

*Master interuniversitario en integridad estructural y
durabilidad de materiales, componentes y estructuras*

TRABAJO FIN DE MASTER

***ESTUDIO DE LA DIFUSIVIDAD Y
DEL AGRIETAMIENTO POR
HIDRÓGENO EN ACEROS
ESTRUCTURALES***

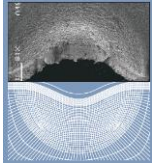
Autor: Alfredo Zafra García

Tutor académico: D. Javier Belzunce

Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Universidad de Oviedo

Julio de 2016



Master interuniversitario en integridad estructural y durabilidad de materiales, componentes y estructuras

TRABAJO FIN DE MASTER

Titulo de trabajo: Estudio de la difusividad y del agrietamiento por hidrógeno en aceros estructurales.

Autor: Alfredo Zafra García

Tutor: D. Javier Belzunce

Universidad de Oviedo

Mes y año

Índice

<i>1. Introducción y objetivos</i>	1
<i>2. Fundamentos teóricos</i>	3
2.1. Fragilización por hidrógeno	3
2.2. Interacción del hidrógeno con el acero	7
2.2.1. Entrada del hidrógeno en el acero	7
2.2.2. Solubilidad en la red cristalina	8
2.2.3. Transporte del hidrógeno	10
2.2.4. Trampas de hidrógeno	13
2.3. Mecanismos de fractura	17
2.3.1. Teoría de la presión interna	17
2.3.2. Aumento localizado de la plasticidad	17
2.3.3. Teoría de la descohesión	18
2.3.4. Teoría del efecto de la adsorción de hidrógeno en la energía superficial	18
2.4. Efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros	19
2.4.1. Influencia del hidrógeno en la tenacidad a la fractura	21
2.4.2. Influencia del hidrógeno en la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga	22
<i>3. Procedimiento experimental</i>	25
3.1. Materiales estudiados	25
3.2. Tratamientos térmicos	25
3.3. Caracterización fractográfica y microestructural	27
3.3.1. Microscopía óptica	27
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido	28
3.4. Caracterización mecánica	28
3.4.1. Ensayos de dureza	29
3.4.2. Ensayos de tracción	30
3.4.3. Ensayos de tenacidad a la fractura J_{IC}	32
3.5. Carga de hidrógeno	35
3.6. Transporte de las probetas	37

3.7. Medida del contenido de hidrógeno	38
<i>4. Resultados.....</i>	<i>42</i>
4.1. Caracterización de los materiales estudiados	42
4.2. Curvas de desorción de hidrógeno	44
4.3. Ensayos de tracción.....	46
4.3.1. CrMo700	46
4.3.2. CrMo600	47
4.3.3. HS620.....	50
4.3.4. HS200.....	52
4.4. Ensayos de tenacidad a fractura	53
<i>5. Conclusiones.....</i>	<i>59</i>
<i>6. Presupuesto</i>	<i>62</i>
<i>7. Bibliografía.....</i>	<i>64</i>

1. Introducción y objetivos

Cada vez se escucha hablar más del hidrógeno como un importante combustible del futuro. Esto se basa en sus características de ser renovable, abundante y no contaminante, que lo convierten en un combustible ideal. Efectivamente, el hidrógeno es limpio, pues el producto de su combustión con el oxígeno es simplemente vapor de agua y además es abundante y renovable, pues es posible extraerlo a su vez de la descomposición del agua mediante la electrólisis, utilizando una fuente primaria de energía [1].

Si pensamos en el hidrógeno como combustible, imaginamos máquinas, fábricas y vehículos accionados con dicho combustible. Es razonable entonces pensar en el modo de almacenarlo y en los tipos de contenedores más apropiados para su transporte y distribución.

Si bien desde el punto de vista energético, entre todos los combustibles el hidrógeno es el que posee la máxima relación energía/peso, también tiene una elevada densidad en estado gaseoso, $1,3326 \text{ kg/m}^3$. El metano, por ejemplo, que es el principal componente del gas natural, tiene una densidad de $0,7167 \text{ kg/m}^3$ [1]. En este contexto, el coste de transporte del hidrógeno puede llegar a ser varias veces mayor que el del gas natural, puesto que se requiere emplear mayores presiones para manejar el hidrógeno y poder así transportarlo de forma eficiente.

Actualmente existe una red de tuberías de aproximadamente 3.000 km que opera a presiones máximas de 10 MPa, transportando hidrógeno. Se prevé que esta cifra podría incrementarse hasta 15.000-35.000 km para el año 2050 [2]. Estas redes de tuberías están fabricadas con aceros de baja resistencia, pero al ser la demanda del hidrógeno cada vez mayor, el diseño de las tuberías debe ser readaptado para poder transportar mayores cantidades del mismo. Debido a las características comentadas del hidrógeno, se deberá aumentar la presión de operación hasta rangos de 15-20 MPa, lo que haría que el coste de transporte del hidrógeno se disparase si se siguen utilizando aceros de baja resistencia. El uso de aceros de alta resistencia podría suponer un ahorro estimado entre el 10 y el 40% en su transporte, al poder reducir considerablemente el espesor de las tuberías. Sin embargo, los aceros de alta resistencia son susceptibles al fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno (FPH).

Este trabajo trata de explorar la posibilidad de usar aceros de mayor resistencia que los convencionales para el almacenamiento y transporte de hidrógeno a elevadas presiones. El objetivo principal es, por lo tanto, estudiar la susceptibilidad de los aceros de media y alta resistencia al fenómeno de fragilización por hidrógeno. Con este fin último, a lo largo de la investigación se han analizado los puntos que se refieren a continuación.

- Entender como interacciona el hidrógeno con la red cristalina del material, pudiendo así establecer la influencia de la composición química y la microestructura en el fenómeno de FPH.
- Determinar las condiciones óptimas de carga de hidrógeno, para simular de un modo práctico y sencillo la situación real de almacenamiento en un tanque a presión.
- Establecer un método riguroso para la medida de la cantidad de hidrógeno en las probetas cargadas y estudiar la influencia de las distintas variables del proceso en la medida final. Para ello fue necesario la puesta a punto del analizador de hidrógeno LECO DH603.
- Determinar las condiciones óptimas de ejecución de los ensayos mecánicos para simular el comportamiento del hidrógeno en una situación de carga real.

2. Fundamentos teóricos

En este capítulo se exponen los conceptos básicos relacionados con el fenómeno de fragilización por hidrógeno (FPH) de los aceros estructurales de media y alta resistencia. La interacción del hidrógeno con la estructura del material, los mecanismos de fragilización y los factores que más influyen en la misma, así como los efectos del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros son algunos de los aspectos que se describirán a continuación.

2.1. Fragilización por hidrógeno

El fenómeno de fragilización por hidrógeno podría definirse como el deterioro de las propiedades mecánicas que experimentan algunos materiales metálicos debido a la entrada de hidrógeno en su estructura cristalina durante la aplicación de una carga de tracción.

Al igual que ocurre en cualquier otro proceso de fisuración inducido por el ambiente, como por ejemplo la Corrosión Bajo Tensión, para que se produzca el fenómeno de fragilización por hidrógeno deben coexistir una serie de condiciones, que se ilustran en la *Figura 2.1*.

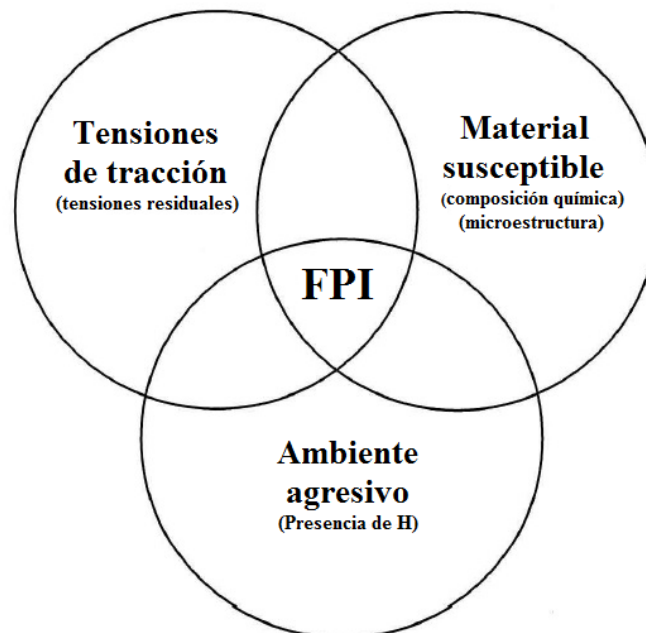


Figura 2.1. Condiciones necesarias para que se produzca el fenómeno de fragilización por hidrógeno [3].

Tensiones de tracción

Es importante tener en cuenta que la FPH se puede producir tanto en presencia de tensiones externas como de tensiones internas, residuales. En cualquier componente en servicio en un medio hidrogenado es de gran importancia tener en cuenta las tensiones residuales, los efectos de entalla y las deformaciones plásticas locales, que juegan un rol fundamental en el proceso de fisuración [3].

Materiales susceptibles

En general, el fenómeno de fragilización por hidrógeno aparece en materiales metálicos de alta resistencia como aceros, aleaciones de aluminio y de titanio. Cabe destacar que la susceptibilidad de los aceros a este fenómeno normalmente aumenta al hacerlo la resistencia mecánica del material [4]. La fragilización por hidrógeno ocurre en aceros al carbono, en aleaciones Fe-Cr martensíticas y ferríticas y también en otros metales como vanadio, molibdeno y tántalo[5]. En cuanto a los aceros inoxidable austeníticos, como se comentará más adelante, tienen estructura cristalina FCC (Cúbica Centrada en las Caras), en la cual el hidrógeno tiene mayor solubilidad, pero menor difusividad que en las estructuras ferríticas (BCC, Cúbica Centrada en el Cuerpo), por lo que son prácticamente inmunes a la fragilización por hidrógeno bajo las condiciones de aplicación habituales [2]. Aún así, tanto los aceros inoxidable austeníticos como las aleaciones de níquel, aluminio y cobre son también susceptibles al efecto fragilizante del hidrógeno bajo las condiciones apropiadas [3].

La composición química, la microestructura y la presencia de inclusiones son elementos clave en la resistencia a la fisuración inducida por el hidrógeno. La microestructura, por ejemplo, interviene tanto en los procesos de transporte de hidrógeno desde el ambiente a la zona de fisuración: adsorción, absorción, transporte (difusión) y acumulación, como en los propios mecanismos de fragilización [3].

Las microestructuras más duras y con formas aciculares son las más susceptibles a sufrir daño por hidrógeno. De un modo general se acepta la siguiente relación con respecto a su susceptibilidad al daño por hidrógeno. De mayor a menor se tienen las siguientes microestructuras: Martensita > Bainita > Perlita laminar > Martensita revenida a alta temperatura > Ferrita+perlita laminar > Ferrita+cementita globular.

Las estructuras martensíticas revenidas a baja temperatura, que se caracterizan por la existencia de fuertes tensiones internas y densidades de dislocaciones muy altas, son

capaces de solubilizar una alta concentración de hidrógeno y dificultan mucho su difusión (muy bajo coeficiente de difusión), son las más susceptibles a la fragilización por hidrógeno [6].

Medio agresivo

La agresividad del medio depende de su capacidad para introducir hidrógeno en el material, lo que a su vez influye en la cantidad de hidrógeno que el material es capaz de absorber. Cada material, cada tipología microestructural puede presentar una tipología de fisuración característica, en función de la cantidad de hidrógeno presente en el interior del mismo [3].

▪ **Proceso de fragilización**

Para que se produzca el fenómeno de fragilización por hidrógeno en primer lugar se requiere la existencia de una o varias fuentes que suministren hidrógeno a la aleación.

Una vez adsorbido superficialmente y absorbido en forma atómica (la molécula de hidrógeno, H_2 , se descompone en sus dos átomos), los átomos de hidrógeno difunden rápidamente en la red cristalina (incluso a temperaturas próximas a la ambiente), al tratarse de un elemento químico de diámetro atómico muy pequeño [7]. El transporte hacia las zonas de fragilización se produce mediante dos modos que compiten: la difusión y el transporte por dislocaciones [8]. Además, parte del hidrógeno permanece en solución sólida en la red cristalina, pero otra fracción interacciona con defectos de la misma o con fases secundarias (trampas), quedando atrapados en ellas. Son ejemplos de trampas los bordes de grano, las dislocaciones, la intercara entre la matriz e inclusiones y otros sitios donde la energía de interacción con el hidrógeno es mayor que la existente entre el hidrógeno y los intersticios cristalinos de la red.

Una característica común a todas las teorías existentes sobre la fragilización debida al hidrógeno es que para que se inicie el fallo debe alcanzarse una concentración crítica de hidrógeno en lugares potenciales de formación de grietas [9]. Esta concentración crítica depende de muchos factores, tales como el tipo de microestructura, la naturaleza de las trampas, su forma, su localización en la estructura cristalina, el estado tensional, etc. Por ejemplo, en las inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso se pueden iniciar grietas bajo concentraciones locales de hidrógeno menores que en las inclusiones redondeadas. De igual manera, varias teorías también coinciden en que el daño provocado por el hidrógeno es en cierta manera proporcional a la concentración de hidrógeno en el

material, independientemente de cómo se produce la entrada y el transporte del mismo y de los mecanismos que intervienen en el proceso de agrietamiento [10].

En resumen, cuanto mayor es la concentración de hidrógeno en el material, menor es la tensión necesaria para fragilizarlo y viceversa.

El hidrógeno no necesita estar presente en concentraciones muy altas para que la fragilización ocurra. Pequeñas cantidades de átomos de hidrógeno presentes en un material, unas pocas partes por millón, pueden causar una pérdida importante de las propiedades mecánicas del mismo [6].

▪ **Efectos sobre las propiedades del material**

La fragilización por hidrógeno se traduce en un deterioro notable de la mayoría de las propiedades mecánicas del material pudiendo dar lugar a la rotura catastrófica del mismo bajo cargas muy pequeñas. La presencia de hidrógeno reduce considerablemente la ductilidad y la tensión a rotura a tracción, especialmente en presencia de entallas. También disminuye la tenacidad a la fractura del material y aumenta considerablemente la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga [10].

La fisuración propia de FPH tiene generalmente un aspecto frágil a escala macroscópica, cuando sin embargo a escala microscópica puede estar asociada a diferentes mecanismos de rotura, tanto frágiles, intergranulares o transgranulares por cuasi-clivaje, como dúctiles, coalescencia de microhuecos o desgarró plástico [8]. El micromecanismo de rotura operativo varía en función del ambiente agresivo y de la microestructura [3].

▪ **Enigmas de la fragilización por hidrógeno**

A pesar del gran número de investigaciones dedicadas a la fragilización por hidrógeno aún existen muchos aspectos de este fenómeno que no se comprenden con total claridad [9]:

- Algunos materiales muestran una innegable susceptibilidad a la FPH al ensayarlos en ciertas condiciones, mientras que en otras condiciones no.
- Existen un gran número de resultados contradictorios entre autores para un mismo material ensayado con la misma técnica y en las mismas condiciones.
- Es un hecho aceptado, pero a la vez desconcertante, el hecho de que el hidrógeno no produce el mismo efecto si se ha introducido en el material previamente (hidrógeno interno) que si se introduce desde un medio cualquiera al tiempo que se aplica la carga mecánica (hidrógeno externo).

- La misma contradicción existe en cuanto a las teorías propuestas para explicar el mecanismo de fragilización por hidrógeno. No existe aún una teoría universalmente aceptada para explicar el fenómeno.
- Existen escasas referencias bibliográficas que relacionan el fenómeno de fragilización con medidas reales de la cantidad de hidrógeno presente en las muestras.

2.2. Interacción del hidrógeno con el acero

2.2.1. Entrada del hidrógeno en el acero

Para que se produzca el fenómeno de fragilización por hidrógeno en primer lugar se requiere la existencia de una o varias fuentes que suministren hidrógeno a la aleación. Tradicionalmente, las fuentes de hidrógeno y especialmente las creadas para el estudio de este fenómeno en un laboratorio se han clasificado en externas e internas. Se consideran externas cuando el material se carga mecánicamente al mismo tiempo que se encuentra en contacto con una atmósfera exterior rica en hidrógeno (por ejemplo, hidrógeno gaseoso) o internas si el hidrógeno se ha introducido previamente en el material, mediante electrólisis, por ejemplo [5,7].

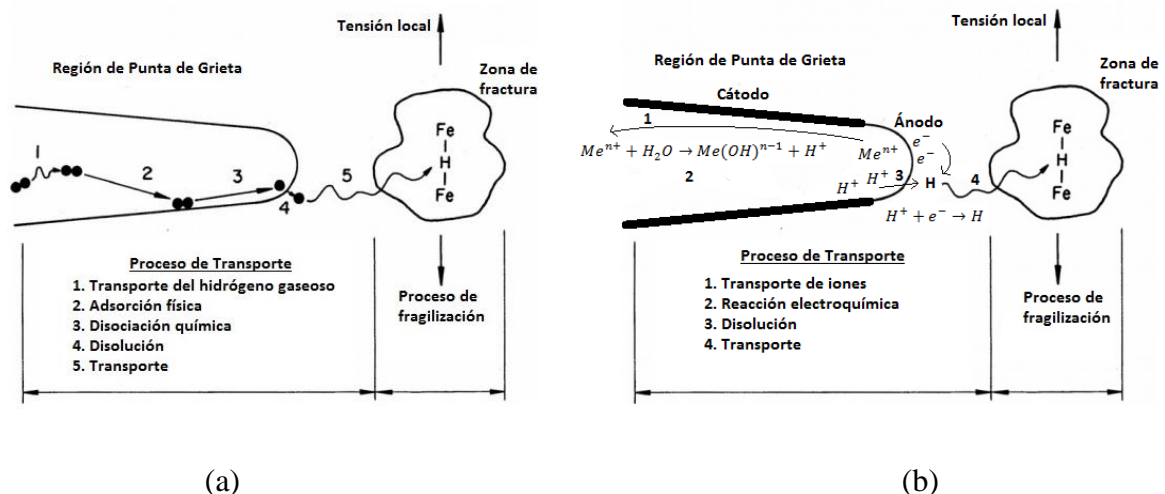


Figura 2.2. Diferencias en el proceso de entrada de hidrógeno en la estructura del acero cuando la fuente de hidrógeno es (a) hidrógeno gaseoso (b) disolución acuosa [11].

Como se muestra en la Figura 2.2, el medio que provee el hidrógeno puede ser hidrógeno gaseoso a presión o bien soluciones acuosas, siendo el mecanismo de transporte y de fragilización el mismo en ambas situaciones.

El proceso de fragilización por hidrógeno gaseoso es bastante complicado, ya que depende de numerosos parámetros, como por ejemplo el estado superficial del material. En general, está compuesto por una serie de etapas [3,5,9]:

1. Las moléculas de gas (H_2) se unen a la superficie del metal mediante fuerzas de Van der Waals y se crea una monocapa superficial de hidrógeno adsorbido. Este proceso ocurre de manera instantánea y es completamente reversible.
2. Disociación del hidrógeno molecular en atómico. Está limitada a una capa y es generalmente un proceso lento y normalmente irreversible.
3. El paso final en la interacción sólido-gas es la absorción o disolución, es decir la incorporación de los átomos de hidrógeno a la estructura cristalina del metal, lo que da lugar a una diferencia de concentración entre la superficie libre y el interior del metal, creándose así las condiciones para que ocurra la difusión en estado sólido.
4. Transporte de los átomos de hidrógeno hasta el lugar de fragilización (el movimiento de dislocaciones en zonas plásticas (5) puede ayudar a una difusión más rápida), donde tendrá lugar el agrietamiento.

En la *Figura 2.3* se muestra de manera detallada la secuencia de sucesos necesaria para que se produzca la fragilización cuando la fuente de hidrógeno es gaseosa [8,11].

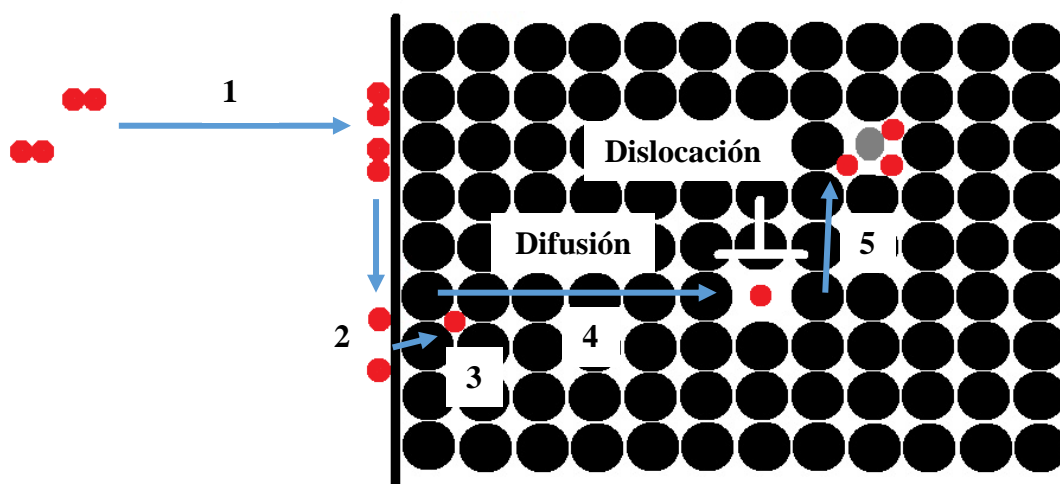


Figura 2.3. Proceso de fragilización a partir de hidrógeno gaseoso [8,11].

2.2.2. Solubilidad en la red cristalina

La capacidad del hidrógeno para encontrarse en solución sólida en metales y aleaciones está relacionada principalmente con el pequeño tamaño de este elemento. En la *Tabla*

2.1 se dan los valores de los diámetros atómicos de elementos que se encuentran frecuentemente en la estructura del acero, obsérvese que el hidrógeno, con un valor de 0,092 nm es el menor de todos ellos.

Elemento	Diámetro atómico (nm)
H	0,092
B	0,194
C	0,154
N	0,142
O	0,120

Tabla 2.1. Diámetro atómico de elementos comúnmente encontrados en la estructura del acero.

Por otro lado, en la *Tabla 2.2* se indica el diámetro atómico de los átomos de hierro en la ferrita y en la austenita, así como el tamaño de los intersticios en ambos sistemas cristalinos.

Como el tamaño del átomo de hidrógeno es comparable al de los intersticios en el hierro, aquél tiene una movilidad significativa. Además la solubilidad del hidrógeno en la austenita será considerablemente mayor que en la ferrita, en virtud de la considerablemente mayor dimensión de los intersticios octaédricos de la austenita comparados con los tetraédricos de la ferrita.

	D atómico (nm)	FEA	D inters octaédricos (nm)	D inters tetraédricos (nm)
Fe α (BCC)	0,248	0,68	0,038 (6/celda unidad)	0,072 (12/celda unidad)
Fe γ (FCC)	0,252	0,74	0,104 (4/celda unidad)	0,057 (8/celda unidad)

Tabla 2.2. Diámetro atómico y de los intersticios en el hierro BCC y FCC (FEA: factor de empaquetamiento atómico) [13].

Por otro lado el menor factor de empaquetamiento atómico de la estructura BCC en relación a la FCC justifica los muy inferiores valores del coeficiente de difusión del hidrógeno en aquella estructura cristalina.

