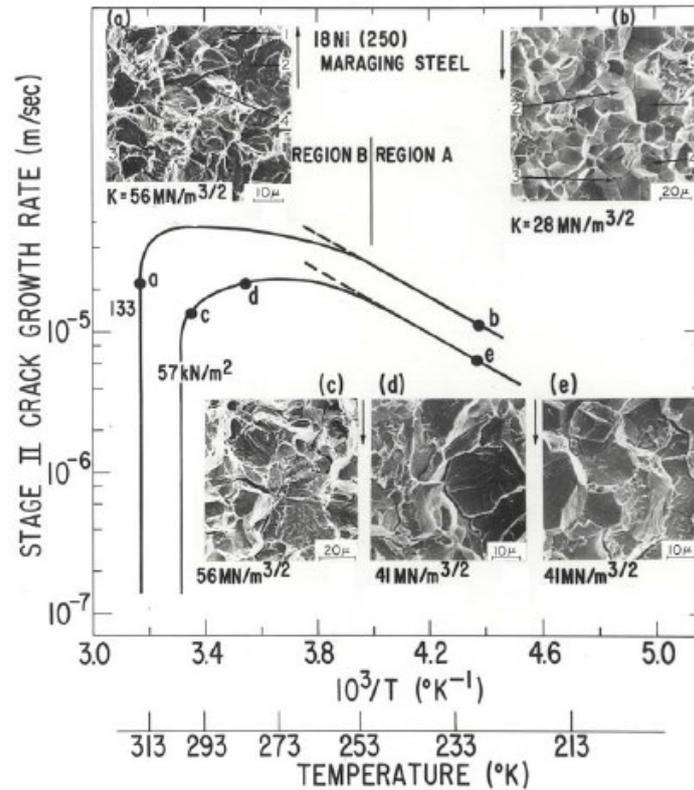


Figura 2.34. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica en la Etapa II para HEAC en acero martensítico de muy alta resistencia ($\sigma_{YS} = 1650$ MPa).

La composición del medio ambiente afecta a la dependencia de la temperatura de HEAC. Este resultado se ilustra por los datos recogidos en la Fig. 35 para un acero martensítico AISI 4340 templado ($\sigma_{YS} = 1345$ MPa) tensionado durante la exposición en varios entornos (Wei, 1981; Wei y Gao, 1985).

La relación entre la temperatura y HEAC en aceros de alta resistencia 4130 y 4340 en agua pura líquida es única. Como se muestra en la Fig. 35, da/dt_{II} aumenta con el aumento de T hasta 80°C para el acero AISI 4340, con una mayor energía de activación de 34 kJ/mol. Se mostró un resultado idéntico en el acero de menor resistencia AISI 4130. El da/dt del acero 4130 comenzó a declinar, por debajo de la línea de Arrhenius, lo que sugiere una velocidad de crecimiento máximo a 70-80°C o superior, pero el régimen de alta temperatura no fue bien caracterizado. Los datos más antiguos para otros aceros martensíticos en agua destilada son coherentes con la menor energía de activación de 30-40 kJ/mol para $0^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$.

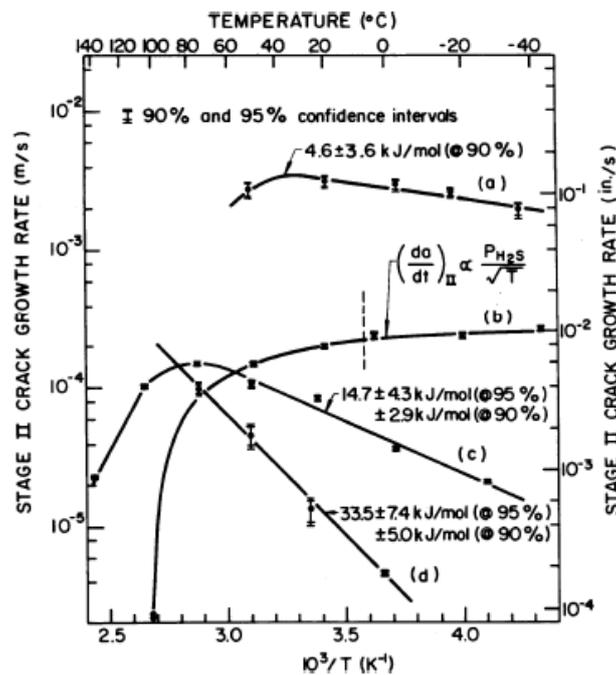


Figura 2.35. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento subcrítica en la etapa II de la grieta para HEAC en el acero de alta resistencia 4340 ($\sigma_{YS} = 1345$ MPa), tensionado a carga fija en varios entornos altamente purificados. (a) 2,7 kPa H_2S , (b) 0,13 kPa H_2S , (c) 133 kPa H_2 , y (d) agua líquida.

Aunque los datos son limitados, las superaleaciones endurecidas en precipitaciones con base Ni y las aleaciones de aluminio de la serie 7000, muestran unas velocidades de crecimiento de grieta dependientes de la temperatura paralelas al comportamiento de los aceros de alta resistencia. Esto se muestra para una aleación X-750 tensionada en agua pura en la Fig. 36.

El crecimiento de las grietas a temperaturas más bajas obedece a una relación de Arrhenius con energía de activación de 40 a 48 kJ/mol. El comportamiento de crecimiento de grietas a muy alta temperatura en la Fig. 36 (Shen y Shewmon, 1991), con la etiqueta de fluencia limitada, no se considera, ya que está fuera del alcance de este capítulo sobre agrietamiento por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia dentro de +/- 150 ° C del ambiente.

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

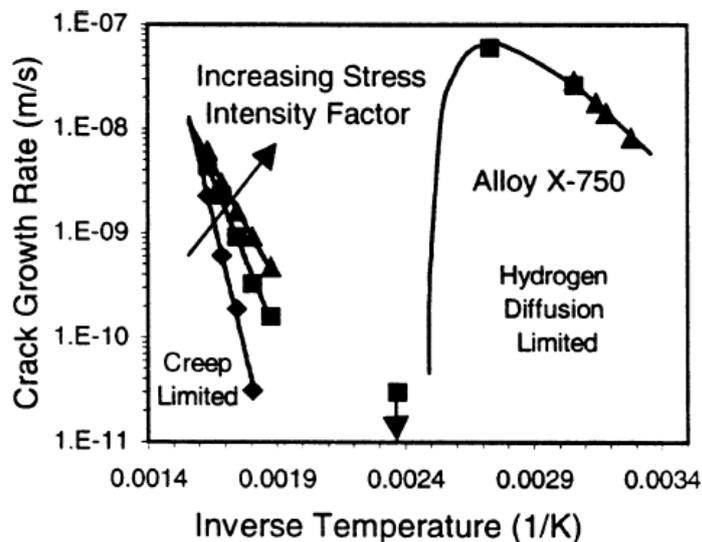


Figura 2.36. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento subcrítica de la grieta en la etapa II K-independiente para HEAC en una superaleación endurecida X-750 ($\sigma_{YS} = 800$ a 1000 MPa), tensionada en agua de alta pureza presurizada. Sólo el régimen de baja temperatura, entre 30 y 150°C, es relevante para la presente revisión de fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia.

El estudio de Vogt y Speidel es único sugiriendo una máxima da/dt_{II} en esta aleación de aluminio de la serie 7000 sobre 30°C, con brusca disminución posterior da/dt , seguido por un segundo aumento, como se muestra en la figura 37.

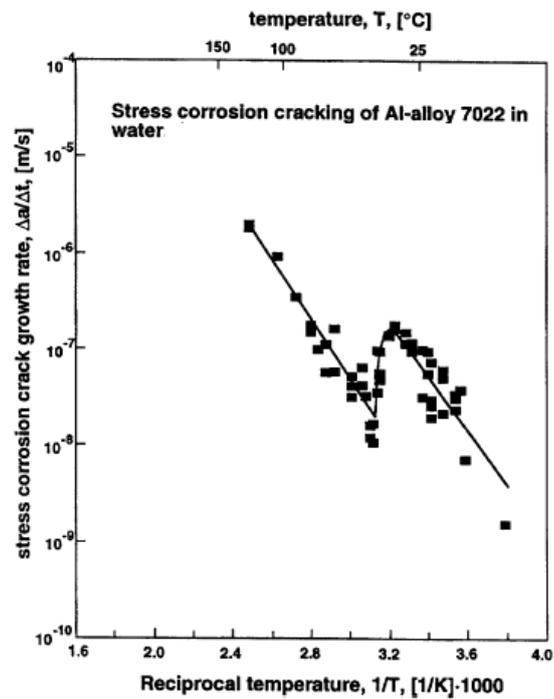


Figura 2.37. Relación entre la temperatura y la velocidad de crecimiento de la grieta en fase II en el pico de edad AA7022 ($\sigma_{YS} = 495$ MPa) solicitada en agua de alta pureza. La línea continua representa una predicción de velocidad de crecimiento de grieta por el modelo de movilidad superficial de Galvele, modificado para incluir el efecto del hidrógeno de reacción del medio ambiente en la punta de la grieta.

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

La interpretación mecanicista fundamental es, sin embargo, complicada porque cada uno de los pasos rápidos y lentos en el escenario HEAC mostrados en la Fig. 2 es dependiente de la temperatura. Se requiere un modelo basado en el mecanismo de da/dt para explicar una dependencia de la temperatura observada mediante el establecimiento de la combinación precisa de energías de activación que constituyen la energía de activación global calculada a partir de mediciones de la velocidad de crecimiento de grietas.

2.7. BASE MECÁNICA DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La comprensión mecanicista de la fragilización por hidrógeno es esencial para el desarrollo de modelos que predicen el umbral micromecánico-químico y las propiedades de la velocidad de crecimiento para su uso en el modelado de la integridad estructural. Dos cuestiones mecanicistas han dominado las discusiones científicas en los últimos decenios: (1) ¿Explica el mecanismo HEAC el crecimiento de la grieta por tensión por corrosión en aleaciones de alta resistencia en ambientes húmedos? y (2) ¿Cuál es el mecanismo básico por el cual el hidrógeno causa daños principales en la punta de la grieta y en el crecimiento de la grieta subcrítica?

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

La controversia se ha centrado en la capacidad del mecanismo HEAC (Fig. 2) para explicar el crecimiento de la fisuración subcrítica en aleaciones tensionadas en entornos en los que se da simultáneamente disolución en la punta, formación de una película pasiva, y producción de hidrógeno atómico.

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

La mayoría de opiniones han concluido que el hidrógeno provoca agrietamiento intergranular significativo en las aleaciones de aluminio de la serie 7000 tensionadas en soluciones de cloruro y gases húmedos (véanse las figuras 12 y 13). Sin embargo, la evidencia de apoyo es circunstancial.

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

2.7.1.2. Avances químicos

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

2.7.1.2.1. Dependencia del potencial de electrodo

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

grieta. Para la película de superficie fija y la microestructura, aumenta el contenido de hidrógeno cuando η_H se vuelve más negativo.

Acero: Los efectos nocivos de polarización tanto anódica como catódica en umbrales de crecimiento de grietas subcríticas para acero de alta resistencia en solución de cloruro neutral (Fig. 28) son explicables por consideraciones de agrietamiento químico. Como el potencial se hace más anódico, el pH de la fisura disminuye debido al aumento de la disolución de cationes y la acidificación hidrolítica se vuelve más noble. Se reduce el potencial en la punta a valores más bajos que los aplicados a la superficie externa, cerca o por encima del potencial de corrosión libre. El resultado de estas dos contribuciones de polarización anódica es que η_H se hace más negativo y la concentración de hidrógeno se intensifica en la punta de la grieta; K_{TH} disminuye. La suma de estos comportamientos explica la dependencia del potencial de electrodo de un máximo en la resistencia HEAC para aceros de alta resistencia (Fig 28).

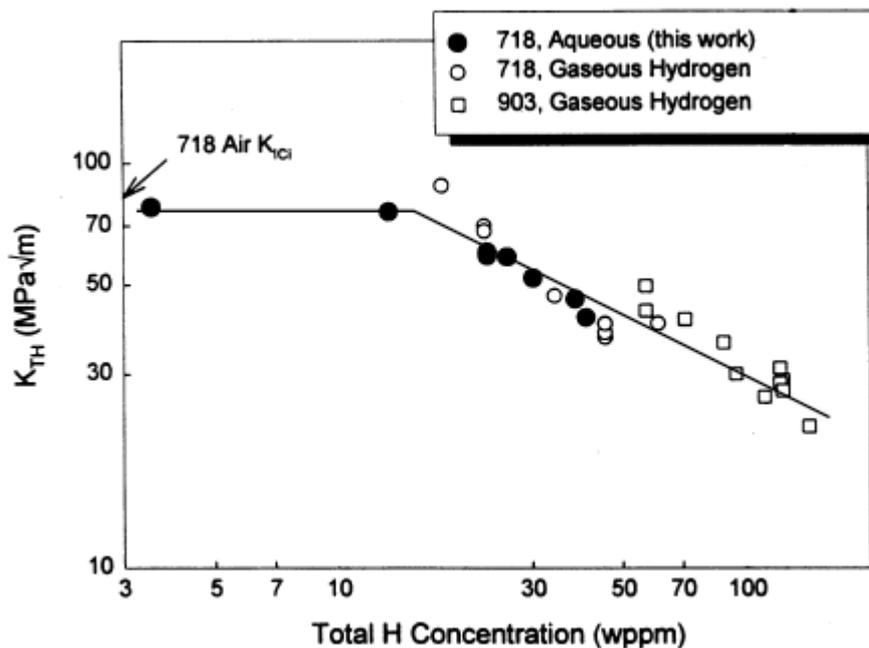


Figura 2.38. Intensidad de tensiones umbral para HEAC en edad pico de IN718 y IN903, estresadas en H_2 a alta presión, o solución de cloruro acidificadas con polarización catódica vs. el contenido de hidrógeno producido en la punta de la grieta.

Aleaciones de aluminio de la serie 7000: Los resultados en la figura 29, que muestran que en la fase II se producen aumentos de las velocidades de crecimiento de grietas con el aumento de la polarización anódica de AA7050 en solución de cloruro de ácido son consistentes con HEAC. Esta hipótesis se confirmó directamente por los datos en la Fig. 40, una parcela de da/dt_{II} para AA7050 envejecido frente a la concentración de hidrógeno medido.

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

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

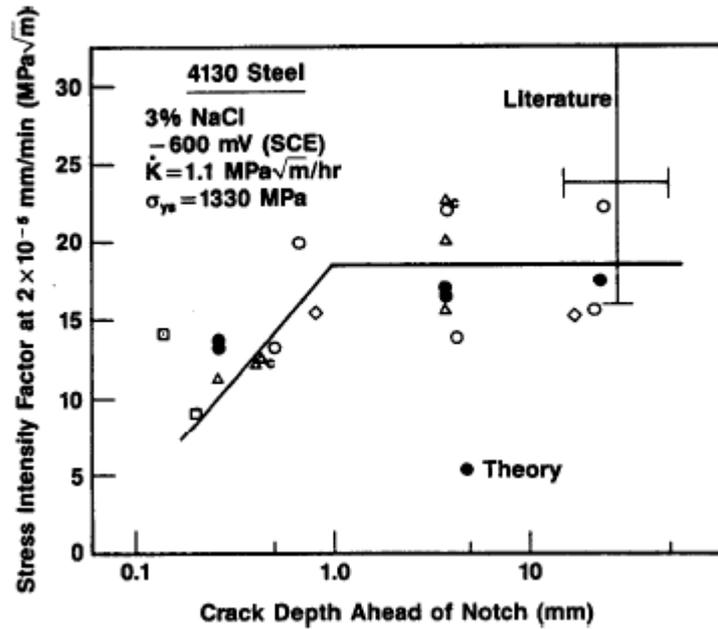


Figura 2.39. El modelo predicho (•) y medido (símbolos abiertos) de la relación entre la profundidad de la grieta y el factor de intensidad de tensiones umbral de crecimiento de la grieta subcrítica en acero AISI 4130 de alta resistencia tensionado bajo aumento lento CMOD ($dK/dt = 3 \times 10^{-4} \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$) en solución neutra de NaCl en el régimen de corrosión.

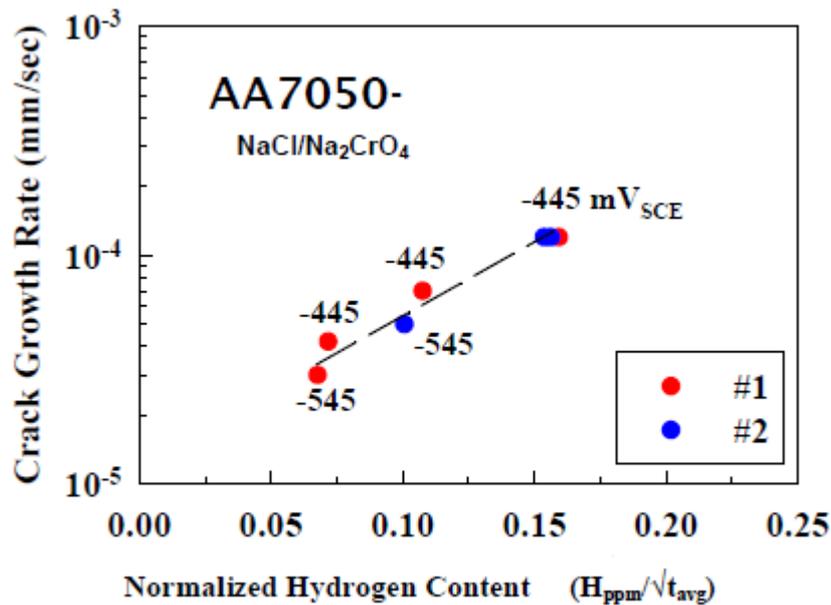


Figura 2.40. Dependencia entre da/dt y el contenido de hidrógeno de la grieta medido por espectroscopia de desorción térmica y normalizado por el tiempo medio de exposición para dos especímenes AA7050-T651 fisurados en solución ácida, correspondientes a la condiciones mostradas en la Fig. 29. (Cooper et al, 2000:.)

2.7.2. Mecanismos de daño por hidrógeno

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

2.7.2.1. Descohesión mejorada por hidrógeno

En este modelo, el hidrógeno se acumula dentro de la punta de la grieta y no reduce la resistencia de la unión cohesiva entre los átomos metálicos. Inicialmente, la acumulación de hidrógeno por encima de la solubilidad atómica-celosis fue impulsada por la dilatación de celosis debido a las tensiones hidrostáticas elásticas, mientras que el trabajo más tarde reconoció que la captura es un mecanismo potente para la segregación de hidrógeno.

McMahon y compañeros de trabajo avanzaron la idea de que elementos de impurezas segregadas a los bordes de grano aumentaban el efecto de fragilización del hidrógeno. El HEDE ofrece la noción básica de que la fragilización por hidrógeno se produce cuando el esfuerzo de tracción en la punta de la grieta supera la máxima fuerza de cohesión atómica local, bajo la presencia de hidrógeno. En el escenario HEDE, a una distancia por delante de la superficie de la punta se maximizan los esfuerzos de tracción. Las predicciones se derivan del conocimiento de la tensión extrema de la fisura, la concentración de hidrógeno en las zonas de daño, y su relación con la fuerza de unión interatómica vs. ley del desplazamiento átomo.

Está surgiendo un consenso que afirma que HEDE es el mecanismo dominante para IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia que no forman hidruros. Es probable por varias razones. En primer lugar, las grandes concentraciones de hidrógeno deben acumularse debido a las elevadas tensiones en la punta de la grieta, además de por la trayectoria de la captura de hidrógeno a lo largo de la grieta. Por ejemplo, los cálculos del modelo de la Fig. 41 muestran que, en principio, se pueden acumular niveles sustanciales de hidrógeno a lo largo de los bordes de grano en una superaleación a base de Ni que sufre HEAC. El contenido de hidrógeno más alto se muestra en la Fig. 41, alcanzado durante el tensionado a 54°C en H₂, y es particularmente relevante para esta discusión de HEDE.

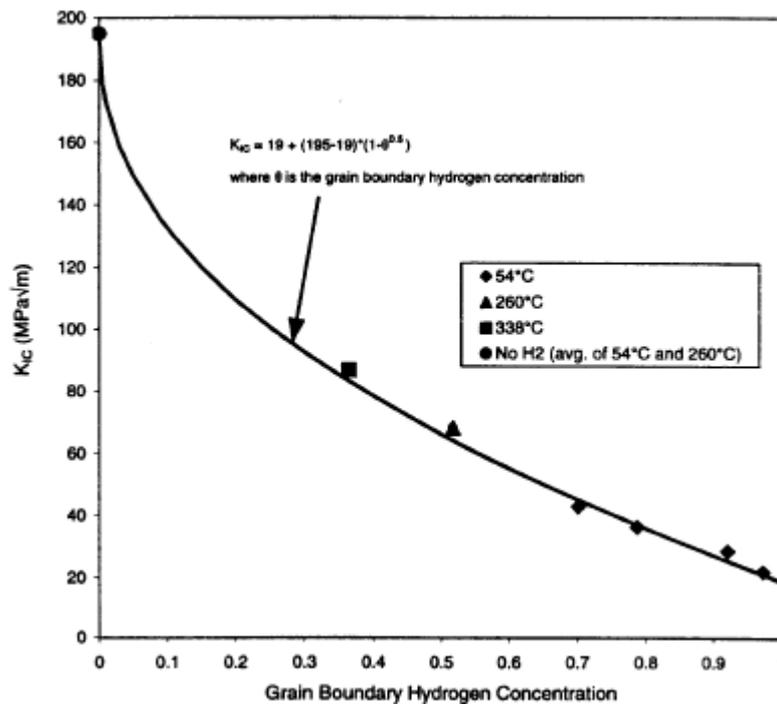


Figura 2.41. Relación entre la concentración de hidrógeno localizada y el límite de intensidad de tensiones durante HEAC en una superaleación X-750 de alta resistencia ($\sigma_{YS} = 800$ MPa) probada en H₂ a varias presiones y temperaturas bajo aumento CMOD en $dK/dt = 0,0012$ MPa√m/s. La concentración de hidrógeno trazado (fracción de átomo de H en Ni) se calculó como localizada en los bordes de grano debido al captura de hidrógeno en carburos de

contorno ($E_B = 26 \text{ kJ / mol}$) junto con tensión hidrostática en la punta de la grieta estimada a partir de la teoría de la plasticidad convencional como $\sigma_H = 4.5\sigma_{YS}$. Las pruebas realizadas en 260 y 338°C se realizaron en 13,8 MPa H_2 , mientras que las de 54°C se llevaron a cabo en varios niveles P_{H_2} entre 0,14 y 34,5 MPa.

En segundo lugar, los experimentos muestran directamente que la nitidez de una punta en un cristal individual de Fe-3%Si tensionado, aumenta progresivamente con el aumento de presión de H_2 y la disminución de la temperatura; demostrado por la disminución de ángulo de punta de la grieta (α) en la Fig. 42 (Vehoff y Rothe, 1983; Vehoff y Neumann, 1985). En esta figura, la línea horizontal discontinua representa el crecimiento de la grieta solo por deslizamiento, en un ángulo de abertura de punta de la grieta, α , de 70° que es igual al ángulo entre los planos de deslizamiento activo en el cristal individual. Este ángulo disminuirá a medida que un segundo mecanismo de crecimiento de la grieta se vuelve cada vez más importante.

En tercer lugar, las simulaciones atomistas sugieren que el hidrógeno puede reducir la cohesión atómica.

El mecanismo es HEDE se debate debido a deficiencias en la evidencia de apoyo. Ante todo, no hay una demostración experimental atómica en vivo de que el hidrógeno disuelto en un metal disminuye la relación fuerza-desplazamiento interatómica, o altera las propiedades elásticas, o de la energía de la superficie que se derivan de tal unión. El problema principal es que la cantidad de hidrógeno que se puede disolver en una muestra es menor que la proyectada para acumular localmente dentro de la punta de la grieta.

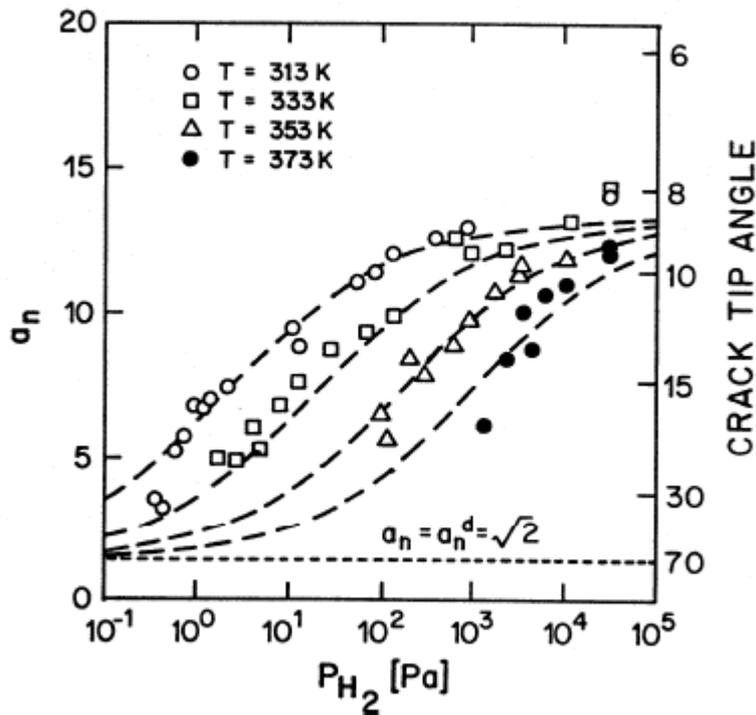


Figura 2.42. Dependencia entre el ángulo de apertura de la punta de la grieta α , medido in situ, y una presión de H_2 , para monocristales individuales de Fe-3%Si tensionados a varias temperaturas. El parámetro a_n Representa el radio de extensión de la fisura; $a_n = \cot(\alpha/2)$. La línea punteada horizontal representa exclusivamente el crecimiento de la punta de la grieta por deslizamiento, con α como el ángulo entre planos de deslizamiento activos en el cristal individual.

2.7.2.2. Plasticidad localizada afectada por hidrógeno

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

2.7.2.2.1. Emisión de desplazamientos inducida por adsorción

AIDE atribuye al hidrógeno un mayor crecimiento de grietas debido a esta emisión enfocada de desplazamientos, exactamente desde el frente de la grieta y a lo largo de la intersección de los planos que geoméricamente favorecen la apertura y el avance sostenido de grietas en lugar del embotamiento en la punta de la grieta en ausencia de hidrógeno. Durante la carga, la deformación plástica también se activa dentro de la zona plástica en punta; y se produce formación de microporos, que podría ocurrir con o sin una asistencia de hidrógeno disuelto.

La superficie de la grieta debería reflejar este proceso de avance y contener una alta densidad de microhuecos. Los vacíos deben producirse en una escala de tamaño que es sustancialmente menor que las formadas sobre inclusiones y dispersoides más grandes o partículas de precipitado durante la fractura sin hidrógeno y AIDE.

