

## CARACTERIZACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESCALONES INCREMENTALES AL ENSAYO SMALL PUNCH

B. Arroyo<sup>1\*</sup>, P. González<sup>1</sup>, L. Andrea<sup>1</sup>, J.A. Álvarez<sup>1</sup>, R. Lacalle<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LADICIM, Depto. de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, Universidad de Cantabria  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos  
Avda. de Los Castros 44, 39005. Santander-España

\* Persona de contacto: arroyob@unican.es

### RESUMEN

En este trabajo se aplica al ensayo Small Punch, la técnica de carga por escalones para medir el umbral de fragilización en aceros definida en la norma ASTM F1624. Para ello se utiliza un acero de media resistencia, simulando el ambiente fragilizante mediante una polarización catódica a través de la aplicación de una corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> en una solución ácida principalmente 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>O. En una tarea paralela se llevaron a cabo ensayos normalizados sobre probetas de tracción según la norma ASTM F1624, observándose las mismas tendencias en ambos casos, lo que valida la metodología propuesta. Para adaptar la citada norma al ensayo Small Punch se modificó la duración de los escalones de carga, proponiendo su reducción en base a las dimensiones de las probetas Small Punch, así como la velocidad de punzonado que tiene lugar en este tipo de escenarios ambientales según la bibliografía. Esta propuesta permite obtener un umbral de carga mediante el empleo de, al menos, 3 probetas en un tiempo total de una semana aproximadamente.

**PALABRAS CLAVE:** Fisuración inducida por el ambiente, Small Punch, Técnica de Carga por Escalones.

### ABSTRACT

In this work, the incremental step loading technique to measure hydrogen embrittlement threshold in steels from ASTM F1624 standard is applied to the Small Punch test technique. For the experimental program, a medium strength steel is employed, simulating the hydrogen embrittlement environment by a cathodic polarization of 5 mA/cm<sup>2</sup> in an acid electrolyte mainly consisting of 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O. Regular standard tests on cylindrical tensile specimens were carried out under the same environment following the ASTM F1624 standard, observing the same trends in both cases, which validates the methodology proposed. In order to adapt the aforementioned standard to small punch testing, the duration of the loading steps had to be modified, proposing much shorter ones according to the Small Punch specimen dimensions and the punch rate taking place in these scenarios, which is pointed in bibliography. This proposal allows to obtain a threshold load by using at least 3 specimens in a total time of around a week.

**KEYWORDS:** Environmental Assisted Cracking, Small Punch, Step Loading Technique.

### 1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética ha provocado un importante desarrollo en las infraestructuras de los sectores off-shore y oil&gas, lo que ha propiciado el diseño de aceros cada vez más resistentes, para reducir costes. La contrapartida del empleo de aceros de media y alta resistencia en este tipo de ambientes y su necesidad de protección frente a la corrosión, con sistemas como la protección catódica, radica en fenómenos de fragilización por hidrógeno, que conllevan a la degradación de las propiedades mecánicas de los aceros [1,2], produciendo procesos de fallo subcríticos a velocidades de sollicitación bajas [3].

Por ello, se hace necesaria la evaluación de los componentes expuestos ambientes agresivos. Las normativas ISO 7539 [4] y ASTM E1681 [5], entre otras, recogen gran parte de las recomendaciones a tener en cuenta en lo referente a geometrías de ensayo, velocidades de sollicitación y exposición al ambiente. Uno de los ensayos más internacionalmente empleados es el ensayo de tracción a baja velocidad de deformación, SSRT [4,5], el cual consiste en la exposición al ambiente de un set de probetas de tipo tracción bajo cargas uniaxiales constantes atendiendo a su rotura, aplicadas de una en una de forma decreciente hasta encontrar aquella carga, o tensión, por debajo de la cual esta no tiene lugar,

es decir la carga o tensión umbral. Esta técnica puede requerir 12 ó 14 probetas y llegar a alcanzar más de 10.000 horas de exposición [5], lo que supone su principal inconveniente.

Para soslayar estas dificultades, se publicó en la normativa ASTM F1624 [6] una metodología consistente en la aplicación de escalones de carga crecientes sobre probetas expuestas al ambiente hasta conseguir un fallo de la probeta gobernado por la interacción material-ambiente. Este método permite entrar el umbral de fallo para aceros en ambientes agresivos mediante el empleo de una única máquina y, al menos, 3 probetas en un tiempo cercano a la semana.