La solubilidad del hidrógeno en el hierro depende de la presión parcial del gas (que es proporcional a la concentración del mismo), de la temperatura, la naturaleza del metal y de su microestructura. También influye considerablemente en la solubilidad del

hidrógeno la presencia de segundas fases, precipitados, límites de grano, dislocaciones, micro-grietas, etc. [6].

La ley de Sievert relaciona la concentración de hidrógeno con la presión parcial del mismo en la atmósfera circundante, P_{H_2} a través de una constante de equilibrio (*Ecuación 2.1*):

$$S_H = K \sqrt{P_{H_2}} \quad \text{Ecuación 2.1 –Ley de Sievert [6].}$$

La temperatura tiene gran influencia en la solubilidad del hidrógeno en el acero, pudiendo evaluarse según la *Ecuación 2.2*, donde Q_s es la energía de activación de la solubilidad.

$$S_H = S_0 e^{\frac{-Q_s}{RT}} \quad \text{Ecuación 2.2. Influencia de la temperatura en la solubilidad [6].}$$

Queda claro entonces que la presión parcial de hidrógeno y la temperatura, junto a la propia microestructura del acero, son los factores con mayor influencia en la solubilidad del hidrógeno [6].

De este modo, atendiendo a la *Ecuación 2.2* se deduce que la solubilidad decrece con la temperatura. A bajas temperaturas el exceso de hidrógeno que no es soluble intersticialmente es retenido en lugares específicos llamados trampas. Así el contenido total de hidrógeno será mayor que el límite de solubilidad de la red, de hecho el hidrógeno disuelto en los intersticios puede ser solo una pequeña fracción del contenido total de hidrógeno [14].

2.2.3. Transporte del hidrógeno

El movimiento del hidrógeno en el acero se produce debido a dos mecanismos que compiten entre sí: difusión intersticial y movimiento de dislocaciones. También existe otra forma de transporte conocida como cortocircuitos de difusión, que ocurre en aquellos lugares de la red donde la difusión es más rápida, como los bordes de grano o los núcleos de las dislocaciones [9].

- **Transporte por difusión intersticial**

Como se ha comentado, aprovechando su menor tamaño atómico, el hidrógeno se mueve rápidamente en la estructura cristalina de los aceros mediante saltos entre intersticios

adyacentes. Esta difusión se produce con el hidrógeno en forma atómica, puesto que el tamaño de las moléculas de hidrógeno sería excesivamente grande.

La fuerza impulsora que permite la difusión del hidrógeno es proporcionada por: gradientes térmicos, gradientes en el potencial químico debido a una concentración heterogénea de hidrógeno en el material y gradientes en la componente hidrostática del campo elástico de tensiones que actúa sobre la red [8].

El hidrógeno difunde desde la región de mayor potencial químico hacia la zona de menor potencial químico, hasta que se alcanza el equilibrio, es decir la misma concentración de H en todo el material. El flujo será proporcional al gradiente de concentración de hidrógeno a través de una constante que se denomina coeficiente de difusión, D .

Matemáticamente, la difusión se puede expresar haciendo uso de la primera ley de Fick.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Ecuación 2.3. Primera Ley de Fick [15].}$$

Donde J es el flujo de hidrógeno, D el coeficiente de difusión o difusividad del hidrógeno y $\frac{\partial C}{\partial x}$ el gradiente de concentración de hidrógeno en función de la posición x .

En el caso de que el gradiente de concentración dependa del tiempo y considerando D constante la ecuación que describe adecuadamente el fenómeno de la difusión es la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación 2.4 – Segunda Ley de Fick [15].}$$

La temperatura tiene gran influencia en la difusividad, y por lo tanto en la FPH [8]: en general se observa una disminución del daño inducido por hidrógeno cuando la temperatura de trabajo está muy por encima o muy por debajo de la temperatura ambiente. Cuando la temperatura es muy baja la difusividad disminuye considerablemente y cuando es muy alta, la agitación térmica vacía las singularidades estructurales capaces de almacenar hidrógeno (trampas), disminuyendo la probabilidad de que se alcance la concentración crítica de hidrógeno necesaria para que se origine una grieta.

Al igual que la solubilidad la variación de la difusividad con la temperatura puede expresarse de acuerdo a una expresión tipo Arrhenius. Adaptándola a la difusión se puede obtener una expresión genérica como la de la *Ecuación 2.5*.

$$D = D_0 e^{\frac{-Q_D}{RT}}$$

Ecuación 2.5. Variación del coeficiente de difusión con la temperatura [15].

Donde D_0 es una constante y Q_D es la energía de activación del proceso de difusión.

En la *Tabla 2.3* se muestra el valor del coeficiente de difusión de algunos metales a temperatura ambiente, así como sus valores de D_0 y Q_D [8]. Se hace notar la diferencia en cinco órdenes de magnitud entre el coeficiente de difusión del hidrógeno en el hierro α y el hierro γ .

Sistema	D_0 (cm ² /s)	Q (eV)	D (cm ² /s)
Hierro α	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0,047	$6,48 \cdot 10^{-5}$
	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,088	$2,50 \cdot 10^{-5}$
Vanadio	$2,90 \cdot 10^{-4}$	0,043	$5,51 \cdot 10^{-5}$
Niobio	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,106	$8,30 \cdot 10^{-6}$
Hierro γ	$4,70 \cdot 10^{-3}$	0,408	$6,09 \cdot 10^{-10}$
Niquel	$4,80 \cdot 10^{-3}$	0,410	$6,14 \cdot 10^{-10}$

Tabla 2.3. Valores de D_0 , Q_D y D (a temperatura ambiente) para distintos metales [8].

- **Transporte por movimiento de dislocaciones**

Cuando hay deformación plástica, los átomos de hidrógeno pueden ser arrastrados por las dislocaciones en su movimiento. Es un mecanismo de transporte que se empezó a estudiar en un intento de justificar una mayor velocidad y penetración del hidrógeno en el acero, de las que tienen lugar solamente debido a fenómenos difusivos. Las dislocaciones pueden arrastrar hidrógeno en el interior de la zona plástica [8].

Una vez absorbidos, los átomos de hidrógeno se unen a las dislocaciones formando las denominadas atmósferas de Cottrell y se mueven con ellas. De este modo son arrastrados por las dislocaciones hacia lugares potenciales de inicio de grieta, como las inclusiones o los bordes de grano. Contrariamente a lo esperado, los bordes de grano no suponen un obstáculo para el movimiento del hidrógeno mediante este método, ya que cuando una dislocación alcanza un borde de grano, deposita su carga de hidrógeno cerca del mismo, que a continuación es recogida por dislocaciones móviles originadas en un grano adjunto.

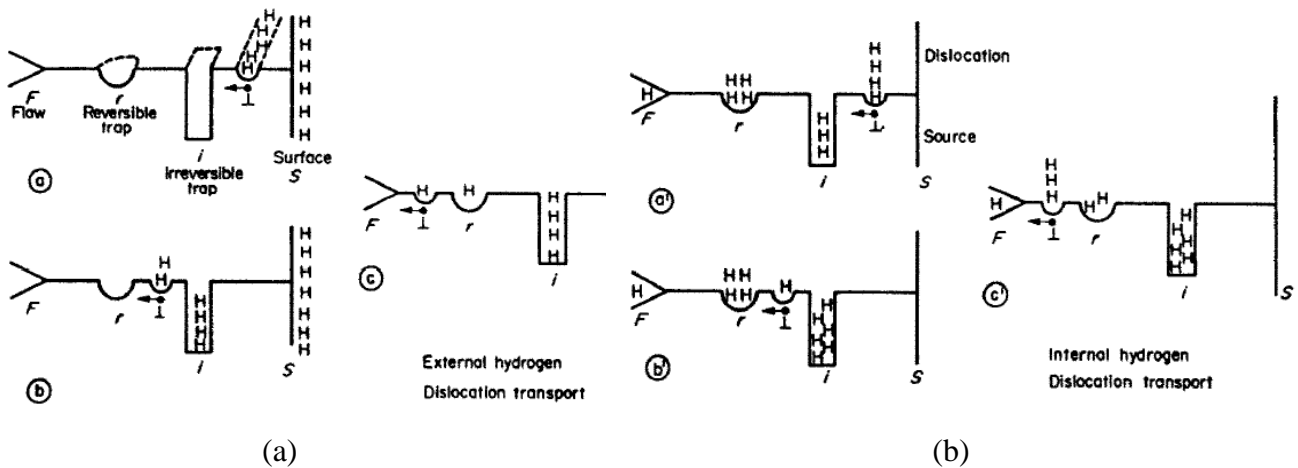


Figura 2.4. Transporte del hidrógeno por dislocaciones en el caso de (a) hidrógeno externo e (b) hidrógeno interno [9].

En la *Figura 2.4 (a, b, c)* se observa como una dislocación próxima a la superficie transporta hidrógeno externo hacia el defecto estructural (F). Al pasar por sucesivas trampas de carácter irreversible, parte del hidrógeno de la dislocación se queda en las mismas y la cantidad de hidrógeno que llega al defecto estructural es pequeña. En cuanto al transporte por dislocaciones de hidrógeno interno, representado en la *figura Figura 2.4 (a', b' y c')*, cuando la dislocación empieza a moverse el hidrógeno ya se encuentra distribuido en todas las trampas, por lo que aunque al pasar por algunas de ellas, la dislocación ceda hidrógeno (trampas fuertes), también lo aceptará al pasar por otras (trampas débiles), por lo que en este caso las dislocaciones modifican la distribución de hidrógeno entre unas zonas y otras [9]. En el siguiente apartado se tratará el tema de las trampas de hidrógeno con mayor detalle.

2.2.4. Trampas de hidrógeno

Como ya se ha ido introduciendo en apartados anteriores, en los aceros existen zonas que tienen mayor afinidad con el hidrógeno que los sitios intersticiales, es decir, lugares de la red en los que la probabilidad de escape del hidrógeno es menor que para un sitio normal. Estas regiones son conocidas como trampas de hidrógeno.

La presencia de trampas en el acero aumenta la solubilidad del hidrógeno ya que se generan sitios adicionales donde éste puede alojarse. En el caso de los aceros, prácticamente cualquier defecto o imperfección en la microestructura puede considerarse una posible trampa.

Son ejemplos de trampas los defectos cristalinos tales como los límites de grano, dislocaciones, intercaras entre matriz e inclusiones y otros lugares donde la energía de interacción con el hidrógeno es mayor que la existente entre el hidrógeno y los espacios cristalinos de la red.

Darken y Smith [16] fueron los primeros en sugerir que la difusión del hidrógeno resulta impedida por una serie de imperfecciones presentes en la red del acero, es decir, por las trampas. Observaron que la velocidad de absorción del hidrógeno era siempre mayor que la velocidad a la que evoluciona y sale del material. A partir de esto, propusieron uno de los primeros modelos de difusión basado en la hipótesis de que un porcentaje del hidrógeno es atrapado en imperfecciones de la red.

En 1963 McNabb y Foster [17] desarrollaron una ecuación que tenía en cuenta la presencia de trampas a la hora de modelar la difusión del hidrógeno en la red del hierro. Más adelante, otros investigadores como Oriani [18], Troiano [19] y Pressouyre [9,20,21,22] propusieron modelos más avanzados, que posibilitaron una mejor comprensión del proceso de atrapamiento, del efecto de las trampas en la difusión, y de su importancia a la hora de estudiar el fenómeno de fragilización por hidrógeno.

Hasta hace relativamente poco, una trampa se consideraba únicamente un sumidero en el cual se acumulaba el hidrógeno. Sin embargo, la energía de interacción o de enlace, E_B , entre los átomos de hidrógeno y el lugar de atrapamiento puede oscilar entre 9,6 y 96 kJ/mol H (0,1- 1 eV), por lo que, si se tiene en cuenta que la energía de disolución del hidrógeno en la red del hierro es de $E_S \approx 30$ kJ/mol H, algunas trampas pueden tener carácter reversible, intercambiando hidrógeno con trampas más fuertes y actuando por lo tanto como fuentes de hidrógeno [9], [19].

La definición de E_B se muestra en la *Figura 2.5*. Oriani define las trampas desde un punto de vista termodinámico como sitios de la red cristalina en los cuales la energía libre para el hidrógeno es menor que en los sitios normales de la red [18].

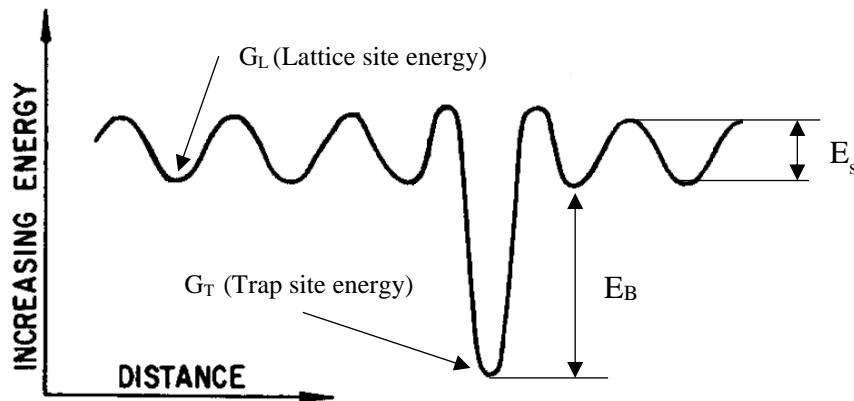


Figura 2.5. Modelo termodinámico de un sitio de atrapamiento. E_s es la energía de migración del hidrógeno en la red del hierro, es decir, la energía de activación para que se dé el salto del hidrógeno entre dos intersticios normales de la red. E_B representa la energía de atrape del H de la trampa [18].

Como se ha comentado, la energía de disolución del hidrógeno en la red del hierro es de $E_s \approx 30$ kJ/mol H, por lo que en general, se considera una trampa como débil si su energía de atrapamiento $E_B < 30$ kJ/mol H (E_s) y fuerte si $E_B > 50 - 60$ kJ/mol H.

Además, según su carácter, se pueden clasificar en reversibles o irreversibles:

- Trampas reversibles: $E_B < 60$ kJ/mol H (0,1-0,3 eV)
- Trampas irreversibles: $E_B > 60$ kJ/mol H (0,35-1 eV)

Las trampas reversibles son aquellas que tienen una energía de atrapamiento baja-media y por lo tanto el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia en ellas a la temperatura de interés, mientras que las irreversibles son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno debido a su elevada energía de interacción.

Las trampas irreversibles, por definición siempre serán sumideros de hidrógeno, mientras que las reversibles podrán funcionar tanto de sumideros como de fuentes de hidrógeno (dependerá de si la fuente de hidrógeno es externa o interna, del mecanismo de transporte del hidrógeno en la red y de la temperatura) [9].

Una trampa se caracteriza por dos parámetros, su densidad, N_T , es decir el número de trampas por unidad de volumen, y su energía de atrape, E_B .

La energía de interacción con el hidrógeno y el carácter de algunas trampas a temperatura ambiente, han sido determinadas experimentalmente [8, 9, 20, 21] . En la *Tabla 2.4* además de realizar una clasificación de las trampas más comunes en los aceros, se han recopilado los valores aproximados de E_B y de N_t .

Tipo de Trampa	Ejemplos	E_B kJ/mol	N_T m^{-3}	Carácter a T^a ambiente	
Sitio intersticial de la red	N,C	3-15	10^{25}	Por definición la más reversible	
Atómicas	Vacantes	46	$<10^{23}$	Reversible	
	Ti	26	10^{27}	Reversibles	
	Cr	10			
	Mn	9			
	V	15			
1D	Dislocaciones (hélice) (aceros)	20-30	$10^{19} - 10^{26}$	Reversibles	
	Dislocaciones (mixta) (Fe alta pureza)	60	$10^{20} - 10^{23}$	Probablemente irreversible	
2D	Bordes de grano	26-59 f(ángulo)	$10^{19} - 10^{23}$	Rev/Irrev	
	Superficie libre	70-95	10^{21}	Irreversible	
	Intercaras partícula-matriz	AlN	65	$10^{24} - 10^{25}$	Irreversible
		Fe ₃ C	84	$10^{24} - 10^{25}$	Irreversible
TiC		96	$10^{24} - 10^{25}$	Irreversible	
3D	Cavidades	>21	-	-	

Tabla 2.4. Valores de los parámetros que definen una trampa. Obtenidos a temperatura ambiente para el Fe α [8, 9, 20, 21].

Los bordes de grano, que muestran una interacción con el hidrógeno muy importante, pueden actuar como fuentes de hidrógeno o como sumideros, y convertirse en potenciales núcleos de grieta. El tamaño de grano y las segregaciones producidas en el mismo son parámetros muy importantes: si el tamaño de grano disminuye, aumenta la superficie de borde de grano y por lo tanto la densidad de lugares de atrapamiento [8].

La importancia de las trampas en un material susceptible a la FPH es obvia si se acepta el hecho de que hay que alcanzar una concentración crítica de hidrógeno para que se inicie el agrietamiento, como afirma Pressouyre [9].

Durante el movimiento de hidrógeno en un acero, las trampas fuertes se comportan de manera irreversible, es decir como sumideros de hidrógeno, pudiendo favorecer el mecanismo de FPH en ellas mismas o, por el contrario, prevenir la difusión del hidrógeno hacia potenciales lugares de fragilización. Las condiciones que han de darse para que un lugar de atrapamiento pueda resultar beneficioso son las siguientes:

- Carácter irreversible, es decir, elevada energía de atrapamiento.
- Distribución homogénea en la matriz.
- Alta concentración crítica de hidrógeno.

- Deben poder almacenar suficiente cantidad de hidrógeno para disminuir la concentración del mismo en los lugares perjudiciales.

Cabe destacar que los concentradores de tensión actúan como trampas fuertes de hidrógeno debido a los estados triaxiales de tensión a que dan lugar, por lo que las trampas microestructurales compiten con los concentradores de tensión como sumideros de H [8]. Factores como la velocidad de aplicación de la carga, la temperatura o la cantidad de hidrógeno disponible son determinantes a la hora de proporcionar una concentración crítica de hidrógeno en el defecto para que se inicie el agrietamiento. Si la velocidad de deformación es muy alta, el tiempo se acorta y se transporta menos cantidad de hidrógeno. Si aumenta la temperatura el carácter reversible también aumenta, por lo que menos lugares de atrapamiento actuarán como sumideros y más como fuentes.

2.3. Mecanismos de fractura

Actualmente no existe una teoría única, universalmente aceptada, que explique el fenómeno de fragilización por hidrógeno [9]. Además, dado el gran número de factores que influyen en la fragilización: fuente de hidrógeno, temperatura, estado de carga y deformación, composición química y microestructura del material, trampas, etc. es de esperar que tengan lugar varios mecanismos de manera simultánea. A continuación se realiza una breve descripción de las principales teorías que intentan justificar el fenómeno de fragilización por hidrógeno, siendo el modelo de descohesión y el de aumento localizado de la plasticidad son los que más fuerza han tomado actualmente [8].

2.3.1. Teoría de la presión interna

Una de las teorías más antiguas y más aceptada en los primeros años para explicar el fenómeno de fragilización por hidrógeno es la teoría de la presión interna, propuesta en 1941 por Zapffe [23]. Los átomos de hidrógeno terminan acumulándose en los defectos cristalinos de la estructura (inclusiones, huecos, dislocaciones) y la fragilización se produce debido a la presión interna que se genera cuando se recombinan dos átomos de hidrógeno para dar lugar a una molécula de hidrógeno H_2 . Esta fuerte presión interna local puede iniciar una grieta. Además este fenómeno da lugar a lo que se conoce como ampollamiento debido al hidrógeno [5].

2.3.2. Aumento localizado de la plasticidad

Este modelo propuesto inicialmente por Beachem [24] y modificado posteriormente por autores como Birnbaum y Sofronis [25] propone un mecanismo en el que el hidrógeno forma una atmósfera alrededor de las dislocaciones, que reduce la energía de interacción entre las mismas y los obstáculos existentes en la red. De esta manera, las dislocaciones pueden moverse bajo esfuerzos menores. Al aumentar la movilidad de las dislocaciones se incrementa también la deformación que tiene lugar en una región adyacente a la región de fractura.

La entrada del hidrógeno desde fuentes externas es más factible en la zona del frente de grieta ya que es el lugar donde ocurre la deformación plástica y las barreras superficiales que se oponen a la entrada de hidrógeno son mínimas.

2.3.3. Teoría de la descohesión

Este modelo, propuesto inicialmente por Troiano [26], sostiene la idea de que el hidrógeno disuelto en los aceros difunde hacia regiones con elevada tensión hidrostática como el frente de grieta (se localiza a una distancia entre 1 y 2 veces la abertura del frente de la grieta). La acumulación de hidrógeno disminuye la energía de cohesión de los átomos de hierro en su red, de tal manera que cuando se alcanza una cierta concentración de hidrógeno junto a un determinado esfuerzo local se produce la nucleación de una grieta. Este proceso se repite cíclicamente dando lugar a una propagación discontinua de grieta, como se muestra en la *Figura 2.6*.

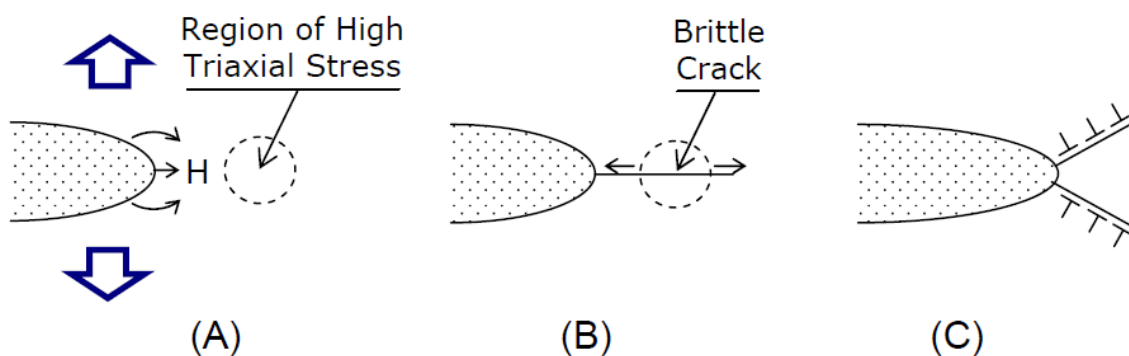


Figura 2.6. Modelo de fragilización propuesto por Troiano [26].

2.3.4. Teoría del efecto de la adsorción de hidrógeno en la energía superficial

Este modelo, propuesto por Petch y Stables en 1952, también se basa en la hipótesis de que el hidrógeno reduce la fuerza cohesiva entre los átomos de hierro de la red cristalina [27]. Afirma que la energía superficial de las caras de la grieta se ve considerablemente reducida debido a la adsorción de hidrógeno, reduciendo de esta manera la resistencia del material al clivaje o a la fractura intergranular.