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

El mecanismo AIDE se debate debido a las debilidades en las evidencias de apoyo. La estructura de deslizamiento sobre un extremo de la fisura en un metal expuesto a hidrógeno nunca se ha caracterizado suficientemente para mostrar la dislocación estimulada por la emisión de hidrógeno y la extensión de la fisura geométrica asociada. Las aleaciones policristalinas de alta resistencia se ven reforzadas por una compleja serie de barreras finamente espaciadas al movimiento de la dislocación que deberían sofocar la emisión de dislocaciones en la punta de la grieta. El agrietamiento intergranular es predominante en IHAC y HEAC, pero AIDE no proporciona una explicación clara de por qué esto es frecuente, además de mejorar la evacuación a escala fina. La presencia de huecos intergranulares muy pequeños de HEAC y LME es controvertida. Un ejemplo de un análisis moderno-SEM se resume en la Fig. 43.

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

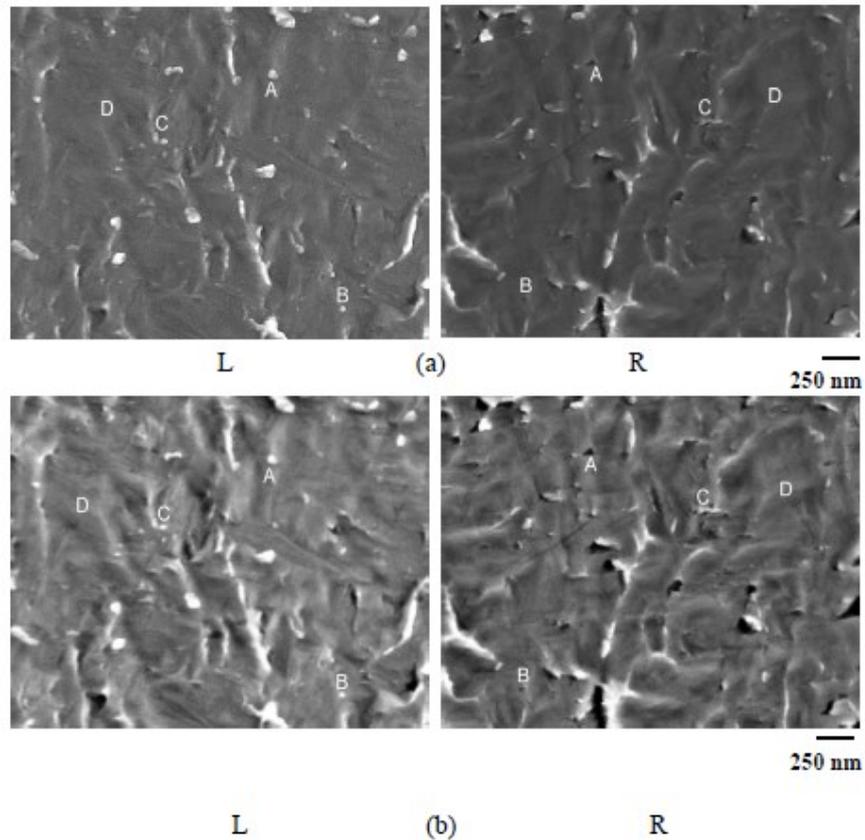


Figura 2.43. Conjunto de imágenes de emisión de campo SEM siguiendo las condiciones ilustradas en la Fig. 15. Estas imágenes de gran aumento se formaron con la señal acumulada a partir de: (a) el detector de electrones secundarios inmediatamente por encima de la muestra, y (b) detectores de electrones secundarios duales. Las imágenes marcadas "L" y "R" se obtuvieron de las áreas de la superficie de fractura. Las características marcadas A, B y C son pares coincidentes protuberancia / cavidad; D muestra ondulaciones sutiles en la superficie de fractura. (Sommerday, et al., 2003)

2.7.2.2.2. *Plasticidad localizada mejorada por hidrógeno*

Birnbaum y sus compañeros de trabajo propusieron que el hidrógeno disuelto mejora la movilidad de desplazamientos, lo que resulta en la localización extrema de la deformación plástica suficiente para permitir el crecimiento de grietas subcríticas que

son macroscópicamente quebradizas (Birnbaum, 1990;. Birnbaum et al, 1997, Robertson, 2001).

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

La evidencia principal de HELP es en microscopía electrónica de alta tensión in situ de muestras adelgazadas sometidos a deformación plástica durante la exposición al vacío o H_2 (Robertson, 2001). Tales observaciones revelaron un aumento del número de desplazamientos, así como la iniciación de movimiento del desplazamiento, debido a la introducción de H_2 al microscopio Lectron. Una deformación plástica similar acompaña el crecimiento de grieta en el TEM; sin embargo, este crecimiento se produjo a unas tensiones aplicadas inferiores en presencia de hidrógeno. Por ejemplo, una grieta estacionaria formada en vacío comenzó a propagarse después de la introducción de H_2 al microscopio. Tales grietas se propagan a lo largo de un borde de grano y en el volumen de la matriz adyacente a un límite; con el modo de interfaz frecuente cuando impurezas tales como S en Ni estaban presentes para aumentar la fragilización por hidrógeno.

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

El mecanismo de HELP se debate debido a debilidades adicionales en la evidencia de apoyo. Los estudios TEM utilizan una lámina delgada (<200 nm) la cual en lugar de una interacción núcleo-hidrógeno podrían causar la plasticidad observada y por lo tanto ser únicos para la láminas delgadas. Los estudios no han sido extensos para microestructuras complejas con múltiples obstáculos y distancias de deslizamiento muy cortas típicas de aleaciones de alta resistencia. La geometría de flujo localizada

en tales microestructuras de alta resistencia no se ha desarrollado. Por último, el mecanismo no se ha desarrollado para dar predicciones semi-cuantitativas de K_{TH} o da/dt_{II} . Como tal, el modelo HELP no admite análisis de integridad estructural.

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

El objetivo de los modelos químico-micromecánicos de IHAC y HEAC es predecir las relaciones de dependencia entre el límite de intensidad de tensiones y la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica con variables ambientales, materiales y de carga. Esto se logra centrándose en la FPZ del frente de fisura mostrado en Fig. 2 y desarrollando relaciones que describan:

- *Tensión en el frente de fisura y distribuciones de tensiones plásticas*
- *Localización de la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura*
- *Ubicación de los lugares donde hay daño por hidrógeno a una distancia crítica (χ_{CRIT}) en la FPZ del frente de fisura .*

Los modelos deben incluir factores clave que rigen el IHAC y HEAC, incluyendo: (a) Producción de hidrógeno por electroquímica de la fisuración ocluida, (b) solubilidad y movilidad del hidrógeno, (c) vías microscópicas específicas de fisuración (d), mecanismo de daño del hidrógeno, tanto por descohesión como por plasticidad.

Modelos del umbral asumen una perspectiva de equilibrio, mientras que formulaciones da/dt deben incluir cinética.

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

2.8.1. Mecánica de fisuración en la punta

Descripciones cuantitativas de la tensión en la punta de la grieta y distribución de esfuerzos son fundamentales para los modelos micromecánicos de la fragilización por hidrógeno. La singularidad y la dependencia de (distancia, x)^{-1/2} son características centrales de los esfuerzos de tracción elásticos sobre la punta de la grieta. El correcto tratamiento de plasticidad para predecir la dirección de apertura real (σ_{YY}) y tensiones de tracción hidrostáticas (σ_H), así como los esfuerzos de tracción y plásticos (ϵ_P), es muy importante. Se han tomado tres enfoques, incluyendo: (a) mecánica de la fractura elastoplástica con el análisis de elementos finitos, (b), esfuerzos de plasticidad de gradiente, y (c) desplazamiento-configuración del blindaje.

Rice propuso el enfoque básico de la mecánica de fractura elastoplástica que ha proporcionado las bases para los modelos IHAC y HEAC en las últimas dos décadas (Rice, 1977). El ámbito de Hutchinson-Rice-Rosengren (HRR) describe esfuerzos y tensiones dentro de la zona plástica de la punta de la grieta, basado en el J-integral y aumentada por el gran análisis de esfuerzos con elementos finitos por McMeeking y otros (Anderson, 1995). Las características críticas de esta formulación son ilustradas esquemáticamente por la curva marcada como *Conventional J₂ Plasticity* en Fig. 44.

El σ_{YY} aumenta desde cerca del σ_{YS} uniaxial en la superficie de la punta de la grieta, un máximo de una distancia por delante de la punta de la grieta dada por $x \sim J/\sigma_{flow} \sim K^2/\sigma_{flow}E$, y se combina con las distribuciones de tensiones elásticas y HRR que se descomponen como $1/x^{(1/1+n)}$ donde n es un exponente de endurecimiento que es igual a 1 para la deformación elástica y 10 a 20 para la plasticidad en aleaciones de alta resistencia. La distribución de la tensión hidrostática refleja la tendencia del σ_{YY} y el valor exacto del σ_{YS} que depende del endurecimiento de trabajo.

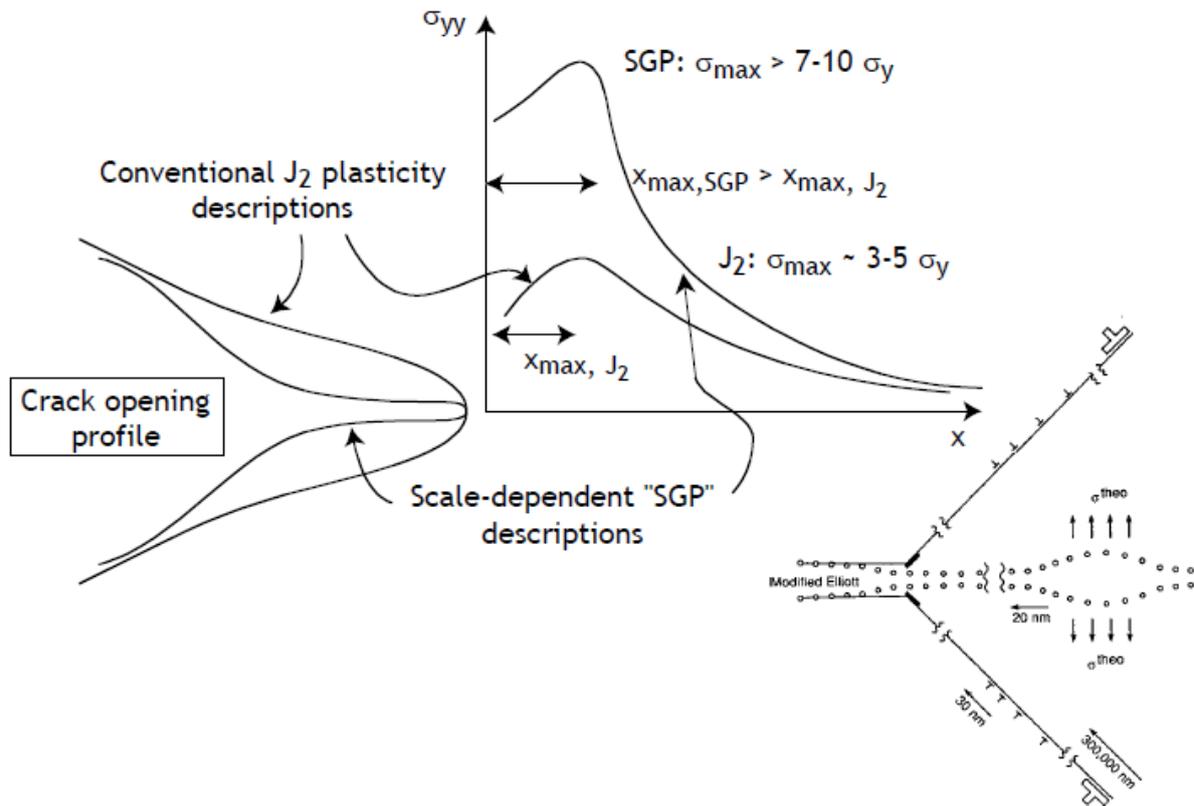


Figura 2.44. Diagramas esquemáticos de: (arriba) distribución del esfuerzo de tracción en la punta de la grieta lo que refleja la descripción convencional de plasticidad de la deformación elastoplástica, o una escala longitudinal dependiente de la descripción de endurecimiento de la deformación casi en la punta de la grieta en presencia de un fuerte gradiente de presión (Wei y Hutchinson, 1997;. Jiang et al, 2001), y (abajo a la derecha) modelo de desplazamiento discreto de la mecánica en la punta de la grieta de Gerberich y colaboradores (Gerberich et al., 1991).

IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia a niveles bajos de K aplicada están dentro del régimen de deformación en la punta de la grieta donde los efectos del gradiente de plasticidad deben ser tenidos en cuenta. Hutchinson y otros aplican esta descripción de plasticidad al problema de la punta de la grieta, y predijeron un factor

de reducción de 3 en el $\bar{\sigma}_T$, aumentos de σ_{YY} a $10 \sigma_{YS}$, y el aumento de σ_H a $8 \sigma_{YS}$ (Wei and Hutchinson, 1997; Jiang et al., 2001).

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

2.8.2. Acumulación de hidrógeno en la punta de la grieta

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

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

El hidrógeno también se acumula en la punta de la fisura debido a la captura asociada a la alta densidad de desplazamientos presentes en la deformación plástica. Esta contribución fue modelada y demuestra que es dominante siempre y cuando el blunting de punta de la grieta sea significativo, como es habitual en las aleaciones de resistencia más baja con un limitado aumento del gradiente de plasticidad de la tensión hidrostática (Krom, 1999; Taha y Sofronis, 2001). El modelado de IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia ha hecho hincapié en la mejora de tensión hidrostática para la acumulación de hidrógeno. Este enfoque es particularmente convincente si las tensiones en la punta de la grieta son del orden de $8\sigma_{YS}$.

La captura de hidrógeno en características microestructurales dentro y alrededor de la FPZ es importante para la modelización micromecánica-química de K_{TH} y da / dt_{II} . Los detalles de este comportamiento se resumieron en 2.6.3.1, y el aumento de H está

controlado por la concentración de la red de H y una dependencia exponencial de temperatura incluyendo la energía de unión retenida de hidrógeno, E_B .

2.9. INCERTIDUMBRES Y NECESIDADES

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

2.9.1. Cuestiones relativas a la mecánica de fractura

2.9.1.1. Restricciones para las muestras

El tamaño de la muestra, sobre todo el espesor para fisuración del Modo I, es una variable que afecta a la fragilización por hidrógeno por ambos mecanismos de limitación mecánica y química. Resultados restrictivos en el aumento de fisuración en la punta en la dirección de apertura y tensiones hidrostáticas para una zona plástica en la punta de la grieta y FPZ son gobernados por cualquier plasticidad convencional J_2 o plasticidad dominante de escala longitudinal (figura 44). (Anderson, 1995; Needleman y Sevillano, 2003). Este ambiente de tensión más alta en la punta de la grieta agrava la fragilización por hidrógeno, en términos de un menor K_{TH} y aumento de da/dt_{II} , según lo sugerido por cada uno de los modelos micromecánicos resumidos en 2.8.

El tamaño de la muestra y la geometría pueden afectar a la concentración de hidrógeno en la punta de la grieta, y por lo tanto al K_{TH} y da/dt . Para IHAC, un gradiente del espesor para concentración de hidrógeno con insuficientes resultados de exposición con precarga en el límite de subida y bajada de la velocidad de crecimiento de la fisura (Thomas, et al., 2003). Para HEAC, K_{IHEAC} disminuye con la disminución de espesor, en contra de un efecto de restricción y tiende a aumentar la cantidad de hidrógeno distribuido sobre la FPZ de la punta de la grieta con la reacción del medio ambiente (Fujii, 1976; Kobayashi y Takeshi, 1985).

2.9.1.2. Tamaño de fisura pequeño

El tamaño pequeño de la grieta podría invalidar la similitud de intensidad de tensiones debido a la mecánica o mecanismos químicos (Clark, 1976). La hipótesis de que el límite para la fragilización por hidrógeno depende del tamaño de la grieta se demostró experimentalmente para acero de alta resistencia AISI 4130 tensionado en una solución de NaCl. La medida de K_{TH} fue constante a $20 + 5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para profundidades de grieta entre 1 y 20 mm, pero disminuyó a $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para grietas de tamaño pequeño por debajo de 1 mm (Gangloff, 1985; Gangloff y Turnbull, 1986). Este efecto se explica en base a un aumento de 10 veces en la velocidad de producción de hidrógeno en la punta de la grieta, cuando el tamaño de la grieta se reduce desde 20 hasta 0,3 mm. Se presentaron efectos similares para otras aleaciones de alta resistencia, pero los datos y modelos químicos de fisuras son limitados (Gangloff y Wei, 1986).

2.9.1.3. Trayectoria de la prefisuración

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

2.9.1.4. Modo mixto de fragilización por hidrógeno

El modo mixto de fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia ha recibido bastante menos atención que el Modo I. Varios estudios demostraron que HEAC fue importante para el acero de alta resistencia, aluminio y aleaciones de titanio- α en Modo I, pero no resuelve el Modo III de carga pura (Hayden y Floreen, 1971; St. John et al., 1973; Swanson, et al, 1981; Pickens et al, 1983). En contraste, otros estudios mostraron que el hidrógeno promovió el crecimiento de fisuración subcrítica para IHAC y HEAC en aceros de alta resistencia bajo carga simple en el Modo III (Chu et al, 1986; Gao y Cao, 1998), así como de carga pura Modo II (McGuinn y Aballe, 1982; Gao y Cao, 1998). En estos casos el umbral para la fragilización por hidrógeno era igual al reducido nivel medido para el Modo I. Resultados para modo mixto de fisuración normalmente muestran que la adición de un componente de Modo II a Modo I de carga reduce la gravedad de IHAC y HEAC (Gao y Xue, 1989; Ohsaki et al., 1997; Gao y Cao, 1998). Un ejemplo específico de estas tendencias se presenta en la Fig. 45 para IHAC y HEAC de acero martensítico.

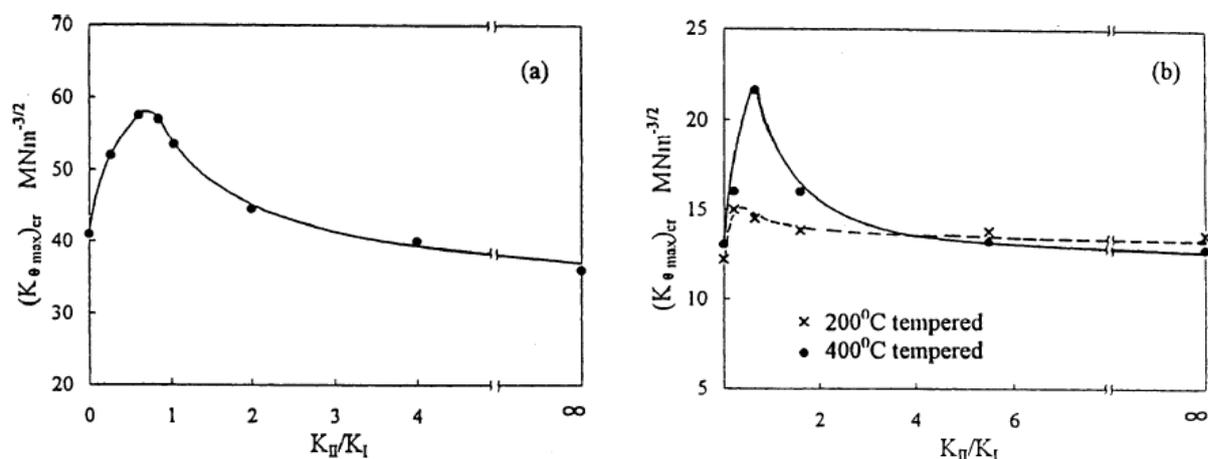


Figura 2.45. Efecto del modo de carga, representado como la relación de K_{II} / K_I aplicada, en el límite de intensidad de tensiones para: (a) IHAC y (b) HEAC en acero de alta resistencia y baja aleación ($1300 < \sigma_{YS} < 1.600$ MPa) en H_2SO_4 . $K_{\theta_{max}}$ representa una combinación trigonométrica de K_I y K_{II} y la fragilización por hidrógeno era siempre en el plano normal a la máxima tensión de tracción en la punta de la grieta del análisis elástico (Gao y Cao, 1998).

2.9.1.5. Exposición transitoria

Efectos mecánicos y químicos transitorios están probablemente presentes en el servicio de los componentes, y presentan un desafío formidable para modelar la integridad estructural. La reducción de la fragilización por hidrógeno debida al pretensado o sobrecarga de una muestra prefisurada, así como la incubación prolongada con anterioridad a la propagación de grietas en los niveles K por encima de K_{TH} , se demostraron para las muestras de laboratorio como se trató en 2.3.5.1. (Wei et al, 1972;. Jonas , 1973; Hudak y Wei, 1981). De igual importancia, una exposición ambiental alterna probablemente afecta a la química de la fisuración y la producción y absorción de hidrógeno resultante. Un ejemplo es la exposición atmosférica que implica un electrolito de capa delgada, donde se debe aumentar la caída de tensión óhmica dentro de la grieta mientras que los cambios químicos ocluidos pueden ser más suaves. Para este caso, así como la inmersión alterna en un electrolito, las reacciones anódica y catódica se ven obligadas a tener lugar en gran parte dentro de la fisura.

2.9.1.6. Fisuras de interacción

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

soluciones exactas de intensidad de tensiones, y reexaminación de K son temas complicados

2.9.1.7. Distribución de las propiedades de los materiales fisurados

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

La complejidad y la duración de los experimentos de fragilización por hidrógeno ha limitado determinaciones de distribuciones de K_{TH} y mediciones da/dt para una situación ambiental específica del material. Las muchas variables posibles (2.6.) y los problemas de medición son demasiado numerosos como para permitir que sea una definición exacta de precisión de laboratorio o intrínseca variabilidad de materiales (ASTM, 2000). Dos estudios entre laboratorios indican la magnitud de la variabilidad para dos lotes de acero de alta resistencia en una solución de cloruro. El K_{IHEAC} de $34,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ es variado con + 17% para 4000 h de duración de los experimentos realizados por 8 laboratorios (Wei y Novak, 1987), y la K_{IHEAC} de $28,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ variado con + 19% basado en datos de 6 laboratorios, todo empleando un protocolo experimental similar (Yokobori, et al., 1988). Este nivel de incertidumbre se debe ver como normal para el mejor empeño de un laboratorio con experiencia, con los errores más grandes posibles, dada la dificultad de control de ambiente químico a largo plazo.

2.9.2. Necesidades de investigación

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

2.9.2.1. Mecanismo de daño por hidrógeno

Si bien el mecanismo de descohesión se ve favorecido por muchos para explicar la fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia, este efecto no se ha demostrado directamente. La última revisión de HEDE por Oriani es oportuna, sin resultados sustanciales o enfoques registrados en el informe provisional (Oriani, 1990; McMahon, 2001; Katz et al., 2001). En primer lugar los principios de modelado del efecto del hidrógeno sobre la cohesión de enlaces, así como las consecuencias secuenciales (deslizamiento) y simpáticas (fractura) de la ruptura de enlaces, siguen siendo una necesidad evidente. Además, los modelos micromecánico-químicos de propiedades macroscópicas de fractura deben ser formulados, derivados de la mejora de los mecanismos de plasticidad del hidrógeno, AIDE y HELP, cuando sean importantes.

2.9.2.2. Química de la fisuración y producción de hidrógeno

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

2.9.2.3. Mecánica de fisuración en la punta

El debate en 2.8.1. establece un progreso sustancial en el modelado de tensión y deformación de fisuración en la punta. La teoría de la plasticidad convencional que permitió el modelado de fractura dúctil (Anderson, 1995), se debe modificar para

reflejar adecuadamente el gradiente excesivo y el tamaño de la zona de pequeño proceso típica de fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia (Hutchinson, 2000; Needleman y Sevillano, 2003). La descripción constitutiva resultante debe ser incorporada en una alta resolución de análisis de elementos finitos de la región de la punta de la grieta. La longitud característica del material debería ser definida y explicada físicamente para microestructuras de alta resistencia. A raíz de este trabajo, la velocidad de deformación en la punta de la fisura debe ser mejor cuantificada, en particular para la superficie de la grieta donde la película de desestabilización producida por deformación plástica es un aspecto crítico de HEAC (Sommerday, et al., 2000).

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

2.9.2.4. Captura de hidrógeno

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

2.10. CONCLUSIONES

- El hidrógeno a partir de una variedad de fuentes degrada considerablemente la resistencia al crecimiento de fisuración subcrítica de la mayoría de aleaciones metálicas avanzadas de alta resistencia a niveles de límite de intensidad de tensiones tan bajos como 5 a 25% de la tenacidad a la fractura de deformación plana y velocidad de crecimiento de fisuración del orden de 10.000 m / s. La fragilización por hidrógeno es intergranular o transgranular, siendo suficientemente distintas para permitir el análisis de fallo.
- Aunque los avances metalúrgicos han derivado en materiales de alto rendimiento con excepcional resistencia y tenacidad a la fractura, la falta de aleaciones de hierro, níquel, titanio y aluminio inmunes a la fragilización por hidrógeno requiere que los modelos de integridad estructural de componentes críticos de fractura consideren la fisuración subcrítica inducida por hidrógeno.
- Modernos métodos de mecánica de fractura proporcionan el marco para los modelos de integridad estructural para combatir la fragilización por hidrógeno, siguiendo los procedimientos de tolerancia al daño desarrollados ampliamente para métodos de predicción de vida útil en la propagación de fisuración por fatiga.
- Existen métodos eficaces de laboratorio para determinar los límites y las propiedades cinéticas tanto de la fragilización por hidrógeno interna como de la ambiental en aleaciones de alta resistencia. Estos métodos son complejos y requieren a menudo una exposición ambiental prolongada, pero se han empleado con éxito para desarrollar una K_{TH} importante y datos relevantes de da / dt para los modelos integridad estructural.
- Una amplia gama de variables metalúrgicas, mecánicas y químico-ambientales afectan al IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia: resistencia de la aleación, tamaño de grano, pureza; y características de segunda fase: nivel de intensidad tensional y velocidad de aplicación, tamaño de la fisura, modo de carga y cargas transitorias, contenido de hidrógeno predisuelto, presión del gas circundante, potencial de electrodo, solución de pH, composición del ambiente,

y temperatura. Todos ellos interactúan para influir en K_{TH} y da/dt . Los efectos de estas variables deben ser tenidos en cuenta en los modelos de integridad estructural.