En este trabajo se aborda la aplicación de este procedimiento contrastado a nuevas situaciones donde no es posible obtener las probetas para llevar a cabo ensayos convencionales. En este ámbito el ensayo Small Punch, próximamente regulado por una normativa europea [7], ha demostrado grandes capacidades especialmente en caracterizaciones en ambientes agresivos [8-12]. En este trabajo se propone la aplicación de la normativa al ensayo Small Punch en la caracterización del umbral en ambiente agresivo.

## 2. LA NORMATIVA ASTM F1624

Este ensayo consiste en la media del tiempo para la iniciación del agrietamiento subcrítico en aceros expuestos a ambientes agresivos mediante la imposición progresiva de escalones de carga mantenidos que son aumentados tras un cierto periodo de tiempo (definido en función de acero) hasta la rotura de la probeta.

**DEFINICIÓN DE  $P_{FFS}$ :** Como se presenta en la Figura 1, el primer paso consiste en el ensayo de una probeta de tracción al aire según la normativa ASTM E8 [13], cuya carga máxima definirá la carga  $P_{FFS}$ , un límite superior a partir del que el perfil de los escalones de carga será definido.

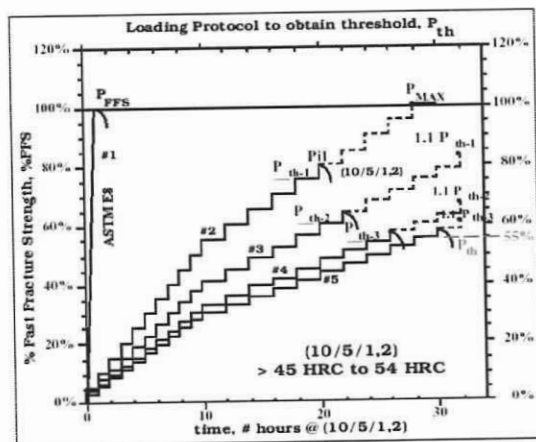


Figura 1. Ejemplo de perfil de escalones para obtener  $P_{th}$  en aceros entre 45 y 54 HRC [6].

**DEFINICIÓN DE  $P_{th}$ :** Como recoge la Tabla 1, se define para cada una de las probetas a ensayar una secuencia de 20 escalones hasta una carga máxima anticipada cuyas magnitudes y duraciones son función de la dureza del acero objeto de estudio. En el primer ensayo la carga máxima anticipada es directamente la carga  $P_{FFS}$  obtenida en el ensayo al aire, mientras que en el resto se obtiene como la carga de rotura de la secuencia anterior incrementada en el 10%. Se van ensayando las sucesivas probetas bajo sus respectivos perfiles de escalones hasta el momento en que la diferencia entre las cargas de fallo arrojadas por dos sucesivas difiera menos del 5%, identificando dicha carga, o tensión si es el caso, como el umbral  $P_{th}$ . En cada probeta, al verse disminuida la carga máxima también lo hará la velocidad de sollicitación.

Tabla 1. Perfil de escalones en función del acero.

(HRC)	Escalón	(%Pmax)	T (h)	Perfil
33 a <54	1 a 10	5	2	(10/5/2,4)
	11 a 20	5	4	
>45 a 54	1 a 10	5	1	(10/5/1,2)
	11 a 20	5	2	
>54	1 a 20	5	1	(20/5/1)

## 3. MATERIAL Y METODOLOGÍA

### 3.1. Material

El material empleado en este trabajo es un acero TMCR420 [14], empleado principalmente en la fabricación de componentes off-shore y vasijas a presión, por lo que su estudio frente a fenómenos ambientales radica de interés. Presenta una estructura ferrítico-perlítica (Figura 2) con un tamaño de grano entre 5 y 25  $\mu\text{m}$ . En las Tablas 2 y 3 se presenta su composición química y sus principales propiedades mecánicas.