Como se muestra gráficamente en la *Figura 2.7*, el proceso envuelve una reducción en la fuerza de los enlaces metálicos en la punta de la grieta debido a la adsorción de hidrógeno y su interacción con los enlaces deformados,

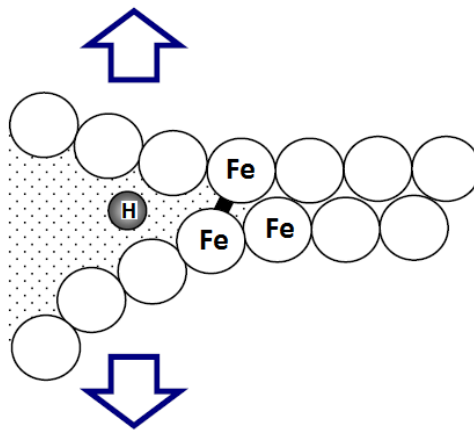


Figura 2.7. Representación esquemática del modelo de adsorción de Petch-Stables. El modelo requiere de la existencia de átomos de H en la punta de la grieta que reduzcan la fuerza cohesiva de los enlaces metálicos del Fe que están siendo sometidos a un esfuerzo [4].

Básicamente difiere de la teoría de la descohesión en el lugar donde ocurre la fragilización. En este caso se considera que el hidrógeno es adsorbido principalmente en la misma superficie de la punta de la grieta, en contra de la teoría de Oriani, que afirmaba que la acumulación de hidrógeno tiene lugar a cierta distancia del frente de grieta. En este sentido la teoría de la adsorción superficial tiene la ventaja de que la concentración de hidrógeno superficial suele ser muy alta, por lo que no serían necesarios campos tensionales tan elevados para favorecer su acumulación.

2.4. Efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros

Los efectos perjudiciales del hidrógeno en las líneas de tuberías de acero se han venido estudiando desde hace ya bastante tiempo. Las observaciones experimentales generales

acerca del daño del hidrógeno en las propiedades mecánicas de estos aceros se han resumido en la *Tabla 2.5* [10]:

Propiedad	Efecto a la exposición con H
Reducción de área	Probeta lisa: disminución de hasta el 50% Probeta entallada: disminución de hasta el 80%
Resistencia a la tracción	No afectada significativamente.
Límite elástico	No afectado significativamente.
Tenacidad a la Fractura	Disminuye al aumentar la presión de H.
Tasa de crecimiento de grieta por Fatiga	Influenciado por la presión de H, la frecuencia, el ratio de carga R, y la pureza del gas H.
Micromecanismo de fractura	Cambio desde coalescencia de microhuecos hasta fractura intergranular, pasando por clivaje transgranular.

Tabla 2.5. Efectos del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros [10].

Como se observa en la *Tabla 2.5*, la presencia de hidrógeno da lugar a un deterioro notable de la mayoría de las propiedades mecánicas del material, siendo destacable la disminución de la ductilidad así como la tendencia al fallo retardado y frágil. También disminuye la tenacidad a la fractura del material y aumenta la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga [10]. Otros investigadores han demostrado también que la presencia de hidrógeno en los aceros de alta resistencia provoca una fuerte reducción de su resistencia mecánica, como vieron Murakami et al. [28] en un acero SAE 52100 templado y revenido de muy alta resistencia.

Por su lado, es interesante mostrar los resultados de Nagao et al. [29], que estudiaron el efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de un acero templado y revenido con un contenido de carbono medio. Para ello realizaron ensayos de flexión en cuatro puntos bajo distintas condiciones, obteniendo las curvas tensión-desplazamiento que se muestran en la *Figura 2.8*. Se observa como la resistencia a la flexión disminuye drásticamente desde 2415MPa hasta 501MPa debido a la presencia de hidrógeno. La ductilidad del material, representada por el desplazamiento hasta la rotura, también disminuye considerablemente. A partir de la gráfica, es interesante comentar que el efecto fragilizante del hidrógeno es mucho mayor que el provocado por bajas temperaturas de operación (-150°C).

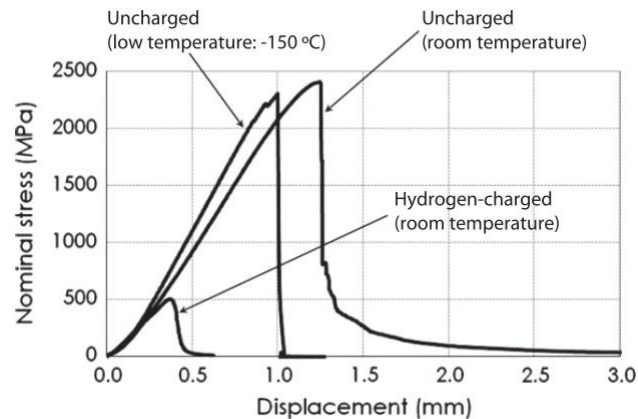


Figura 2.8. Curvas tensión-desplazamiento de tres ensayos de flexión en cuatro puntos: probeta sin hidrógeno ensayada a temperatura ambiente, probeta sin hidrógeno ensayada a -150°C y probeta con hidrógeno ensayada a temperatura ambiente [29].

Este comportamiento está en consonancia con la morfología de las superficies de fractura observadas en el SEM. A temperatura ambiente, en ausencia de hidrógeno el mecanismo de fractura es dúctil, con coalescencia de microhuecos, mientras que la superficie de fractura de la probeta con hidrógeno se caracteriza por superficies planas cuasi-clivajes, propias de un comportamiento frágil.

Además de estar sometidos a elevadas cargas cíclicas, las tuberías y recipientes a presión se obtienen utilizando procesos de conformado de chapa y procesos de soldeo, por lo que la presencia de pequeños defectos asimilables a grietas es inevitable. En este contexto, además de conocer los efectos del hidrógeno sobre la resistencia y la ductilidad de los aceros estructurales, es imprescindible estudiar su efecto sobre la tenacidad a fractura y sobre la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga, para así poder realizar un diseño seguro de estos componentes.

2.4.1. Influencia del hidrógeno en la tenacidad a la fractura

La presencia de hidrógeno en la estructura del material causa una reducción importante de su tenacidad a la fractura, siendo más acusada cuanto mayor es la presión de hidrógeno. De hecho Barthelemy [30], demostró una reducción del orden del 50% en la tenacidad a fractura de un acero al carbono ensayado en una atmósfera de hidrógeno gaseoso a una presión de 6.9 MPa. Briottet et al. [2] también estudiaron la influencia del hidrógeno en la tenacidad a la fractura de aceros en presencia de hidrógeno, obteniendo curvas como las de la Figura 2.9.

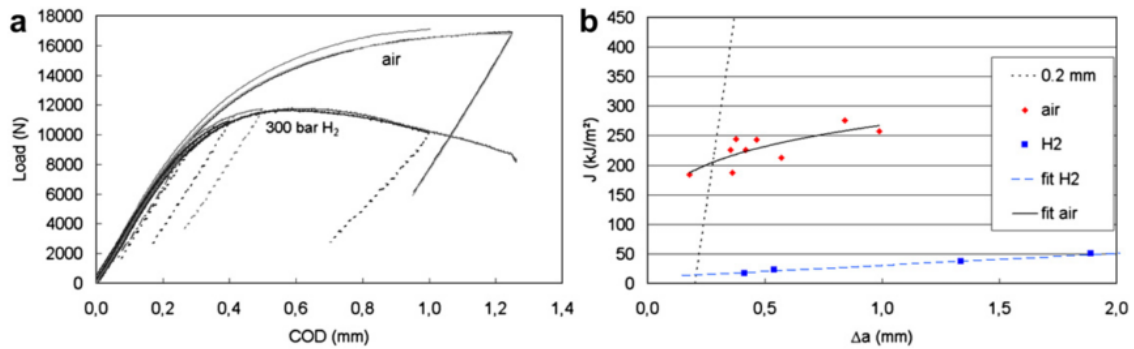


Figura 2.9. Influencia del hidrógeno en la tenacidad a la fractura del acero de gasoductos X80. (a) carga frente a COD, (b) curvas J-R [2].

En la *Figura 2.9* se observa claramente como la energía necesaria para el avance de una grieta en la probeta ensayada al aire es mucho mayor que la de la ensayada en una atmósfera de hidrógeno. De hecho la tenacidad estimada para una propagación de grieta de 0,2 mm en presencia de hidrógeno gaseoso a 300 bares es casi 15 veces menor que la del material en un ambiente inerte.

2.4.2. Influencia del hidrógeno en la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga

Amaro et al. [10] realizaron ensayos de crecimiento de grieta por fatiga sobre aceros X100, cuyos resultados se muestran en la *Figura 2.10*. Se aprecia que a partir de un cierto valor del parámetro ΔK , en este caso $10 \text{ MPa m}^{1/2}$, la velocidad de crecimiento de grieta da/dN se incrementa en varios órdenes de magnitud en presencia de hidrógeno, siendo tanto mayor cuanto mayor es la presión aplicada.

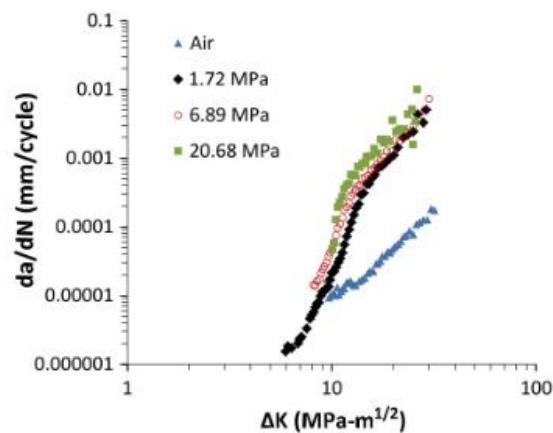


Figura 2.10. Velocidad de crecimiento de grietas por fatiga del acero para tuberías X100 bajo distintas condiciones de ensayo. $R = 0.5$ y $f = 1 \text{ Hz}$ [10].

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Briottet [2] sobre aceros X80. Además, al igual que Macadre et al. [31], han comprobado que la tasa de crecimiento de grietas por fatiga se ve acelerada según aumenta la presión de hidrógeno y según disminuye la frecuencia a la que se realizan los ensayos.

Es interesante comentar las investigaciones realizadas en este aspecto por Murakami [32] sobre el acero Cr-Mo JIS SCM435, candidato para la fabricación de depósitos de hidrógeno a 35MPa de presión. Por ejemplo, en la *Figura 2.11*, que muestra la relación entre el tamaño de la grieta “a” y el número de ciclos “N” se observa como la velocidad de crecimiento de grietas da/dN de las probetas cargadas con hidrógeno es mucho mayor que la medida en otras sin cargar. Es importante destacar también la influencia de la frecuencia del ensayo en el daño por hidrógeno, pues cuanto menor es la frecuencia más tiempo tiene el hidrógeno para difundir y concentrarse en la punta de la grieta. Bajo frecuencias bajas como 2 y 0.2 Hz, hay tiempo suficiente para que los átomos de hidrógeno alcancen la región de proceso ubicada en el extremo de la grieta.

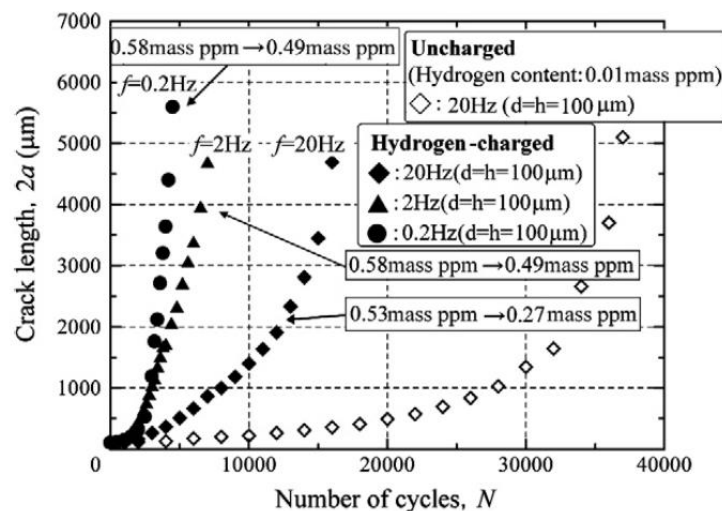


Figura 2.11. Relación entre el tamaño de grieta ($2a$) y el número de ciclos (N) para el acero JIS SCM435. Contenidos de hidrógeno inicial \rightarrow final, en ppm [32].

Además de la frecuencia, el efecto del hidrógeno depende del factor ΔK aplicado, para ilustrar esto se presenta la *Figura 2.12* donde se muestra la relación entre la velocidad de crecimiento de grietas da/dN y el factor ΔK bajo distintas frecuencias de ensayo. Para valores bajos del parámetro ΔK , la velocidad de crecimiento de grieta por fatiga es asimismo baja y si el ensayo se realizar bajo las frecuencias de ensayo habituales, habrá tiempo para que el hidrógeno difunda y se concentre en las proximidades del extremo de

la grieta. Sin embargo, a medida que aumenta ΔK , la velocidad de crecimiento de la grieta es consecuentemente mayor y, en igualdad del resto de condiciones, el extremo de la grieta podrá ser capaz de atravesar la zona de proceso antes de que tenga lugar la concentración de hidrógeno en esa misma región. En esta situación la velocidad da/dN dependerá de la frecuencia aplicada en el ensayo, tal y como se aprecia en la *Figura 2.12* [32].

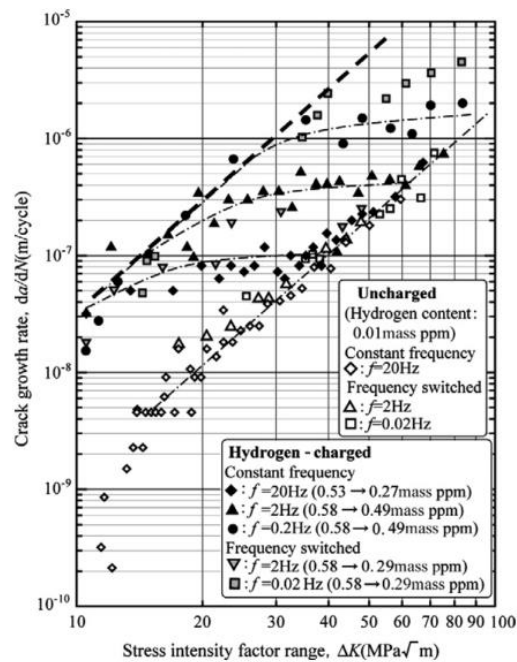


Figura 2.12. Efecto del hidrógeno en la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga (curvas $da/dN-\Delta K$) del acero JIS SCM435. Evolución del contenido de hidrógeno en el curso de los ensayos (contenidos de hidrógeno inicial → final, en ppm) [32].

3. Procedimiento experimental

3.1. Materiales estudiados

El objetivo principal de este trabajo ha sido estudiar la susceptibilidad de los aceros de media y alta resistencia al fenómeno de fragilización por hidrógeno. Los materiales objetos de estudio fueron un acero al CrMo y un acero de alta resistencia HS12738. La composición química de ambos aceros se muestra en la *Tabla 3.1*.

Material	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni
CrMo	0,143	0,563	0,157	0,005	0,002	2,23	1	0,09
HS12738	0,4	1,5	0,33	0,008	0,001	1,93	0,21	0,93

Tabla 3.1. Composición química (porcentaje en peso).

Además, en su estado de recepción estos materiales estaban tratados térmicamente como se muestra en la *Tabla 3.2* (WQ y OQ son respectivamente temple en agua y temple en aceite).

Material	Espesor (mm)	Tratamiento Térmico Original
CrMo	75	940°C (3h) + WQ + 700°C (4,5h) + 690°C (30h)
HS12738	30	850°C (30min) + OQ + 620°C (2h) doble

Tabla 3.2. Tratamientos térmicos de los materiales de partida.

Como aclaración de la *Tabla 3.2*, el acero al CrMo, después del temple fue sometido a un tratamiento de revenido durante 4,5 horas a 700°C. El tratamiento posterior es el tratamiento de relajación de tensiones (690°C/30h) que se realiza al final, al equipo completo (recipiente a presión).

3.2. Tratamientos térmicos

En el Laboratorio de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón se llevaron a cabo una serie de tratamientos térmicos sobre los materiales de partida, con el objeto de analizar la influencia de la microestructura en su comportamiento en presencia de hidrógeno.

Los materiales fueron tratados en los hornos horizontales Carbolite que se muestran en la *Figura 3.1*.



Figura 3.1. Hornos empleados para realizar los tratamientos térmicos (izquierda) y tochos de material al finalizar el revenido (derecha).

Los tratamientos térmicos realizados, su secuencia y los parámetros aplicados se muestran en la *Tabla 3.3*.

Material	Tratamiento Térmico	Secuencia y parámetros de los tratamientos térmicos	
CrMo	T+ R (600°C/2h)	Austenización a 940°C durante 30 min seguido de temple en agua	Revenido a 600°C durante 2h
HS12738	T + R (200°C/2h)	Austenización a 850°C durante 30 min seguido de temple en agua	Revenido a 200°C durante 2h

Tabla 3.3. Parámetros de los tratamientos térmicos realizados. T=temple. R=revenido.

En resumen, los materiales estudiados en este trabajo así como la nomenclatura utilizada, se muestran a continuación:

- Acero CrMo en su estado de recepción → **CrMo700**
- Acero CrMo T+ R (600°C/2h) → **CrMo600**
- Acero HS12738 en su estado de recepción → **HS620**
- Acero HS12738 T + R (200°C/2h) → **HS200**

3.3. Caracterización fractográfica y microestructural

A continuación se describen brevemente las técnicas de microscopía utilizadas tanto para caracterizar los materiales, como para determinar los micromecanismos de fractura observados tras la realización de los distintos ensayos mecánicos.

3.3.1. Microscopía óptica

Se ha hecho uso de la microscopía óptica para observar y determinar la microestructura de todos los materiales estudiados. La primera etapa en el estudio microestructural fue el corte metalográfico de probetas mediante la cortadora Buehler Abrasimet 2, equipo utilizado en todos los cortes realizados en la investigación. A continuación, las muestras fueron embutidas con la embutidora Buehler SimpliMet serie 1000 y preparadas metalográficamente con la pulidora automática Buehler PowerPro 4000. Se aplicó la secuencia de papeles abrasivos de grano 180-240-1200, seguido de los paños con pasta de diamante de 6 y 1 μm . Para revelar su microestructura, las muestras se atacaron con Nital al 2%.

Las microestructuras de todos los materiales fueron estudiadas bajo diferentes aumentos utilizando el microscopio óptico Nikon Epiphot 200 (*Figura 3.2*) y el software específico de Buehler.



Figura 3.2. Microscopio óptico Nikon Epiphot 200.

La inherente limitación en el número de aumentos de la microscopía óptica (su resolución máxima es de aproximadamente 0.2 μm), así como su muy limitada profundidad de campo, hizo que se completase el estudio utilizando la microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Las dos grandes ventajas del microscopio electrónico de barrido respecto al óptico son: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. Esta última permite enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas.

Se analizaron las superficies de fractura de las probetas de tracción y de fractura con el objeto de visualizar los micromecanismos de rotura predominantes. Además se completó el estudio microestructural con imágenes del SEM, para poder observar las microestructuras con más detalle y apreciar la distribución de carburos presente.

El equipo empleado ha sido el microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM5600 con microanálisis EDX incorporado, de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo y localizado en el Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la EPI de Gijón, que se muestra en la *Figura 3.3*. Se ha trabajado con una diferencia de potencial de 15kV y el número de aumentos empleado ha oscilado entre 500 y 5000x.



Figura 3.3. Equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL-JSM5600.

3.4. Caracterización mecánica

La caracterización del comportamiento mecánico de los materiales estudiados tanto en condiciones normales (atmósfera de aire) como con hidrógeno atómico disuelto en su interior, se llevó a cabo mediante ensayos de dureza, tracción y fractura, todos ellos a

temperatura ambiente (los ensayos de dureza se utilizaron para caracterizar únicamente los materiales de partida, sin hidrógeno).

3.4.1. Ensayos de dureza

En todos los materiales estudiados se realizaron ensayos de dureza Vickers. Para ello se utilizó un indentador piramidal de diamante de base cuadrada y ángulo en el vértice entre caras opuestas de 136°. La dureza Vickers viene dada por la siguiente expresión:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{P}{D_v^2} \quad \text{Ecuación 3.1. Dureza Vickers [33].}$$

Donde P es la carga aplicada en kg y D_v es la diagonal media de la indentación en mm. Tanto el durómetro como el proyector de perfiles utilizados para realizar las indentaciones y medir las diagonales de las mismas se muestran en la *Figura 3.4*.



(a)

(b)

Figura 3.4. (a) Durómetro (b) Proyector de Perfiles Nikon V12.

Los ensayos de dureza se llevaron a cabo a temperatura ambiente y las muestras fueron previamente desengrasadas y desbastadas para evitar posibles distorsiones al tomar las medidas. La carga seleccionada fue de 31,25kg y el tiempo de aplicación de la misma de 15-20s, como aconseja la norma UNE-EN ISO 6507-1:2005 para la medida de la dureza Vickers en materiales metálicos [33].

3.4.2. Ensayos de tracción

Para una completa caracterización de los materiales estudiados en esta investigación se realizaron ensayos de tracción. El objetivo principal de estos ensayos era el de comparar las propiedades mecánicas (principalmente alargamiento y carga de rotura) de los materiales sin y con hidrógeno.

Los ensayos se han ejecutado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 6892-1:2009 [34]. Además de especificar el procedimiento experimental y el cálculo de las propiedades a tracción, la norma también determina claramente la geometría, medida y proporcionalidad de las probetas.

En la *Figura 3.5* se muestran las dimensiones de las probetas de tracción utilizadas, caracterizadas por una sección circular de 5 mm de diámetro y una región calibrada de 28 mm. Además, la *Figura 3.6* muestra los esquemas del despiece efectuado sobre los cupones. Las probetas del acero al CrMo fueron mecanizadas en el ITMA y las del acero HS en Talleres Tejedor S.L.

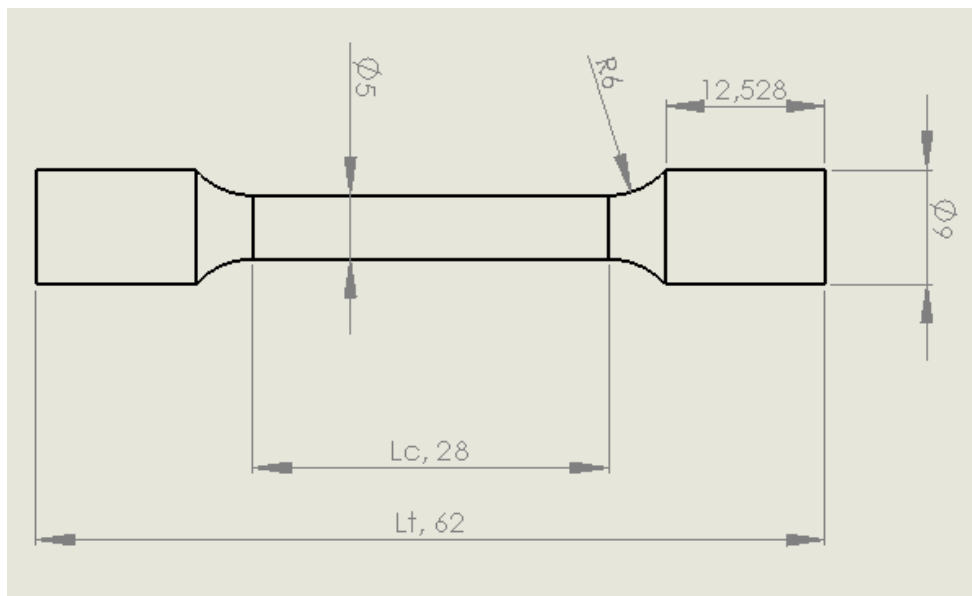


Figura 3.5. Geometría y dimensiones en mm de las probetas de tracción.