- IHAC y HEAC se eliminan mediante la disminución y el aumento de temperatura desde niveles casi ambiente. El rango de temperatura donde la fragilización por hidrógeno es grave depende de la resistencia de la aleación y la concentración de hidrógeno en la punta de la grieta. Esta dependencia de la temperatura se relaciona con la limitada difusión de hidrógeno en la FPZ a baja temperatura y la reducción del suministro de hidrógeno a elevada temperatura. En cuanto al suministro, la desorción térmicamente impulsada de hidrógeno desde el estado de absorción en la superficie de la fisura es importante para HEAC. La liberación térmica del hidrógeno de las redes de baja energía de enlace que constituyen la trayectoria de fragilización es importante para IHAC y HEAC.
- Las pruebas circunstanciales establecen que HEAC proporciona la contribución dominante a la corrosión bajo tensión en aleaciones de alta resistencia tensionado en ambientes con gas húmedo y electrolitos acuosos cerca de la temperatura ambiente. Gran cantidad de datos del umbral y velocidad de crecimiento de fisuras de la Fase II están correlacionados con la cantidad de hidrógeno absorbido en la superficie de la punta de la grieta y se transporta a la zona de proceso de fractura, según lo establecido semicuantitativamente mediante mediciones y modelos electroquímicos de fisuración.
- Se han desarrollado modelos micromecánico-químicos para predecir el límite de intensidad de tensiones cuasiequilibrado, así como la velocidad de crecimiento de la fisuración subcrítica de la Fase II para IHAC y HEAC en aleaciones de alta resistencia. Estos modelos contienen constantes ajustables que dificultan las predicciones cuantitativas, pero son útiles para dirigir extrapolaciones de datos limitados de laboratorio y explicar la influencia de variables importantes.
- La comprensión fundamental de la fragilización por hidrógeno está limitada por la muy localizada y graduada naturaleza de la producción y captura de

hidrógeno en la punta de la grieta, el esfuerzo de tracción y deformación plástica, y los daños por hidrógeno en aleaciones de alta resistencia. Procesos atomistas a nanoescala dominan la degradación del material dentro de una zona de proceso de fractura a escala micrométrica, llevando a escala milimétrica el crecimiento de la fisura. Las investigaciones futuras sobre IHAC y HEAC deben integrar mejor este comportamiento a través de estas escalas de longitud.

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

CAPÍTULO 3. ENSAYOS EN AMBIENTE AGRESIVO

3.1. INTRODUCCIÓN

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

En este capítulo se hará una breve descripción de los tipos de ensayos existentes para evaluar la resistencia a Corrosión Bajo Tensión de metales y aleaciones. Todos los ensayos siguientes están normalizados según normas estandarizadas ISO, concretamente ISO-7539 [1], aunque no por ello son los únicos existentes.

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

- Ensayos de tracción uniaxial.
 - Deformación constante.
 - Carga constante.
 - Velocidad de deformación lenta.
- Ensayos de flexión.
 - Deformación constante.
 - Carga constante.
- Probetas en forma de “U”.
- Probetas en forma de “C”.
- Probetas pre-agrietadas.

3.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN UNIAXIAL

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

3.2.1. Deformación constante

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

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



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

3.2.2. Carga constante

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

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

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

3.2.3. Velocidades de deformación lenta

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

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

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

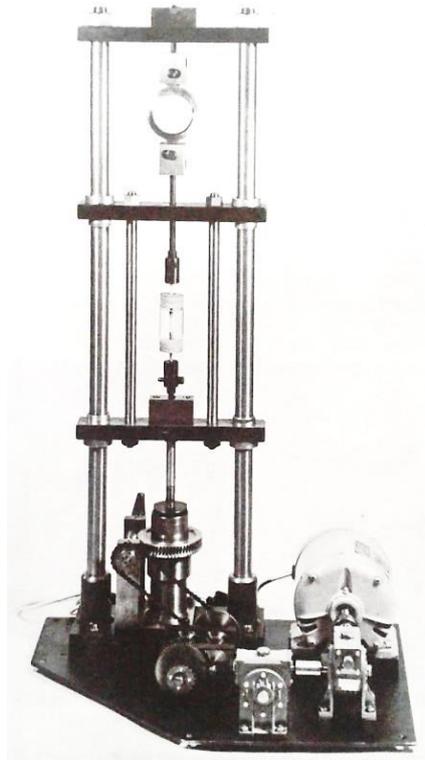


Figura 3.2. Máquina de ensayos de velocidad de deformación lenta para ensayos de Corrosión Bajo Tensión [2]

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

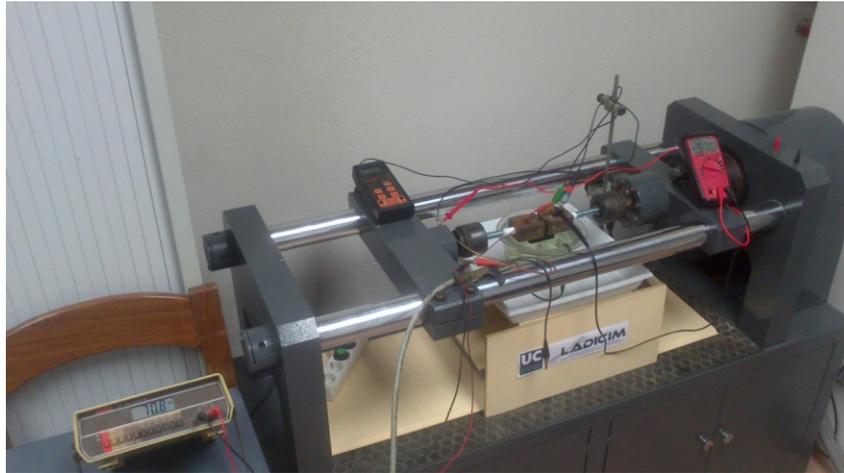


Figura 3.3. Máquina de tracción lenta con eje horizontal durante un ensayo de CBT convencional del LADICIM

3.3. ENSAYOS DE FLEXIÓN

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

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

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

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

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

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

I. Dos puntos.

II. Tres puntos.

III. Cuatro puntos.

IV. Probetas de doble hoja.

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

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

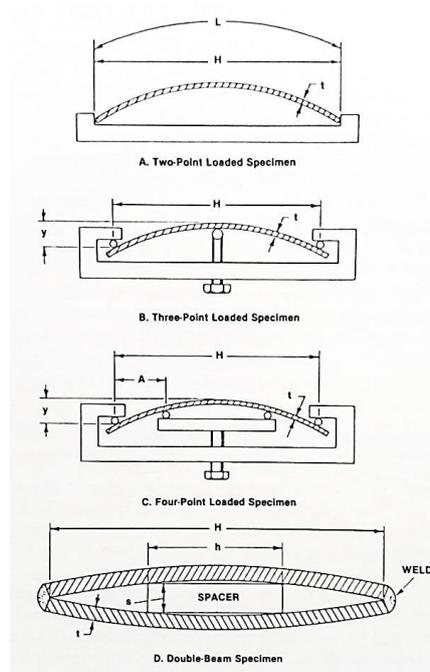


Figura 3.4. Representación esquemática de ensayos a flexión [2]

3.4. ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE “U”

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

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

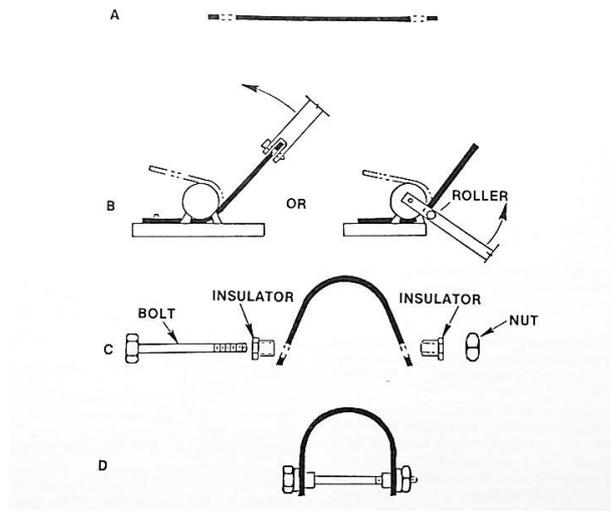


Figura 3.5. Proceso de doblado de una probeta con forma de "U" [2]

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

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

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

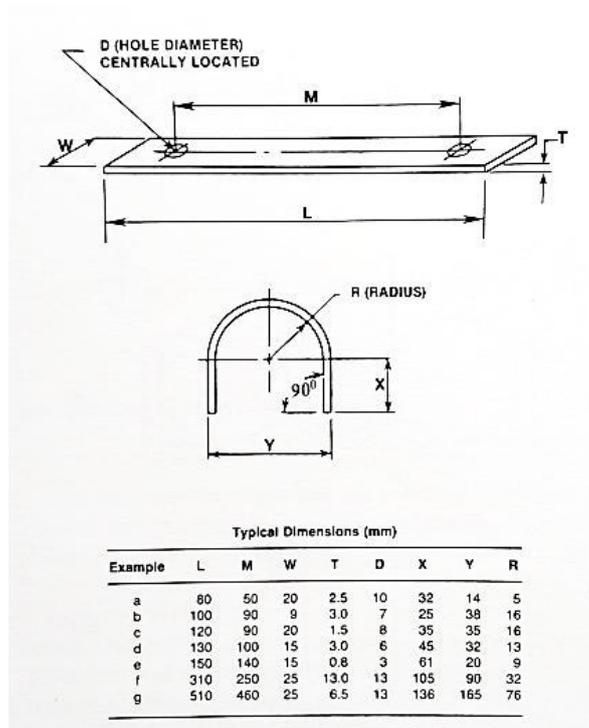


Figura 3.6. Dimensiones habituales de probetas con forma de “U” [2]

3.5. ENSAYOS CON PROBETAS EN FORMA DE “C”

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

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

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

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

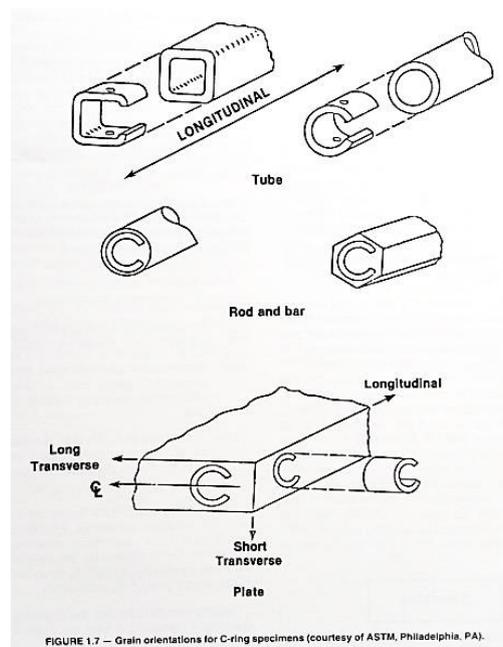


Figura 3.7. Orientaciones para probetas en forma de “C” [2]

CAPÍTULO 4. EL ENSAYO *SMALL PUNCH*

4.1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

A pesar de presentar estas ventajas respecto a los ensayos convencionales, y a pesar de llevar desarrollándose desde la década de los 80 [6], la técnica *Small Punch* no

tiene aún una norma de referencia para su aplicación. Por ahora, existe a nivel europeo y pre-normativo un código de buena práctica [6], con recomendaciones para la realización de los ensayos, pero que carece de instrucciones definitivas sobre las metodologías para la estimación de las propiedades del material [5].

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

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Dispositivos experimentales

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

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

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

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

Para evitar que durante el proceso de ensayo las piezas, en teoría rígidas e indeformables, se dañen o deformen, el código de buena práctica [6], recomienda el empleo de materiales con durezas no inferiores a 55 HRC, o ya bien de materiales con

características térmicas similares al material de la muestra, en el caso de estar realizando ensayos a altas temperaturas.

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

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

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

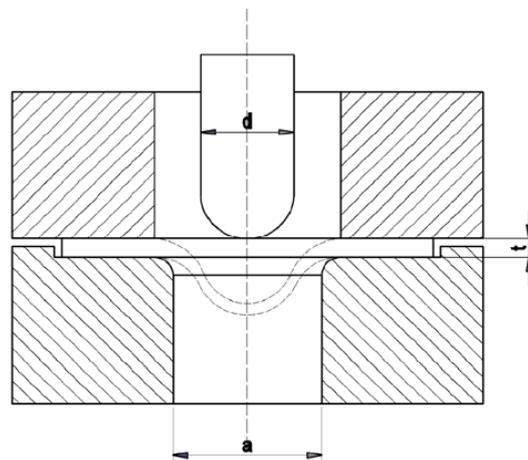


Figura 4.1. Corte transversal del dispositivo empleado para la realización de ensayos *Small Punch* [5]

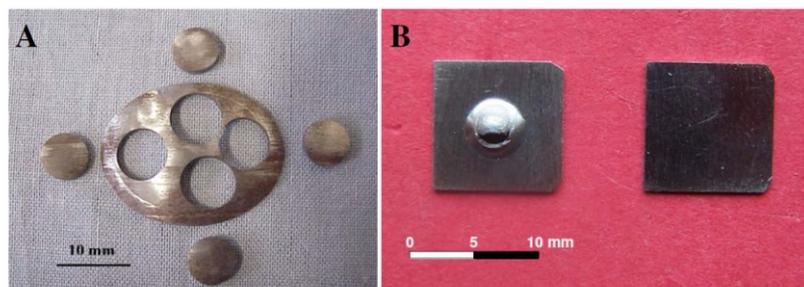
4.2.2. Probetas empleadas

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

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

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

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



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

4.2.3. Procedimiento de ensayo al aire o convencional

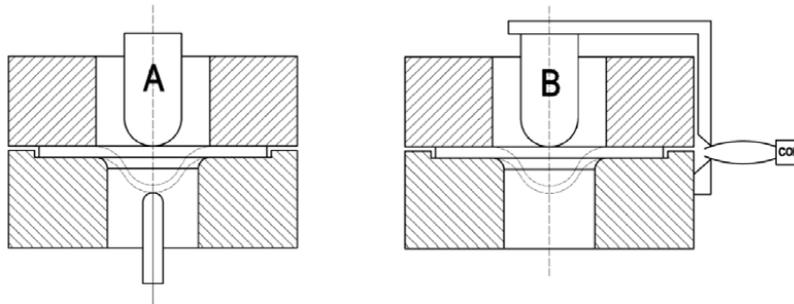
La mayor parte del trabajo desarrollado en las técnicas *Small Punch* trata sobre los ensayos destinados a la determinación de las propiedades de tracción y fractura de materiales metálicos al aire.

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

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

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

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



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

4.2.4. Resultados de los ensayos convencionales

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

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

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

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

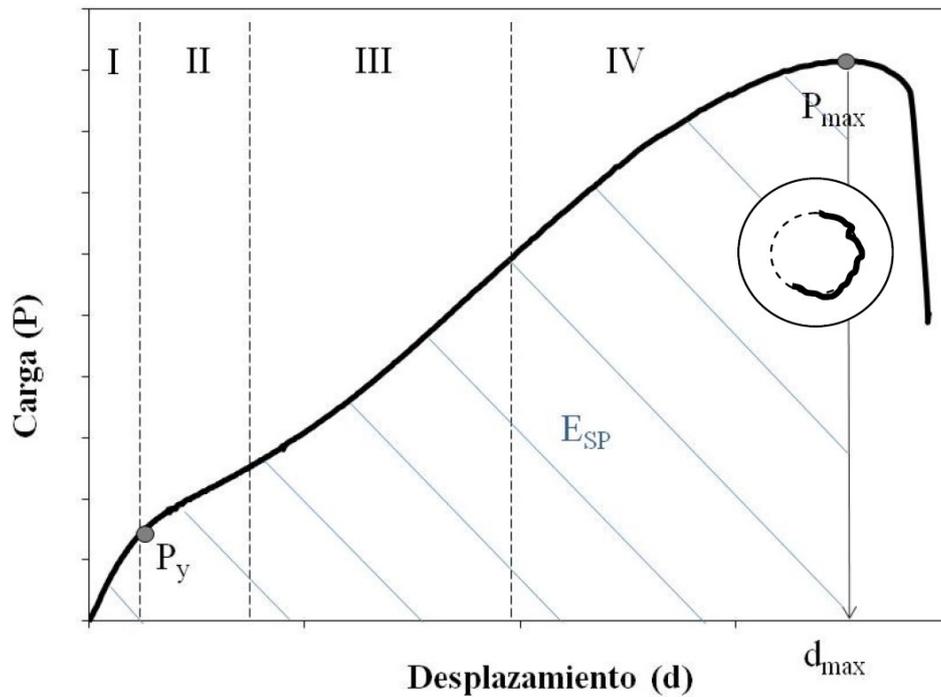


Figura 4.4. Curva característica de un ensayo *Small Punch* para un material dúctil [5]

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

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

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

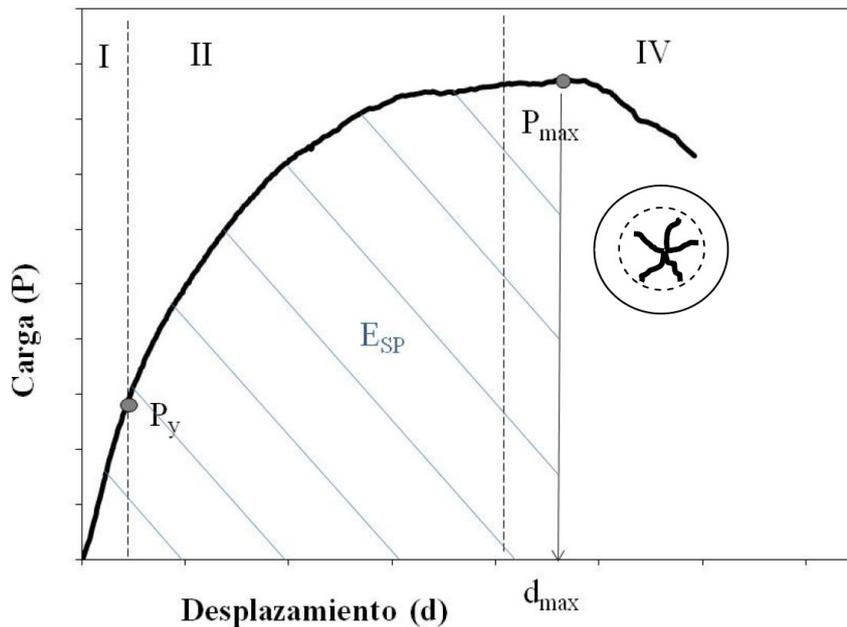


Figura 4.5. Curva característica de un ensayo *Small Punch* para un material frágil [5]

La curva de la figura 5.5 se diferencia de la curva obtenida al ensayar materiales dúctiles en la ausencia de la zona III, correspondiente al comportamiento de membrana; siendo iguales en el resto de tramos. Por ello en estos casos $P_{m\acute{a}x} = P_{II-III}$.

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

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

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

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

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

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

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

Siendo:

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

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

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

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

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

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

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

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

Según la teoría elástica de placas, la máxima tensión en una placa circular empotrada en todo su contorno se encuentra en el centro de la misma, en su superficie inferior.

Para calcular su valor, se aplica la ecuación 4.6. [12]:

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

Siendo:

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

Si se compara el comportamiento de la probeta *Small Punch* justo en el momento en que comienza la plastificación como placa, y se sustituye la tensión por el límite elástico del material, se comprueba cómo, la fórmula empírica propuesta por Mao mantiene la estructura obtenida analíticamente, incluyendo un término de ajuste experimental; se comprueba que este tipo de formulaciones también contiene una base analítica, aparte de la empírica [5].

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

4.3.3. Determinación de las propiedades de tracción mediante herramientas numéricas

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

Las etapas habituales para conseguirlo son [5]:

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

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

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

4.4.1. Correlaciones empíricas entre los resultados del ensayo *Small Punch* y la tenacidad a fractura

4.4.1.1. Correlaciones basadas en la temperatura de transición dúctil-frágil

Tradicionalmente, el ensayo Charpy ha sido empleado para valorar la resistencia a fractura de los materiales, debido a su reducido coste, sencillez y rapidez.

Dado que el ensayo *Small Punch* ha estado relacionado desde su inicio con la industria nuclear, en un primer momento se intentó relacionar empíricamente la temperatura de transición dúctil-frágil, obtenida mediante el ensayo Charpy, para después relacionarla con la tenacidad a fractura mediante la formulación existente.

La mayoría de las expresiones propuestas en la bibliografía para relacionar “FATT” (*Fracture Appearance Transition Temperature*) y “TSP” (Temperatura de Transición en los ensayos *Small Punch*) presentan tipologías similares a las de las ecuaciones (4.7.) y (4.8).

$$FATT = \alpha \cdot T_{SP} + \beta \quad (4.7.)$$

$$FATT = \frac{\alpha}{T_{SP}^2} \quad (4.8.)$$

Siendo α y β coeficientes de correlación empíricos [5].

4.4.1.2. Correlaciones basadas en la deformación equivalente de fractura

El otro gran grupo de correlaciones empíricas entre los resultados del ensayo *Small Punch* y la tenacidad a fractura está basado en los trabajos iniciados por Mao [11]. Estos desarrollos se basan en el establecimiento de una relación entre la deformación equivalente en fractura ϵ_{qf} y el valor de tenacidad de iniciación dado por el parámetro J_{Ic} [5].

Las expresiones obtenidas de esta manera plantean el problema de no ser universales, y ser únicamente aplicables a roturas en forma circular tras producirse un adelgazamiento localizado de la probeta [5], por lo que no se entrará en mayor detalle por ser una aplicación muy concreta y específica, además de exceder los objetivos de este trabajo.

4.4.2. Métodos analíticos para la determinación de la tenacidad a fractura a partir de ensayos *Small Punch*

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

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

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

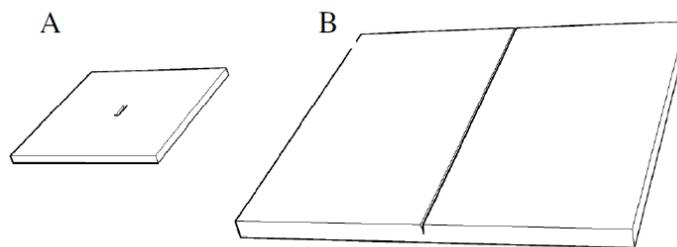


Figura 4.6. Probetas *Small Punch* modificadas [5]

Un ejemplo es la formulación obtenida en [13], que se refleja en la ecuación 4.9., a partir de probetas cuadradas de 10x10 mm y 0,5 mm de espesor, donde se materializa por electroerosión una entalla centrada de aproximadamente 1 mm.

$$K_1 = \frac{3 \cdot P \cdot (1 + \nu)}{2 \cdot \pi \cdot t^2} \cdot \left(\ln \frac{b}{c} + \frac{b^2}{4c^2} \right) \cdot \sqrt{a} \quad (4.9.)$$

Siendo P la magnitud de la carga ejercida por el punzón, t el espesor de probeta, c el radio del agujero de la matriz inferior del utillaje, b el radio de contacto entre la cabeza del punzón y la probeta y a la semilongitud de la entalla.

4.4.3. Métodos basados en simulaciones numéricas para la obtención de la tenacidad a fractura a partir de ensayos *Small Punch*

Se basan en la combinación de resultados experimentales con simulaciones numéricas empleando el método de los elementos finitos.

Suelen presentar un esquema común, que sigue los siguientes puntos [5]:

- Realización de ensayos *Small Punch* en laboratorio.
- Determinación a partir de la curva de ensayo *Small Punch* de los parámetros definitorios del comportamiento en tracción uniaxial del material.
- Simulación del ensayo para la determinación de los parámetros de un modelo local de fractura por comparación con los resultados obtenidos en los ensayos reales.
- Simulación de un ensayo convencional de fractura, con probetas estándar, determinando el instante en el que se alcanzan los valores críticos de los parámetros del modelo local de fractura identificados en la etapa anterior.
- A partir del valor de la carga crítica obtenida de la simulación en el paso previo, es posible, acudiendo a la normativa de referencia [14], determinar el valor de tenacidad a fractura.

4.5. CAPACIDAD DEL ENSAYO *SMALL PUNCH* PARA LA DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE INICIACIÓN DE GRIETAS EN CONDICIONES DE FISURACIÓN INDUCIDA POR HIDRÓGENO

(Extractado de [15])

4.5.1. Metodología experimental para reproducir la fragilización por hidrógeno

El efecto del Hidrógeno es especialmente importante en aceros de alta resistencia expuestos a ambientes acuosos donde se utilizan sistemas de protección catódica frente a la corrosión, o ya bien a aquellos típicos de la presencia de H_2S como tuberías de transporte de hidrocarburos. En ambas situaciones, bajo la presencia de tensiones mantenidas, se obtienen como resultados la propagación de grietas y fallos frágiles. Se trata de reproducir las condiciones ambientales producidas por los sistemas de protección catódica, así como los efectos locales, más agresivos, que pueden darse sobre los metales. Tal como muestra la Figura 4.7., los dos principales métodos utilizados para estudiar la influencia del Hidrógeno en aceros, protección catódica y polarización catódica, han sido empleados en este apartado.

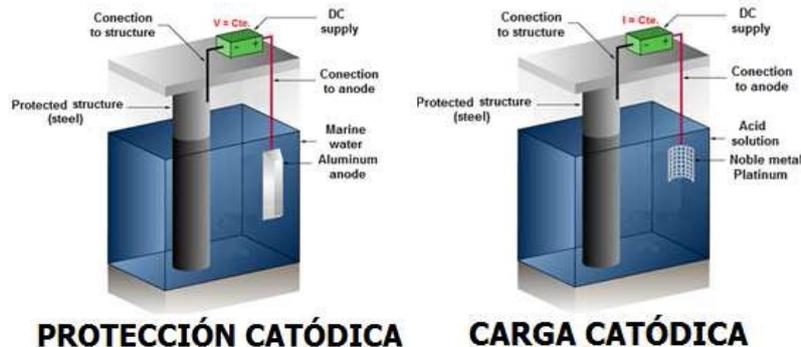


Figura 4.7. Representación esquemática de los métodos de generación de Hidrógeno empleados en este apartado [16]

La técnica de protección catódica se emplea para evitar la corrosión en ambientes marinos.

La técnica de carga catódica (polarización anódica) es utilizada principalmente para reproducir situaciones locales en las cuales se encuentran presentes cantidades importantes de Hidrógeno.

En el subcapítulo 7.4.1. se explicarán los tipos de protecciones que existen, continuando con lo expuesto en este subcapítulo.

4.5.2. Determinación de K_{Isc} basado en ensayos normalizados de mecánica de la fractura

Para determinar K_{Isc} se llevaron a cabo ensayos en las condiciones ambientales anteriormente descritas, se estudiaron dos niveles de agresividad para cada medio así como dos subniveles de velocidad de sollicitación en cada caso.

Previamente al ensayo mecánico las probetas estuvieron sumergidas en el ambiente cargándose de Hidrógeno durante 48 horas, para ser posteriormente ensayadas según la norma ISO-7539-6 [17].

El plan de ensayos se muestra en la Tabla 4.1. A partir de cada ensayo se obtuvo el factor de intensidad de tensiones en el ambiente, K_{Isc} .

Ambiente	Agresividad	Velocidad sollicitación	Ensayos realizados
Carga Catódica (Ambiente Ácido)	5mA/Cm ²	6.10-8m/s	1CT; B=25mm
		6.10-9m/s	1CT; B=25mm
Protección Catódica (Ambiente Marino)	1mA/Cm ²	6.10-8m/s	1CT; B=25mm
		6.10-9m/s	1CT; B=25mm
	1050mV	6.10-8m/s	1CT; B=25mm
		6.10-9m/s	1CT; B=25mm
	950mV	6.10-8m/s	1CT; B=25mm
		6.10-9m/s	1CT; B=25mm

Tabla 4.1. Ensayos para determinación de K_{Isc}

4.5.3. Técnicas SPT para evaluar la fragilización

Para estudiar el proceso de FIH basándose en ensayos SPT se emplearon dos tipos de probeta: entalladas [5] para evaluar los parámetros de iniciación de propagación, y sin entallar con la única función de la determinación de los parámetros resistentes. Finalmente, sobre los resultados previos en probetas entalladas es viable la obtención

del factor de intensidad de tensiones para espesor 25mm, KJth25 (para poderlo comparar a los obtenidos mediante los ensayos de mecánica de la fractura convencionales).