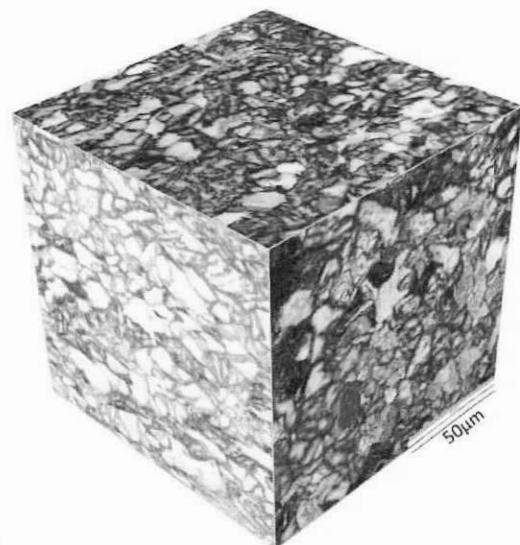


Figura 2. Microestructura del acero TMCR420.

Tabla 2. Composición química del acero TMCR420.

C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu
0.08	0.28	0.001	0.012	1.44	0.03	0.02	0.003	0.015
Sn	Al	V	Ti	Co	Nb	B	N	Ceq
-	0.036	0.005	0.015	-	0.031	-	0.004	0.329

Tabla 3. Propiedades mecánicas del acero TMCR420.

E (GPa)	$\sigma_Y$ (MPa)	$\sigma_U$ (MPa)	$e_0$ (%)	(HRC)
206	448	547	0.217	35

### 3.2. Simulación del ambiente agresivo

Para reproducir las condiciones ambientales acontecidas en los procesos industriales, donde la fragilización por hidrógeno generalizada, o ya bien su intensidad en zonas locales, provocan daño desde el punto de vista metalúrgico [15] se ha empleado un sistema de polarización catódica. El electrolito empleado ha consistido en una disolución de 1N de  $H_2SO_4$  en  $H_2O$  destilada, la cual ha sido preparada según el método propuesto por Pressouyre empleado en [11,16,17], conteniendo además 10mg de  $As_2O_3$  y 10 gotas de  $CS_2$  por litro de disolución. El ph fue controlado en el rango 0,65 - 0,80 y la temperatura entre 20°C y 25°C. En la Figura 3 se presenta un esquema del sistema empleado, donde la probeta (acero) opera como electrodo de trabajo, un electrodo saturado de calomel como referencia y una rejilla de platino el contraelectrodo. La disolución acuosa se mantuvo en constante agitación para evitar burbujas de  $H_2$  o depósitos locales.

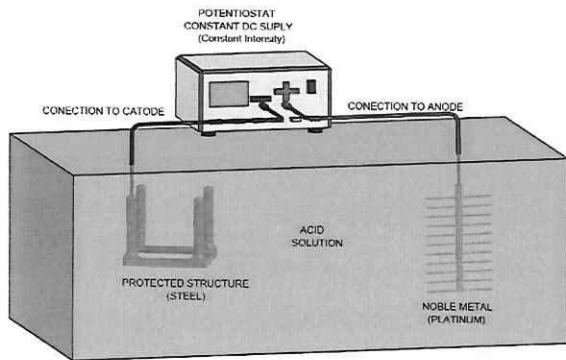


Figura 3. Sistema de polarización catódica empleado.

### 3.3. Programa experimental de probetas tipo tracción

Como herramienta de validación de los resultados de ensayos Small Punch, inicialmente se aplicó la metodología ASTM F1624 en probetas de tracción del acero TMCR420 en las condiciones ambientales anteriormente descritas. Probetas cilíndricas de 6mm de diámetro fueron obtenidas de una chapa de 30mm de espesor en la orientación TL.

Se realizó un primer ensayo de tracción al aire para determinar la carga  $P_{FFS}$ , a partir de la cual, para este acero de 35HRC se programaron los 20 escalones de carga para la primera probeta según el perfil (10/5/2,4). En ensayo en las condiciones ambientales descritas se llevó a cabo en una celda electrolítica dentro de la cual quedaba la parte central, convenientemente aislada del exterior mediante una laca con propiedades no conductoras (Figura 4). Las probetas se sometieron a una exposición al ambiente durante 24 horas, tras las cuales se dio inicio a la secuencia de escalones. Las mismas fueron analizadas según ASTM F1624 de cara a la obtención de la tensión umbral,  $\sigma_{th}$ .