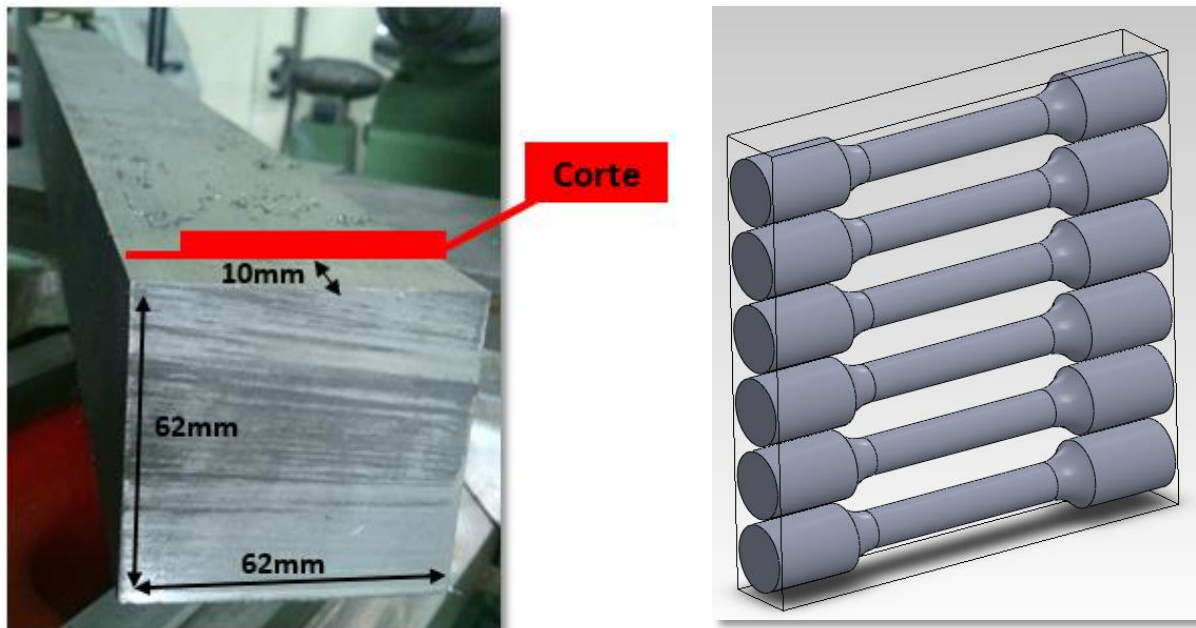


Figura 3.6. Despiece del cupón de partida (izquierda) y mecanizado de las probetas de tracción.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de tracción MTS provista de una célula de carga de 100 kN. Se utilizaron dos velocidades de desplazamiento distintas con el objeto de analizar la influencia de este parámetro en el fenómeno de fragilización por hidrógeno: 0,4 mm/min y 0,04 mm/min. Para medir con exactitud el desplazamiento de las probetas, se colocó un extensómetro MTS sobre la región calibrada de las mismas, con una distancia inicial de 20 mm, ver *Figura 3.7*.

Durante la ejecución del ensayo se obtiene una curva que representa la carga aplicada en cada momento en función del desplazamiento del extensómetro. La curva utilizada para los cálculos fue la curva tensión-deformación ingenieril (σ -A).

Una vez finalizado el ensayo, la resistencia a tracción se obtiene dividiendo la carga máxima P_{max} entre la sección inicial de la probeta S_0 (*Ecuación 3.2*).

$$\sigma_{ut} = \frac{P_{max}}{S_0} \quad \text{Ecuación 3.2. Cálculo de la resistencia a tracción [34].}$$

El alargamiento se calcula según la *Ecuación 3.3*.

$$A = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad \text{Ecuación 3.3 – Cálculo del alargamiento [34].}$$

Siendo L_0 la longitud inicial que coincide con la longitud base del extensómetro y que se marca previamente en la probeta y L_f la longitud final, una vez terminado el ensayo. El límite elástico se obtiene dividiendo la fuerza que produce una deformación del 0,2% entre la sección inicial.

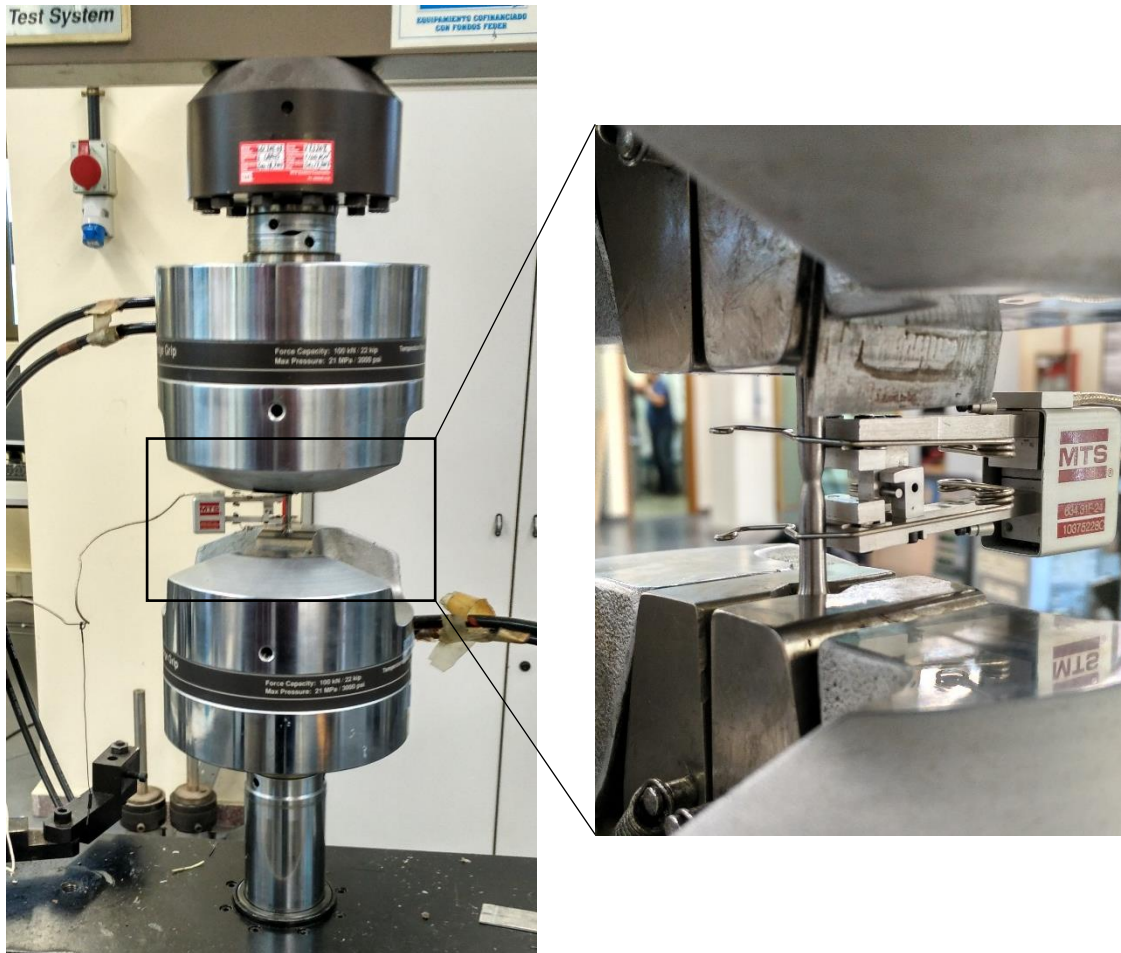


Figura 3.7. Máquina de tracción y extensómetro utilizado en los ensayos..

3.4.3. Ensayos de tenacidad a la fractura J_{IC}

En este trabajo se han realizado ensayos de tenacidad a fractura J_{IC} de acuerdo con la norma ASTM E1820-01 [35]. Este ensayo se utiliza para determinar la resistencia de un material al avance de una grieta, y representa la energía aportada en función del crecimiento de la grieta por medio de las denominadas curvas de resistencia a la fractura o curvas R.

La integral J es una integral de contorno, que en el caso de elementos fisurados define la intensidad de la singularidad de los campos de tensiones y deformaciones en torno al fondo de fisura en régimen elastoplástico. Este parámetro es por tanto adecuado para materiales que presentan una deformación plástica importante antes de la rotura. Además, la integral J tiene asociado un significado energético ya que en régimen elástico su valor coincide con la energía por unidad de área necesaria para romper el material [3].

La elevada tenacidad prevista en los aceros objeto de estudio hace que se haya elegido para caracterizar la tenacidad a fractura el método basado en la integral J.

Las probetas empleadas fueron de tipo compacto (CT), cuya geometría y dimensiones principales se muestran en la *Figura 3.8*. Solamente se ensayaron a fractura probetas del acero CrMo, que fueron mecanizadas en el ITMA.

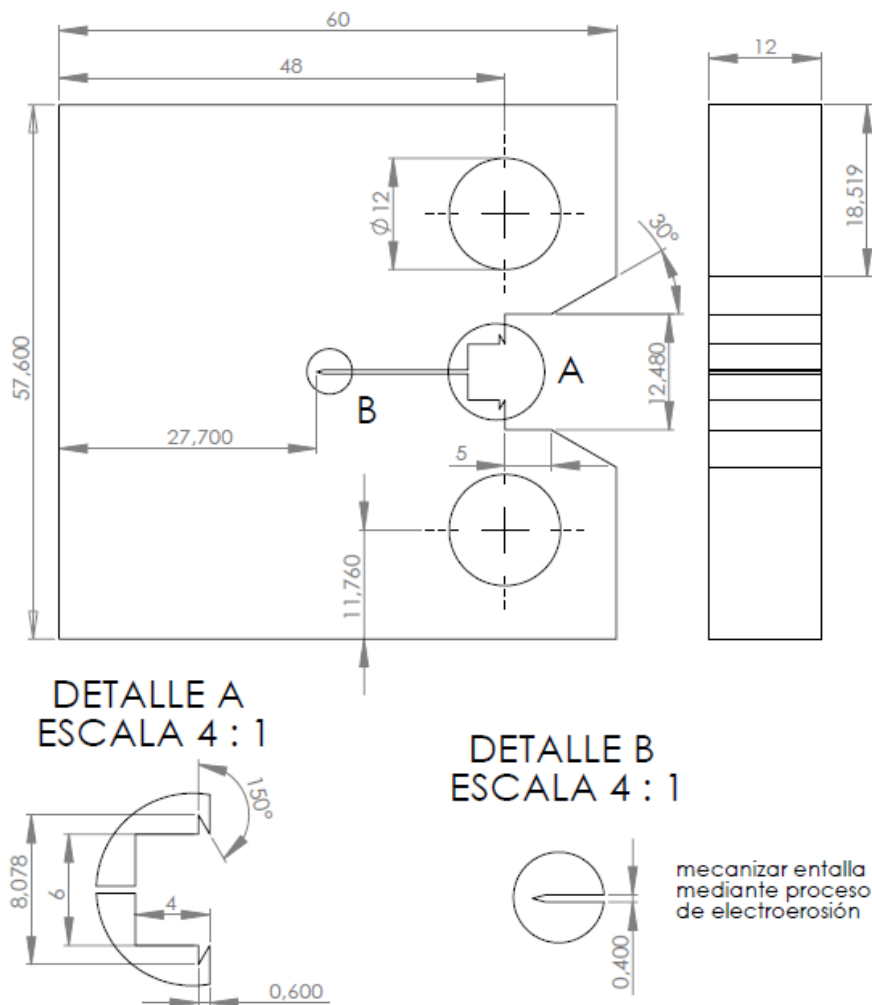


Figura 3.8. Geometría de las probetas compactas utilizada en los ensayos de fractura.

Como se puede observar en la *Figura 3.8 (Detalle A)*, la probeta lleva integrados unos bordes afilados donde se coloca el extensómetro para medir la apertura de la boca de la entalla (COD) durante la realización del ensayo. Una vez mecanizadas las probetas se realizó sobre ellas una entalla de 0.4 mm de radio en su fondo por electroerosión con hilo, que facilitó la prefisuración de la probeta por fatiga (*Figura 3.8 (Detalle B)*).

En primer lugar, como se acaba de exponer, es necesario preagrietar la muestra, haciendo crecer una grieta por fatiga desde el extremo de la entalla para que el tamaño total del defecto sea entre 0,45 y 0,55 el ancho de la probeta (W). Para la fase de preagrietamiento se aplica sobre la probeta una carga senoidal de una amplitud y frecuencia determinadas por la norma [35].

A continuación se realiza el ensayo de fractura propiamente dicho, partiendo de la probeta fisurada. Se utilizó el método de probeta única, que consiste en realizar una serie de descargas elásticas para la determinación de la longitud de fisura a lo largo de todo el ensayo basándose en la flexibilidad de la probeta. Así, en la zona elástica lineal de la rampa inicial de carga han de realizarse al menos tres descargas, a través de cuya pendiente se determina la longitud inicial de la fisura. De igual forma, durante la carga, periódicamente deben realizarse pequeñas descargas de rango elástico lineal, a través de cuya pendiente se estima la longitud de fisura en todo momento. Este proceso continúa hasta que la grieta alcanza una longitud prefijada indicada por la norma [35][3]. Durante el ensayo se registró la carga aplicada en función de la apertura de la boca de la entalla, obteniéndose una gráfica Carga (N) – COD (mm).

Una vez finalizado el ensayo de fractura, la probeta se terminó de romper por fatiga y se midió el tamaño de grieta inicial y final con la ayuda de un proyector de perfiles. De acuerdo con la norma [35], se midió la longitud de la grieta inicial y final en nueve puntos equidistantes, centrados en la probeta y separados $0.005W$ de las aristas de la sección transversal.

A partir de la gráfica Carga – desplazamiento del punto de carga se puede determinar la energía absorbida, U , en cada instante del ensayo con objeto de correlacionarla con el avance de la fisura determinado a través de la flexibilidad en las descargas.

Una vez terminado el ensayo, la obtención de la correspondiente curva, relación $J-\Delta a$, requiere una metodología de cálculo que sigue la formulación de la norma [35], en la que

los valores de la integral J se obtienen como función de la energía, U , el tamaño de la grieta, a y de las dimensiones de la probeta ensayada.

Los ensayos de fractura se han realizado en una máquina de ensayos dinámicos MTS dotada de una célula de carga de 100 kN y un extensómetro MTS colocado en la boca de la entalla, como es muestra en la *Figura 3.9*. Con el fin de determinar la influencia de la velocidad de sollicitación sobre el mecanismo de fragilización del hidrógeno, se realizaron ensayos a 0,4 y 0,04 mm/min, sobre cada material.



Figura 3.9. Pregrietamiento (izquierda). Ensayo de fractura (derecha). Es interesante observar la zona plástica formada en el frente de grieta en el ensayo de fractura.

3.5. Carga de hidrógeno

Existen tres formas básicas de analizar los efectos del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros:

1. Ensayo de las probetas de acero directamente bajo una fuerte presión de hidrógeno (aplicación de la carga mecánica al mismo tiempo que la probeta se expone al hidrógeno gaseoso).
2. Ensayo al aire de probetas pre-cargadas con hidrógeno mediante electrólisis catódica en solución ácida acuosa.
3. Ensayo al aire de probetas pre-cargadas con hidrógeno mediante carga de hidrógeno a presión, utilizando un reactor cargado con hidrógeno a elevada presión y temperatura.

El primer método es la técnica que mejor reproduce la situación real (recuérdese que se está tratando de replicar las condiciones de trabajo de un recipiente cargado con gas hidrógeno a una presión elevada), pero es necesario disponer de unas instalaciones muy costosas y de difícil disponibilidad (no se conoce la existencia en España de ninguna instalación de estas características). El mayor inconveniente de esta técnica es que los ensayos se realizan a temperatura ambiente y por lo tanto la entrada y posterior difusión del hidrógeno en el acero será muy lenta, necesiándose tiempos de ensayo muy prolongados.

El uso de la pre-carga de hidrógeno utilizando un reactor con hidrógeno a presión, tiene la ventaja de poder utilizar una temperatura superior a la ambiente. Dada la variación exponencial del coeficiente de difusión con la temperatura, la cinética de entrada de hidrógeno en el acero se puede acelerar significativamente, de tal manera que tras unas horas podemos alcanzar niveles de hidrógeno semejantes a los que tendríamos tras años de servicio a temperatura ambiente. Por otro lado, el mayor inconveniente de esta forma de actuación reside en la necesidad de llevar a cabo el ensayo mecánico justo tras la carga de hidrógeno (una vez enfriada la probeta) con objeto de limitar su salida.

En este trabajo se utilizó este último método para la carga de hidrógeno, utilizándose un autoclave disponible en las instalaciones del ITMA (*Figura 3.10*).

Los parámetros de carga utilizados se muestran en la *Tabla 3.4*:

Presión	Temperatura	Tiempo	Condiciones de enfriamiento		
190-200 bar	450°C	21h	Enfriamiento controlado hasta 80°C	1h	195 bar

Tabla 3.4. Parámetros de la carga de hidrógeno en el autoclave del ITMA.

Debido a las elevadas presiones de operación, el sistema de cierre del autoclave consta de una serie de pernos de seguridad, que alargan el tiempo de extracción de las probetas del mismo (momento en el que la presión interna se anula y la temperatura ha alcanzado los 80°C aproximadamente) hasta 10 minutos.



Figura 3.10. Reactor de hidrógeno del ITMA [36].

3.6. Transporte de las probetas

Una vez extraídas del autoclave, las probetas fueron sumergidas inmediatamente en nitrógeno líquido (-196°C) para evitar la salida del hidrógeno, ya que a esta temperatura el proceso de difusión es extremadamente lento. Para su transporte en nitrógeno líquido se empleó el contenedor mostrado en la *Figura 3.11*. La duración media del transporte desde el ITMA hasta el laboratorio de Ciencia de Materiales de la EPI de Gijón fue de aproximadamente 30 minutos.

Una vez en el laboratorio es necesario proceder a la extracción de las probetas del nitrógeno líquido para realizar los ensayos (*Figura 3.11*).

Para que se cumpla la condición de temperatura ambiente necesaria en los ensayos de tracción y de fractura y de esta manera evitar los efectos fragilizantes de las bajas

temperaturas, es necesario dejar calentar las probetas al aire. Con el software de elemento finitos Abaqus CAE se estimó un coeficiente de convección $h=22\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ entre la superficie de la probeta y el aire calmado del laboratorio. El tiempo estimado de calentamiento de las probetas desde -196°C hasta los 10°C en la superficie fue de 13 min, por lo que por norma general, para asegurar que el centro de las probetas no seguía demasiado frío, se dejaron calentar al aire durante 20 - 25 min antes de iniciar el ensayo.

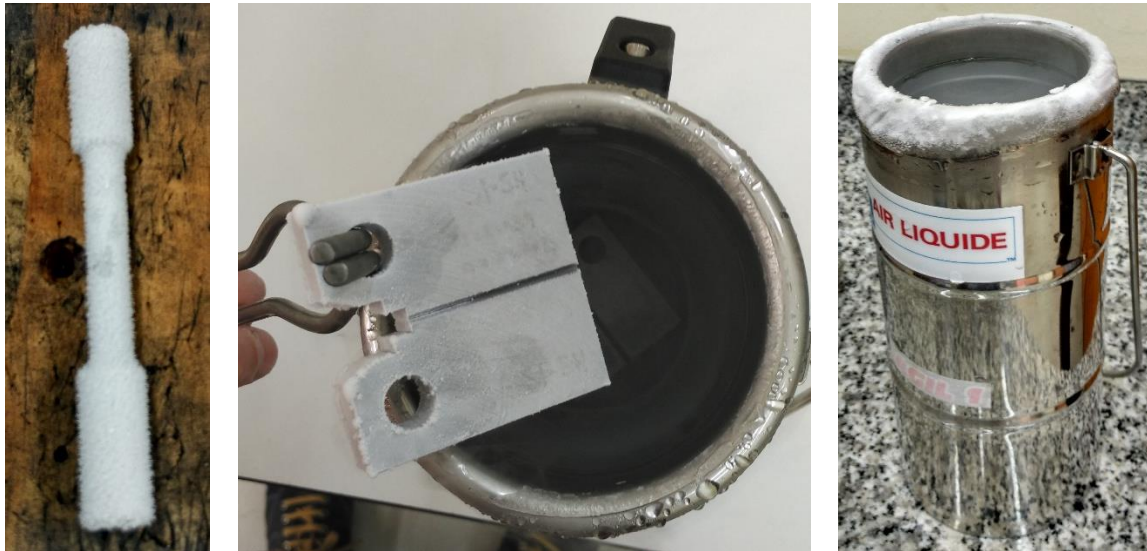


Figura 3.11. Probetas de tracción (izquierda) y de fractura (centro) recién extraídas del nitrógeno líquido y recipiente utilizado para su transporte (derecha).

3.7. Medida del contenido de hidrógeno

El equipo utilizado para medir el contenido de hidrógeno de las probetas y realizar los perfiles de evolución del hidrógeno fue el analizador de hidrógeno Leco DH-603, que se muestra en la *Figura 3.12*, y que permite medir concentraciones de hidrógeno entre 0,1 y 2500 ppm.

El fundamento de medida del equipo se basa en la diferencia de conductividad térmica entre un flujo de gas de referencia de nitrógeno puro, y un flujo de gas portador, que además de nitrógeno contiene el hidrógeno extraído de la muestra. Para medir esta diferencia de conductividad y traducirlo a una diferencia de potencial que pueda ser interpretada por el software (que finalmente nos aporta los miligramos de hidrógeno), el equipo utiliza un Puente de Wheatstone.

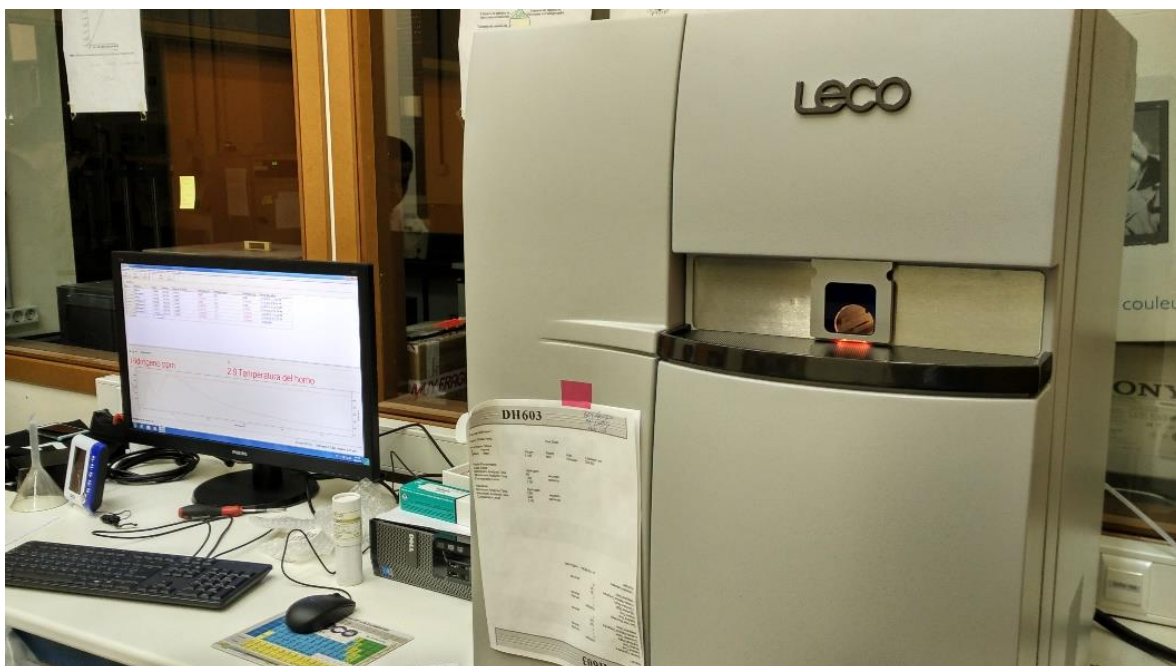


Figura 3.12. Analizador de hidrógeno LECO DH-603 utilizado para medir el contenido de hidrógeno.