Se estudiaron los mismos ambientes que en el punto 4.5.2., fragilizando las probetas SPT con Hidrógeno en el ambiente durante 2 horas para ser ensayadas posteriormente bajo dos supuestos; por un lado al aire bajo dos subniveles de velocidad de punzón dentro de las standard [18], y por otro llevando a cabo el ensayo sumergido en el medio agresivo y a baja velocidad de deformación [19,20] en un dispositivo diseñado para tales efectos.

El plan de ensayos descrito se presenta en la Tabla 4.2.

Ambiente	Agresividad	Velocidad sollicitación	Ensayos realizados
Carga Catódica (Ambiente Ácido)	5mA/Cm2	0,01mm/s	Med-4SPse
		0,01mm/s	Med-4SPe
		0,002mm/s	Med-4SPe
		5.10-5mm/s	Med-2SPe
		0,01mm/s	Med-4SPse
	1mA/Cm2	0,01mm/s	Med-4SPe
		0,002mm/s	Med-4SPe
		5.10-5mm/s	Med-2SPe
		0,01mm/s	Med-4SPse
		0,01mm/s	Med-4SPe
Protección Catódica (Ambiente Marino)	1050mV	0,002mm/s	Med-4SPe
		5.10-5mm/s	Med-2SPe
		0,01mm/s	Med-4SPse
	950mV	0,01mm/s	Med-4SPe
		0,002mm/s	Med-4SPe
		5.10-5mm/s	Med-2SPe

Tabla 4.2. Ensayos para determinación de KJth25

Las propiedades en tracción en cada escenario fueron obtenidas de acuerdo a [5] como la media de 4 probetas SPT sin entallar introduciendo P_y , P_{II-III} y P_{max} en "N" para obtener S_y y S_u en "MPa" (correspondientes a los dos primeros puntos de inflexión de la curva SPT y a la carga máxima respectivamente):

$$S_y = 5.75 * P_y \quad (4.10.)$$

$$S_u = 0.74 * P_{II-III} + 0.17 * P_{Max} \quad (4.11.)$$

La obtención de la tenacidad de iniciación, KJth25, se llevó a cabo a partir del parámetro JIc, tomando como resultado el promedio de 4 ensayos sobre probeta SPT entallada en el caso de las sólo fragilizadas y 2 en las ensayadas en ambiente a baja velocidad. Para ello se empleó la metodología propuesta por Lacalle [5] que consiste en la determinación del parámetro CTOD de iniciación de grieta para ensayos *Small Punch*.

4.5.4. Mecánica de la fractura frente a SPT

Puede observarse en la figura 4.8. cómo la tendencia entre el parámetro K_{ISCC} y KJth25 obtenida a partir de las probetas ensayadas en ambiente a baja velocidad (línea recta más gruesa sobre puntos negros) presenta un mejor ajuste que la obtenida a partir de los ensayos fragilizados y ensayados al aire a velocidades standard (línea más fina y puntos de color).

Las probetas fragilizadas y luego ensayadas, si bien muestran resultados cualitativamente correctos, arrojan valores del parámetro de iniciación superiores a los obtenidos mediante la mecánica de la fractura convencional; ello es debido a las diferentes condiciones de contorno que tienen lugar en el fondo de grieta en términos de velocidad de deformación y difusión de Hidrógeno [21], lo cual es respaldado por las medidas de los contenidos de hidrógeno efectuadas.

El proceso de propagación de grieta que tiene lugar en los ensayos convencionales de mecánica de la fractura se da en un régimen estacionario debido a que la zona plástica que envuelve el frente de grieta tiene una fuente continua de hidrógeno [22], mientras que en los SPT fragilizados y después ensayados al aire el H_2 tiene capacidad para difundir por el material y escapar quedando solamente disponible para la zona plástica aquella cantidad que la microestructura del material es capaz de retener.

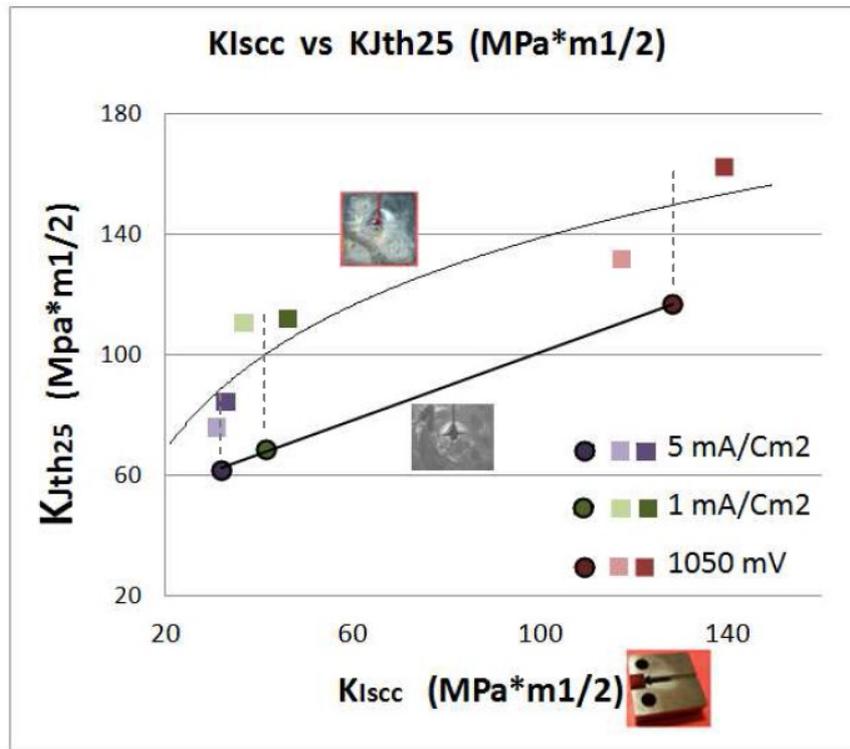


Figura 4.8. Tendencias entre los ensayos SPT y los de mecánica de la fractura convencional.

Se ha demostrado la aplicabilidad del ensayo *Small Punch* sobre probetas pre-entalladas para la determinación del parámetro de iniciación de grietas en ambientes agresivos con presencia de hidrógeno. Se han estudiado dos alternativas, posicionándose como más precisa y adecuada la consistente en fragilizar y llevar a cabo el ensayo sumergido en el ambiente agresivo correspondiente y a baja velocidad de sollicitación.

CAPÍTULO 5. MATERIAL ELEGIDO

5.1. ESPECIFICACIÓN

El acero empleado en este Trabajo de Fin de Grado es del tipo F-158, cuyas equivalencias son [26]:

- F-1581 para la norma española UNE 36013
- 17CrNiMo6 , 18CrNiMo7-6 para la norma europea EN 10083
- 4317 para la norma americana AISI/SAE
- 17210 para la norma alemana DIN
- 1444 para la norma australiana AS

Se trata de un acero martensítico templado y revenido de alta resistencia, empleado ampliamente por todos los sectores de la industria de componentes y ejes que requieren elevada resistencia al desgaste superficial, alta resistencia del núcleo y propiedades de impacto. Además se utiliza comúnmente en la fabricación de elementos de responsabilidad [26].

Sus aplicaciones habituales son [26]:

- Cojinetes y rodamientos pesados
- Embragues
- Seguidores de leva
- Pernos y engranajes
- Extractores
- Ejes de ventiladores y de bombas
- Piñones
- Vástagos y tapés
- Alambres guía, etc.

La forma de suministro fue en redondos de 25 mm de diámetro. A continuación (figuras 5.1.) se muestra uno de los redondos de este acero F-158 utilizado.



Figuras 5.1. A) y B) Redondo de acero F-158

5.2. MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

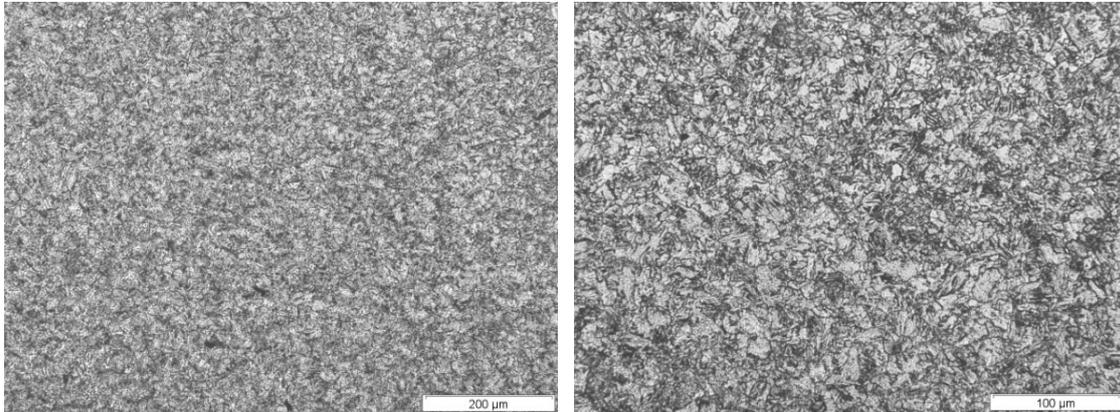
5.2.1. Microestructura

En este subcapítulo se muestra la microestructura del acero empleado, la cual fue realizada haciendo uso del microscopio del LADICIM. Dicha microestructura se presenta diferenciada en dos orientaciones, transversal y longitudinal, tal y como se observa en la figura 5.2.

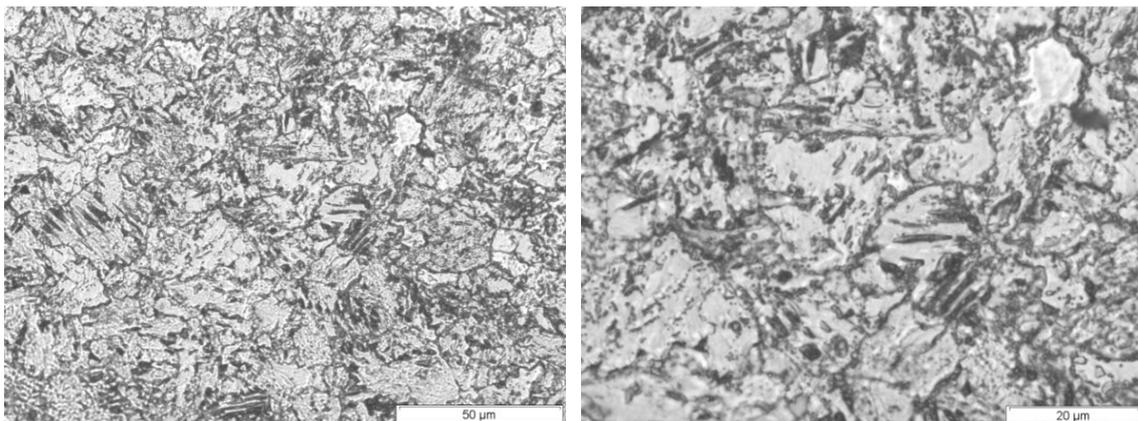


Figura 5.2. Orientaciones transversal y longitudinal del redondo empleado

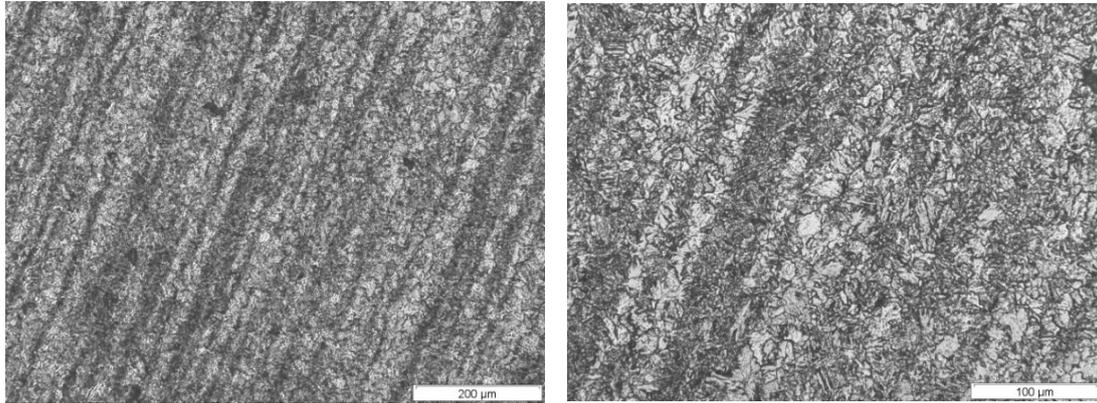
Se presentan seguidamente las imágenes extraídas del microscopio en las dos citadas direcciones, con niveles de detalle respectivos de 50x (200 μm) , 100x (100 μm) , 200x (50 μm) y 500x (20 μm).



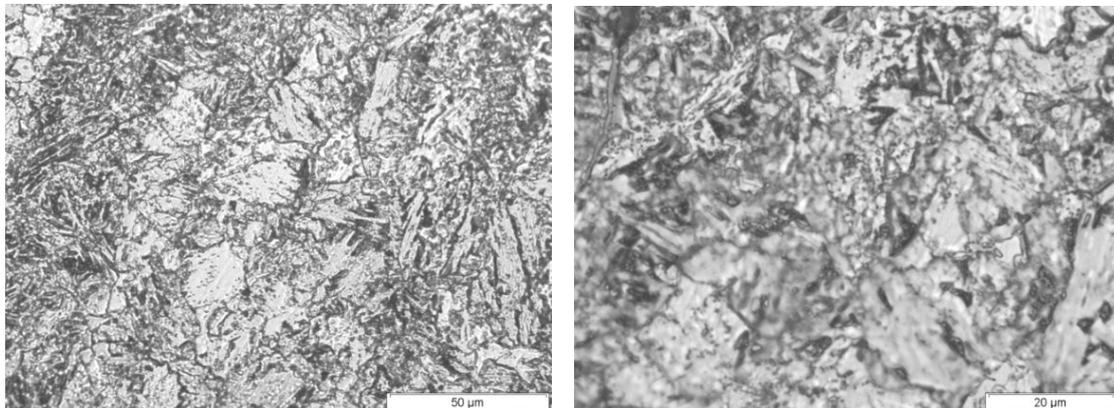
Figuras 5.3. Microestructura en la dirección transversal con aumentos de **A)** 50x **B)** 100x



Figuras 5.4. Microestructura en la dirección transversal con aumentos de **A)** 200x **B)** 500x



Figuras 5.5. Microestructura en la dirección longitudinal con aumentos de **A) 50x B) 100x**



Figuras 5.6. Microestructura en la dirección longitudinal con aumentos de **A) 200x B) 500x**

Observando las fotografías se observa una disposición lineal en la dirección longitudinal para un aumento de 50x. Este “bandeado” no se observa para la orientación transversal y mismo nivel de detalle. Ello se debe a que la estructura interna longitudinalmente se desarrolla con esa tendencia rectilínea, mientras que transversalmente no puede hacerlo debido a que está sometida a un “aplastamiento”

por los planos que tienen a ambos lados cada una de todas las secciones transversales del redondo.

5.2.2. Composición química

La composición química facilitada por el fabricante es (en %) [26]:

Carbono (C)	Manganeso (Mn)	Silicio (Si)	Cromo (Cr)	Níquel (Ni)	Molibdeno (Mo)	Fósforo (P)	Azufre (S)
0,18	0,70	0,25	1,60	1,50	0,30	0,02	0,03

Tabla 5.1. Composición química acero F-158

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

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

5.3. PROPIEDADES EN TRACCIÓN

Las propiedades en tracción del material quedan reflejadas en la siguiente tabla, obtenidas a partir del informe proporcionado por el fabricante [26].

Resistencia a tracción (MPa)	700	
Límite elástico (MPa)	520	
Alargamiento en rotura(%)	23	
Dureza	HB	200
	Rc	15

Tabla 5.2. Propiedades en tracción del acero F-158

A partir de estos datos se puede confirmar que pertenece a la familia de aceros al carbono, o aceros de construcción, producidos fundamentalmente en plantas siderúrgicas, pues los valores medios de los mismos son: para la resistencia a tracción 750 MPa, para el límite elástico 550 MPa y para el alargamiento en rotura 22%. Estos resultados quedan muy próximos a los del acero F-158 empleado.

5.4. CARACTERIZACIÓN SPT

La caracterización determinada mediante ensayos *Small Punch* se realizará para determinar el comportamiento mecánico al aire del material.

A continuación se muestra la figura 5.7., en la que se representa el comportamiento de dos probetas *Small Punch* como las utilizadas en este Trabajo de Fin de Grado.

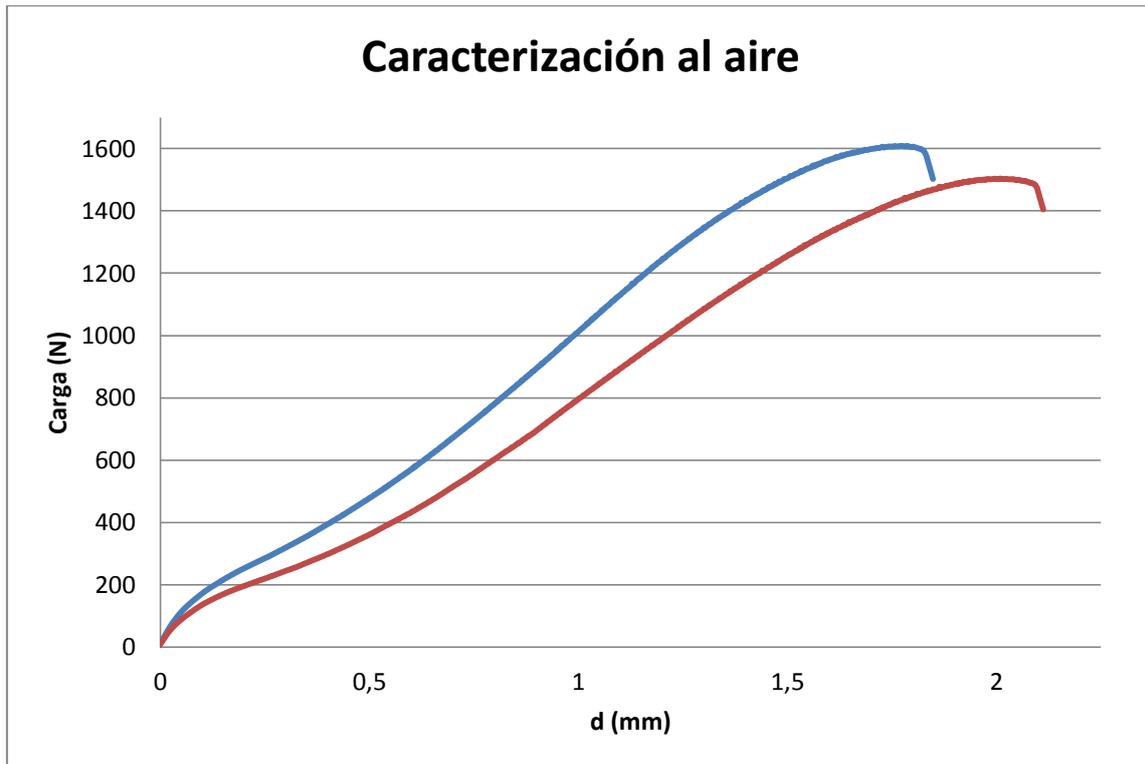


Figura 5.7. Caracterización al aire de dos probetas *Small Punch*

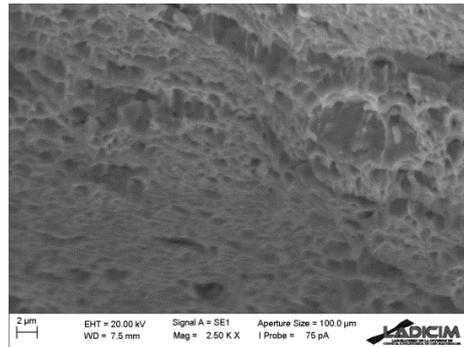
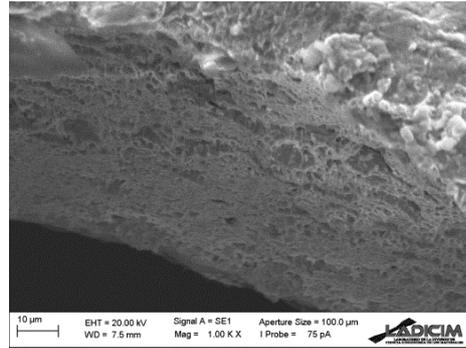
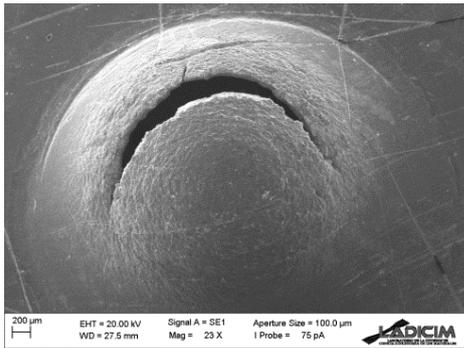
A partir de esta gráfica y de la formulación presentada por Roberto Lacalle [5] se toman como valores representativos la media de los resultados de las dos probetas:

$$S_y = 460 \text{ MPa}$$

$$S_u = 708 \text{ Mpa}$$

A la vista de estos resultados, con S_y y S_u muy similares a los proporcionados por el fabricante, se puede corroborar la validez del ensayo *Small Punch* para este material, pues queda de manifiesto que las propiedades en tracción son las mismas.

Para finalizar este capítulo, se aporta la fractografía de las probetas tras la realización del ensayo de caracterización al aire.



Figuras 5.8. A) B) y C) Fractografía de las probetas tras el ensayo de caracterización al aire

Se observa una fractografía con clara predominancia de microhuecos, es decir, un comportamiento eminentemente dúctil y una rotura en forma de corona.

CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PLANTEADA

6.1. PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

La fragilización por hidrógeno es un mecanismo que sólo puede tener lugar cuando se cumplan simultáneamente las siguientes condiciones [24]:

- Presencia de hidrógeno. El hidrógeno debe estar presente en el ambiente, en cualquiera de sus formas (atómico, gaseoso, protón), en pequeñas (agua del mar) o grandes cantidades (hidrógeno gas).
- Carga estática. Debe actuar sobre el material tensión estática, aplicada lentamente.
- Material vulnerable. Un material en contacto con los elementos anteriores que es sensible al hidrógeno, hace que su estructura y propiedades sean susceptibles a cambiar debido a la difusión de hidrógeno en el metal.

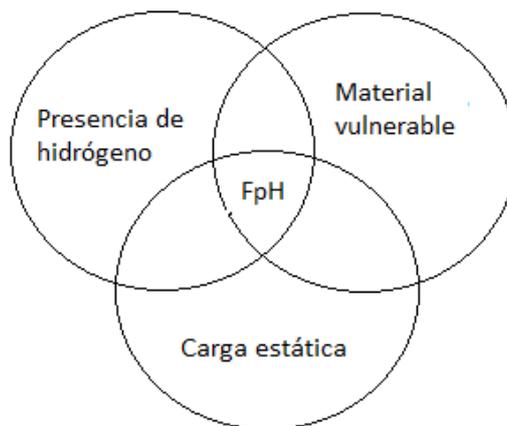


Figura 6.1. Condiciones concurrentes necesarias para que se produzca la Fragilización por Hidrógeno (FpH) [24]

Muchos modos de fallo diferentes se han supuesto como casos de fragilización por hidrógeno, pero todavía no hay ninguna ley general que describa su efecto y el mecanismo de acción. Un efecto particular es la modificación de la tenacidad de un material. El hidrógeno presente en el medio ambiente del material se difunde gracias a su contacto con la superficie. Por lo tanto el estado de la superficie - si contiene defectos, o si está cubierto por una capa protectora - influye en la absorción del hidrógeno. El hidrógeno puede difundirse en el metal al ser conducido por las dislocaciones y se acumula en zonas como defectos o bordes de grano, o donde se detienen las dislocaciones. También es probable que se acumule en zonas de tensiones triaxiales, tales como en la parte delantera de la punta de la grieta.

Una vez difundido en el metal, el hidrógeno interactúa con dislocaciones y átomos metálicos, y por ello disminuye las fuerzas de interacción y la cohesión del metal. Su presión, que aumenta debido a la acumulación de moléculas de dihidrógeno, crea otra tensión interna que es suma de los esfuerzos aplicados en la punta de la grieta. El hidrógeno también reduce la energía superficial. Con todo, la resistencia del metal a la propagación de la fisura disminuye a causa del hidrógeno presente en el ambiente que se ha difundido en el metal.

La difusión del hidrógeno puede cambiar por completo el comportamiento del material: situaciones anteriormente seguras en un ambiente no agresivo se convierten ahora en falibles.

Caracterizar el metal fragilizado es, por lo tanto, esencial para poder utilizarlo de una forma segura. Los parámetros que rigen la fragilización por hidrógeno se han investigado previamente como la velocidad de sollicitación, la concentración de hidrógeno y la carga aplicada. Con base en investigaciones previas, se ha admitido que cuanto más alto es el contenido de hidrógeno, más acusada es la fragilización por hidrógeno. La literatura tiende a evaluar que cuanto menor es el estado sollicitación, más eficaz es la fragilización por hidrógeno.

Esta caracterización se centra en la tenacidad de material, es decir, la resistencia frente a la propagación de grietas.

6.2. CURVA TEÓRICA CARGA-DEFLEXIÓN

La evolución de la deformación que se produce en la probeta ante la aplicación de las cargas, se recoge a través de la llamada curva Carga-Deflexión, que es la curva característica del ensayo *Small Punch*. Esta curva enfrenta la deflexión que se origina en la probeta en el punto de contacto con la cabeza esférica del punzón respecto de la carga a la que se somete a la probeta a través del punzón.

Dicha curva será una fuente importante de información para caracterizar aceros de características diferentes. Analizando los valores obtenidos, como se hace con otras curvas propias de otros ensayos (por ejemplo la curva de Tensión- Deformación en el ensayo de tracción), se extraen los valores de las propiedades mecánicas propias al acero. Por lo tanto, la validez de los resultados a las propias características del material, es función, en cierta medida, de la correcta determinación de esta curva Carga-Deflexión.

Una de las características reseñables de esta curva es que su morfología se presenta de modo similar para cada tipo de material. Esta forma en realidad caracteriza la deformación que tiene lugar en cada instante del ensayo *Small Punch*.

En el caso más amplio (ante materiales dúctiles por ejemplo), la deformación aparece como una indentación Elasto-plástica en la zona I, una flexión plástica en la zona II, un estiramiento en la zona III y la inestabilidad propia en la zona IV (figura 6.2.)