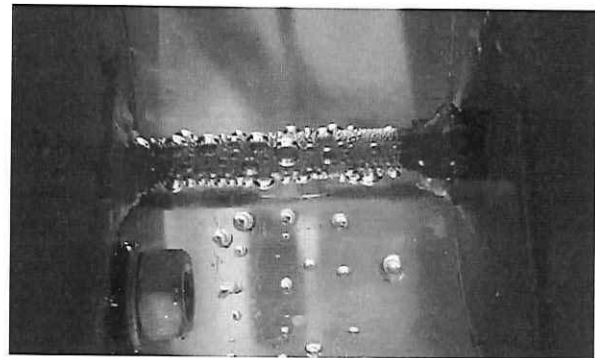


Figura 4. Detalle de ensayo sobre probeta de tracción

### 3.4. Programa experimental Small Punch

Para la realización de los ensayos Small Punch se obtuvieron probetas de  $0,5 \pm 0,001$ mm de espesor y  $10 \times 10$ mm<sup>2</sup> de sección en sus caras, como se propone en la bibliografía [9,11]. Como se muestra en la Figura 5, la orientación elegida, para poder comparar los resultados a los de las probetas de tracción, fue aquella que permitiera la estimación de parámetros en la orientación TL de la chapa (misma que las probetas de tracción), es decir con el espesor de la probeta Small Punch en dirección.

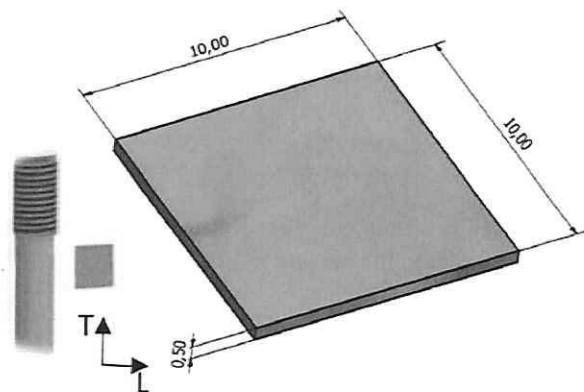


Figura 5. Esquema de las probetas Small Punch empleadas, su orientación respecto a las de tracción.

De cara a la aplicación de la metodología de la norma ASTM F1624, se preservó la idea global de la misma. En primer lugar, se llevó a cabo un ensayo Small Punch al aire de acuerdo al borrador de la normativa europea [7], con el que se definió la carga  $P_{FFS-SPT}$ , a partir del cual se estableció la carga máxima anticipada,  $P_{max-SPT}$ , para los 20 escalones de la primera probeta ensayada en ambiente.

Las probetas ensayadas en ambiente fueron expuestas al mismo durante un tiempo de 2 en un dispositivo diseñado para tal fin (Figura 6), tras el cual se les fue aplicando los sucesivos escalones de carga. Sin embargo, se consideró apropiado proponer algunos ajustes de cara a la implementación de ASTM F1624 en la técnica Small Punch; para el material estudiado, de 35HRC, se propusieron duraciones de los escalones de 20 y 40 minutos. El objetivo fue la obtención de la carga umbral,  $P_{th-SPT}$ .