▪ **Calibración**

En primer lugar se realizó la calibración del equipo utilizando patrones de calibración certificados de 1, 3, 5 y 7 ppm suministrados por Leco. La curva obtenida, que se muestra en la Figura 3.13 permite medir en el rango 0 – 35 µg cometiendo un error despreciable.

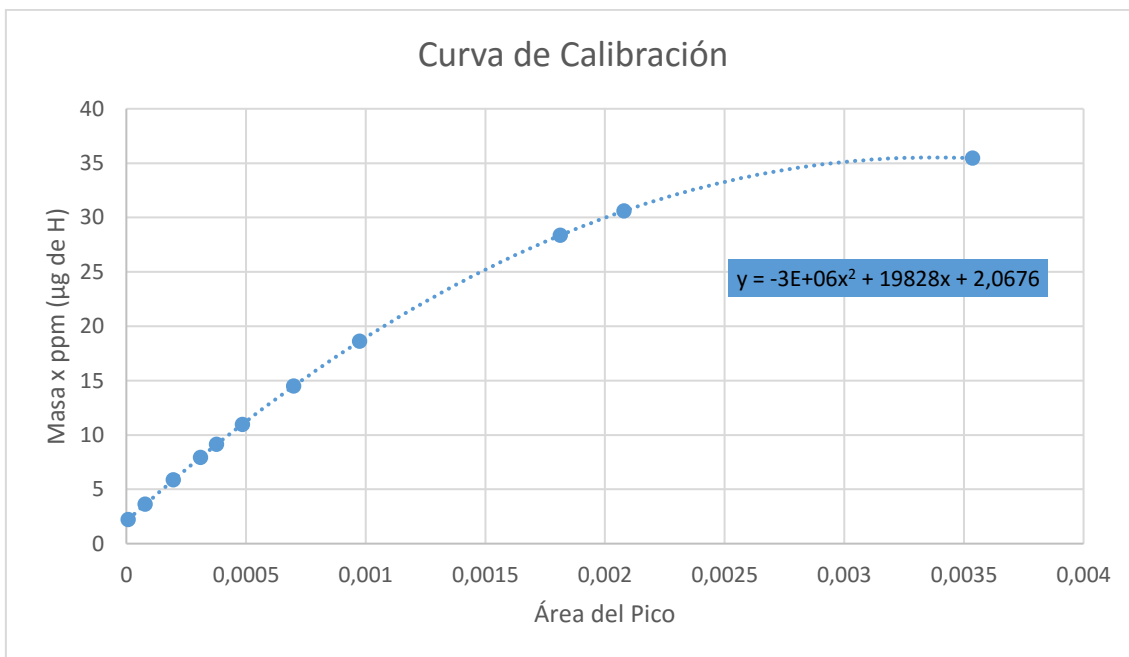


Figura 3.13. Curva de calibración del equipo.

La ecuación de la curva de calibración se muestra en la propia *Figura 3.13* y se observa que para valores por debajo de 20-30 μg (o ppm x masa de la muestra) el comportamiento del equipo es aproximadamente lineal.

Como aclaración, el archivo de salida del equipo es una gráfica en la que se representa una intensidad de señal a lo largo del tiempo, que es función de la diferencia de potencial medida en el Puente de Wheatstone. Posteriormente, el software instalado integra esa curva y calcula su área (Área del Pico), que es lo que representa el eje horizontal en la *Figura 3.13*. Con el valor del área el propio equipo calcula los microgramos de hidrógeno desprendidos de la muestra y como se conoce su masa, que se ha medido previamente, se obtiene directamente la concentración de hidrógeno en partes por millón.

▪ **Obtención de las curvas de desorción de hidrógeno**

El analizador de hidrógeno se ha utilizado para determinar las curvas de desorción, es decir, la variación de la concentración de hidrógeno en el acero (ppm de hidrógeno) en función del tiempo de permanencia a temperatura ambiente. Una vez obtenidas estas curvas, se podrá estimar con suficiente exactitud la cantidad de hidrógeno que se pierde durante la realización de los ensayos mecánicos, que dependerá de la velocidad de carga utilizada.

Para la obtención de estas curvas se utilizaron pines cilíndricos de 30 mm de longitud y 10 mm de diámetro, con una masa aproximada de 20 g, que al igual que las probetas de tracción y de fractura fueron mecanizados en el ITMA (CrMo) y en Talleres Tejedor S.L. (HS). La extracción de los pines a partir de una rebanada de material se muestra en la *Figura 3.14*.

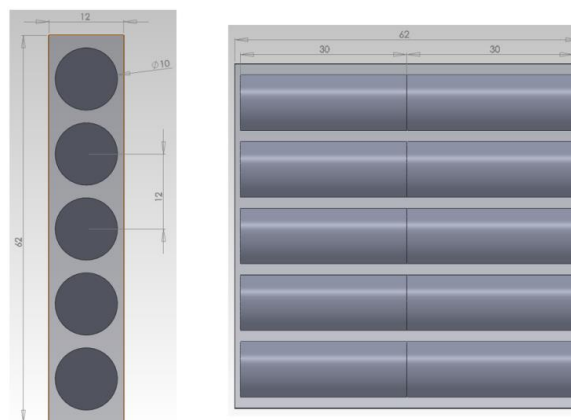


Figura 3.14. Extracción de los pines a partir de una rebanada.

El proceso llevado a cabo para la obtención de los perfiles de concentración de hidrógeno se describe a continuación:

1. Extracción de los pines del recipiente con nitrógeno líquido. Se asume que no ha salido prácticamente hidrógeno desde que se sacan del autoclave hasta el momento de la extracción. Se toma este instante como tiempo de referencia, $t = 0$ min. Los pines se dejan a temperatura ambiente.
2. A partir de este momento se introducirá un pin en el analizador cada cierto tiempo, con objeto de estudiar el ritmo de salida del hidrógeno del acero. Se ha utilizado un tiempo máximo de aproximadamente 48 horas.
3. Antes de introducir un pin en el analizador es necesario desengrasarlo y limpiarlo para que no interfiera en la medida. Para ello se introduce en un baño de acetona agitado con ultrasonidos durante 5 min.
4. Posteriormente se seca el pin cuidadosa y rápidamente con aire caliente (se ha demostrado que secarlo con aire caliente o frío no influye en el contenido de hidrógeno medido).
5. Se pesa el pin para poder expresar el resultado de la medida en ppm.
6. Se introduce en el Leco y se lleva a cabo el ensayo.

Los parámetros de ensayo utilizados para medir el contenido de hidrógeno de los pines se muestran en la *Tabla 3.5*.

Ensayo	Muestras	Temperatura	Caudal N ₂	Tiempo max. ensayo
Medida de contenido total de H	Pines cilíndricos Ø 10 mm (20g)	1100°C	3 litros/minuto	400s

Tabla 3.5. Parámetros de los ensayos para la medida del contenido de hidrógeno.

4. Resultados

4.1. Caracterización de los materiales estudiados

En la *Figura 4.1* se muestra la microestructura a 5000 aumentos de cada uno de los aceros estudiados, obtenida con el microscopio electrónico de barrido de alta resolución.

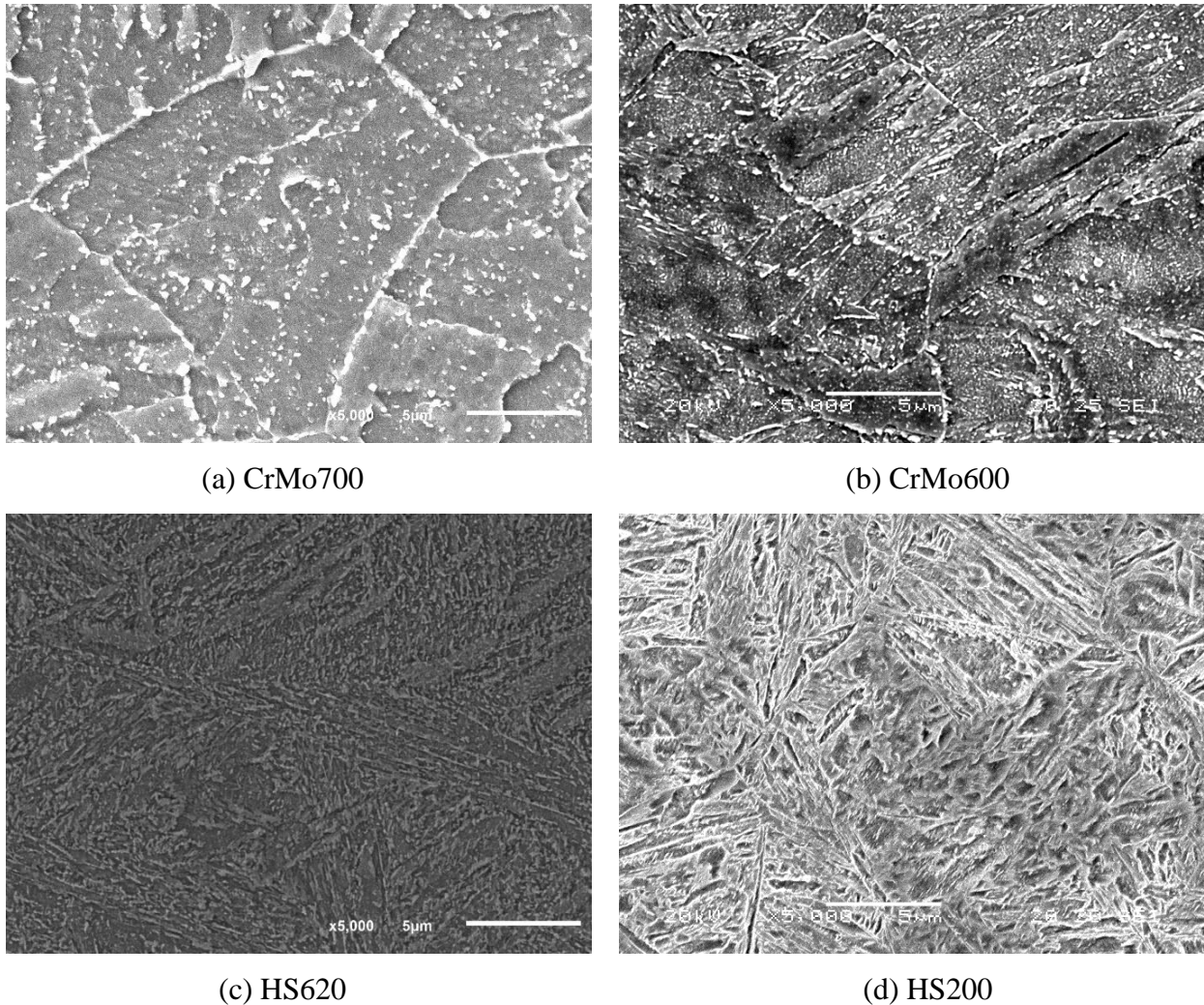


Figura 4.1. Microestructura de los materiales estudiados (SEM). 5000x.

La *Figura 4.1 (a)* correspondiente al acero CrMo en su estado de recepción muestra una distribución de carburos bastante homogénea, con carburos precipitados en las juntas de grano y también en su interior, como es lógico, después del revenido a alta temperatura aplicado (700°C, 4.5 horas). Se comprobó mediante un análisis químico en el microscopio electrónico de barrido que predominaban los carburos de cromo (acero aleado con 2,23% de cromo y 1% de molibdeno). Además los carburos presentes en el CrMo700 son más

redondeados en comparación a los encontrados en el mismo acero CrMo600, templado y revenido a 600°C durante 2h, cuya microestructura se muestra en la *Figura 4.1 (b)*. La menor temperatura de revenido de este acero también supone que la fase matriz ferrítica (martensita revenida) estará más distorsionada, con mayores tensiones internas y tendrá una densidad de dislocaciones apreciablemente mayor. Estas diferencias microestructurales quedan reflejadas en la *Tabla 4.1*, donde se muestran las propiedades mecánicas medidas en ambos aceros. En resumen, conocida la microestructura de las dos variantes de acero CrMo, cabe esperar que el acero CrMo600 sea capaz de concentrar más hidrógeno en los defectos microestructurales y sea por lo tanto más susceptible al fenómeno de FPH que el acero CrMo700.

ACERO	Dureza Vickers HV	Límite elástico σ_{ys} [MPa]	Tensión de rotura σ_{ut} [MPa]	Alargamiento a rotura Δl [%]
CrMo700	204	443	580	26,53
CrMo600	284	774	920	19,4
HS620	290	894	1066	13,76
HS200	585	1506	1581	2,74

Tabla 4.1. Propiedades mecánicas de los aceros estudiados.

Por otro lado, se han comparado también las microestructuras del acero HS en estado de recepción, templado en aceite y doblemente revenido a 620°C durante 2h (*Figura 4.1 (c)*) con el mismo acero templado en agua y revenido a 200°C durante 2h (*Figura 4.1 (d)*). Las diferencias en el tratamiento térmico se ven claramente reflejadas tanto en la microestructura como en las propiedades mecánicas de ambos aceros (*Tabla 4.1*). El acero HS620 tiene una microestructura mucho más homogénea, con carburos precipitados en la fase matriz martensítica, mientras que el HS200 muestra una microestructura acicular característica de la martensita revenida a baja temperatura en la que no se observa precipitación de carburos (tiene lugar a temperaturas de revenido mayores). En este caso, también es posible apoyarse en las propiedades mecánicas de ambos aceros (*Tabla 4.1*) para darse cuenta de que el acero HS200 es un material más dislocado y relativamente frágil incluso sin hidrógeno y bajo cargas de tracción. En este contexto, es de esperar que el acero HS200 acumule mucho más hidrógeno y por lo tanto sea mucho más susceptible a la fragilización que el HS620.

4.2. Curvas de desorción de hidrógeno

En la *Figura 4.2* se muestran las curvas de desorción de hidrógeno obtenidas para cada uno de los aceros estudiados (no ha sido posible presentar la curva de desorción del CrMo en su estado de recepción).

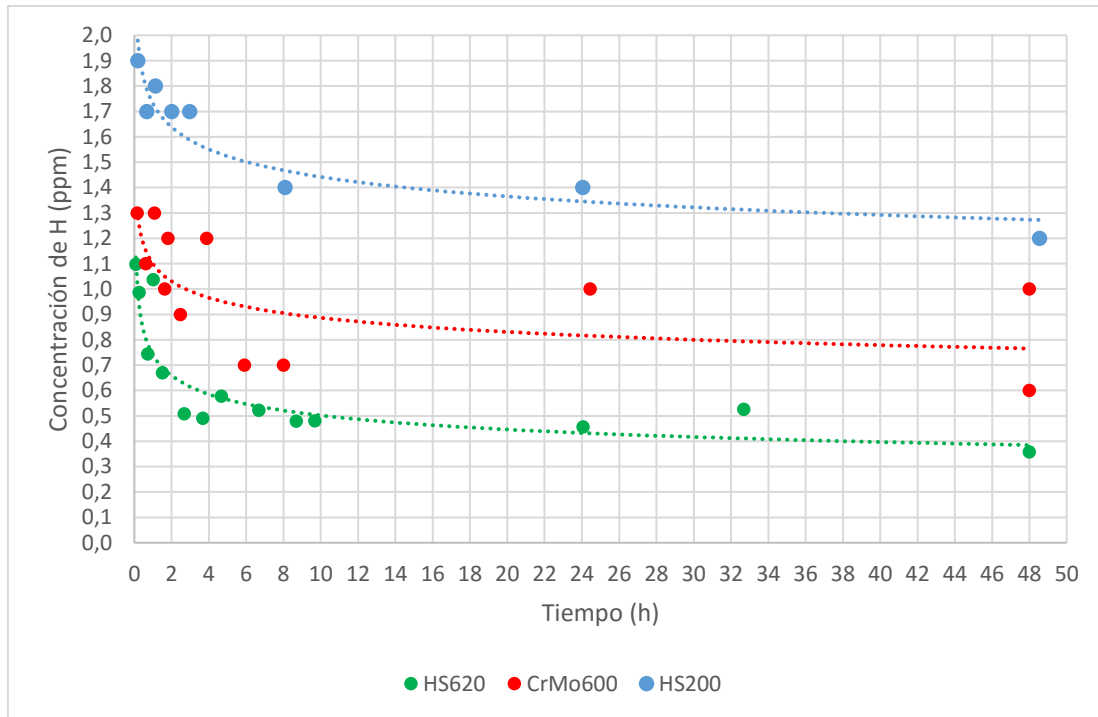


Figura 4.2. Curvas de desorción de hidrógeno de los tres aceros estudiados.

Como era de esperar después de analizar las características microestructurales de cada uno de los materiales, el acero HS200 es el que presenta una mayor concentración de hidrógeno inicial (1,9 ppm), debido a la presencia de un mayor número de trampas microestructurales, que favorecen el atrapamiento del hidrógeno en la red. Le siguen el CrMo600 (1,3 ppm) y el HS620 (1,1 ppm), aunque el contenidos inicial de hidrógeno introducido en estos dos últimos es bastante parecido. Las curvas de salida de hidrógeno para el menor tiempo de permanencia a temperatura ambiente en los tres aceros se muestran en la *Figura 4.3*. Es interesante observar las curvas obtenidas para cada acero, que representan la salida de hidrógeno a lo largo del tiempo de ensayo, ya que pueden dar una idea de cómo interacciona el acero con las singularidades estructurales de cada acero. La *Figura 4.4* muestra las curvas de salida del hidrógeno de los tres aceros a nivel comparativo, es decir, cuando se ha medido una cantidad de hidrógeno similar en los tres aceros.

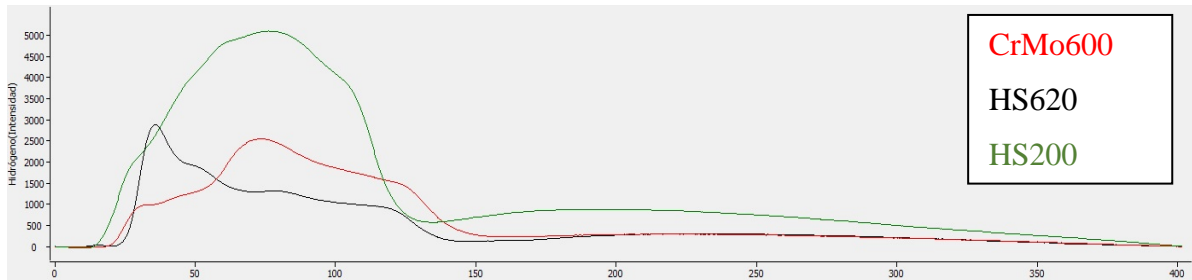


Figura 4.3. Medidas de la concentración inicial de hidrógeno medida encada material. Curvas obtenidas con el analizador de hidrógeno Leco DH-603.

El acero HS200 es el único que muestra una salida significativa de hidrógeno a tiempos largos (entre 150 y 350 s), que correspondería a hidrógeno fuertemente atrapado. Por otro lado, el acero CrMo600 parece tener el hidrógeno más fuertemente atrapado que el HS620 (en los dos se ha utilizado una temperatura de revenido similar), ya que el pico que indica la mayor salida de hidrógeno se sitúa en un tiempo claramente superior (75 s frente a 40-50 s en el HS). De hecho en el CrMo600 ha quedado retenido bastante H (0,7 ppm) tras las 48 h a temperatura ambiente, mientras en el HS620, el hidrógeno residual es bastante menor (0,4 ppm). En la *Tabla 4.2* se resumen los resultados obtenidos

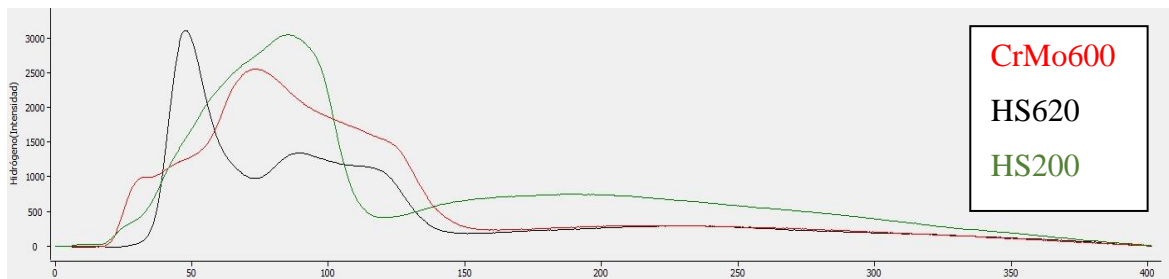


Figura 4.4. Curvas de medida de hidrógeno en los tres aceros (Leco DH-603).

Acero	$H_{\text{introducido}}$ (ppm)	$H_{\text{residual}} \text{ Tras } 48 \text{ h}$ (ppm)	$H_{\text{difusible}} H_{\text{intr}} - H_{\text{res}}$ (ppm)
Cr-Mo600	1,3	0,7	0,6
HS620	1,1	0,4	0,7
HS200	1,9	1,2	0,7

Tabla 4.2. Resumen de los resultados obtenidos.

4.3. Ensayos de tracción

El efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros estudiados se analizó principalmente mediante ensayos de tracción, cuyos resultados se exponen a continuación. Además con objeto de entender los micromecanismos de fractura que tuvieron lugar se complementa el estudio con una serie de fractografías obtenidas con el SEM, realizadas sobre las superficies de fractura de las probetas de tracción. Algunos de los materiales cargados con hidrógeno se ensayaron a dos velocidades diferentes (0,4 y 0,04 mm/min) para analizar el efecto de ésta en el fenómeno de fragilización. Las probetas sin hidrógeno se ensayaron todas a 0,4 mm/min.

4.3.1. CrMo700

En la *Figura 4.5* se han representado las curvas tensión-deformación correspondientes al acero CrMo700 con y sin hidrógeno, ambos ensayados a 0,4mm/min.