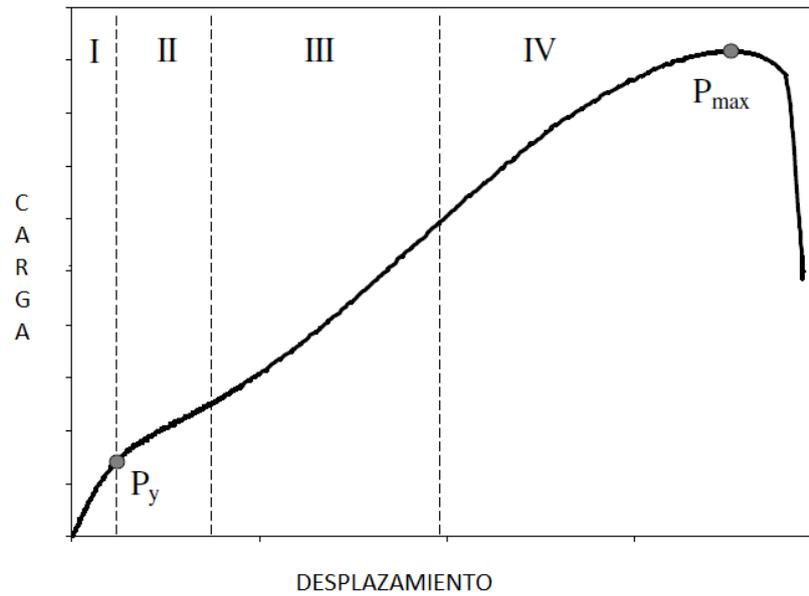


Figura 6.2. Curva Carga-Deflexión para un material dúctil [5]

6.2.1. Análisis de las regiones de comportamiento de la curva *Small Punch*

A continuación se detallará cada una de las zonas características en que se divide la curva Carga-Deflexión [8,9], que ya fueron presentadas de manera somera en el capítulo 4.2.

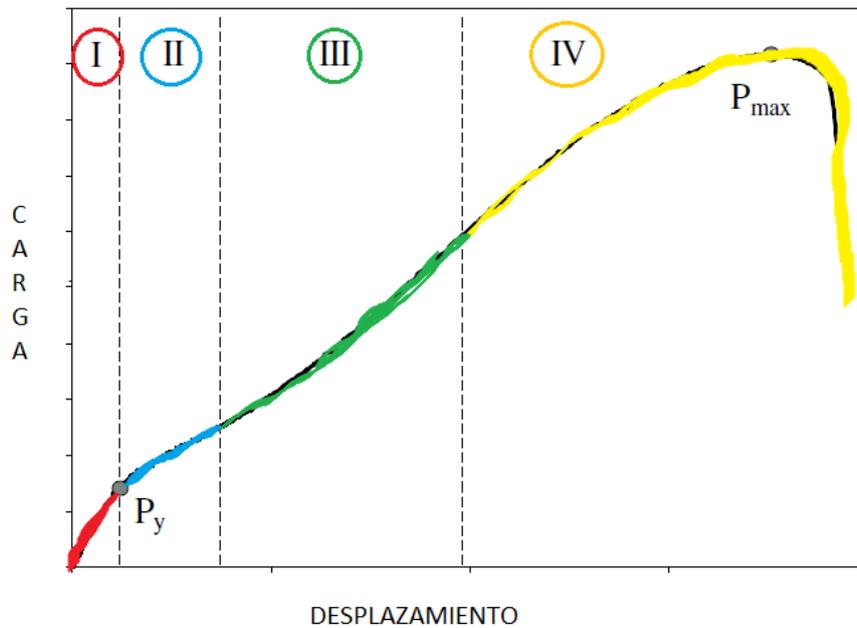


Figura 6.3. Curva Carga-Deflexión con diferenciación por regiones

- ZONA I: Régimen de flexión elástica

Como primer tramo, se puede distinguir una zona que, debido a su morfología característica, se puede asemejar a la zona elástica de un ensayo típico de tracción. Esta zona refleja la flexión elástica de la probeta.

Analizando el desplazamiento que existe en esta primera zona, lo primero en advertirse es la componente cóncava, resultado de la indentación plástica de la zona de contacto entre bola y probeta.

- ZONA II: Régimen de flexión plástica como placa

En esta segunda zona, se produce una desviación en el carácter lineal de la curva, debido a la propagación continua de la superficie de fluencia plástica, que atraviesa el espesor completo de la probeta.

Se puede afirmar, por tanto, que esta región muestra la transición entre el comportamiento elástico y el comportamiento plástico, según se aprecia en la figura siguiente. En esta región, la probeta se comporta siguiendo un esquema estructural de placa.

- ZONA III: Régimen de estiramiento como membrana. Flexión plástica generalizada hasta el comienzo de la inestabilidad.

En esta zona, el mecanismo dominante es el estiramiento de la probeta a modo de membrana. Como resultado de este estiramiento, aparece una deformación localizada o el inicio de la grieta.

Habría que destacar que la temperatura va a ser un factor decisivo en las propiedades de esta zona. A temperaturas iguales o superiores a la ambiente comienza la fase de fallo acompañada con una estricción o cuello semejante al presentado en el ensayo de tracción con materiales dúctiles.

- ZONA IV: Región de fallo.

Cuando se alcanza el valor máximo de la carga, la curva desciende rápidamente, debido a dos causas: el adelgazamiento de la sección (y por tanto la pérdida de capacidad resistente de la probeta) o la fractura producida por el crecimiento y propagación de una fisura.

6.2.2. Correlación con el ensayo *Small Punch* real

Como se puede observar en el capítulo 5.4. y quedará patente en mayor medida en el capítulo 8, de resultados experimentales, la curva teórica de ensayo *Small Punch* guarda una estrecha relación, como no podía ser de otro modo, con la obtenida en la práctica en los ensayos realizados para este Trabajo de Fin de Grado.

6.3. EFECTO DE LA TENSIÓN

La fragilización por hidrógeno está relacionada de manera estrecha con la Corrosión Bajo Tensión, pues la corrosión puede generar el hidrógeno necesario para la fragilización [27].

Necesariamente la fisuración por corrosión bajo tensión requiere tensión, y a menudo se observa que hay una tensión umbral por debajo de la cual el agrietamiento no se produce (en el peor de los casos, la velocidad de crecimiento de la fisura llega a ser tan baja que no se producen fallos en tiempos razonables). Por ejemplo, la Figura 6.4. muestra el tiempo transcurrido hasta el fallo de un acero martensítico envejecido en una solución de sal. Debe tenerse cuidado en el uso de este umbral de tensiones.

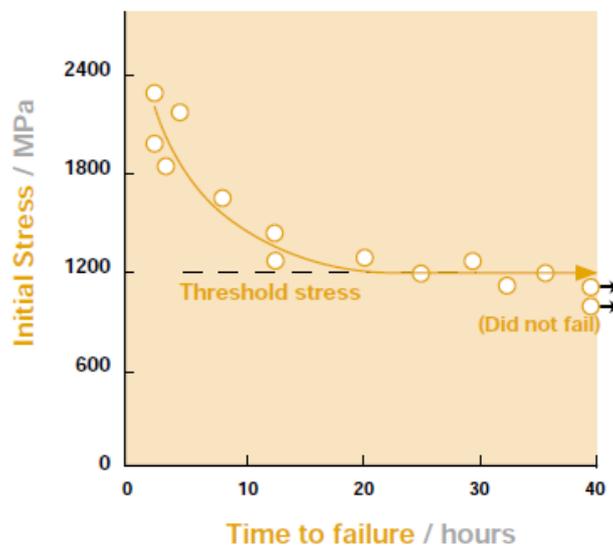


Figura 6.4. Efecto de la tensión inicial en el tiempo de rotura de un acero martensítico envejecido en una solución de NaCl al 3,5% [28]

Los componentes reales tendrán habitualmente defectos y detalles de diseño, tales como muescas, cambios bruscos de sección, soldaduras, picaduras de corrosión, etc., que producirán una concentración de esfuerzos, permitiendo, por lo tanto, que la tensión umbral pueda superarse localmente a pesar de que la tensión nominal pueda encontrarse muy por debajo del umbral. Además, las tensiones residuales producidas por soldadura o deformación estarán con frecuencia cerca del límite elástico.

Los métodos de mecánica de fractura proporcionan un recurso para permitir que se produzcan defectos en la estructura. En lugar de determinar el tiempo hasta el fallo para una probeta expuesta a un tensión dada, la velocidad de crecimiento de una fisura preexistente se mide como una función del factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta.

Esto habitualmente da lugar a un gráfico de la forma mostrada en la Figura 6.5. Esta muestra un factor límite de intensidad de tensiones por debajo del cual las fisuras producidas por corrosión bajo tensión no se propagarán. A este umbral se le denomina habitualmente K_{ISCC} , que es el factor límite de intensidad de tensiones para el crecimiento de fisuras por corrosión bajo tensión en modo I de carga de deformación plana .

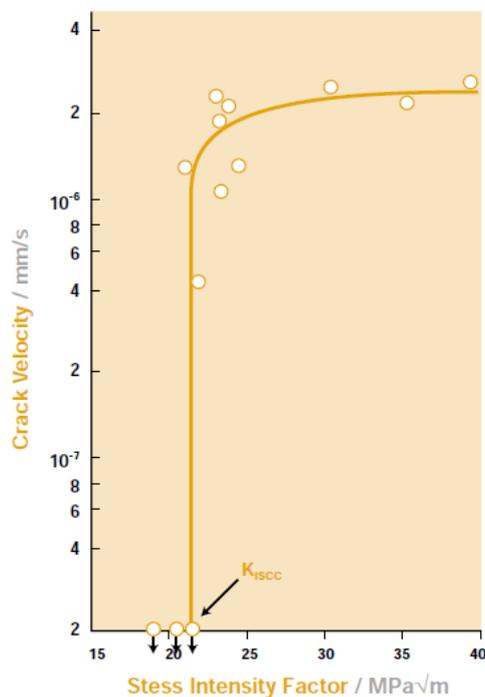


Figura 6.5. Relación entre la velocidad de crecimiento de la fisuración y el factor de intensidad de tensiones [28]

Una vez que el factor de intensidad de tensiones supera K_{ISCC} , la velocidad de crecimiento de la fisura aumenta rápidamente, pero luego alcanza un obstáculo, conocido como velocidad de crecimiento estabilizadora de la grieta. Como el factor de intensidad de tensiones se incrementa aún más que la velocidad de crecimiento de la grieta finalmente comienza a aumentar de nuevo cuando el factor de intensidad de tensiones se acerca al factor crítico de intensidad de tensiones de fractura rápida, K_{IC} . Esta parte del régimen de crecimiento de la fisuración se produce por procesos puramente mecánicos, donde el medio ambiente sólo sirve para propagar la fisura a través de las regiones más resistentes de la microestructura.

En principio K_{ISCC} proporciona una buena base para el manejo del agrietamiento por corrosión bajo tensión. Al asegurarse de que la combinación de tensión y máximo tamaño de falla dan un factor de intensidad de tensiones por debajo de K_{ISCC} , el crecimiento de la fisuración, y por lo tanto el fallo por corrosión bajo tensión, se puede evitar. Sin embargo, se debe apreciar que K_{ISCC} no es una propiedad invariante del material, y se verá afectado por todos los factores ambientales que influyen en otros aspectos del agrietamiento por corrosión bajo tensión y el material. En consecuencia, es importante asegurarse de que se utiliza un valor apropiado de K_{ISCC} .

6.4. METODOLOGÍA EMPLEADA

La metodología empleada en este Trabajo de Fin de Grado sigue las pautas descritas en el subcapítulo anterior 6.3., de manera que el objeto del mismo es comenzar un método que sirva para calcular P_{lim} , variable análoga a la tensión umbral representada en la figura 6.4., que será la carga límite por debajo de la cual no se produce el agrietamiento por corrosión en un tiempo razonable.

Como se puede observar, la siguiente figura 6.6. se correlaciona de manera evidente con la figura 6.4.

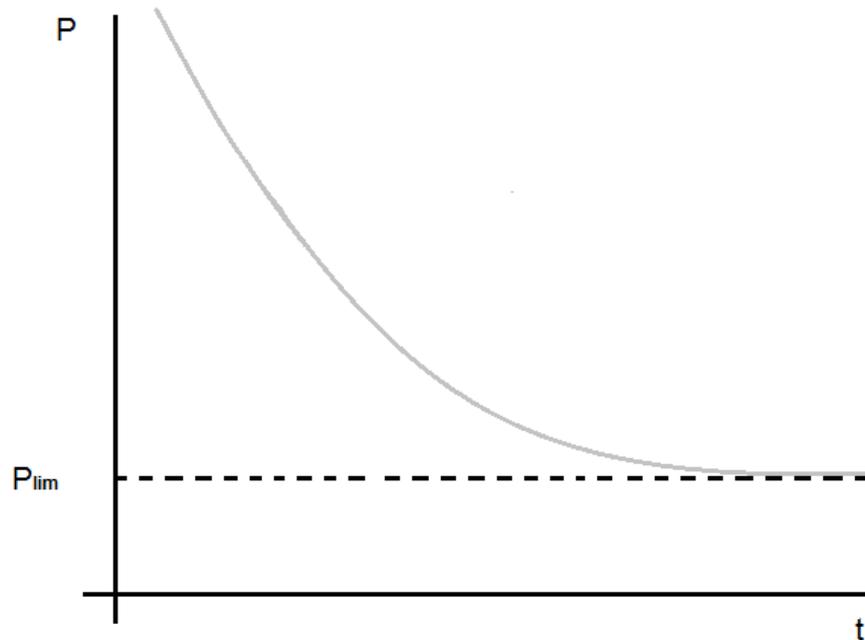


Figura 6.6. Efecto de la carga aplicada (P) en el tiempo (t) de rotura de un acero martensítico envejecido

Para tratar de obtener el valor de P_{lim} , se realizan en el presente Trabajo de Fin de Grado ensayos de probetas *Small Punch* sumergidas bajo carga constante con diferentes niveles de fragilización, que se detallarán en el capítulo 8.

De esa manera se obtendrán gráficas, en las que se refleja la evolución de la deformación de la probeta frente al tiempo, cuya apariencia es similar a la de la siguiente figura 6.7.

Estas gráficas se asemejan a las de deformación por fluencia lenta o *creep* (figura 6.8.).

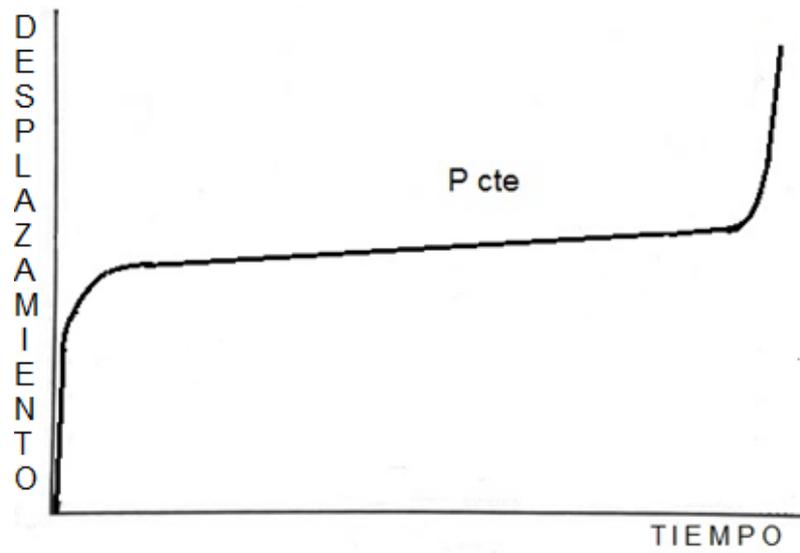


Figura 6.7. Evolución del desplazamiento frente al tiempo para una probeta *Small Punch* ensayada bajo carga constante en condiciones de fragilización por hidrógeno

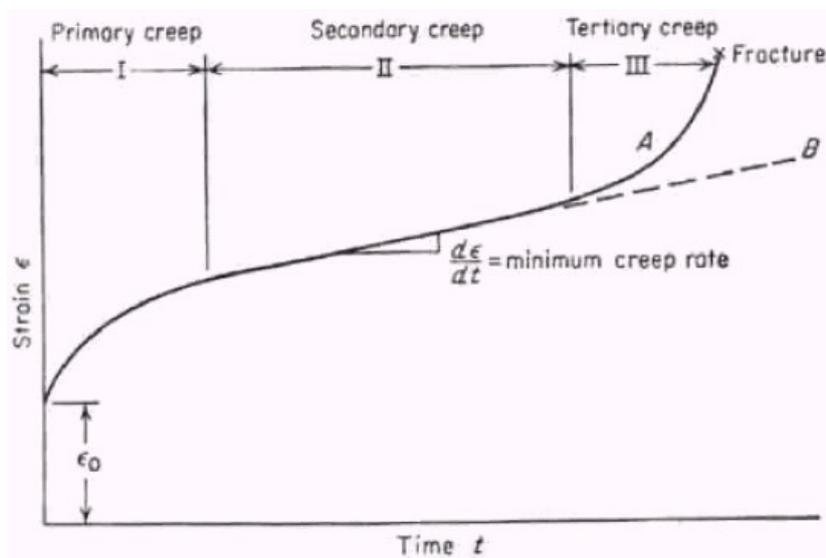
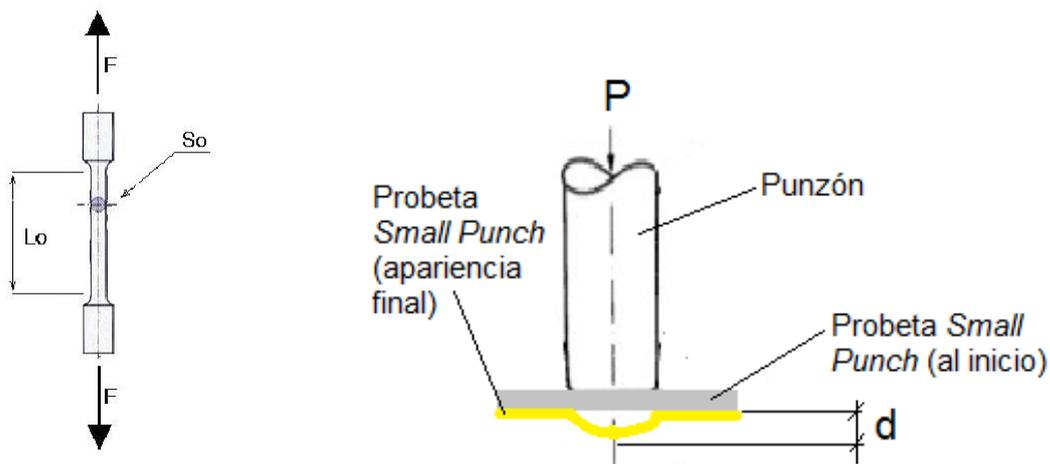


Figura 6.8. Relación entre la tensión aplicada y el tiempo en un proceso de deformación por fluencia lenta o *creep*

La obtención de P_{lim} no puede realizarse a partir de σ_{lim} pues al no tratarse de probetas sometidas a ensayos convencionales (figura 6.9. A), no se conoce el área del fuste (A), no pudiéndose afirmar que cumple la siguiente expresión:

$$P_{lim} = \sigma_{lim} * A \quad (6.1.)$$

La razón es que los ensayos realizados son del tipo *Small Punch* en condiciones de fragilización por hidrógeno (no convencionales) [19,20], siendo más complicada la obtención de la tensión incidente, puesto que aunque la carga aplicada es constante y conocida, no lo es el área de la parte de la probeta donde se va a producir la rotura (figura 6.9. B).



Figuras 6.9. A) Probeta típica de ensayo convencional cuya área S_0 es conocida **B)** Probeta *Small Punch* sometida a un ensayo no convencional

Finalmente para la obtención de una ecuación que relacione la tensión σ a partir de la carga P, se emplearía a una expresión del tipo:

$$\sigma = K * P \quad (6.2.)$$

donde K es un parámetro para cuyo cálculo se puede recurrir a la Pre-norma SPT .

No se emplean métodos de elementos finitos para el cálculo de K ya que la experiencia demuestra que no proporcionan buenos resultados.

CAPÍTULO 7. DISEÑO DEL DISPOSITIVO DE ENSAYOS SPT

7.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este ensayo es la evaluación del comportamiento de componentes sometidos a esfuerzos bajo un ambiente agresivo utilizando para ello el ensayo alternativo *Small Punch*.

El ensayo *Small Punch* en condiciones de fragilización por hidrógeno, al igual que el resto de técnicas *Small Punch*, permite obtener las propiedades mecánicas del material de una manera mínimamente invasiva, virtualmente no destructiva, debido al mínimo volumen empleado para el ensayo; en este aspecto reside la principal virtud de este tipo de técnicas en comparación con los ensayos convencionales, el escaso volumen de material necesario para conocer el estado de un componente estructural.

Por otra parte, al tratarse de un método directo, resulta más fiable que los resultados obtenidos mediante otros métodos indirectos o basados en simulaciones o predicciones analíticas.

No existe actualmente normativa relativa a la realización de ensayos *Small Punch* en condiciones de fragilización por hidrógeno, a través de la cual pueda seguirse un procedimiento estandarizado, debido a que principalmente no existe una metodología desarrollada en firme y la bibliografía de que se dispone es extremadamente escasa.

Es por ello que el objeto de este Trabajo de Fin de Grado trata de adaptar el utillaje empleado en la realización del ensayo *Small Punch* convencional y crear un soporte para su utilización en condiciones de fragilización por hidrógeno acoplándolo en este caso a un dispositivo experimental de ensayos a baja velocidad.

En este capítulo se tratará brevemente las posibles condiciones que se van a dar en futuros ensayos con un carácter general.

7.2. DISEÑO DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Dado que el ensayo que se quiere llevar a cabo no es del tipo convencional, ni siquiera se dispone de una máquina para realizar este trabajo. Es por ello que mi codirector de Trabajo de Fin de Grado, Borja Arroyo, decidió que era preciso elaborar un dispositivo que se ajustara a los requisitos propios del ensayo. En este desarrollo del aparato colaboré bajo su supervisión en las distintas tareas que me fueron encomendadas.

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

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

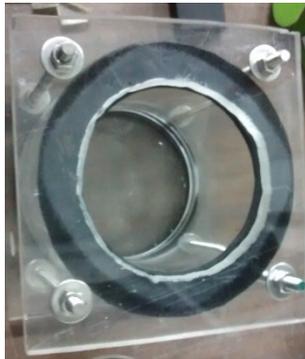


Figuras 7.1. A) y B) Marco rígido

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

Una función importante de los amarres, es asegurar la linealidad de la aplicación de las cargas, de forma que éstas coincidan justo con el centro de la probeta; una

aplicación de cargas descentrada puede introducir esfuerzos flectores que no están incluidos en los cálculos previstos.



Figuras 7.2. A) y B) Cámara ambiental



Figuras 7.3. A) y B) Dispositivo contenedor de la probeta

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



Figura 7.4. Mecanismo de giro con biela

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



Figura 7.5. Punzón

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



Figuras 7.6. A) y B) Instrumento para la toma de datos

Para terminar este subcapítulo se muestra en las figuras 7.7. una vista general del dispositivo ya en funcionamiento (con las cargas sobre él) y conectado al ordenador.



Figuras 7.7. A), B) y C) Vista final del dispositivo en funcionamiento

7.3. CÁMARA AMBIENTAL

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

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

Además de lo anterior, para un correcto ensayo se requiere una relación adecuada entre el volumen de la disolución y la superficie del metal; así como un sistema de circulación de la disolución para evitar separación por decantación de sus componentes.

La cámara ambiental ha de ser de un material inerte, no metálico, como el vidrio, que no produzca estímulo eléctrico sobre la probeta; para este TFG se ha optado por utilizar para la cámara ambiental polimetilmetacrilato o similar, pues el polimetilmetacrilato presenta las siguientes ventajas [29] respecto al vidrio que han sido determinantes a la hora de su elección:

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

7.4. ASPECTOS AMBIENTALES

7.4.1. Composición de las soluciones

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

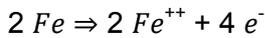
Para poder recrear lo más fielmente posible una situación real, hay que proteger las probetas contra los mecanismos de corrosión, tal y como se hace en las aplicaciones industriales y energéticas donde los problemas de fragilización y/o CBT tienen lugar.

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

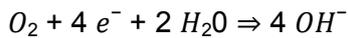
- Dos metales disimilares.
- Un electrolito.
- Un conductor entre los metales disimilares.

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

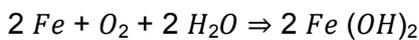
Si existen las condiciones anteriores en la superficie metálica más activa (en este caso consideraremos el acero que se corroe libremente, el cual no es uniforme), la siguiente reacción ocurre en los sitios más activos (2 iones de hierro más 4 electrones libres):



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



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



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

En la aplicación del ensayo *Small Punch* que se pretende hacer, tanto las probetas como el resto del utillaje del ensayo, van a estar sometidos a dos soluciones diferentes en función del método de protección que se vaya a emplear. Se van a emplear dos métodos de protección:

- Protección catódica: para reproducir las condiciones presentes en medios marinos.
- Protección anódica: para reproducir situaciones con grandes cantidades de hidrógeno presentes.

En cada uno de dichos métodos se emplearán diferentes intensidades y distintas diferencias de potencial eléctrico para reproducir situaciones diversas.

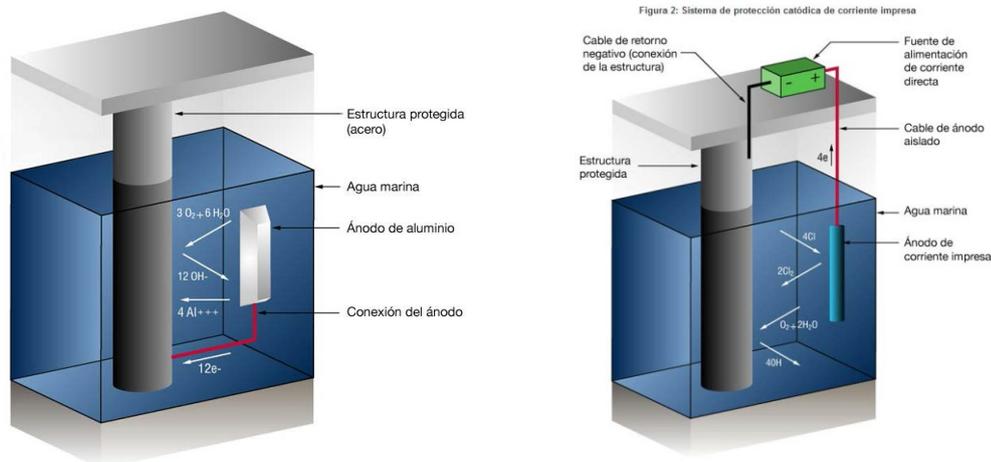
PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica es un sistema de protección frente a la corrosión, que consiste básicamente en el uso de unos ánodos de sacrificio formados por un metal menos noble que el material a ensayar, y en consecuencia, se corroerá de forma que en el

material a ensayar solo se dé la reacción catódica (quedando protegido frente a la corrosión). Durante la corrosión se produce un flujo de electrones del ánodo al cátodo y para que la protección sea lo más eficaz posible, es conveniente mantener una corriente eléctrica adecuada, siendo normalmente necesario suplirlo con una corriente continua impuesta, además de la propia del ánodo.

PROTECCIÓN ANÓDICA

La protección anódica consiste en la polarización de la pieza metálica hasta un potencial fijo más positivo que el de equilibrio/disolución. En estas condiciones, la velocidad de corrosión debería incrementarse notablemente, pero en ciertos casos (es decir, para ciertos materiales), se observa que esta velocidad es prácticamente cero. La explicación se encuentra en el hecho de que al aumentar el potencial aplicado a la pieza, se forma una capa superficial de óxidos metálicos que “impermeabilizan” el metal masivo frente al medio agresivo en el que se encuentra. Evidentemente, esta capa de óxidos debe poseer ciertas características físicas y químicas para proteger al metal de forma efectiva. El óxido del hierro resta efectividad a este tipo de protección por lo que tiende a requerir mantener la intensidad elevada.