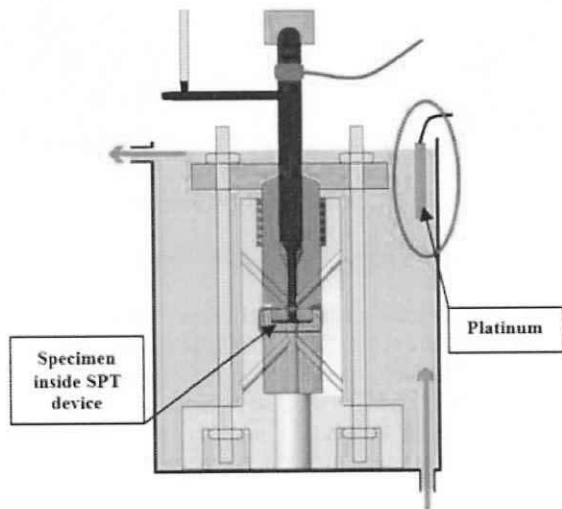


Figura 6. Esquema del dispositivo Small Punch usado.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 7 y en la Tabla 4 se presentan los resultados de los ensayos realizados según ASTM F1624 sobre las probetas de tracción. Como puede apreciarse se emplearon 4 probetas: la primera ensayada según ASTM E8 y las otras 3 según la técnica escalonada; los resultados se expresan en términos de tensión. Como resultado se obtuvo un valor de tensión umbral para el acero TMCR420 en el ambiente estudiado de 294 MPa, a partir de la tercera de las probetas en ambiente, de cuya zona periférica se presenta una imagen SEM en la Figura 8, donde puede apreciarse un mecanismo semi-frágil con quasi-clivajes y grietas radiales.

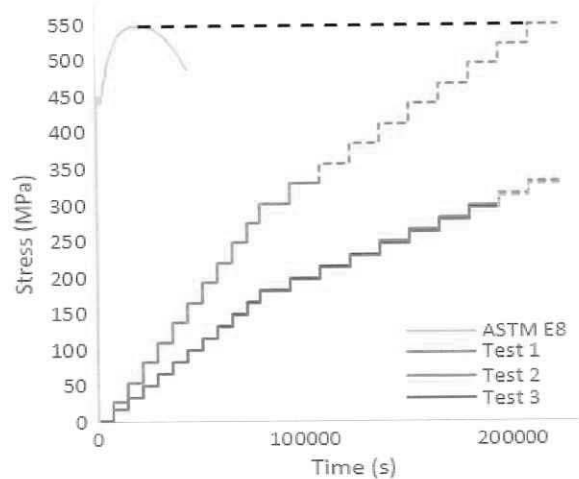


Figura 7. Resultados de probetas tipo tracción.

Tabla 4. Resultados de probetas tipo tracción.

Test	$\sigma_{th}$ (MPa)
ASTM E8	547
Test 1	329
Test 2	297
Test 3	294 (Umbral)

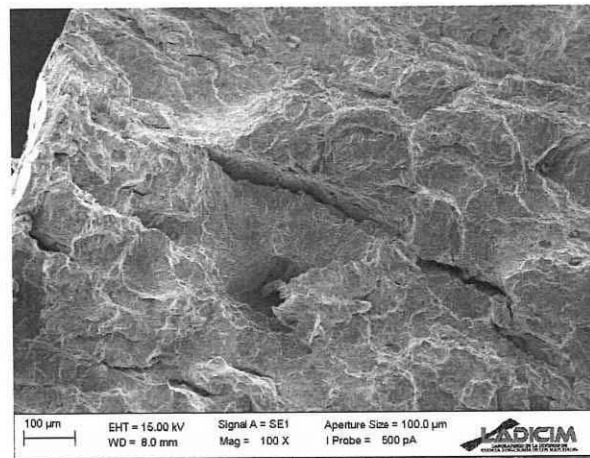


Figura 8. Imagen SEM de probeta tipo tracción.

En la Figura 9 y en la Tabla 5 se presentan los resultados de los ensayos realizados sobre las probetas de SPT. Como puede apreciarse se emplearon 4 probetas: la primera ensayada según el borrador de norma europea [7] y las otras 3 según la técnica escalonada propuesta. Como resultado se obtuvo un valor de carga SPT umbral para el acero TMCR420 en el ambiente estudiado de 640MPa, a partir de la tercera de las probetas en ambiente, de cuyo espesor se presenta una imagen SEM en la Figura 10, donde puede apreciarse un mecanismo semi-frágil con quasi-clivajes y grietas hacia el interior.

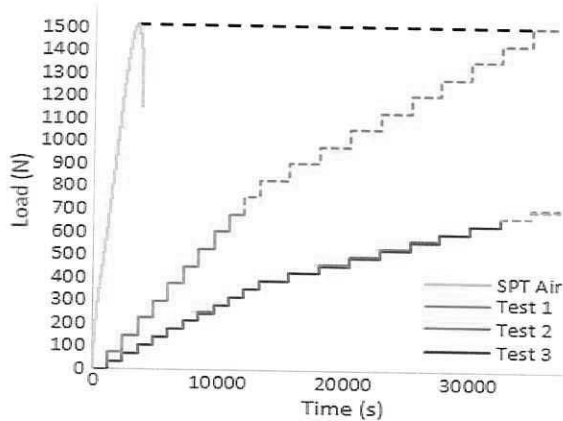


Figura 9. Resultados de probetas SPT.