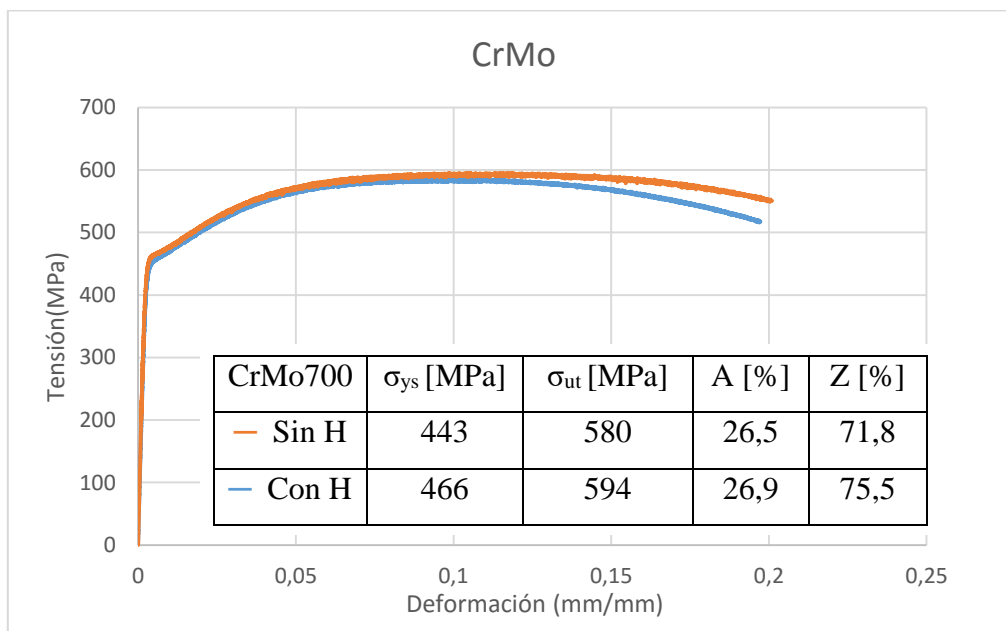


Figura 4.5. Curvas tensión-deformación correspondientes al acero CrMo700 con y sin hidrógeno.

A partir de las gráficas podría decirse que en el ensayo de tracción este acero no ha mostrado síntomas de fragilización, como también puede deducirse de los valores del límite elástico, la tensión de rotura, el alargamiento y la estricción, que han sido incluidos en la misma *Figura 4.5*.

Esto se confirma con las superficies de rotura mostradas en la *Figura 4.6*. Tanto la probeta ensayada sin hidrógeno como la ensayada con hidrógeno presentaron un micromecanismo de fractura dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos.

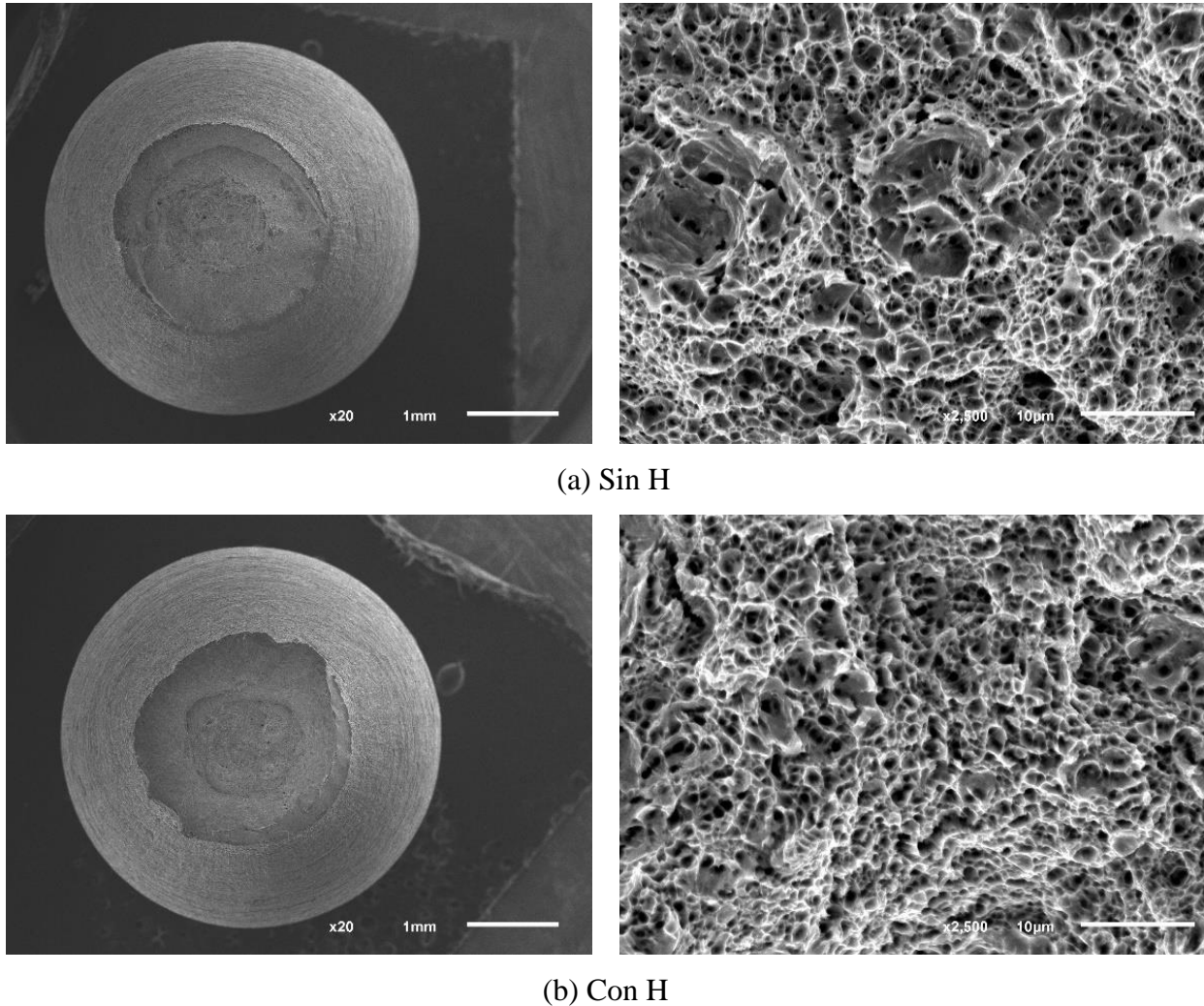


Figura 4.6. Macro (20x) y micrografías (2500x) de las superficies de fractura de las probetas de tracción del CrMo700 (a) sin hidrógeno y (b) con hidrógeno.

4.3.2. CrMo600

En la *Figura 4.7* se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para el acero CrMo600. En este caso, como se puede apreciar en las gráficas, en las probetas con hidrógeno ensayadas a 0,4mm/min casi no se aprecia fragilización (la disminución en la carga de rotura y límite elástico son despreciables). Sin embargo, en aquellas que fueron ensayadas a una velocidad 10 veces menor (0,04mm/min) es posible advertir una ligera disminución tanto de la carga de rotura, como del alargamiento. La fragilización a esta

velocidad también se puede apreciar en las fractografías mostradas en la *Figura 4.8*, y puede deberse a que a bajas velocidades el hidrógeno tiene más tiempo para difundir hacia las potenciales zonas de fragilización.

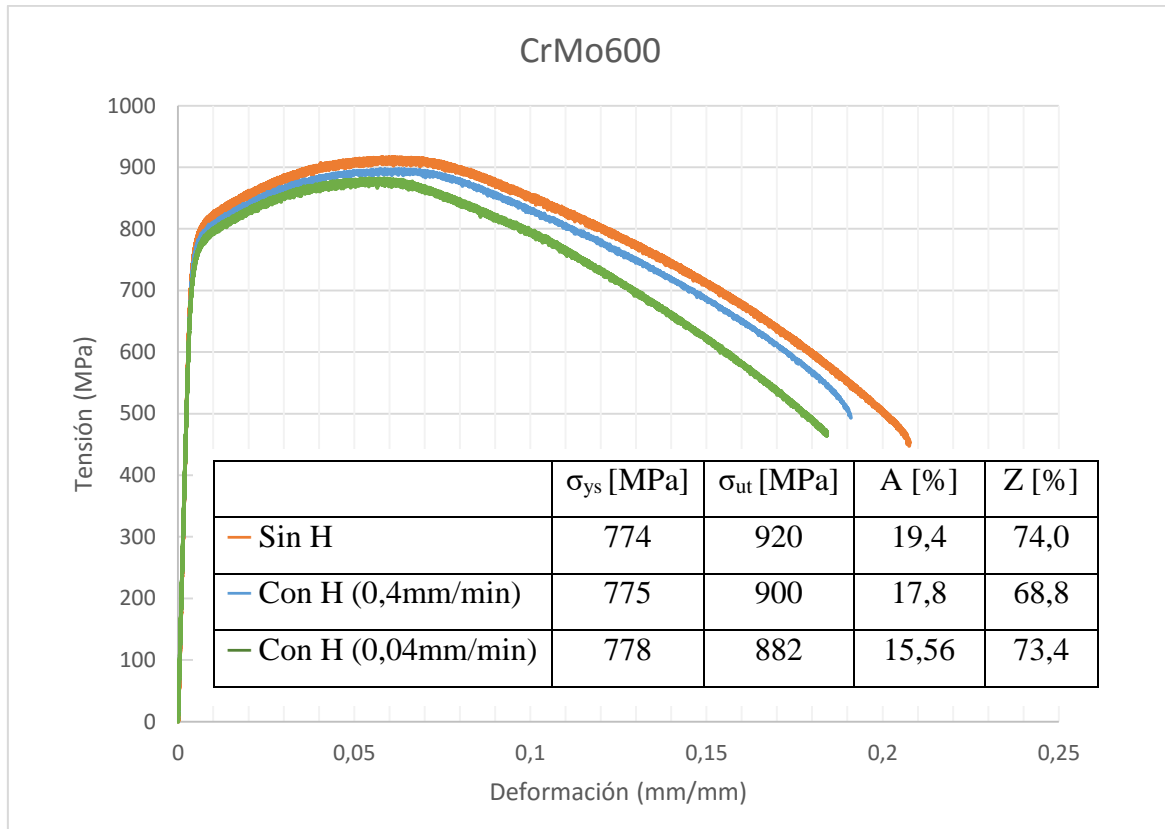
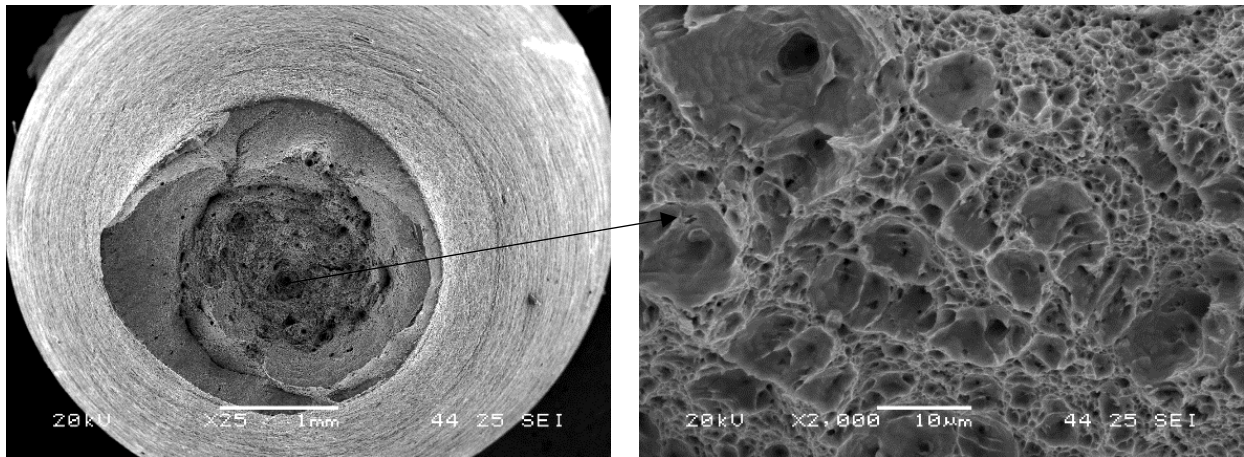


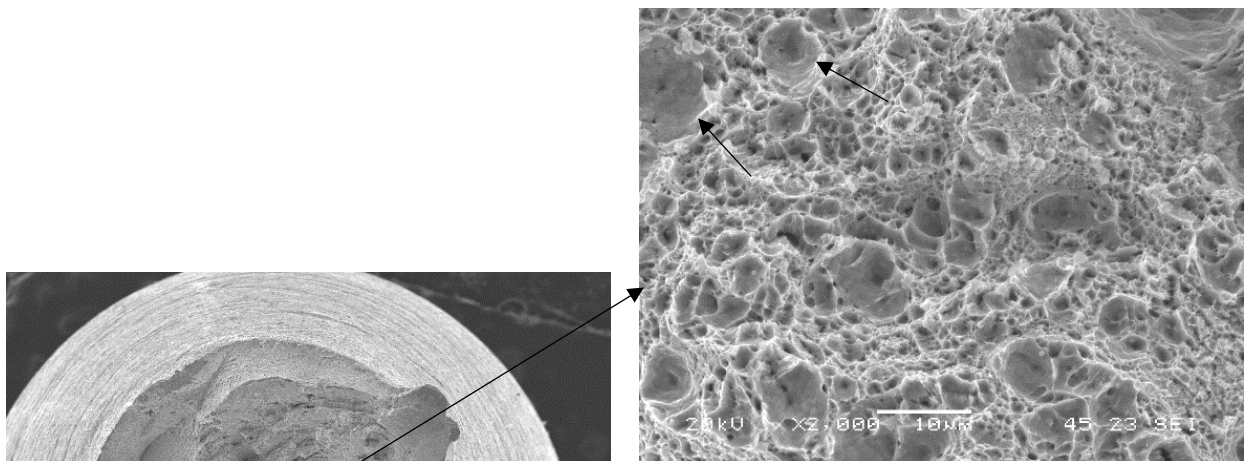
Figura 4.7. Curvas tensión-deformación correspondientes al acero CrMo600 sin hidrógeno y con hidrógeno (1,3ppm) a dos velocidades distintas.

En la *Figura 4.8 (a)* se muestra la superficie de fractura del acero CrMo600 ensayado sin hidrógeno. La fractografía a 2000 aumentos evidencia que el micromecanismo de fractura predominante fue dúctil, coalescencia de microhuecos. Si se compara con la superficie de la *Figura 4.8 (b.1)*, perteneciente al centro de la probeta y también a 2000 aumentos, se observa que en esta última los microhuecos son algo más pequeños y además se observan zonas planas de forma perfectamente circular como las indicadas con flechas negras, cuyo origen seguramente esté ligado a la acumulación de hidrógeno.

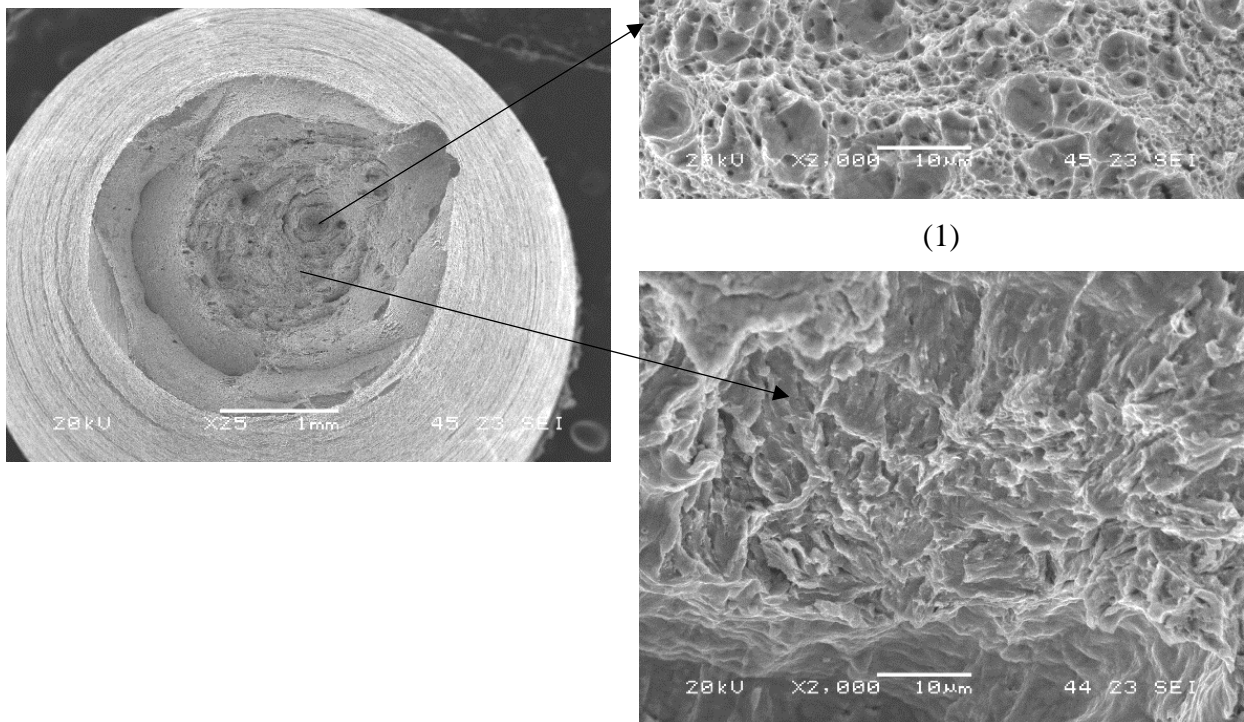
Por otro lado, en la probeta con hidrógeno se encontraron zonas más planas con apariencia de pseudo-clivaje, propios de una fractura más frágil, como se muestra en la *Figura 4.8 (b.2)*.



(a) Sin H



(1)



(2)

(b) Con H a 0,04mm/min.

Figura 4.8. Macro (25x) y micrografías (2000x) de las superficies de fractura de las probetas de tracción del CrMo600 (a) sin hidrógeno y (b) con 1,3ppm de H a 0,04mm/min.

4.3.3. HS620

En la *Figura 4.9* se puede observar que las diferencias entre los ensayos de tracción sin hidrógeno y con 1,1ppm de hidrógeno no son significativas en el acero HS620. Los valores de límite elástico, tensión de rotura y alargamiento solo han disminuido muy ligeramente tras la carga de hidrógeno, siendo el aumento de la estricción más notable.

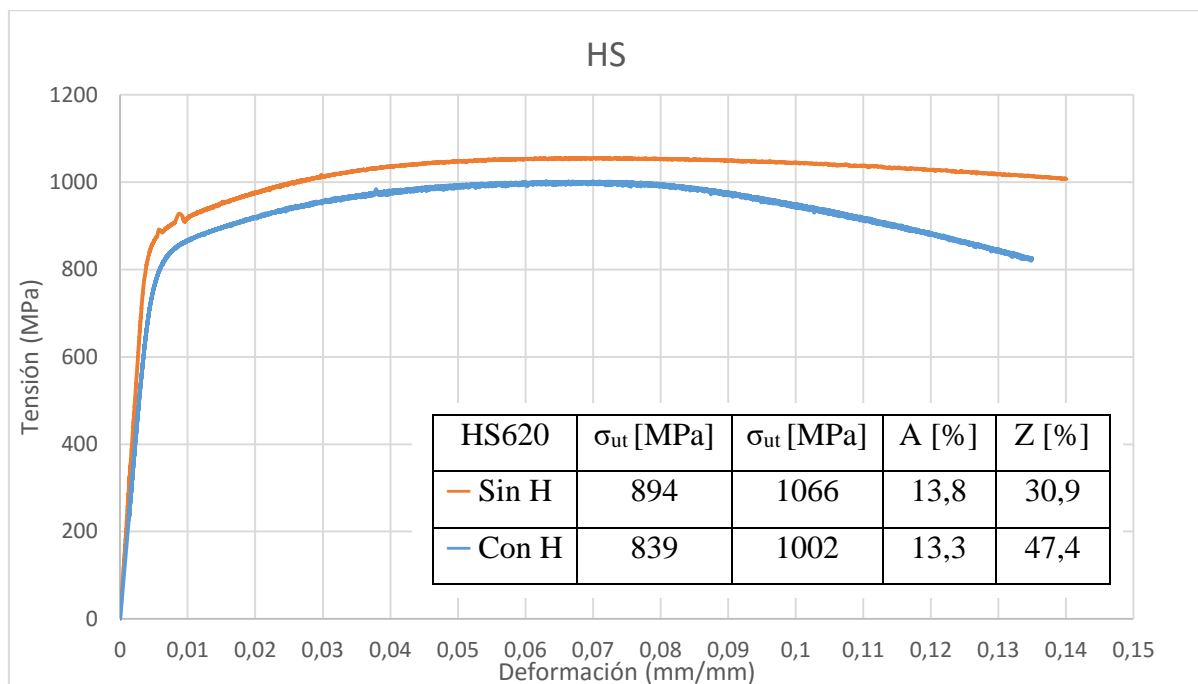
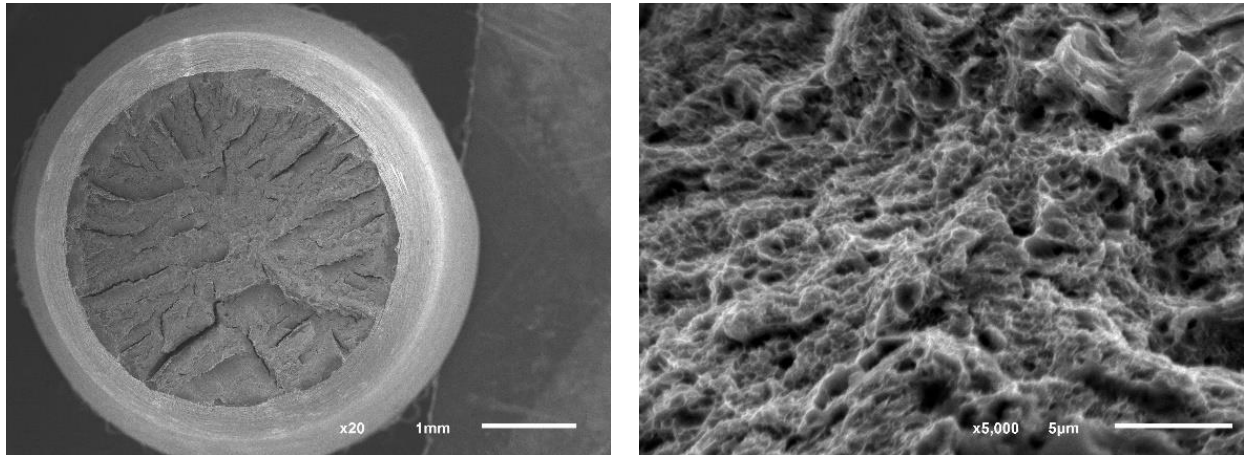
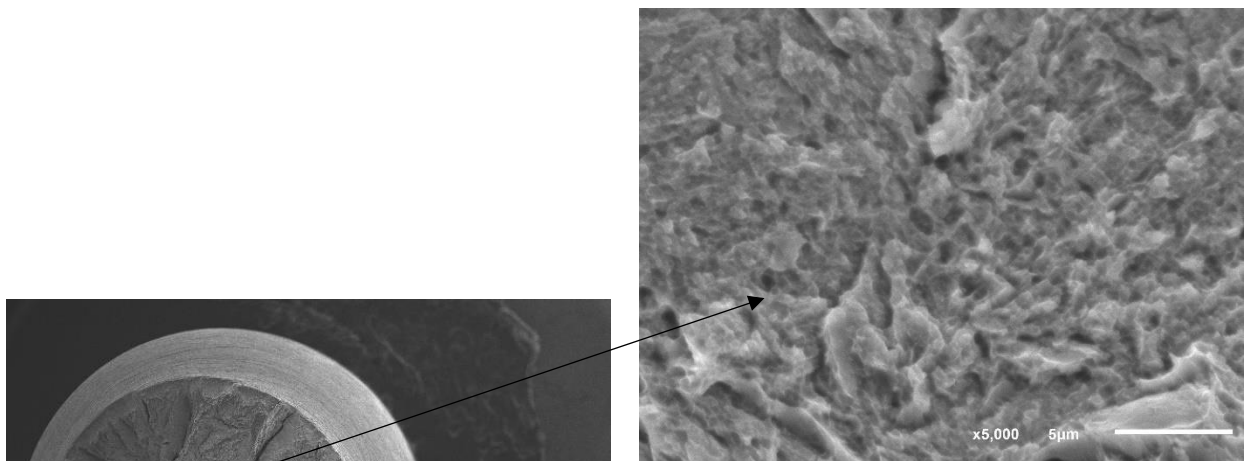


Figura 4.9. Curvas tensión-deformación correspondientes al acero HS620 sin hidrógeno y con hidrógeno (1,1ppm).