Figuras 7.8. A) Sistema de protección catódica por ánodo de sacrificio en agua marina [30];

B) Sistema de protección catódica de corriente impresa [30]

7.4.2. Potencial eléctrico

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

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

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

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

Para conocer el potencial eléctrico que es necesario añadir se suelen tomar valores respecto a ánodos de Ag/AgCl o Cu/CuSO₄, pese que los normalmente empleados son aleaciones de Zinc y Aluminio. Esta corriente impuesta es necesaria porque varían las condiciones de salinidad, temperatura, etc., y por tanto la cantidad de electrones que se requieren [31].

En el caso de la protección catódica para los futuros trabajos donde se va a emplear el equipo se van a establecer dos potenciales, uno de 950 mV y otro de 1050 mV; para la protección anódica se emplearán unas intensidades de corriente de 2 mA/cm², 5 mA/cm² y 10 mA/cm².

7.4.3. Temperatura

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

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

7.4.4. Efecto del pH

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

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

Durante el ensayo se pueden producir pequeñas variaciones en el pH de la disolución en función de que el volumen de la solución sea relativamente grande en comparación con la muestra a ensayar, de la evaporación del H_2O de la disolución y su reposición periódica, o a causa de la renovación de la solución durante el ensayo; estas circunstancias pueden dar lugar a diferentes tiempos de rotura.

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

Es por todo ello que en los ensayos en que se utilizará el equipo se va a supervisar el ambiente durante el ensayo. Si se emplea un sistema sin solución tampón, el pH se puede mantener constante usando un sistema automático de control de pH; si por el

contrario no fuese así, habría que evaluar el efecto de la variación del pH en la propagación de las fisuras.

7.5. UTILLAJE

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

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

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

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

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

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

Matriz inferior: Al igual que la matriz superior, se recomienda que permita el empotramiento total o parcial de la muestra previo al ensayo, y que la superficie en contacto con la muestra esté plana y paralela a la superficie de la probeta [6].

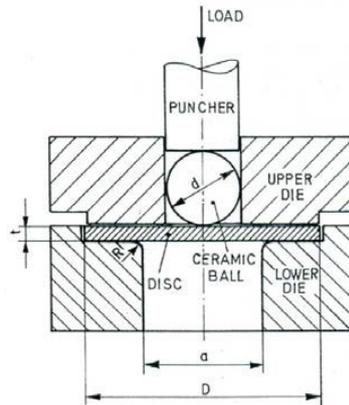


Figura 7.9. Representación esquemática del utilaje propio de un ensayo *Small Punch* [32]

CAPÍTULO 8. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados de los diferentes ensayos realizados para determinar el comportamiento mecánico real, a través de las curvas fuerza-desplazamiento o desplazamiento-tiempo, y la microestructura del material, mediante fractografías una vez finalizado el ensayo.

Cabe destacar que todos los ensayos realizados en este Trabajo de Fin de Grado han sido realizados en carga catódica.

8.1. COMPORTAMIENTO MECÁNICO FRAGILIZADO Y ENSAYADO AL AIRE

A continuación se muestra el resultado del ensayo de una probeta fragilizada al aire a 5 mA/cm^2 .

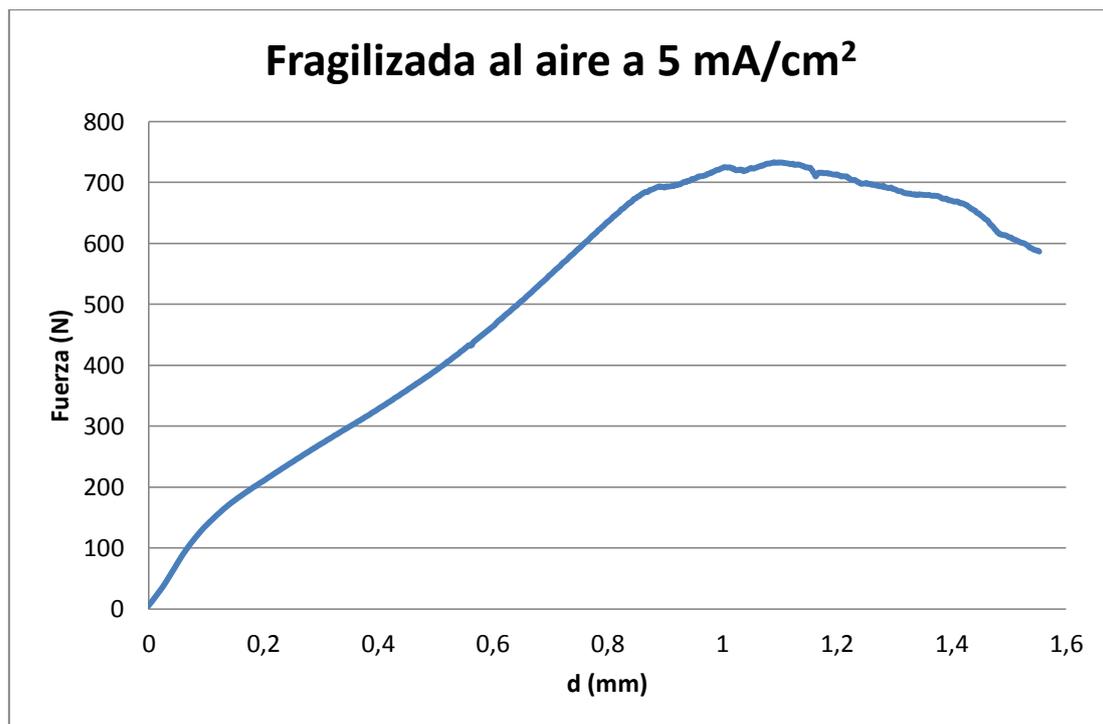


Figura 8.1. Curva fuerza-desplazamiento correspondiente a un ensayo *Small Punch* con una fragilización de 5 mA/cm^2

Utilizando la gráfica 8.1. construida a partir de los datos extraídos del ensayo y según la formulación presentada por Roberto Lacalle [5] :

$$S_y = 425 \text{ MPa}$$

$$S_u = 670 \text{ MPa}$$

Se observa que los valores son levemente menores que los correspondientes obtenidos al aire, en el capítulo 5.4., al igual que se ha referido en [15,30]. Sin embargo el material muestra una importante fragilización en el sentido de pérdida de capacidad de deformación.

	S_y (MPa)	S_u (MPa)
Probeta ensayada al aire	460	708
Probeta fragilizada al aire 2 horas a 5 mA/cm ²	425	670

Tabla 8.1. Comparación de los valores de S_y y S_u para una probeta ensayada al aire y otra también al aire pero fragilizada

Se observa que la figura 8.1. comparte apariencia con la curva teórica Carga-Deflexión de un ensayo *Small Punch* – como debe suceder por tratarse del mismo tipo de ensayo – , algo que ya se comentó en el capítulo 6.2.2.

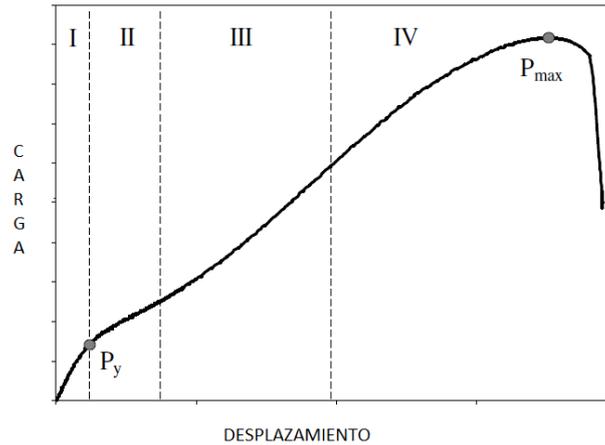


Figura 6.2. Curva Carga-Deflexión para un material dúctil [5].

La apariencia de la figura 8.1. se aproxima a la forma de la curva teórica

Se presenta seguidamente el comportamiento de la probeta fragilizada comparado con el de una probeta ensayada en las mismas condiciones en estado de recepción (sin fragilizar).

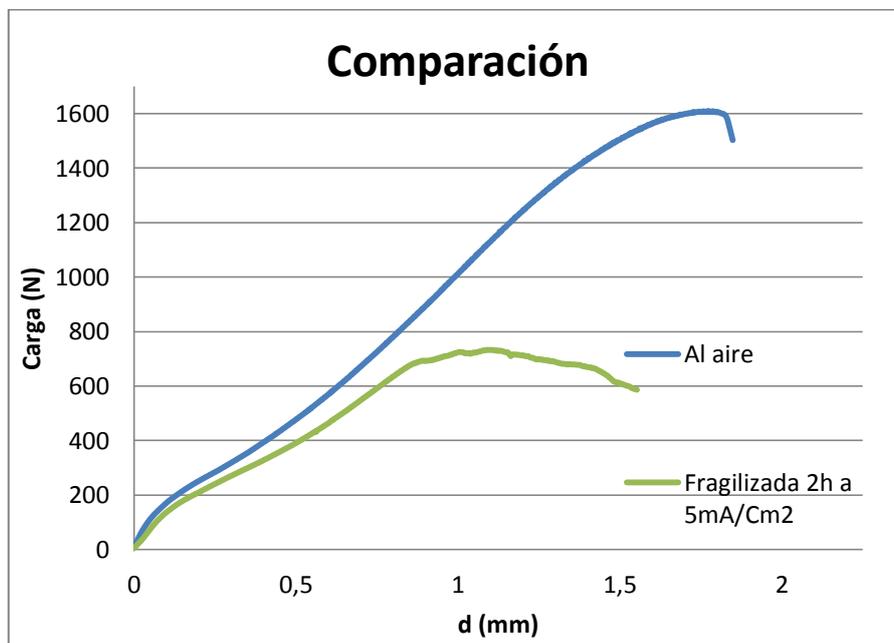
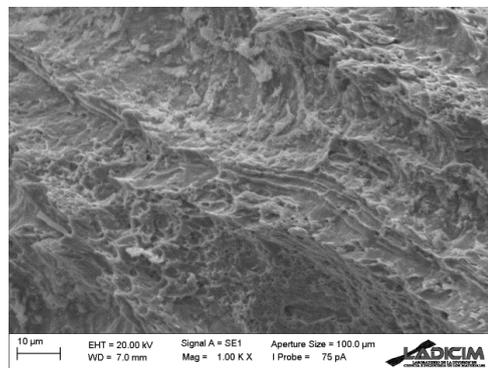
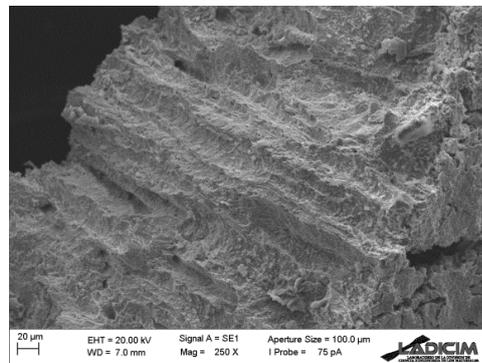
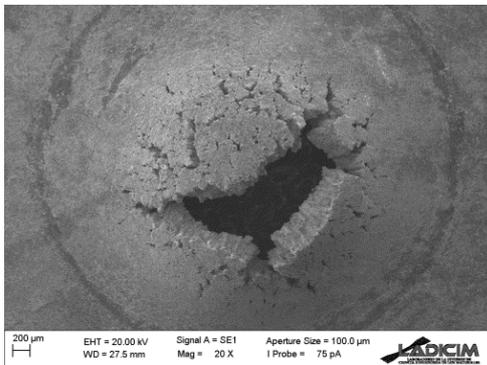


Figura 8.2. Comparación entre las curvas de una probeta ensayada al aire y otra fragilizada

Como se observa en la gráfica combinada de la figura 8.2., la fragilización por hidrógeno no es penalizante en cuanto a valores de resistencia a tracción ($S_{u, \text{al aire}} = 708 \text{ MPa}$ y $S_{u, \text{fragilizada}} = 670 \text{ MPa}$; lo que supone un desfase del 5%) pero sí en cuanto a deformaciones.

A continuación se expone la fractografía de la probeta fragilizada – la de la probeta no fragilizada ensayada al aire se encuentra en el capítulo 5.4. – en la que se contempla un cierto grado de fragilización, y son de destacar los abundantes depósitos de sulfuros de manganeso (MnS); tal y como muestra el análisis semicuantitativo llevado a cabo sobre uno de ellos, que se incluye a continuación.



Figuras 8.3. A), B) y C) Fractografía de la probeta fragilizada al aire durante 2 horas a 5 mA/cm^2

Element	Weight%	Atomic%
Si K	0.67	1.21
S K	13.04	20.51
Cr K	1.65	1.60
Mn K	17.65	16.20
Fe K	66.99	60.48
Totals	100.00	

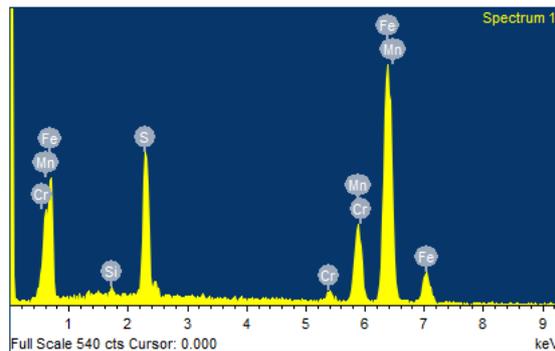
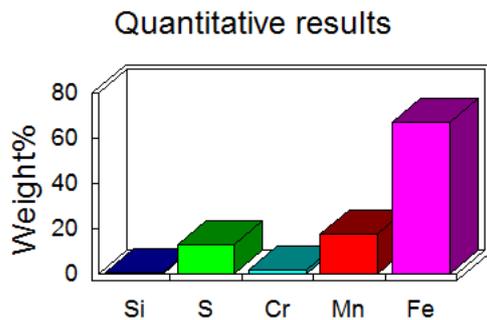
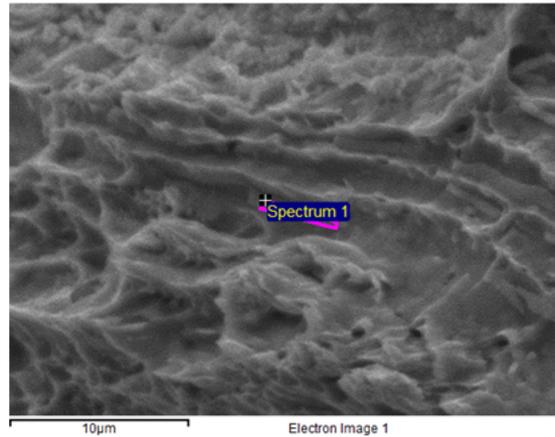


Figura 8.3. D) Análisis semicuantitativo de la probeta fragilizada

8.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO FRAGILIZADO Y ENSAYADO SUMERGIDO BAJO CARGA CONSTANTE

En este subcapítulo se expondrán, analizarán y compararán los distintos ensayos realizados con fragilización, bajo carga constante y sumergidas las probetas. Los siguientes ensayos han sido realizados con el dispositivo experimental presentado en el capítulo 7.

Los cuatro ensayos se exponen en el orden cronológico en que fueron ejecutados

8.2.1. Ensayo 1

Este primer ensayo fue realizado con una carga de 782 N y un nivel de fragilización de 5 mA/cm². Se muestra la curva desplazamiento-tiempo correspondiente:

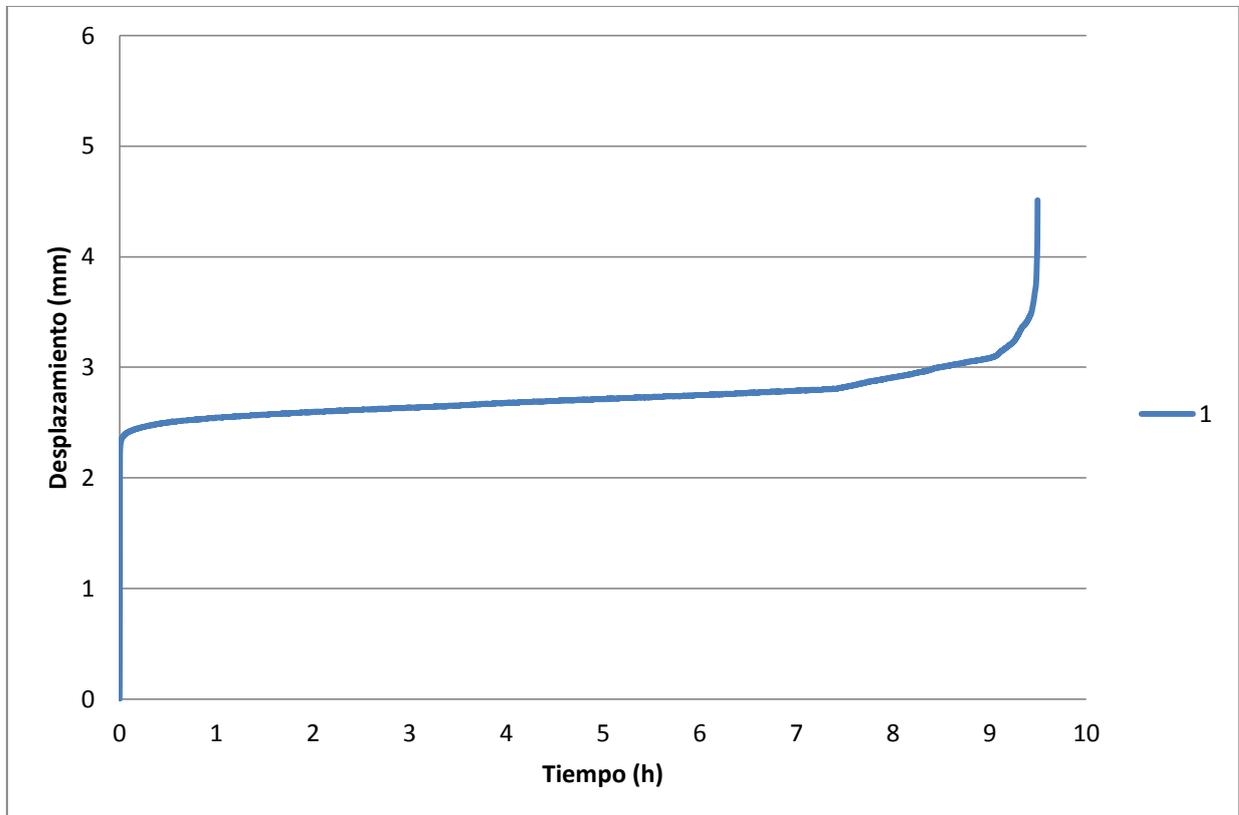


Figura 8.4. Curva desplazamiento-tiempo relativa al ensayo 1

En la curva se pueden distinguir tres zonas:

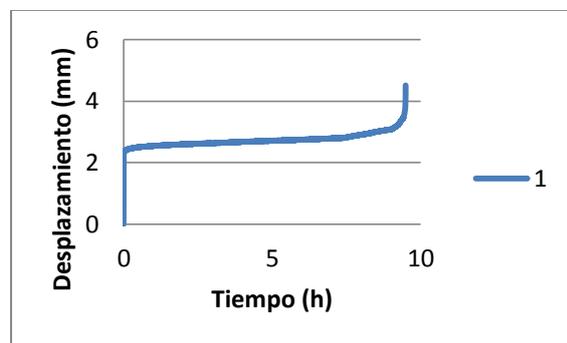
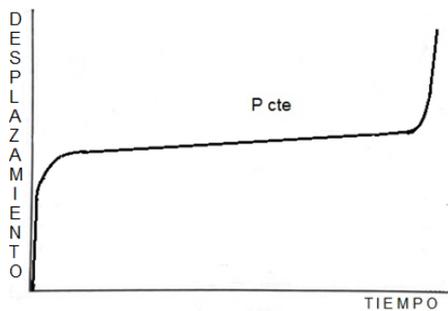
- Una primera, en la que aumenta rápidamente el desplazamiento mientras el tiempo permanece casi estacionario. Se explica por la indentación del punzón al principio del ensayo que, al empezar a transmitir la carga, provoca una cierta deformación al comienzo debido al primer contacto de este con la probeta.
- Una segunda zona, en la que sucede lo contrario que en la región anterior: el tiempo aumenta de manera cuasi-constante a la vez que el desplazamiento se

estabiliza, apenas sufriendo incremento. Ello se justifica porque tras ceder al inicio, el acero ofrece una importante resistencia a la deformación.

- Una tercera región, en la que se produce la rotura.

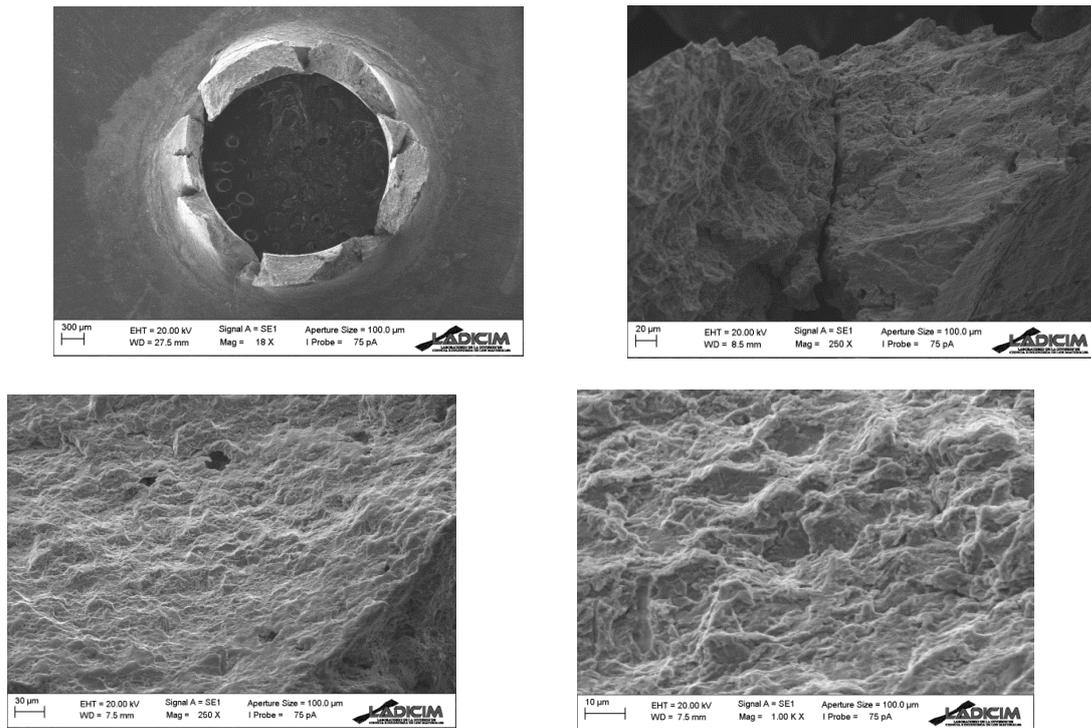
Se alcanzó la rotura en un tiempo cercano a las 9,5 horas, para un nivel de carga semejante al máximo alcanzado por la probeta durante el ensayo *Small Punch* realizado al aire tras haber sido fragilizada.

Cabe destacar que la gráfica correspondiente a este ensayo guarda una gran similitud con la expuesta en la metodología experimental empleada (subcapítulo 6.4.), y, por tanto, con el proceso de deformación por fluencia lenta o *creep*.



Figuras 8.5. Semejanza entre las curvas propuestas en la metodología experimental **(A)** y la resultante del ensayo 1 **(B)**

Se aprecia una fractografía con desgarros poco desarrollados debido a la acción fragilizante del hidrógeno. Coexisten algunas zonas de clivajes aspecto más plano (localizado) junto con otras donde predominan los microhuecos y desgarros en estados tempranos de desarrollo.



Figuras 8.6. A), B), C) y D) Fractografía de la probeta correspondiente al ensayo 1

8.2.2. Ensayo 2

El segundo ensayo fue realizado con una carga de 698 N, posteriormente añadiendo carga hasta llegar a los 953 N y un nivel de fragilización de 5 mA/cm^2 . Se muestra la curva desplazamiento-tiempo correspondiente:

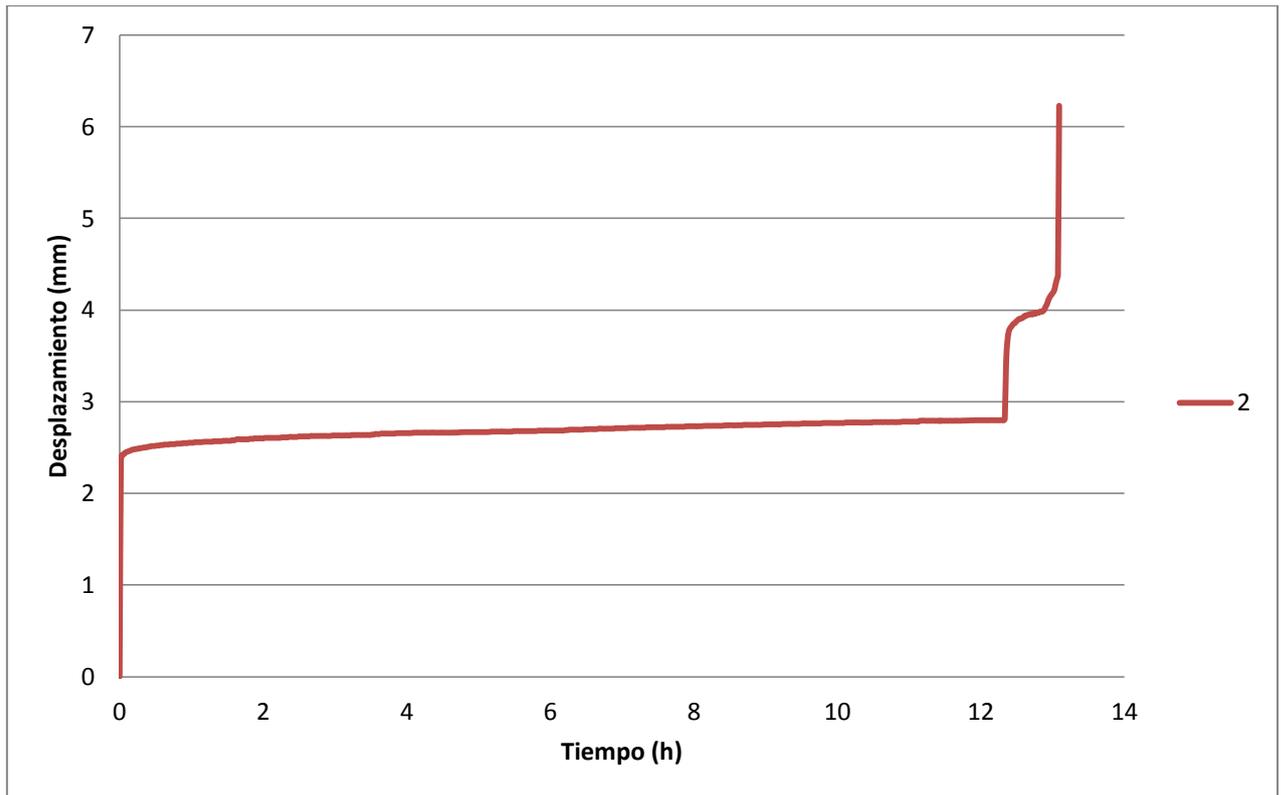


Figura 8.7. Curva desplazamiento-tiempo relativa al ensayo 2

En este caso la probeta se estancó en una carga próxima al umbral para la propagación de grietas y no parecía avanzar de forma significativa tras 12 horas; por lo que tras dicho tiempo se decidió aumentarla hasta un valor por encima al del ensayo anterior, de forma que se pudiera verificar que se produciría la rotura en un corto periodo de tiempo, que resultó en torno a 1 hora.