Tabla 5. Resultados de probetas SPT.

Test	P <sub>th</sub> (N)
SPT aire	1510
Test 1	680
Test 2	642
Test 3	640 (Umbral)

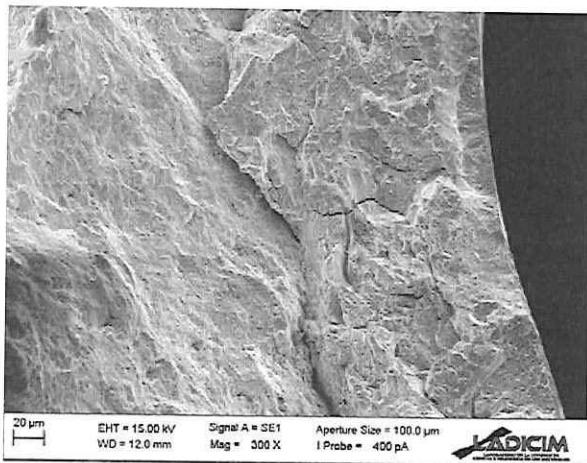


Figura 10. Imagen SEM de probeta tipo tracción.

De la comparación de los resultados de ambas técnicas pueden obtenerse similitudes. En ambos casos fueron necesarias 3 probetas en ambiente para obtener el umbral, teniendo además una evolución bastante similar: en ambos casos la primera probeta duró entorno a la mitad de los escalones, y la segunda y la tercera tuvieron una escasa diferencia (297-294MPa para las de tracción y 642-640N para las SPT). En la Tabla 6 se presenta la comparación de la sensibilidad (ratio de fragilización) obtenido por ambas técnicas según las ecuaciones (1) y (2) siguientes:

$$S_{F1624} = \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{u\_aire}} \quad (1)$$

$$S_{SPT} = \frac{P_{th-SPT}}{P_{SPT\_aire}} \quad (2)$$

Tabla 6. Sensibilidad por ambas técnicas.

SF1624		SSPT	
$\sigma_{th}$ (MPa)	$\sigma_{u\_aire}$ (MPa)	P <sub>th-SPT</sub> (N)	P <sub>SPT\_air</sub> (N)
294	547	640	1510
53,75%		42,38%	

Puede observarse que, en ambos casos, la sensibilidad estuvo en torno al 50% (53,75% para probetas de tracción y 42,38% para SPT), por lo que puede concluirse que la técnica propuesta tiene la posibilidad de estimar este parámetro. Además, de la similitud de las imágenes SEM (Figuras 8 y 10) puede afirmarse que el micromecanismo de fallo subcrítico semi-frágil con cuasi-clivajes acontecido en los ensayos SPT reprodujo el obtenido en las probetas ensayadas según la norma ASTM F1624, con lo que la técnica SPT alternativa propuesta es representativa.

### 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo se ha propuesto una nueva metodología para obtener la carga umbral en ambientes agresivos a partir del empleo del ensayo Small Punch; la misma esta basada en la normativa ASTM F1624 [6] “Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique”.

Para adaptar la citada normativa al ensayo Small Punch se ha propuesto la modificación de la duración de los escalones de carga en función de la geometría y tasa de punzonado del ensayo SPT en ambientes adversos [11]. Para el acero de media resistencia y 35HRC empleado se han propuesto usar 20 y 40 minutos para los escalones 1 a 10 y 11 a 20 respectivamente, es decir, 6 veces menores que los recogidos en ASTM F1624; en primer lugar, un ensayo SPT al aire según las recomendaciones del borrador de la norma europea [7] es llevado a cabo. A partir de ello puede obtenerse el umbral a partir del ensayo de 3 probetas en un tiempo de una semana, claramente inferior al requerido en la técnica SSRT [4,5].