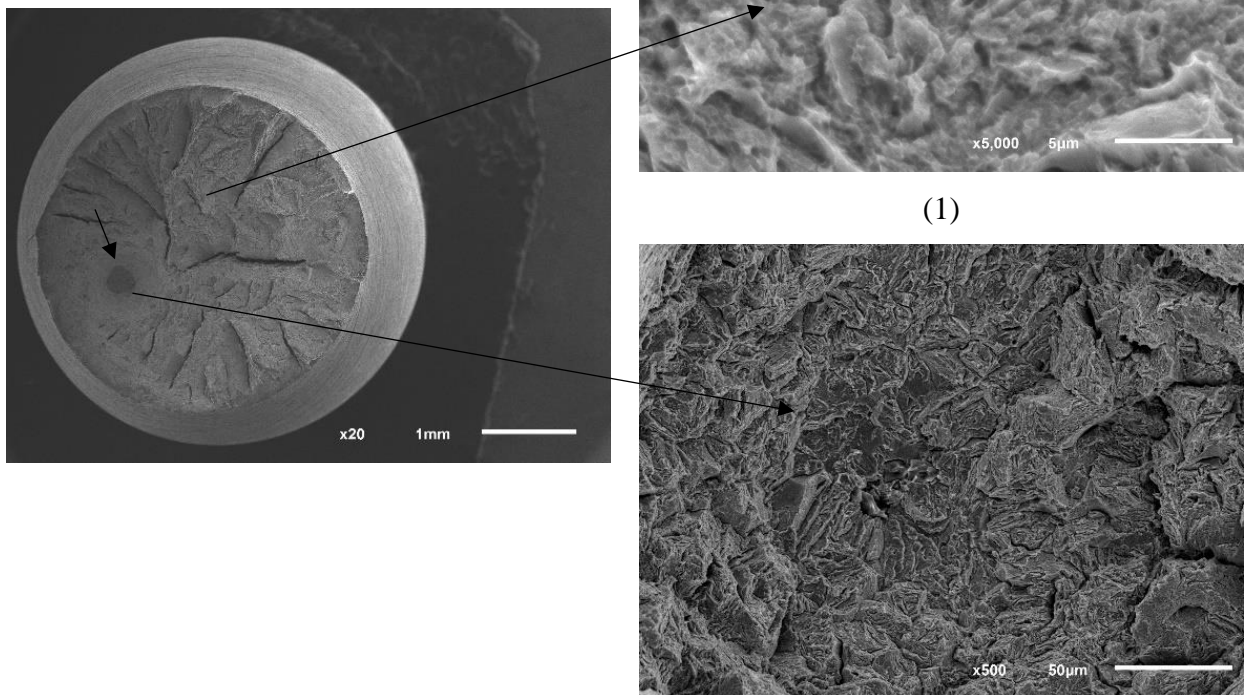
En la *Figura 4.10 (a)*, perteneciente a la probeta ensayada sin hidrógeno, se aprecian microhuecos de muy pequeño tamaño, revelando un micromecanismo de fractura dúctil. Es curioso observar las diferencias existentes entre las superficies de fractura del acero HS620 ensayado con y sin hidrógeno tomadas a 20 aumentos. A pesar de que en general son bastante similares (marcas radiales), en el caso de la probeta con hidrógeno destaca una zona diferente, plana y con forma circular, indicada con una flecha negra. Si observamos esta zona a 500 aumentos *Figura 4.10 (b.2)* se aprecian, además de microhuecos, abundantes planos de clivaje e incluso zonas con fractura intergranular, característica del fenómeno de fragilización por hidrógeno. Se puede pensar que esta zona puede haber sido un acumulador de hidrógeno en el que se ha alcanzado la concentración crítica, dando lugar a una fractura frágil.



(a) Sin H



(1)



(2)

(b) Con H

Figura 4.10. Macro (20x) y micrografías (5000x y 500x) de las superficies de fractura de las probetas de tracción del HS620 (a) sin hidrógeno y (b) con 1,1ppm de H.

4.3.4. HS200

La fragilización debido al hidrógeno es mucho más evidente en el acero HS200, tal y como se puede apreciar en la *Figura 4.11*. Sin hidrógeno este acero tiene una resistencia mecánica de 1581MPa y un alargamiento del 2,74% viéndose reducidos estos valores a 968MPa y 0% respectivamente con la presencia de 1,9 ppm de hidrógeno. La fragilización es todavía más notable para una velocidad de carga 10 veces menor (no se dispone de la curva a velocidad de 0,04mm/min), viéndose reducida la resistencia mecánica hasta 823MPa, es decir a bajas velocidades la resistencia mecánica disminuye casi un 50% respecto al ensayo sin hidrógeno.

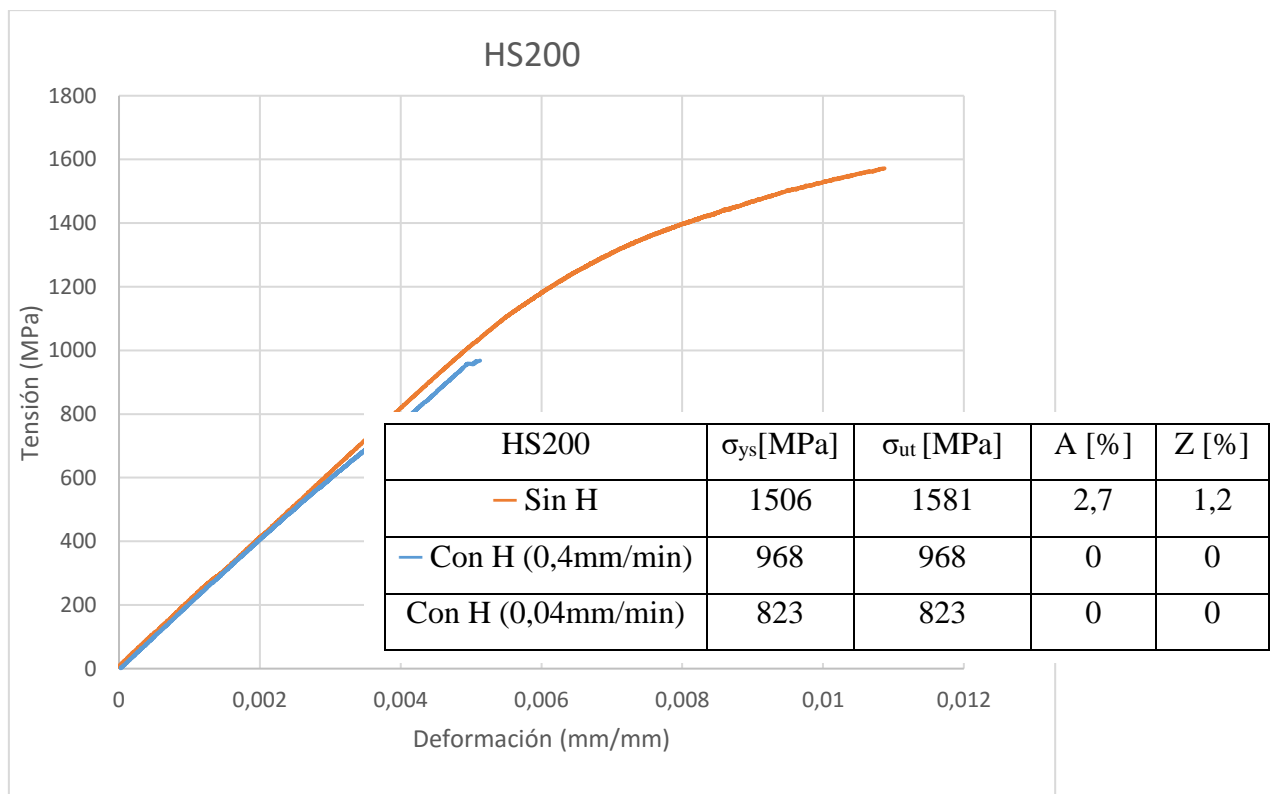
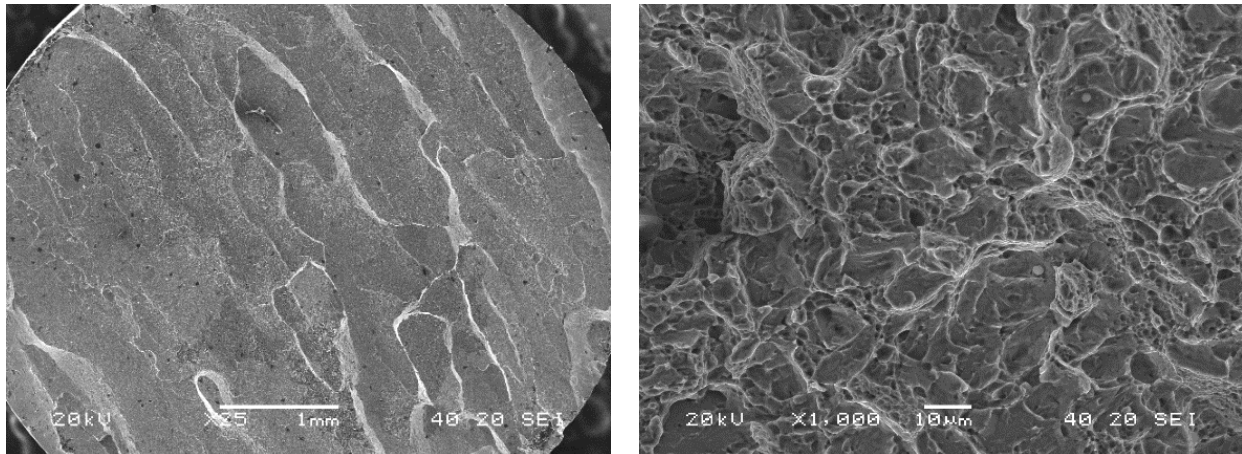


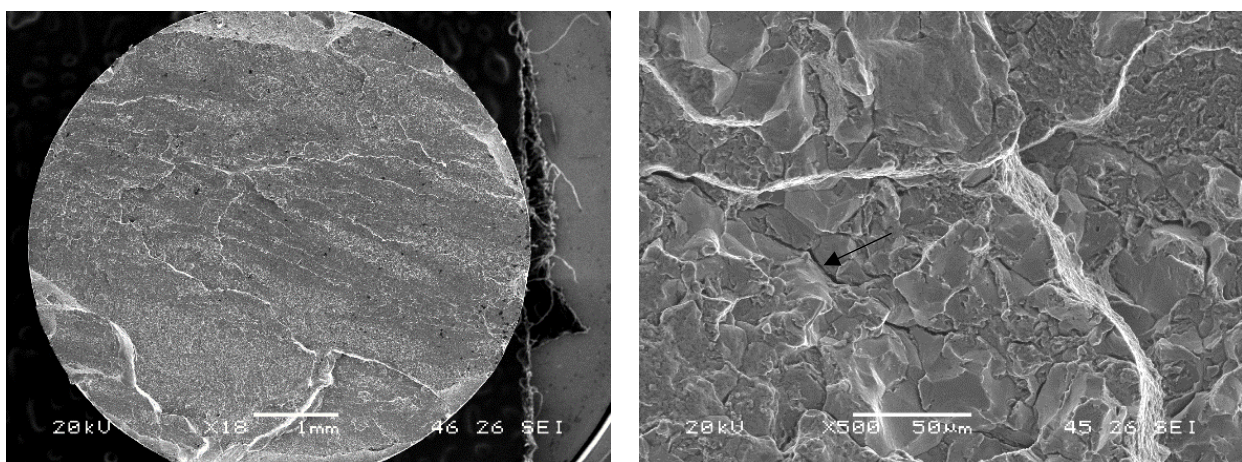
Figura 4.11. Curvas tensión-deformación correspondientes al acero HS200 sin hidrógeno y con hidrógeno (1,9ppm).

La fragilización del acero HS200 debido al hidrógeno queda confirmada en las fractografías de la *Figura 4.12*. La inherente fragilidad del acero HS200 sin hidrógeno hace que el macromecanismo de fractura observado a pocos aumentos sea similar al de la probeta con hidrógeno (fractura frágil debido a la mínima deformación plástica de las probetas). Sin embargo, en las imágenes tomadas a más aumentos, es posible diferenciar

los micromecanismos de fractura predominantes. En la *Figura 4.12 (a)*, que corresponde al acero sin hidrógeno, se observa una mezcla de clivajes y coalescencia de microhuecos, mientras que en la *Figura 4.12 (b)* la fractura es fundamentalmente intergranular, apreciándose algún clivaje, zonas planas (arriba a la derecha) y numerosas grietas secundarias, como las indicadas con flechas negras.



(a) Sin H



(a) Con H

Figura 4.12. Macro (25x y 18x) y micrografías (1000x y 500x) de las superficies de fractura de las probetas de tracción del HS200 (a) sin hidrógeno y (b) con 1,9 ppm de H.

4.4. Ensayos de tenacidad a fractura

Adicionalmente se llevaron a cabo tres ensayos de tenacidad a la fractura J sobre el material CrMo700 para estudiar la influencia del hidrógeno en esta propiedad del material. Uno de los ensayos se utilizó para caracterizar el material base sin hidrógeno y se realizó a una velocidad de 1mm/min. Los otros dos se llevaron a cabo sobre probetas

cargadas con hidrógeno y se utilizaron dos velocidades distintas, 1mm/min y 0,1mm/min, con objeto de analizar la influencia de la velocidad de aplicación de la carga en el fenómeno de fragilización. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 4.13*.

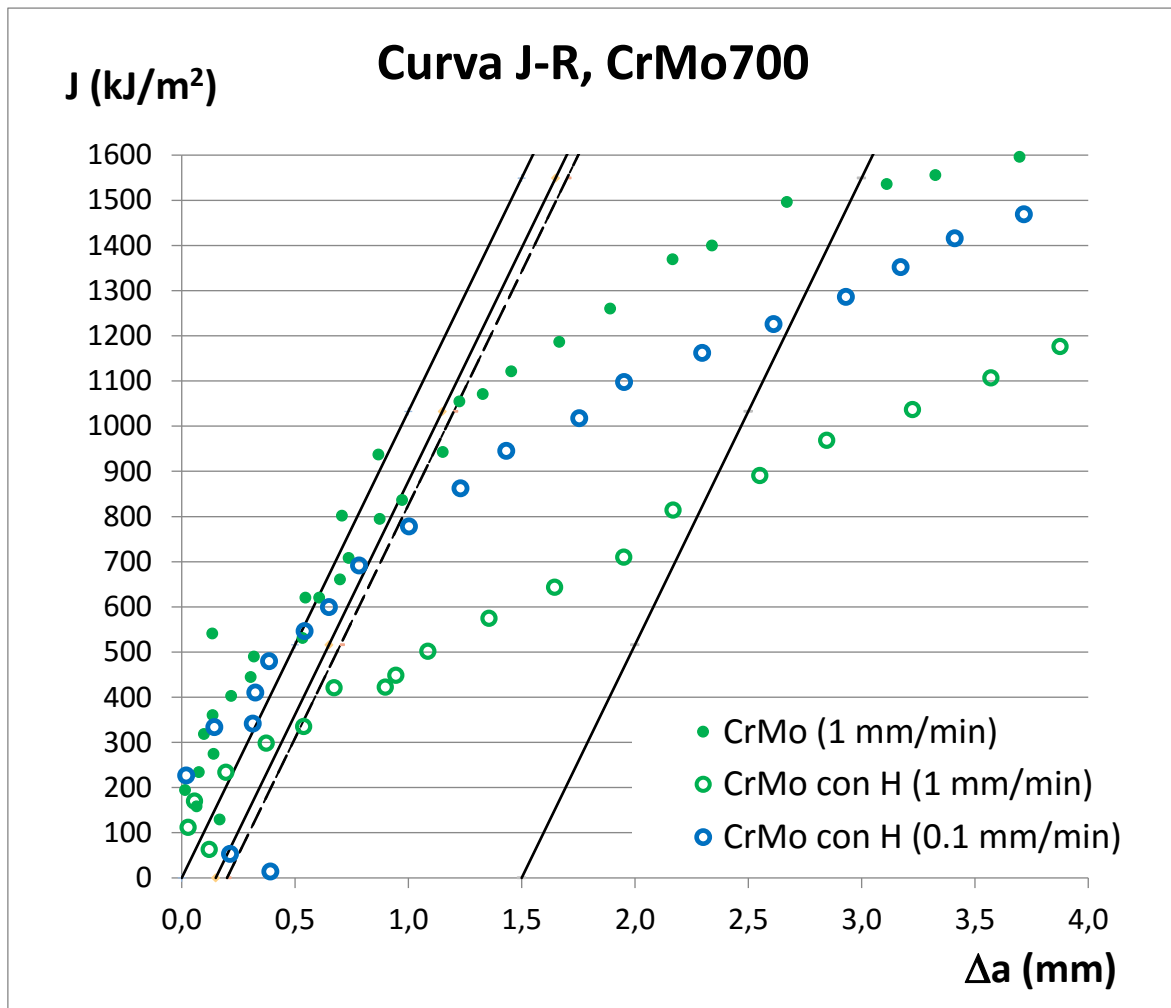


Figura 4.13. Curva J-R perteneciente al acero CrMo700.

Se observa como la energía necesaria para hacer crecer la grieta en el CrMo700 sin hidrógeno es apreciablemente mayor que cuando tiene hidrógeno. En la *Tabla 4.3* se resumen los valores obtenidos en el ensayo de tenacidad de fractura, J_{IQ} , que no son valores críticos por no cumplir la condición de deformación plana (de todos modos se han utilizado entallas laterales).

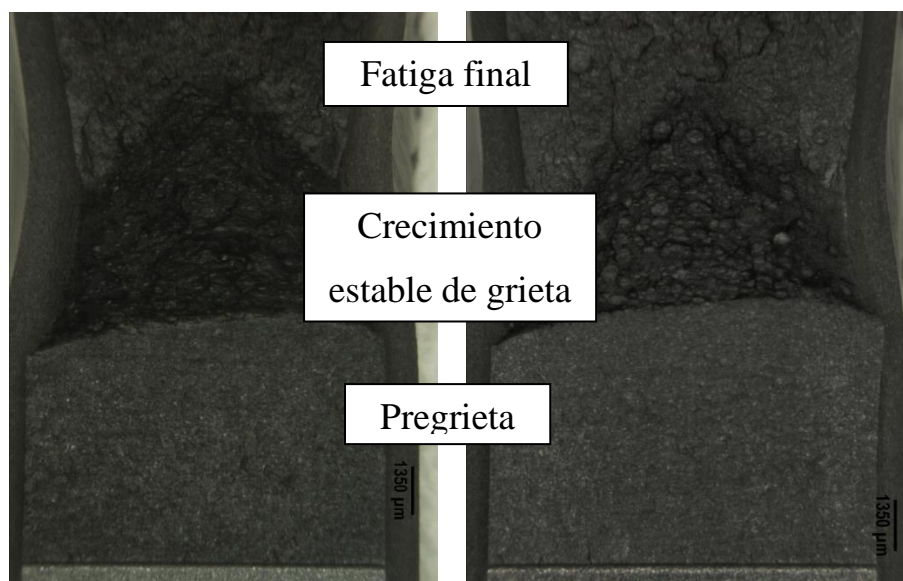
Se ha calculado el parámetro $J_{0,2}$, que se define como la resistencia a la fractura tras 0,2 mm de desgarro estable de la fisura, sin incluir enromamiento [35].

Es interesante destacar que el valor de $J_{0,2}$ se reduce un 62% al ensayar con hidrógeno a 1mm/min, siendo la disminución de $J_{0,2}$ bastante menor (29%) cuando se realizó el ensayo a una velocidad 10 veces menor, debido posiblemente a que el hidrógeno ha salido de la probeta durante el propio ensayo.

CrMo700		$J_{0,2}$ (kJ/m ²)
Sin Hidrógeno	1mm/min	1050
Con Hidrógeno	1mm/min	400
	0,1mm/min	750

Tabla 4.3. Resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad de fractura.

Las diferencias en los ensayos de evaluación de la tenacidad a la fractura también se aprecian claramente en las superficies de fractura de la *Figura 4.14*.



(a) CrMo700 sin H (1mm/min)

(b) CrMo700 con H (1mm/min)

Figura 4.14. Distintas superficies de una probeta de fractura ensayada (a)CrMo700 sin H (b)CrMo700 con H (aumentos 1x).

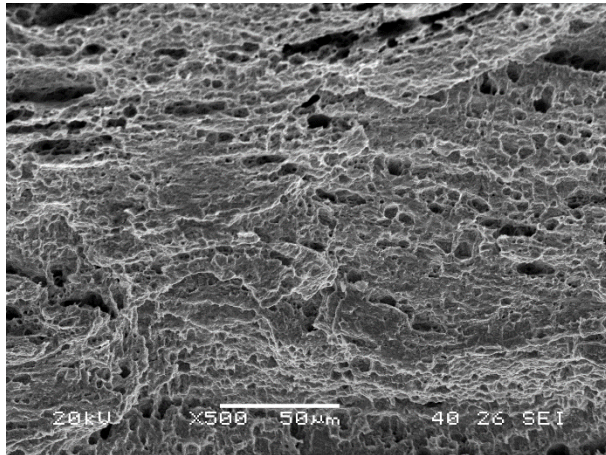
Se observa que la deformación plástica apreciable en los laterales de la probeta también ha sido menor cuando el ensayo se realizó tras la precarga de hidrógeno.