La fractografía relativa a la probeta del ensayo 2 resulta ser muy similar a la del ensayo 1, puesto que las condiciones a las que se ha visto sometida son del mismo orden de magnitud.

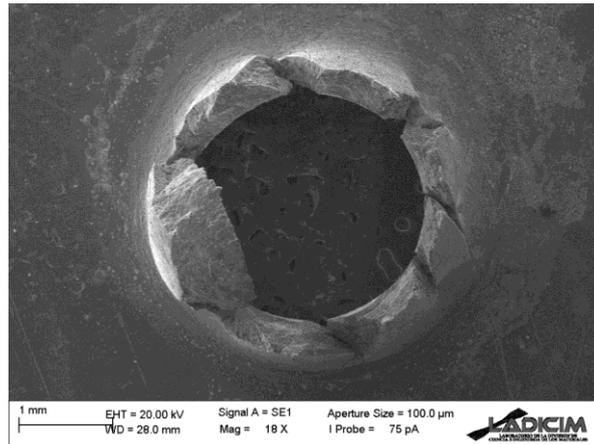


Figura 8.8. Fractografía de la probeta correspondiente al ensayo 2

8.2.3. Ensayo 3

El tercer ensayo fue realizado con una carga de 502 N y un nivel de fragilización de 2 mA/cm². Se muestra la curva desplazamiento-tiempo correspondiente:

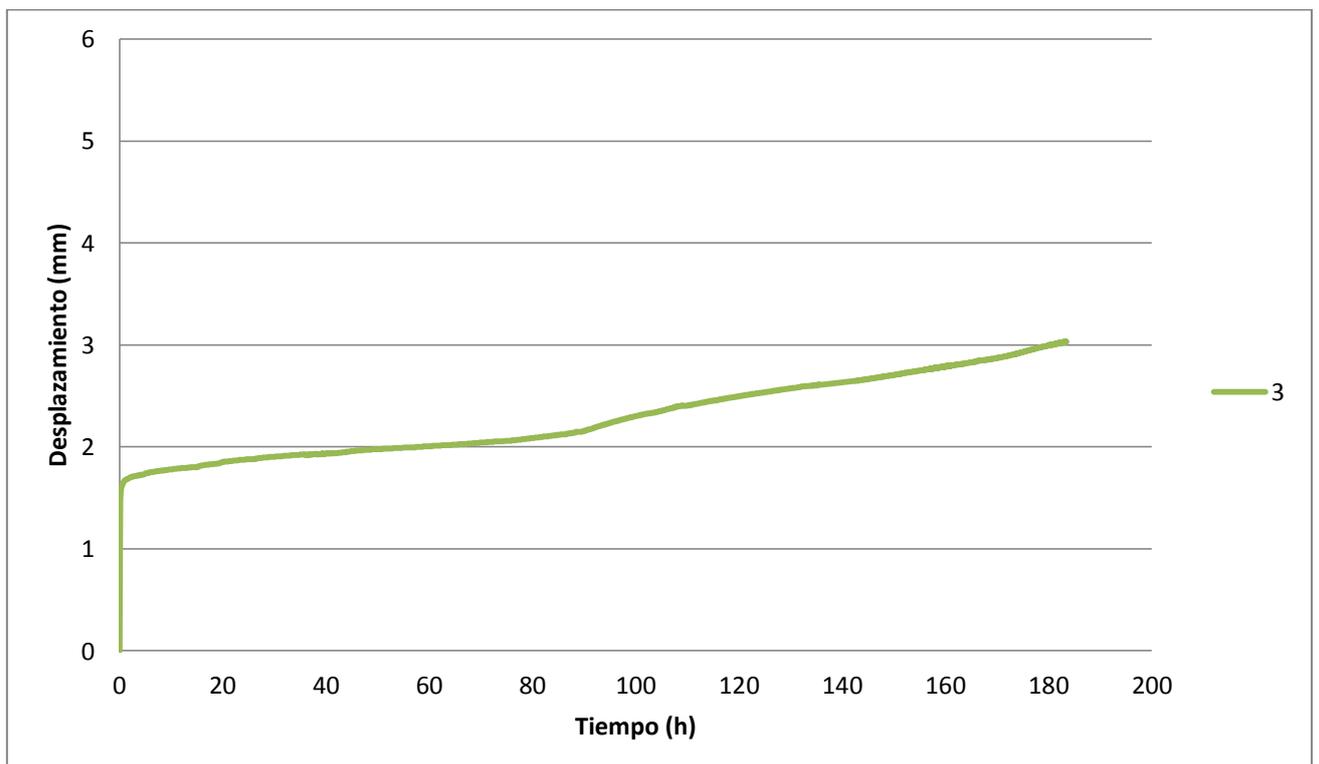
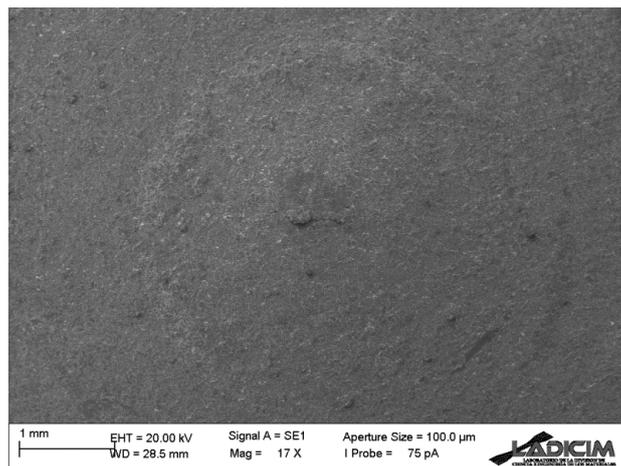


Figura 8.9. Curva desplazamiento-tiempo relativa al ensayo 3

Para este tercero, se llevó a cabo un ensayo con un bajo nivel de fragilización y una baja carga, es decir, unas condiciones bastante desfavorables, que a todas luces no iban a provocar el fallo en un corto periodo de tiempo. Esto se aprecia a simple vista en la gráfica, pues tras 8 días – momento en que se detuvo el ensayo –, apenas se había producido un desplazamiento de 3 mm.

El objeto de este “experimento” fue observar cómo se va produciendo deformación en la probeta, comprobando así que la técnica empleada es capaz de generar grietas que van creciendo por la acción del hidrógeno tal como se aprecia en el detalle de la grieta incipiente.

**Figura 8.10.** Fractografía de la probeta correspondiente al ensayo 3

8.2.4. Ensayo 4

El tercer ensayo fue realizado con una carga de 782 N y un nivel de fragilización de 2 mA/cm². Se muestra la curva desplazamiento-tiempo correspondiente:

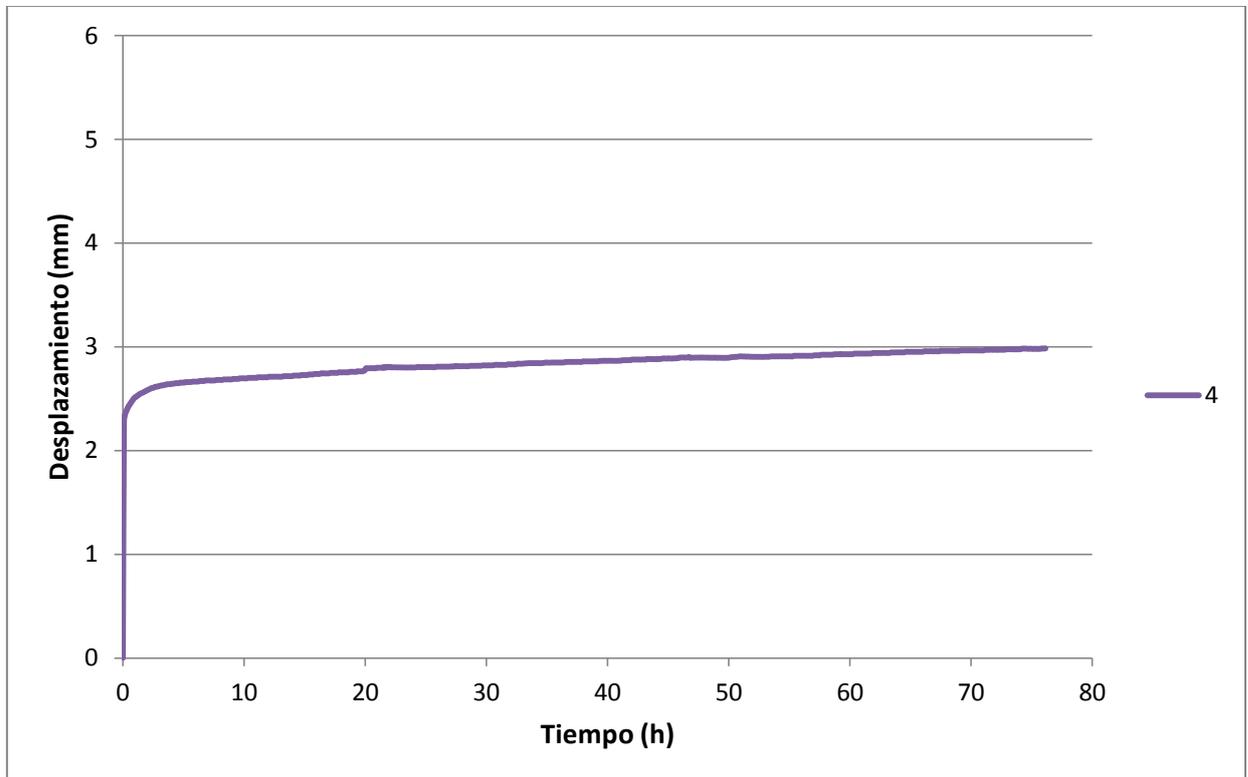


Figura 8.11. Curva desplazamiento-tiempo relativa al ensayo 4

En el cuarto ensayo se probó una combinación de fragilización-carga que estuviera próxima al ensayo 2. La carga del ensayo 4 (782 N) es ligeramente superior a la del 2 (698 N), pero su nivel de fragilización es inferior (2 frente a 5 mA/cm²).

Los resultados que arroja el ensayo 4, son similares a los del 2 – hasta que a este se le añadió carga tras el estancamiento –. A las 12 horas ambos ensayos presentan prácticamente el mismo desplazamiento.

Como en este caso no se añadió carga, el estancamiento continuó hasta el final del ensayo, a las 52 horas, unos 2 días.

8.2.5. Comparación de ensayos

8.2.5.1. Comparativa general de los cuatro ensayos

Se aporta a continuación una gráfica con todas las curvas superpuestas para poder observar las similitudes y diferencias presentes en los distintos ensayos.

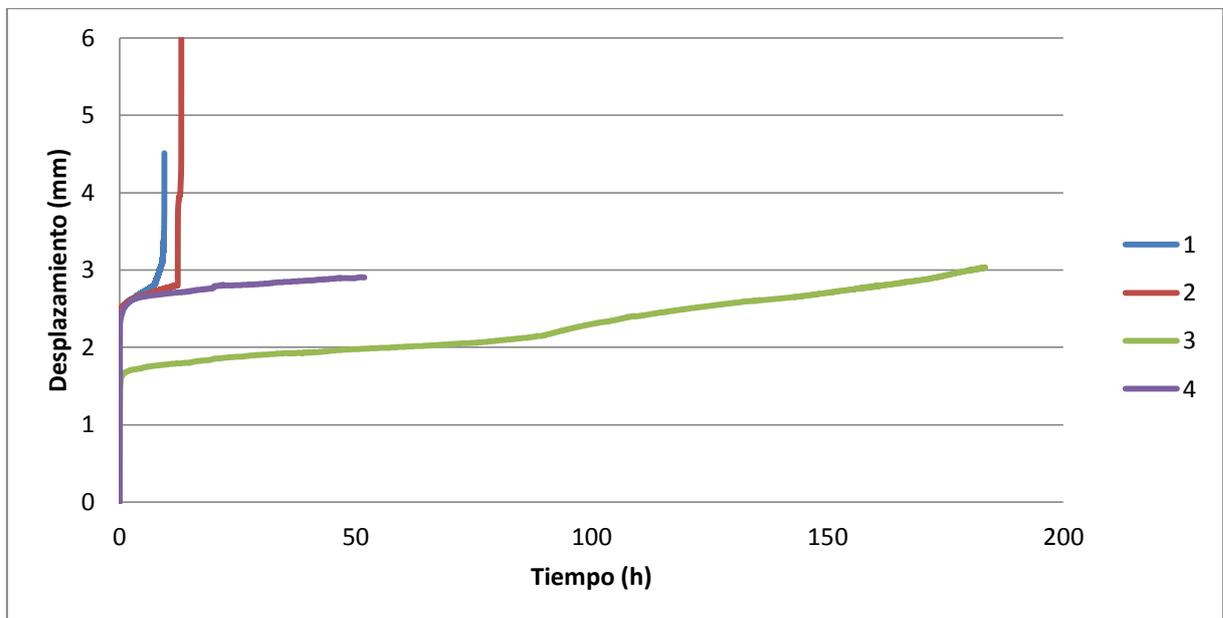


Figura 8.12. Curvas desplazamiento-tiempo de los cuatro ensayos

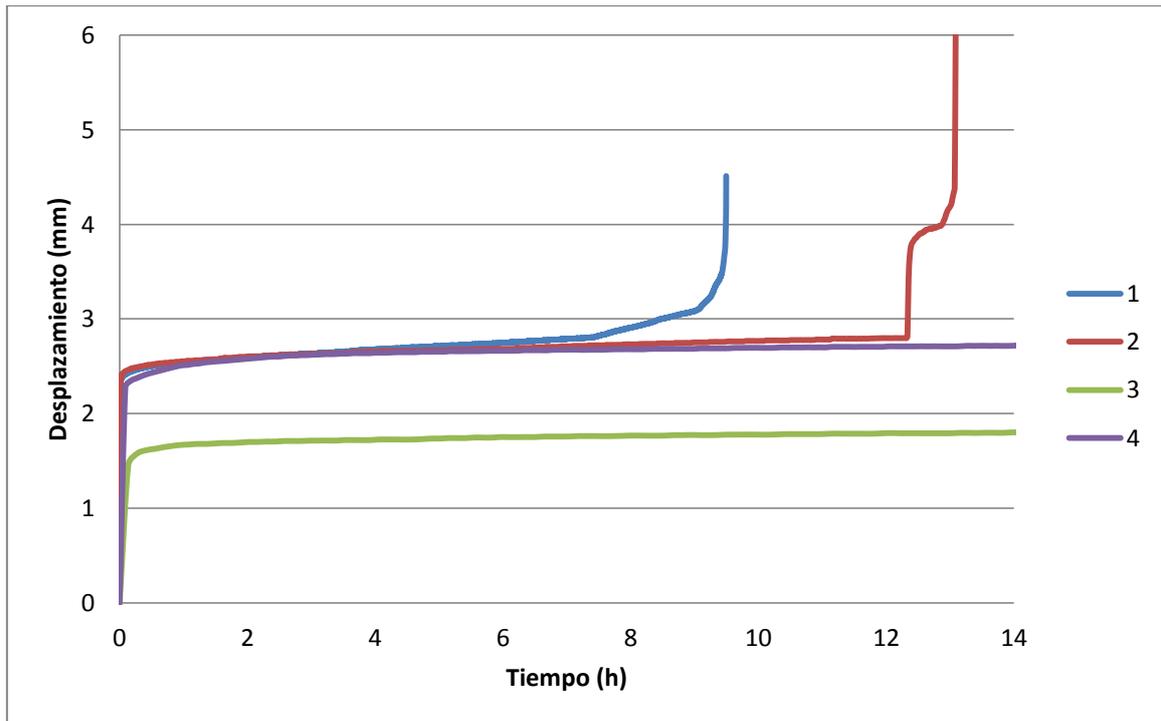


Figura 8.13. Zoom de la zona inicial de la figura anterior para obtener un mayor detalle

En la siguiente tabla aparece un resumen y comparación de los diferentes ensayos expuestos anteriormente:

	Carga aplicada (N)	Intensidad de corriente (mA/cm ²)	¿Alcanzó la rotura?	Tiempo hasta rotura (h)
Ensayo 1	782	5	Sí	9,5
Ensayo 2	698 (inicio) 953 (final)	5	Sí	13
Ensayo 3	502	2	NO	–
Ensayo 4	782	2	NO	–

Tabla 8.2. Resumen de las condiciones ensayadas para cada uno de los cuatro ensayos

A continuación se comparan alguno de los ensayos de forma más exhaustiva.

8.2.5.2. Comparativa de ensayos realizados bajo la misma carga

Los ensayos 1 y 4 se llevaron a cabo con igual carga aplicada (782 N). A continuación se muestran dos gráficas conjuntas de ambos ensayos, refiriéndose la primera a un nivel general y la segunda a otro con más detalle.

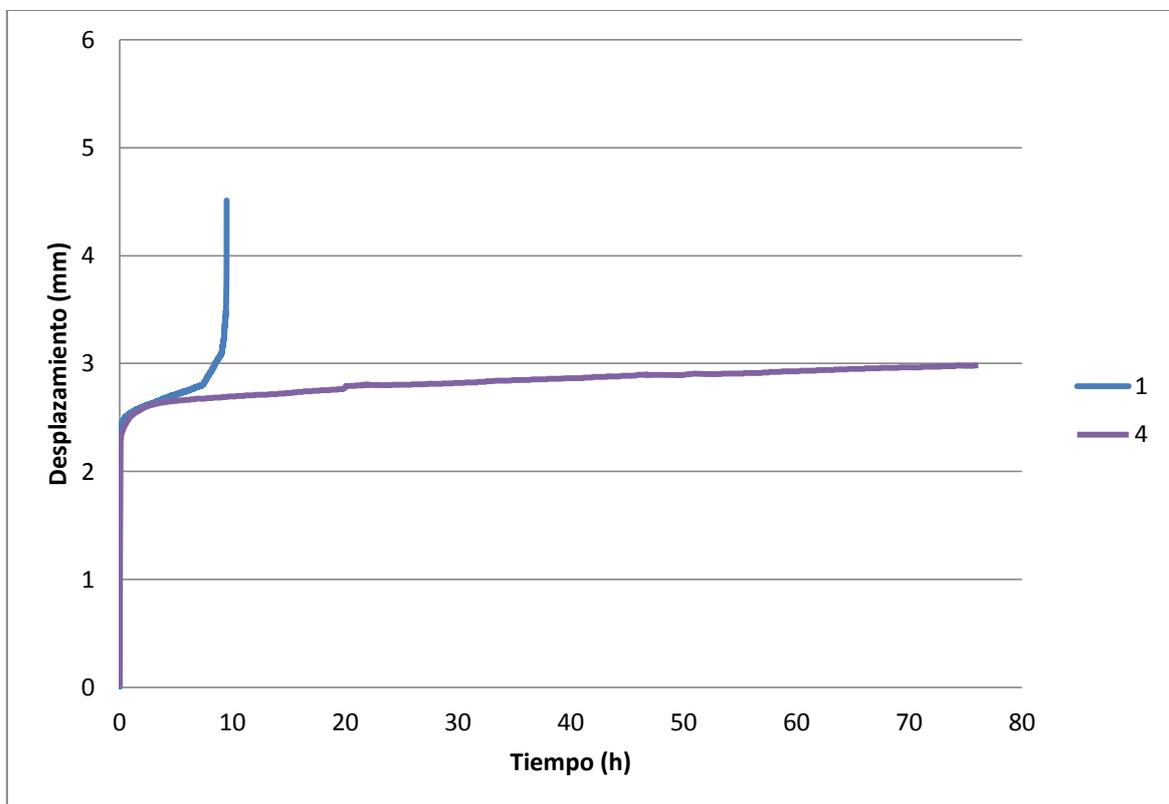


Figura 8.14. Curvas desplazamiento-tiempo de los ensayos 1 y 4 (vista general)

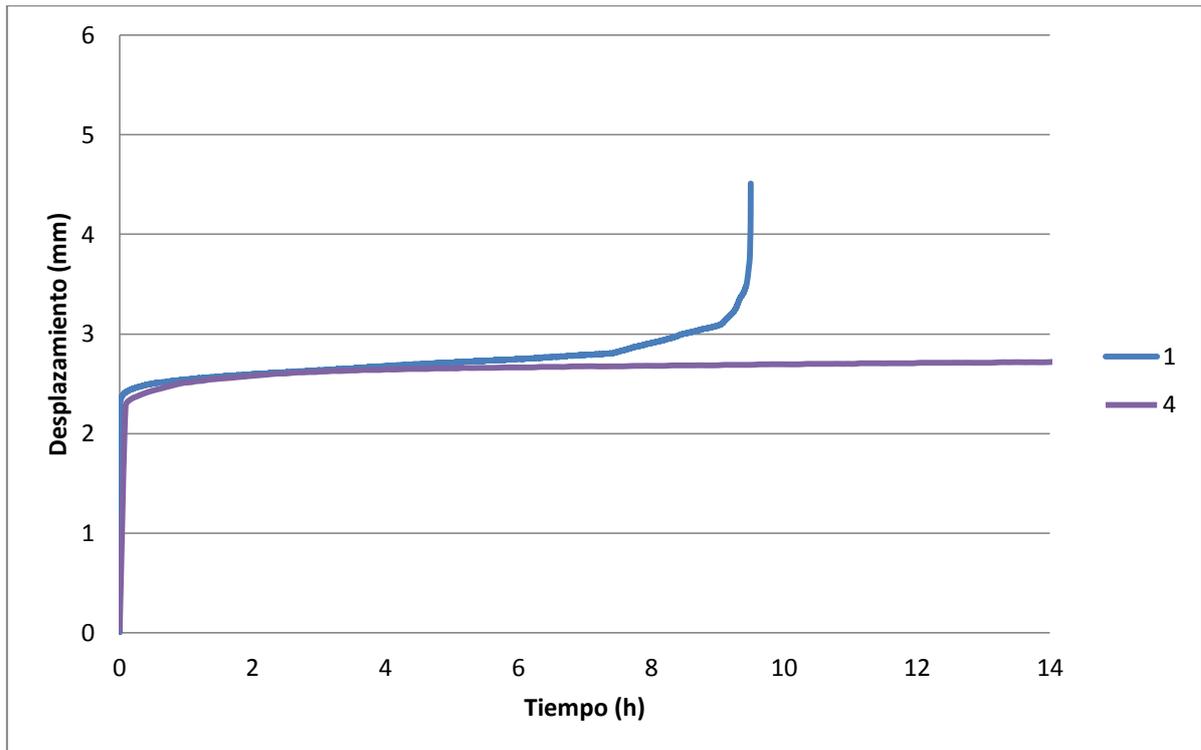


Figura 8.15. Curvas desplazamiento-tiempo de los ensayos 1 y 4 (vista ampliada)

Para la misma carga aplicada, la probeta 4 no rompe, produciéndose un estancamiento del desplazamiento de la misma, en tanto que la probeta 1 rompe a las 9,5 horas. La probeta 1 sí falla debido a que se encuentra expuesta a un ambiente más agresivo, dado que la fragilización a que está sometida es de 5 mA/cm^2 , mientras que la probeta del ensayo 4 sólo soporta una intensidad de corriente de 2 mA/cm^2 .

Tal como se observa en la gráfica, el comportamiento de ambas probetas es el mismo hasta transcurridas 6 horas, momento en el que la probeta 1 comienza a efectuar su despegue hacia la rotura, mientras que no se produce una evolución para la probeta 4.

Ante la misma carga aplicada, un nivel superior de fragilización permite que continúe la propagación de grietas en el material, algo que lleva al acero de la probeta 1 a alcanzar la rotura.

8.2.5.3. Comparativa de ensayos realizados bajo misma intensidad de corriente

En este caso contamos con dos pares de ensayos que para la misma intensidad de corriente tienen distinta carga (ensayos 1-2 y ensayos 3-4).

8.2.5.3.1. Ensayos 1 vs 2

Estos ensayos se realizaron para una intensidad de corriente de 5 mA/cm^2 , diferenciándose en que en el ensayo 1 se emplea una carga de 782 N, en tanto que para el ensayo 2 se comienza con una carga de 698 N al inicio, aplicándose 953 N en la etapa final del mismo. La gráfica que recoge la curva característica de ambos ensayos se expone seguidamente:

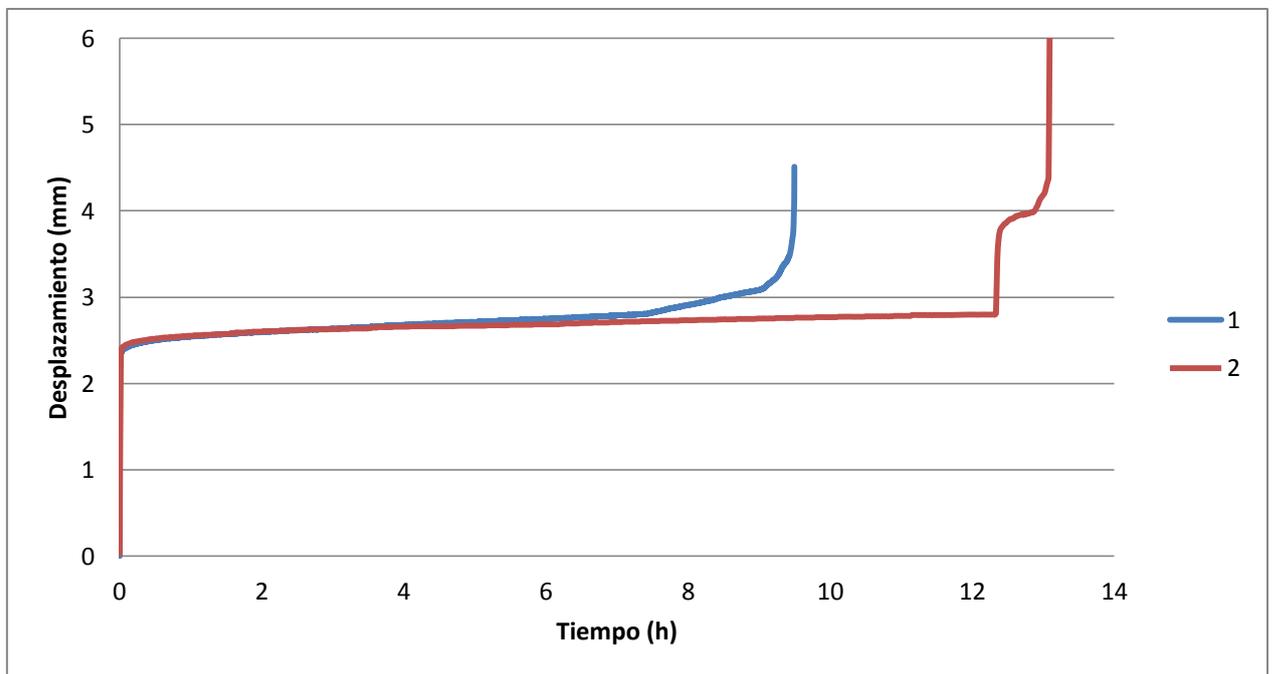


Figura 8.16. Curvas desplazamiento-tiempo de los ensayos 1 y 2

Como se puede apreciar en la anterior figura, el comportamiento de ambas probetas es similar durante las 7 primeras horas, momento en el que la probeta 1 inicia su camino hacia la rotura, mientras que la probeta 2 parece estancarse hasta que a las 12 horas, se le aplica un aumento de carga, alcanzándose la rotura en un breve espacio de tiempo (aproximadamente 1 hora). La aplicación de esa segunda carga en la probeta del ensayo 2 se realizó para tener la certeza de que el motivo de que ambas probetas no siguieran el mismo camino era que la carga aplicada se encontraba por debajo de la carga umbral de propagación de fisuras.