El programa experimental ha sido desarrollado empleando un acero TMCR420 de media resistencia, simulando un ambiente agresivo basado en una polarización catódica en una disolución electrolítica ácida 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua bajo una intensidad de corriente de 5mA/cm<sup>2</sup>. Se realizaron ensayos según la normativa ASTM F1624 [6] sobre probetas de tracción para contrastar los resultados. Ambos ensayos mostraron las mismas tendencias. La sensibilidad a la fragilización del acero y ambiente estudiados estuvo en torno al 50%, lo que implica que la técnica escalonada aplicada a ensayos SPT propuesta es capaz de reflejar este parámetro. Mediante el uso de fractografía SEM se comprobó que los micromecanismos de fallo acontecidos en ambos casos también fueron semejantes; mecanismos semi-frágiles conteniendo cuasi-clivajes.



Todo ello permite afirmar que la metodología propuesta, de ensayo por escalones basada en la norma ASTM F1624 y modificada para su empleo en Small Punch representa un comportamiento prometedor en la evaluación de procesos de fragilización por hidrógeno [11] que tienen lugar en este tipo de procesos subcríticos.

Como trabajo futuro en este campo se propone la validación y afinación de la metodología propuesta en un rango más amplio de materiales y ambientes, para, si fuera el caso, estar en condiciones de proponer correlaciones o modelos que permitan estimar la tensión umbral,  $\sigma_{th}$ , a partir de ensayos Small Punch.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación prestada al Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto de investigación MAT2014-58738-C3-3-R, así como al programa de contratos posdoctorales de la Universidad de Cantabria a través de la aplicación presupuestaria 62.0000.64251.

### REFERENCIAS

- [1] Gangloff R.P., "Hydrogen assisted cracking of high strength alloys", Aluminum Co of America Alcoa Center PA Alcoa Technical Center, Charlottesville, (2003).
- [2] Brown B.F., "Stress corrosion cracking control measures", Natl Bur Stand Monogr., (1977).
- [3] Rehr J., Mraczek K., Pichler A., Werner E., "Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high- and low strain rate tests", Materials Science & Engineering A, 590 (2014) 360-367.
- [4] ISO 7539:2011, Parts 1 to 9, "Corrosion of metals and alloys".
- [5] ASTM E1681-03 (2013), "Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials".
- [6] ASTM F1624-12 (2018), "Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique".
- [7] EN Standard Working Draft WI, "Metallic materials- Small punch test method", Documents of ECISS/TC 101, AFNOR, (2018).
- [8] Carcía T.E., Rodríguez C., Belzunce F.J., Peñuelas I., Arroyo B., "Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the small punch test", Materials Science & Engineering A, 626 (2015), 342-351.
- [9] Arroyo B., Álvarez J.A., Lacalle R., "Study of the energy for embrittlement damage initiation by SPT means. Estimation of KEAC in aggressive environments and rate considerations", Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 86 (2016), 61-68.
- [10] García T.E., Arroyo B., Rodríguez C., Belzunce F.J., Álvarez J.A., "Small punch test methodologies for the analysis of the hydrogen embrittlement of structural steels", Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 86 (2016), 89-100.
- [11] Arroyo B., Álvarez J.A., Lacalle R., Uribe C., García T.E., Rodríguez C., "Analysis of key factors of hydrogen environmental assisted cracking evaluation by small punch test on medium and high strength steels", Materials Science and Engineering A, 691 (2017), 180-194.
- [12] Arroyo B., Álvarez J.A., Gutiérrez-Solana F., Sainz J., Lacalle R., "A perspective of the Small Punch Test application to the evaluation of hydrogen embrittlement in steels. Effect of punch rate on fracture properties", Proceedings of the ASME 2018 Pressure Vessels and Piping Conference, PVP2018-84066, July 15-20, (2018), Prague, Czech Republic.
- [13] ASTM E8 / E8M 16a, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials".
- [14] BS EN 10225:2009, "Weldable Structural Steels for Fixed Offshore Structures. Technical Delivery Conditions", (2009).
- [15] Hamilton J.M., The challenges of deep-water arctic development, Int. J. Offshore Polar Eng. 21, 241-247, (2011).
- [16] Bernstein I.M., Pressouyre G.M., "Role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels", Noyes Publ, Park Ridge, NJ, Pittsburgh, (1988).
- [17] Álvarez J.A., Gutiérrez-Solana F., "An elastic-plastic fracture mechanics based methodology to characterize cracking behaviour and its applications to environmental assisted processes", Nuclear engineering and design, vol. 188, pp. 185-202, (1998).