En cuanto a las imágenes obtenidas en el SEM de las superficies de fractura, se muestran en la *Figura 4.15*. La superficie de fractura del acero sin hidrógeno (*Figura 4.15(a)*) presenta los microhuecos típicos de un micromecanismo de fractura dúctil mientras que a los mismos aumentos (500x) apenas resulta posible apreciar estos microhuecos en el

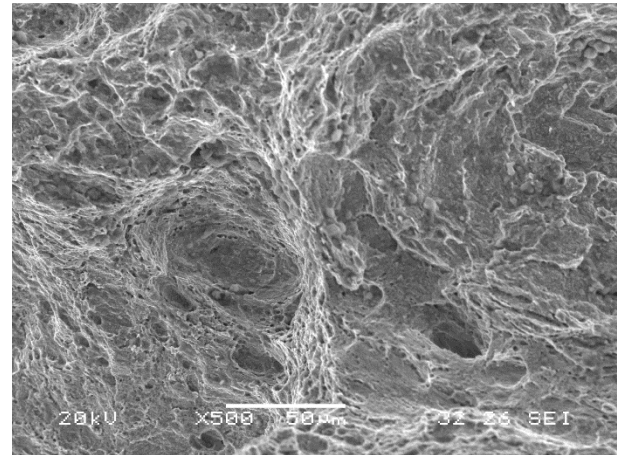
ensayo realizado con hidrógeno a una velocidad 10 veces menor (*Figura 4.14(b)*), lo que justifica las diferencias en los valores de J medidos en los respectivos ensayos.

Los resultados obtenidos en el acero ensayado con hidrógeno a 1mm/min son más interesantes desde el punto de vista de las superficies de fractura. En la *Figura 4.15(c.1)* a 150 aumentos, se aprecian grietas secundarias de tamaño considerable (100 μ m) así como zonas planas, clivajes, como la que se muestra con más detalle en la *Figura 4.14(c.2)* a 500 aumentos.

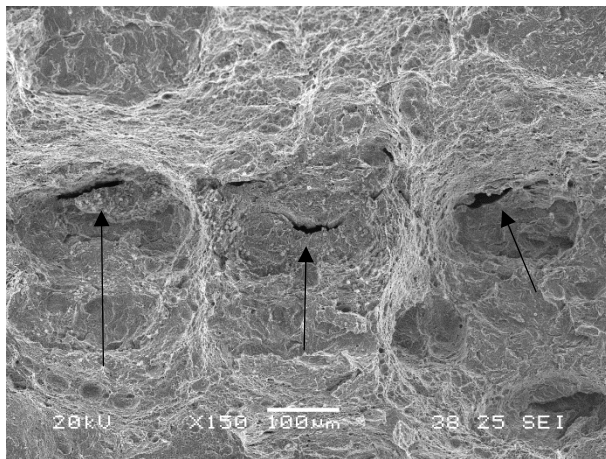
Al igual que en algunas de las superficies de fractura de las probetas de tracción ensayadas con hidrógeno, en la probeta de fractura de CrMo700 ensayada a 1mm/min también se detectaron algunas de esas zonas planas perfectamente circulares, como las que se muestran en la *Figura 4.15(b.3)*, por lo que podría afirmarse con bastante seguridad que su presencia está ligada a la existencia de hidrógeno en la red del acero, posiblemente se trate de lugares de atrapamiento donde se ha alcanzado una concentración crítica de hidrógeno. Es posible observar una de estas zonas con más detalle en la *Figura 4.15(b.4)*. Adicionalmente, se observó con el SEM la superficie generada por el proceso de fatiga aplicado para romper la probeta, una vez terminado el ensayo de fractura propiamente dicho. Un detalle de la misma se muestra en la *Figura 4.16*, dónde se aprecia la existencia de un cierto número de grietas secundarias, como las indicadas con las flechas negras. Es obvio entonces el efecto perjudicial que parece tener también el hidrógeno en el proceso de crecimiento de grietas por fatiga en este acero.



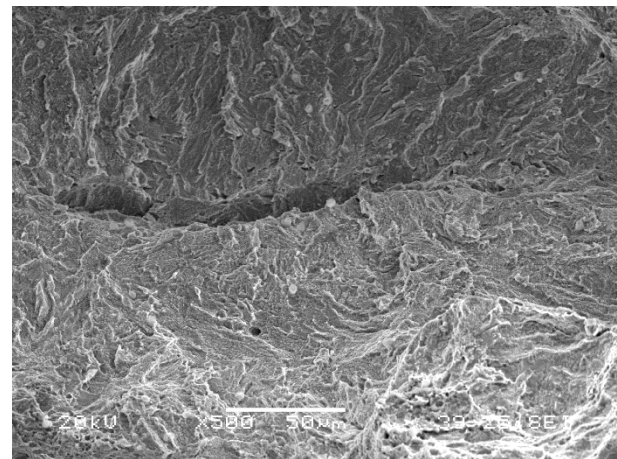
(a) Sin H (1mm/min)



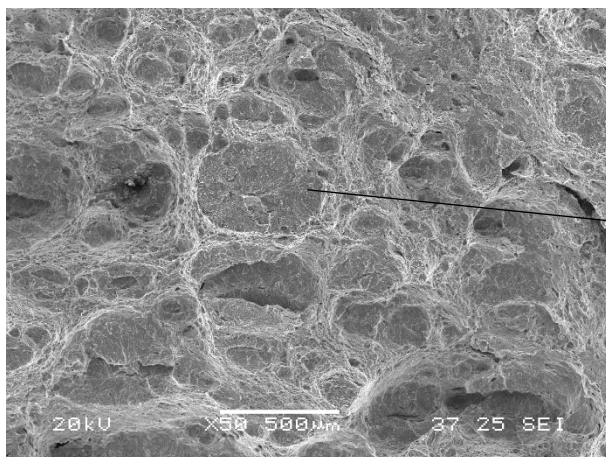
(b) Con H (0,1mm/min)



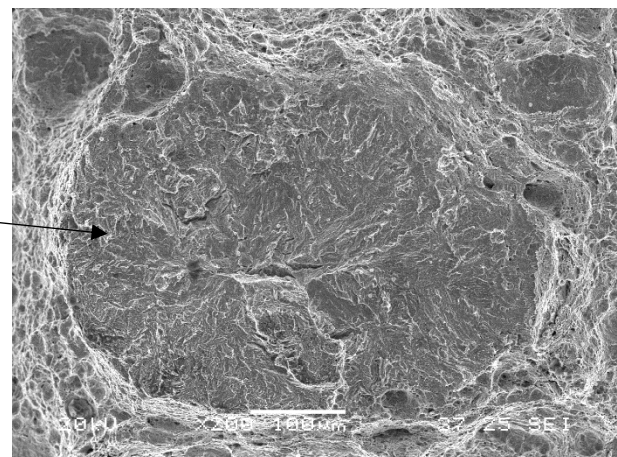
(1) 150x



(2) 500x



(3) 50x



(4) 200x

(b) Con H (1mm/min)

Figura 4.15. Micrografías a distintos aumentos de las superficies de fractura de las probetas de fractura del acero CrMo700 (a) sin hidrógeno y (b) con hidrógeno.

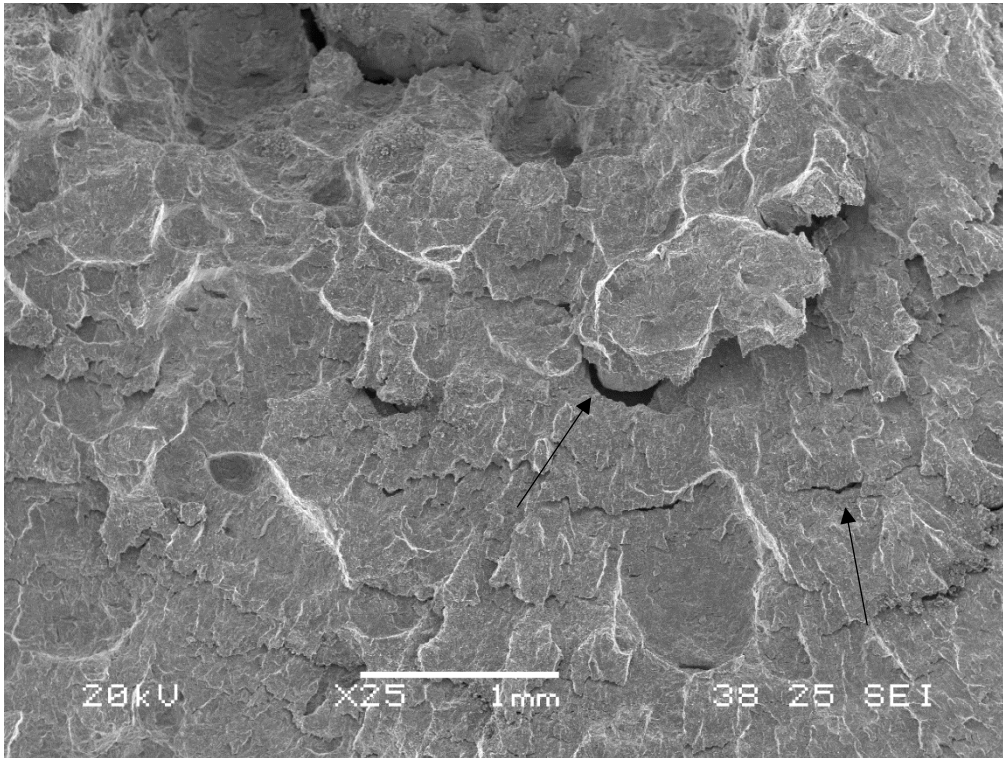


Figura 4.16. Superficie de la zona de rotura final por fatiga en la probeta de fractura de CrMo700 ensayada con hidrógeno a 1mm/min.

5. Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Master se ha estudiado la influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas de aceros estructurales de media y alta resistencia, con el objeto de proponer aceros adecuados para el transporte de hidrógeno gaseoso a altas presiones. A lo largo del trabajo, se ha analizado como influyen la composición química y la microestructura en la retención y en la difusión del hidrógeno dentro del material, para lo que se determinaron las curvas de desorción de hidrógeno. También se trató de determinar las condiciones óptimas de carga de hidrógeno para simular de un modo práctico y sencillo la situación real de almacenamiento en un tanque a presión y se estableció un método riguroso para la medida de la cantidad de hidrógeno en las probetas cargadas, estudiando la influencia de las distintas variables del proceso en la medida final. Se realizaron ensayos de tracción y de tenacidad a fractura J para analizar cómo varían estas propiedades en presencia de hidrógeno. Finalmente se observaron las superficies de fractura con el microscopio electrónico de barrido SEM para entender los micromecanismos de fractura presentes.

Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

- Los tratamientos térmicos aplicados a los aceros de media y alta resistencia, y en especial la temperatura de revenido, alteran sustancialmente la microestructura y propiedades mecánicas de los mismos y por lo tanto juegan un papel fundamental en el fenómeno de fragilización por hidrógeno. Los aceros revenidos a menores temperaturas tienen una fase matriz más distorsionada, con mayores tensiones internas y una densidad de dislocaciones apreciablemente mayor respecto a aquellos revenidos a temperaturas más altas. Además al utilizar temperaturas de revenido más elevadas se consigue una mayor y más homogénea precipitación de los carburos, que además tendrán formas más redondeadas, siendo estas microestructuras menos susceptibles al fenómeno de FPH.
- En cuanto las curvas de desorción de hidrógeno, se puede concluir que debido a su menor temperatura de revenido, el HS200 tiene más trampas microestructurales que son capaces de atrapar hidrógeno, por lo que ha sido el acero con una mayor concentración inicial de hidrógeno (1,9ppm), además de ser el único que muestra una salida significativa de hidrógeno a tiempos largos en el ensayo de medida del

contenido de hidrógeno, que correspondería a hidrógeno fuertemente atrapado. El CrMo600 y el HS620, revenidos a temperaturas similares, tienen concentraciones iniciales de hidrógeno parecidas (1,3 y 1,1ppm respectivamente). Sin embargo el CrMo600 parece tener el hidrógeno más fuertemente atrapado, lo que se refleja en una mayor cantidad de hidrógeno residual respecto al HS620, que se ha atribuido a que los carburos de aquél acero constituyen trampas de mayor energía.

- En los ensayos de tracción con hidrógeno, el acero CrMo700 no ha mostrado síntomas de fragilización. Sin embargo, este acero mostró una cierta pérdida de tenacidad en los ensayos de tenacidad de fractura J: el valor de J_{IQ} se redujo un 62%, detectándose pequeñas zonas planas, perfectamente circulares en la superficie de fractura. El uso de una velocidad de carga 10 veces menor, no ha provocado mayor fragilización, de hecho, al contrario de lo esperado, la disminución de J_{IQ} fue bastante menor (29%), posiblemente debido a que el hidrógeno ha salido de la probeta durante el propio ensayo.
- En cuanto al acero CrMo600 con hidrógeno (1,3ppm), no se ha apreciado fragilización al ensayarlo a tracción a una velocidad de aplicación de la carga de 0,4mm/min. Sin embargo, al ensayarse a una velocidad 10 veces menor se ha advertido una ligera disminución tanto de la carga de rotura como del alargamiento, y además, las superficies de fractura han revelado pequeñas zonas con pseudo-clivajes, así como superficies planas circulares, ligadas a acumulaciones de hidrógeno. Parece que en este caso a bajas velocidades el hidrógeno tiene más tiempo para difundir durante el ensayo hacia las potenciales zonas de fragilización.
- Los valores de resistencia mecánica y alargamiento obtenidos en los ensayos de tracción con hidrógeno en el acero HS620 (1,1ppm) no han dado indicios de fragilización. Sin embargo en las superficies de fractura se encontró alguna pequeña zona plana, totalmente circular, con clivajes y patrones de fractura intergranular, en contraste con los microhuecos encontrados en la superficie de fractura de la probeta sin hidrógeno. Por otro lado, el acero HS200 ha experimentado una fuerte fragilización bajo cargas de tracción, reflejada tanto en una disminución de la carga de rotura de casi el 50% como en las superficies de

fractura, donde se encontró que predominaba un micromecanismo de fractura intergranular.

- En general podría decirse que los cuatro aceros se han visto afectados de algún modo u otro por la presencia de hidrógeno, siendo evidentemente los menos susceptibles el CrMo700 y el HS620, debido a los revenidos a alta temperatura aplicados. La tendencia general es el cambio del micromecanismo de fractura, de dúctil con presencia de microhuecos a frágil, con presencia de clivajes y fractura intergranular. Se han detectado en muchas de las probetas zonas perfectamente planas y circulares, que se puede afirmar que están ligadas a acumulaciones de hidrógeno.
- Como trabajos futuros, podrían estudiarse otros aceros, como un acero al CrMoV, así como distintas secuencias de tratamientos térmicos para seguir profundizando en su influencia en el fenómeno de fragilización. También podría completarse el estudio con más ensayos de fractura y ensayos de crecimiento de grieta por fatiga.

6. Presupuesto

El presente trabajo se ha llevado a cabo durante 6 meses en el Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón (EPIG). En este proyecto han participado un tutor y un investigador.

Este proyecto ha sido realizado desarrollando las siguientes tareas:

- Revisión del estado del arte del fenómeno de fragilización por hidrógeno en aceros estructurales de media y alta resistencia.
- Caracterización mecánica y microestructural de los materiales base.
- Carga de hidrógeno en el autoclave del ITMA y medida del contenido de hidrógeno de los pines con el Leco DH-603 (curvas de desorción de hidrógeno de cada material).
- Realización de ensayos de tracción y de fractura para determinar la influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros estudiados.
- Interpretación y discusión de los resultados.

De acuerdo con las tareas expuestas, el coste de la realización de este proyecto se puede dividir en tres áreas: el coste del material y de las probetas, el coste de los ensayos realizados en el laboratorio y los honorarios del personal.

Las equivalencias de honorarios del personal involucrado en este proyecto respecto al del sector de la ingeniería vienen a ser los siguientes:

- El asesoramiento de un tutor de proyecto en forma de reuniones de seguimiento ha sido de 2 h al mes y equivaldría al coste de un Ingeniero Jefe de Proyecto (100 €/h).
- El trabajo realizado por el investigador novel tiene un coste similar al de un ingeniero sin experiencia y su dedicación ha sido de 60 h/mes (30 €/h).

Hay que tener en cuenta que el precio de los ensayos incluye también el coste de mano de obra.

En la *Tabla 6.1* se muestra en detalle el coste de la realización total de este proyecto. Se ha estimado el coste total del trabajo en 27.517 €.

Concepto	Coste Unitario	Cantidad	Subtotal
Probetas			
Laja CrMo (62x62x10 mm) + tratamiento térmico	5 €/ud	7	35€
Laja HS12738 (62x62x10 mm) + tratamiento térmico	5€/ud	4	20€
Mecanizado probetas de tracción	30 €/ud	20	600€
Mecanizado probetas tipo compacto para ensayo de tenacidad J	80 €/ud	3	240€
Mecanizado pines medida de hidrógeno	5 €/ud	32	160€
SUBTOTAL			1055€
Ensayos			
Preparación metalográfica de probetas (corte, embutido en resina, pulido hasta 1 µm)	30 €/ud	4	120€
Microscopía Óptica Nikon Epiphot 200	40 €/h	1	160€
Ensayo de dureza	10 €/ud	4	40€
Ensayo de tracción	40 €/ud	20	800€
Ensayo de tenacidad a la fractura J	300 €/ud	3	900€
Micr. Electrónico de barrido y microanálisis (JEOL-6610LV)	50 €/h	6	300€
Carga de hidrógeno en el autoclave del ITMA	700 €/carga	4	2800€
Ensayo para medir el contenido de hidrógeno de los pines (Leco DH-603)	50 €/ud	32	1600€
SUBTOTAL			6720€
Personal			
Tutor	100 €/h	12	1200€
Investigador Novel	30 €/h	360	10800€
SUBTOTAL			12000€
SUMA			19775€
15% de gastos generales			2966€
SUMA			22741€
21% de IVA			4776€
TOTAL PROYECTO			27517€

Tabla 6.1. Coste detallado del trabajo.

7. Bibliografía

- [1] H. Américo and A. Visintin, “Hidrógeno, Combustible Del Futuro: ¿Por Qué, Cómo Y Dónde?,” *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas*. Argentina, pp. 1–9, 2010.
- [2] L. Briottet, R. Batisse, G. de Dinechin, P. Langlois, and L. Thiers, “Recommendations on X80 steel for the design of hydrogen gas transmission pipelines,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 11, pp. 9423–9430, 2012.
- [3] J. A. Álvarez Laso, “Fisuración inducida por hidrógeno de aceros soldables microaleados: caracterización y modelo de comportamiento.” Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria, 1998.
- [4] Douglas J. Figueroa Gordon, *Hydrogen Re-Embrittlement Susceptibility Of Ultra High Strength Steels*. Cranfield University School of Industrial and Manufacturing Science, 2005.
- [5] E. Otero Huerta, “Corrosión y Degradación de Materiales.” Síntesis S.A., Madrid, 2001.
- [6] I. U. Pérez, A. B. V. Pacheco, and L. E. Z. Capacho, “Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros,” *El Hombre y la Máquina*, no. 36, pp. 123–142, 2011.
- [7] R. A. Oriani, “A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels,” in *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie*, vol. 76, 1972, pp. 848–857.
- [8] Aránzazu Albístur Goñi, “Influencia del Hidrógeno en las Propiedades Mecánicas de algunos Materiales Metálicos,” Universidad Pública de Navarra, 2008.
- [9] G. M. Pressouyre, “Trap theory of Hydrogen embrittlement,” *Acta Metall.*, vol. 28, no. 7, pp. 895–911, 1980.
- [10] R. L. Amaro, N. Rustagi, K. O. Findley, E. S. Drexler, and A. J. Slifka, “Modeling the fatigue crack growth of X100 pipeline steel in gaseous hydrogen,” *Int. J. Fatigue*, vol. 59, pp. 262–271, 2014.
- [11] M. Gao and R. P. Wei, “A ‘Hydrogen partitioning’ model for hydrogen assisted crack growth,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 11, pp. 2039–2050, 1985.
- [12] I. a Barnoush, “Hydrogen Embrittlement,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 16, p. 5274, 2010.

- [13] “Estructuras Cristalinas. Grupo de Investigación de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales,” 2015. [Online]. Available: http://www.mimus.es/estructuras_cristalinas/estructuras_cristalinas.html.
- [14] Ana María Pérez Ceballos, *Influencia de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno en un acero alto carbono*, no. Trabajo de Fin de Master en Ciencia y Tecnología de Materiales. Buenos Aires, Argentina: Universidad de General San Martín, 2006.
- [15] J. Crank, “The Mathematics of Diffusion,” *2nd Ed. Oxford Univ. Press. UK*, 1975.
- [16] L.S. Darken R.P. Smith, “Behaviour of Hydrogen in Steel During and After Immersion in Acid,” *Corrosion*, vol. 5, pp. 1–16, 1948.
- [17] A. McNabb & P.K. Foster, “A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels,” *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 227, pp. 618–27, 1963.
- [18] R. A. Oriani, “The diffusion and trapping of hydrogen in steel,” *Acta Metall.*, vol. 18, no. 1, pp. 147–157, 1970.
- [19] R. Gibala and A.J. Kumnick, “Hydrogen Trapping in Iron and Steels,” in *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, R. Gibala and R.F. Hehemann, Ed. Metals Park, Ohio, Estados Unidos: American Society for Metals, 1984, pp. 61–77.
- [20] G. Pressouyre and I. Bernstein, “A quantitative analysis of hydrogen trapping,” *Metall. Trans. A*, vol. 9A, no. November, pp. 1571–1580, 1978.
- [21] G. M. Pressouyre, “A classification of hydrogen traps in steel,” *Metall. Trans. A*, vol. 10, no. 10, pp. 1571–1573, 1979.
- [22] G. M. Pressouyre, “Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; Consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement,” *Metall. Trans. A*, vol. 14, no. 10, pp. 2189–2193, 1983.
- [23] C. A. Zapffe, C. E. Sims, “Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel,” *Trans. AIME*, vol. 145, pp. 225–261, 1941.
- [24] C. D. Beachem, “A new model for hydrogen-assisted cracking (Hydrogen ‘Embrittlement’),” *Metall. Trans.*, vol. 3, no. 2, pp. 437–451, 1972.
- [25] A. Taha and P. Sofronis, “A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 68, no. 6, pp. 803–837, 2001.

- [26] A. R. Troiano, “The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals,” *Trans. ASM*, vol. 52, pp. 54–80, 1960.
- [27] N.J. Petch and P. Stables, “Delayed Fracture of Metals under Static Load,” *Nature*, vol. 169, pp. 842–843, 1952.
- [28] Y. Murakami, T. Kanezaki, and P. Sofronis, “Hydrogen embrittlement of high strength steels: Determination of the threshold stress intensity for small cracks nucleating at nonmetallic inclusions,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 97, pp. 227–243, 2012.
- [29] A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis, and I. M. Robertson, “The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 13–14, pp. 5182–5189, 2012.
- [30] H. Barthélémy, “Effects of pressure and purity on the hydrogen embrittlement of steels,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2750–2758, 2011.
- [31] A. Macadre, M. Artamonov, S. Matsuoka, and J. Furtado, “Effects of hydrogen pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of Ni–Cr–Mo steel candidate for a storage cylinder of a 70MPa hydrogen filling station,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 78, no. 18, pp. 3196–3211, 2011.
- [32] Y. Murakami and S. Matsuoka, “Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 77, no. 11, pp. 1926–1940, 2010.
- [33] “UNE-EN ISO 6507-1:2005, Materiales Metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo.” 2006.
- [34] “UNE-EN ISO 6892-1:2009, Materiales metálicos. Ensayo de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente.” 2010.
- [35] F. M. Testing, “ASME E1820-01 Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.” ASTM International, 2001.
- [36] Jesús Angel Alvarez Cueva, Trabajo Fin de Master, Universidad de Oviedo, 2016.