La comparación de estos dos ensayos permite reconocer la importancia de las pequeñas variaciones de carga aplicada, que conducen o no a la rotura por un estrecho margen. Queda constatado que la probeta para el mismo nivel de fragilización rompe en un tiempo aceptable cuando recibe una aplicación de carga de 782 N, no haciéndolo para 698 N.

Esto permite inferir que la carga umbral de propagación de fisuras para este tipo de acero y en las condiciones ambientales citadas – intensidad de corriente de 5 mA/cm² – se encontrará próxima a los 782 N, pero será superior a los 698 N. Este resulta un buen primer ajuste, quedando dicha variable acotada en un rango no superior a 85 N (diferencia entre los extremos superior e inferior).

8.2.5.3.2. Ensayos 3 vs 4

Estos ensayos se realizaron para una intensidad de corriente de 2 mA/cm², diferenciándose en que en el ensayo 3 se emplea una carga de 502 N, en tanto que para el ensayo 4 se utiliza una de 782 N. Las gráficas que recogen la curva característica de ambos ensayos se muestran a continuación:

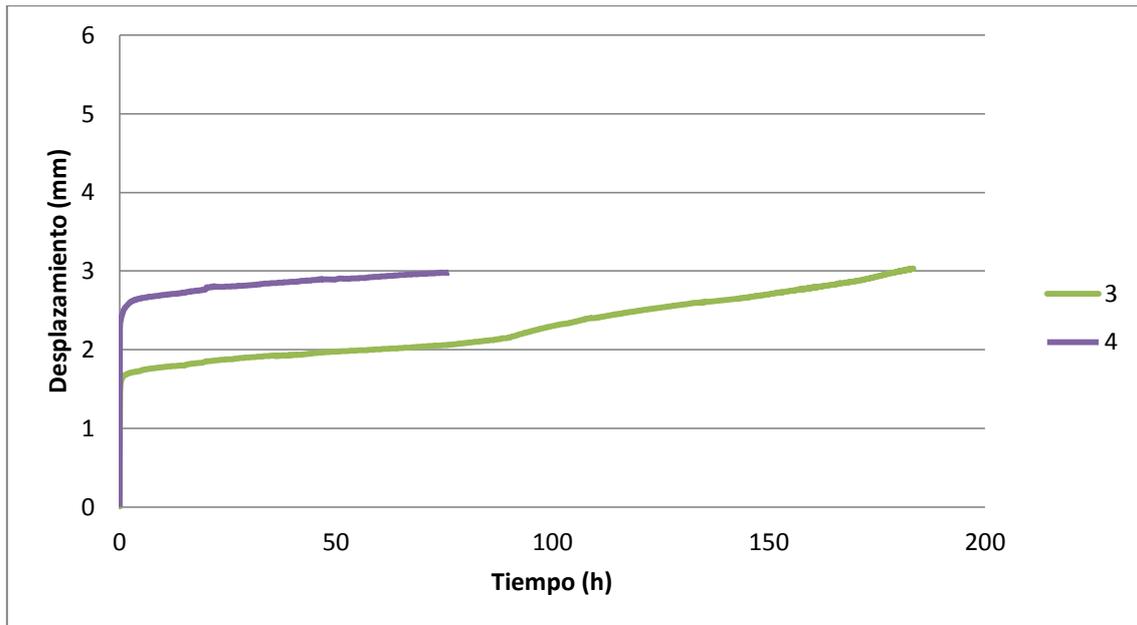


Figura 8.17. Curvas desplazamiento-tiempo de los ensayos 3 y 4 (vista general)

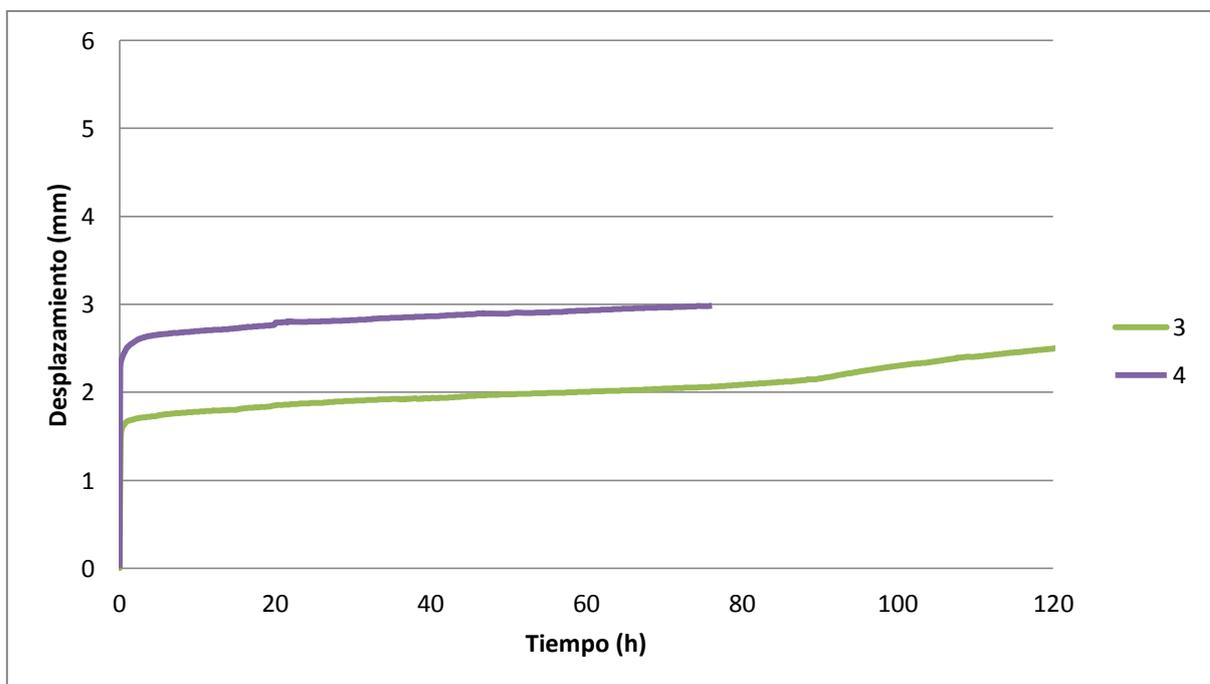


Figura 8.18. Curvas desplazamiento-tiempo de los ensayos 3 y 4 (vista ampliada)

Como se puede observar en la vista ampliada, la tendencia de ambas curvas es similar en cuanto a la pendiente, siendo ambas en el tramo central prácticamente paralelas, debido a que están sometidas a la misma intensidad de corriente, 2 mA/cm^2 .

La probeta 3 sufre menor desplazamiento, como es lógico, debido a que está solicitada por una carga de menor valor que la probeta 4.

En ambos casos la probeta no rompe.

El ensayo 4 se realizó con la misma carga que el 1, para confirmar si un nivel menor de fragilización produciría la rotura de la probeta, constatándose que esta se extendería mucho en el tiempo. La razón de que no se produzca el fallo de la probeta 4 es que para una carga de 782 N, próxima al umbral de propagación de fisuras, una reducción del nivel de intensidad de corriente conduce a un daño mucho menor en la probeta. Así las cosas, para cargas cercanas a ese límite, el nivel de fragilización se convierte en una variable de crítica importancia para la rotura de la probeta.

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este Trabajo de Fin de Grado ha quedado constatado que el ensayo *Small Punch* es válido para la caracterización de aceros de alta resistencia – empleados ampliamente en diferentes sectores de la industria para la fabricación de elementos de responsabilidad – en presencia de medios adversos, más específicamente en condiciones de fragilización por hidrógeno. Ello brinda la oportunidad de llevar a cabo caracterizaciones en condiciones de escasez de material que de otro modo traerían consigo una ardua e intrincada labor.

En lo atinente a la fragilización por hidrógeno y el acero utilizado, ha de considerarse que, aunque los avances metalúrgicos han derivado en materiales de alto rendimiento con excepcional resistencia y tenacidad a la fractura, la falta de aleaciones de hierro, níquel, titanio y aluminio inmunes a la fragilización por hidrógeno requiere que los modelos de integridad estructural consideren la fisuración subcrítica inducida por hidrógeno.

La metodología experimental planteada también es novedosa, apenas empleada con prelación, siendo su propósito la determinación de una variable denominada carga umbral de propagación de fisuras, por debajo de la cual el agrietamiento por corrosión bajo tensión no tiene lugar o la velocidad de crecimiento de las fisuras es tan reducida que no se producen fallos en tiempos razonables. Pese a su complejidad, en este Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo una estimación del orden de magnitud de esta variable a partir de unas condiciones ambientales particulares.

Cabe destacar que este tipo de trabajos no han sido realizados con anterioridad sirviéndose del ensayo *Small Punch*. Con todo, y a pesar de que los resultados obtenidos son preliminares, estos evidencian la idoneidad de la técnica, ya que reproduce el comportamiento del material en el modo de fallo de corrosión bajo tensión. Ello abre un campo de trabajo de gran entidad con un porvenir inminente que continuará desarrollándose y, si bien en este Trabajo no se recoge prolijamente debido a la existencia de restricciones temporales que compelen a presentarlo a la conclusión del curso académico, permite la apertura de un nuevo horizonte en lo relativo al empleo y aplicación del ensayo *Small Punch* no contemplado hasta el momento.

Póngase de relieve que, pese a la ya reseñada coerción temporal, fue indispensable el diseño y ejecución de un dispositivo experimental de ensayos SPT, pues dado que el método llevado a cabo se encuentra en fase incipiente, no se dispone de un mecanismo convencional para la realización de ensayos.

Finalmente, se perfilarán las pautas concretas de trabajo a futuro, abordándose sucintamente:

- Llevar a cabo ensayos con mayor cantidad de grados de fragilización. Para ello se propondrán diferentes intensidades de corriente y se evaluará su efecto en el material. En el presente Trabajo de Fin de Grado se verificó empíricamente que, ante una carga aplicada y una intensidad de corriente dadas que provocan el estancamiento de la propagación de fisuras, un nivel superior de fragilización permite que continúe la transmisión del agrietamiento en el material.
- Efectuar ensayos con un mayor rango de cargas. Análogamente al epígrafe anterior, quedó constatado que para el mismo nivel de fragilización un incremento de la carga aplicada puede inducir la rotura del material debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión, en tanto que para una carga inferior podría no darse ese modo de fallo. Además, al tener un mayor abanico de cargas, se podrá acotar con una mejor precisión el valor de la carga umbral de propagación de fisuras.
- Una vez se ha procedido de acuerdo con los dos epígrafes anteriores, el propósito es procurar extender dicho método de actuación a otros materiales. Los aceros de cadenas *offshore* son los candidatos óptimos dado que hay un vasto conocimiento acerca de los mismos y han sido analizados con técnicas *Small Punch*.
- Tratar de obtener finalmente una carga umbral de propagación de fisuras para cada material y ejecutar ensayos sobre probeta de tracción convencional conforme a la normativa ISO-7539 [1]. El objetivo es correlacionar en última instancia la carga umbral *Small Punch* con la tensión de referencia.

BIBLIOGRAFÍA

Las referencias bibliográficas del capítulo 2 se encuentran detalladas en el propio capítulo.

Para el resto de capítulos, se muestran a continuación:

[1] UNE-EN ISO 7539. Corrosión de metales y aleaciones. Ensayos de corrosión bajo tensión.

[2] National Association of Corrosion Engineers (NACE). Stress Corrosion Cracking Test Methods.

[3] ASTM G-39, "Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress Corrosion Test Specimens", ASTM, Philadelphia, PA, 1979.

[4] GALVELE, J.R., "Corrosión Bajo Tensión, estado actual de conocimiento", Anales de mecánica de la fractura, Vol. 18, (2001).

[5] LACALLE CALDERÓN, ROBERTO, Tesis Doctoral: "Determinación de las propiedades de tracción y fractura de materiales metálicos mediante ensayos *Small Punch*". Santander: Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y los Materiales, Universidad de Cantabria, mayo de 2012.

[6] CWA 15627:2007. Small Punch Test Method for Metallic Materials. European Committee for Standardization, 2007.

[7] Manahan, M. P., Argon, A. S. y Harling, O. K. "The Development of a Miniaturized Disk Bend Test for the Determination of Postirradiation Mechanical Properties". Journal of Nuclear Materials 103-104. 1981.

[8] Eskner, M. y Sandström, R., "Mechanical Property Evaluation by *Small Punch* Test", Journal of Testing and Evaluation, Vol. 32, N° 4, 2009.

[9] Fleury, E. y HA, J. S., “*Small Punch* Tests to Estimate the Mechanical Properties of Steels for Steam Power Plant: I. Mechanical Strength”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 75,1998.

[10] Hide, N., Brear, J. M. y Fairman, A., “Non-Destructive Fracture Toughness Assessment by Miniature Punch Technique (PUNCH), Final Report”, ERA Report 2001–0133. s.l. L ERATEchnology, 2001.

[11] Mao, X. y Takahashi, H., “Development of a Further-Miniaturized Specimen of 3 mm Diameter for TEM Disk (3 mm) *Small Punch* Tests”, *Journal of Nuclear Materials* 150, 1987.

[12] Timoshenko, S. y Woinowsky-Krieger, S., “Theory of Plates and Shells”, 1950.

[13] Ju, J-B., Jang, J. I. y Kwon, D., “Evaluation of Fracture Toughness by *Small Punch* Testing Techniques using Sharp Notched Specimens”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* , 2003.

[14] ASTM E 1820-01, “Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness”, *Annual book of ASTM Standards*, 2001.

[15] B. Arroyo, J.A. Álvarez, R. Lacalle, T.E. García y F.Gutiérrez-Solana, “Capacidad del ensayo *Small Punch* para la determinación del parámetro de iniciación de grietas en condiciones de fisuración inducida por hidrógeno”.

[16] HAMILTON, J.M., "The challenges of Deep-Water Artic Development", *International Journal of Offshore and Polar Engineering*, Vol. 21 (4), 2011.

[17] ISO-7539-6:2011 - Stress corrosion testing, part 6: Preparation and use of precracked specimens for tests under constant load or constant displacement.

[18] CWA 15627:2008. "*Small Punch* Test for Metallic Materials". European Committee for Standardization (CEN).

[19] Tao Bai, Peng Chen, Kaishu Guan, "Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steel 304L with surface nanocrystallization by *small punch* test", *Material Science & Engineering A*, 561 (2013) 498-506.

- [20] Tao Bai, Kaishu Guan, "Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steel 304L welded joint by *small punch* test", *Material and Design*, 56152 (2013) 849-860.
- [21] CAYÓN, A., ÁLVAREZ, J.A., GUTIÉRREZ-SOLANA, F., DE CARLOS, A., "Application of new fracture mechanics concepts to hydrogen damage evolution", Final Report ECSC Contract. No 7210-PE-110, University of Cantabria, 2001.
- [22] GONZÁLEZ, J.J., "Influencia de la microestructura en el comportamiento de aceros de alta resistencia frente a fenómenos de corrosión bajo tensión", Doctoral Thesis, University of Cantabria, 1987.
- [23] ÁLVAREZ, J.A., GUTIÉRREZ-SOLANA, F. "An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behavior and its applications to environmental assisted processes ", *Nuclear Engineering and Design* 188, pp. 185-202, 1998.
- [24] Álvarez, J.A., "Fisuración inducida por hidrógeno de aceros soldables microaleados: Caracterización y modelo de comportamiento", Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria , julio 1998.
- [25] STEVENS, M.F., "Effect of microstructure and trapping on the hydrogen embrittlement susceptibility of a Titanium bearing HSLA steel", Doctoral Thesis, Carnegie Mellon University, 1984.
- [26] <http://www.interlloy.com>
- [27] "Corrosión Bajo Tensión". Departamento de Química. Universidad de Alicante.
- [28] "Guides to Good Practice in Corrosion Control". National Physical Laboratory.
- [29] <http://es.wikipedia.org/wiki/Polimetilmetacrilato>
- [30] <http://www.cathodicprotection101.com/proteccion-catodica.htm>
- [31] Informe LADICIM: Ensayos a velocidad lenta de deformación en aceros R4, R5 y R6 para VICINAY CADENAS S.A. Diciembre 2011.

[32] Sturm, Roman y Grum, Janez., “Accelerated Test Determination of Creep Properties for Different P24 Steel Weldment”, Ostrava: Metallurgical Journal LXIII, 2010. Determination of Mechanical Properties of Materials by *Small Punch* and other Miniature Testing Techniques.



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



RESUMEN TRABAJO FIN DE GRADO

*Determinación del parámetro umbral de
tensiones empleando ensayos Small Punch en
condiciones de fragilización por hidrógeno*

Autor: Santiago Merino Gutiérrez

**Directores: Borja Arroyo Martínez
José Alberto Álvarez Laso**

Convocatoria: junio de 2015

La caracterización mecánica de elementos de responsabilidad empleados en diferentes ámbitos, no sólo de la industria y la construcción, es un asunto crucial en las pruebas de seguridad y fiabilidad de estas piezas, dado que es la herramienta que permite definir los límites resistentes de los materiales que los constituyen, así como el estudio de la evolución de los mismos con el tiempo y la exposición ante condiciones ambientales adversas en presencia de sollicitaciones.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es, de manera global, asentar las bases para la caracterización y análisis del comportamiento mecánico de aceros de alta resistencia en condiciones de fragilización por hidrógeno a partir de una incipiente metodología de ensayo no convencional, llamado ensayo *Small Punch*. Resulta fructuoso el planteamiento y desarrollo de esta técnica, cuya principal ventaja es la de permitir caracterizaciones mecánicas en aquellas situaciones donde la escasez de material no permite mecanizar probetas acordes a los estándares convencionales; pues este tipo de aceros pueden emplearse en sectores muy heterogéneos de la industria, desde fabricación de cadenas *offshore* hasta construcción de elementos estructurales de plataformas petrolíferas o líneas de tuberías de transporte de hidrocarburos, donde muchas veces pueden darse este tipo de situaciones.

Para lograr este propósito, es preciso realizar un estudio exhaustivo del fenómeno de fragilización por hidrógeno, así como de los diferentes mecanismos por los que este evento tiene lugar. Continuando con la formación teórica, es menester llevar a cabo una revisión del estado del conocimiento de las técnicas de ensayo *Small Punch* y las metodologías existentes para correlacionar los resultados de este ensayo con las propiedades mecánicas del material. Asimismo, ha de efectuarse un análisis de los ensayos en ambiente agresivo, pues será la situación a la que se hallará sometida el material.

Una vez finalizado el trabajo eminentemente teórico, se planteará una metodología experimental cuasi-inédita, apenas empleada con prelación, cuyo objeto es la determinación de una variable denominada carga umbral de propagación de fisuras, por debajo de la cual el agrietamiento por corrosión bajo tensión no tiene lugar o la velocidad de crecimiento de las fisuras es tan reducida que no se producen fallos en tiempos razonables.

Puesto que tanto la metodología como la utilización de este tipo de ensayos para el fin propuesto en este Trabajo de Fin de Grado se encuentran en fase incipiente, cabe destacar que se precisará el diseño de un dispositivo experimental para la realización del ensayo *Small Punch* en condiciones de fragilización por hidrógeno – pues no se dispone de un mecanismo convencional para la realización de ensayos – , previo establecimiento de las condiciones y requisitos que ha de cumplir dicho instrumento.

Se ejecutarán ensayos *Small Punch* al aire, para obtener la caracterización del material y analizar la validez del ensayo para este cometido, pues, *a priori*, dado que se ha empleado escasamente *ad hoc*, no se tiene certeza de su idoneidad.

Para concluir, se llevarán a cabo ensayos con diferentes grados de fragilización y carga aplicada. Se estudiarán de manera pormenorizada los resultados arrojados, cotejándolos y analizando la respuesta de la probeta ante la modificación de las condiciones de ensayo. El fin último será comprobar si se origina la rotura de la probeta debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión al haberse producido la propagación de fisuras en el material y correlacionar la carga umbral *Small Punch* con la tensión de referencia.

Conviene hacer hincapié en que en este Trabajo de Fin de Grado se esboza una técnica muy novedosa, aun dando sus primeros pasos, y que una vez desarrollada, en ningún momento pretenderá sustituir la seguridad que confieren los ensayos convencionales, sino ofrecer una herramienta para llevar caracterizaciones en aquellas situaciones donde no sea posible llevar a cabo estos últimos, aportando al menos un parámetro experimental, aunque con sus incertidumbres propias. Por todo ello este Trabajo de Fin de Grado resulta valioso, ya que sirve como base para el desarrollo ulterior e investigación del método aquí expuesto.

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

Ha quedado constatado que el ensayo *Small Punch* es válido para la caracterización de aceros de alta resistencia en presencia de medios adversos, más específicamente en condiciones de fragilización por hidrógeno. Ello brinda la oportunidad de llevar a cabo caracterizaciones en condiciones de escasez de material que de otro modo traerían consigo una ardua e intrincada labor.

En lo concerniente a la metodología experimental planteada, en este Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo, pese a su complejidad, una estimación del orden de magnitud de la carga umbral de propagación de fisuras a partir de unas condiciones ambientales particulares.

Tal como se destacó previamente, este tipo de trabajos no han sido realizados con anterioridad sirviéndose del ensayo *Small Punch*. Con todo, y a pesar de que los

resultados obtenidos son preliminares, estos evidencian la idoneidad de la técnica, ya que reproduce el comportamiento del material en el modo de fallo de corrosión bajo tensión. Ello abre un campo de trabajo de gran entidad con un porvenir inminente que continuará desarrollándose y, si bien en este Trabajo no se recoge prolijamente debido a la existencia de restricciones temporales que compelen a presentarlo a la conclusión del curso académico, permite la apertura de un nuevo horizonte en lo relativo al empleo y aplicación del ensayo *Small Punch* no contemplado hasta el momento.

Finalmente, se perfilan las pautas concretas de trabajo a futuro, abordándose sucintamente:

- Llevar a cabo ensayos con mayor cantidad de grados de fragilización. Para ello se propondrán diferentes intensidades de corriente y se evaluará su efecto en el material. En el presente Trabajo de Fin de Grado se verificó empíricamente que, ante una carga aplicada y una intensidad de corriente dadas que provocan el estancamiento de la propagación de fisuras, un nivel superior de fragilización permite que continúe la transmisión del agrietamiento en el material.
- Efectuar ensayos con un mayor rango de cargas. Análogamente al epígrafe anterior, quedó constatado que para el mismo nivel de fragilización un incremento de la carga aplicada puede inducir la rotura del material debido al agrietamiento por corrosión bajo tensión, en tanto que para una carga inferior podría no darse ese modo de fallo. Además, al tener un mayor abanico de cargas, se podrá acotar con una mejor precisión el valor de la carga umbral de propagación de fisuras.
- Una vez se ha procedido de acuerdo con los dos epígrafes anteriores, el propósito es procurar extender dicho método de actuación a otros materiales. Los aceros de cadenas *offshore* son los candidatos óptimos dado que hay un vasto conocimiento acerca de los mismos y han sido analizados con técnicas *Small Punch*.
- Tratar de obtener finalmente una carga umbral de propagación de fisuras para cada material y ejecutar ensayos sobre probeta de tracción convencional conforme a la normativa ISO-7539.



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



FINAL DEGREE PROJECT SUMMARY

Calculation of the threshold stress parameter using Small Punch Testing under hydrogen embrittlement conditions

Author: Santiago Merino Gutiérrez

Supervisors: Borja Arroyo Martínez

José Alberto Álvarez Laso

Project session: June 2015

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

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

For this purpose, it is necessary to conduct a thorough study of the hydrogen embrittlement process as well as the different mechanisms by which this event occurs. Still on the theoretical training, it is essential to perform a review of the *Small Punch* testing techniques and existing methodologies to match the results of this test with the mechanical properties of the material. It has also carried out a testing analysis in an aggressive environment, so it will be the situation that the material will be subjected.

Once completed the highly theoretical work, an experimental method whose objective is the determination of a variable called threshold crack propagation load will be shown, below which the stress corrosion cracking does not occur or the crack growth rate is so small that no failures happens in a reasonable time.

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

Small Punch air tests will run, for the characterization of the material and to analyze the validity of the test for this objective, since, *a priori*, as it has been used sparingly *ad hoc*, there is no certainty of its suitability.

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

It should be emphasized that in this Final Degree Project a very new technique, still in its infancy, is outlined and once developed, at no time pretend to substitute the security offered by conventional tests, but to provide a tool to bring characterizations in situations where it is not possible to carry out the latter, providing at least one experimental parameter, although with its own uncertainties. Therefore, this Final Degree Project is valuable because it serves as a basis for further development and research of the method here exposed.

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

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

Related to hydrogen embrittlement and steel used, it must be considered that, although the metallurgical advances have resulted in high performance materials with exceptional strength and fracture toughness, lack of iron, nickel, titanium and aluminum alloys immune to hydrogen embrittlement requires that structural integrity modelling consider subcritical hydrogen assisted cracking.

Regarding the experimental methodology proposed in this Final Degree Project has been carried out, despite its complexity, an estimate of the threshold crack propagation load from particular environmental conditions.

As it was noted before, these works have not been previously performed using *Small Punch* test. However, and although the results are preliminary, they show the suitability of the technique, since it reproduces the behaviour of the material in the failure mode of stress corrosion. This opens a large field work that will carry on with evolving. Although this Work is not collected neatly due to the temporary restrictions that force to deliver it before the conclusion of the year, it allows the implementation of new uses of the *Small Punch* test not covered so far.

Finally, specific guidelines for future work are outlined briefly:

- Carrying out tests with a lot of degrees of embrittlement. To do so, several amperages will be proposed and its effect will be evaluated on the material. In this Final Degree Project was verified empirically that, for an applied load and

given amperage causing the crack growth standstill, a higher level of embrittlement allowed continuing transmission of the material cracking.

- Making tests with a wider range of loads. Similarly to the previous section, it was confirmed that with the same level of embrittlement, increasing the applied load may induce the material breakage due to stress corrosion cracking, while this failure mode could not happen for a smaller load. Furthermore, it may be narrowed with better accuracy the value of the threshold crack propagation load if a wider range of loads is had.
- Having done the above, the purpose is to try to extend this method to other materials. Steels of offshore chains are the best to do that thing as there is a vast knowledge about them and have been analysed using *Small Punch* techniques.
- Trying to finally get a threshold crack growth load for each material and run tests on conventional tensile specimen according to ISO-7539 standards.