

REVISIÓN DE METODOLOGÍAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN UMBRAL EN AMBIENTES AGRESIVOS MEDIANTE ENSAYOS SMALL PUNCH

L. Andrea¹, B. Arroyo¹, J.A. Álvarez¹, F. Gutiérrez-Solana¹, S. Cicero¹, R. Lacalle¹

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

RESUMEN

El ensayo Small Punch es una técnica reciente para estimar propiedades a tracción, fluencia y fractura de materiales metálicos en ambientes agresivos, y es considerada como una de las más adecuadas para evaluar propiedades mecánicas cuando hay escasez de material. Las primeras experiencias se llevaron a cabo pre-fragilizando las muestras en ambiente y ensayándolas posteriormente al aire. Metodologías posteriores propusieron llevar a cabo los ensayos en el mismo medio agresivo en que se habían pre-fragilizado las probetas para no perder parte de su capacidad fragilizante durante el ensayo; en estos escenarios la velocidad de sollicitación tiene una enorme influencia. También otros trabajos han explorado la utilización de cargas constantes gradualmente aumentadas hasta provocar el fallo de la probeta para la determinación del umbral. Finalmente, los trabajos más recientes proponen aplicar al ensayo Small Punch la técnica de carga escalonada recogida en ASTM F1624. En este trabajo, se presentan las guías de aplicación de los ensayos Small Punch para determinar la carga umbral en ambiente, basándose en los resultados en ambientes con fragilización por hidrógeno. Se analiza el rango de velocidades de punzonado a emplear, así como los tiempos de escalones a emplear y una correlación para estimar la tensión umbral obtenida exclusivamente con ensayos Small Punch cuando se aplica la metodología de carga por escalones.

PALABRAS CLAVE: Small Punch, Técnica de carga por escalones, tensión umbral, fragilización por hidrógeno.

ABSTRACT

The Small Punch Test is a recent technique, successfully used to estimate the tensile, creep and fracture properties of metallic materials in aggressive environments. It is considered one of the most suitable options to evaluate the mechanical properties when there is shortage of materials. The first tests were carried out pre-embrittling samples in the corresponding environment and then testing them in air. Subsequent methodologies proposed tests in the environment after prior embrittlement of the samples in it, so as not to lose part of the embrittlement capacity during the test; in these scenarios, the rate has an enormous influence on environmental characterizations. Finally, the most recent works propose applying the step loading technique from ASTM F1624 to the Small Punch test. In this work, guidelines for the application of the Small Punch tests to determine the threshold load in the environment are presented, based on the results in hydrogen embrittlement environments. The ranges of punching rates to be used are analysed, as well as the step times to be used and a correlation to estimate the threshold stress obtained exclusively by Small Punch tests when the step loading methodology is applied.

KEYWORDS: Small Punch, Step loading technique, Threshold stress, Hydrogen embrittlement.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se caracterizan componentes en servicio, no siempre es posible mecanizar probetas con las dimensiones exigidas por la normativa. El Small Punch Test, SPT, o ensayo en miniatura de punzonado, es una solución alternativa a los ensayos estándar que ha demostrado su utilidad para la caracterización de materiales en ambientes agresivos. En este artículo se realiza una revisión de las metodologías existentes para la caracterización de materiales metálicos en escenarios de fragilización por hidrógeno por medio de técnicas SPT, repasando tanto las primeras experiencias como las publicaciones más recientes. Aspectos como el tiempo

necesario para la fragilización completa de las muestras, la velocidad de punzonado óptima o la novedosa técnica de escalones, son abordados.

2. EL ENSAYO SPT

El ensayo SPT consiste en una probeta plana de pequeñas dimensiones que es punzonada hasta su rotura; fue utilizado por primera vez en 1981 en el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT). En las décadas posteriores, el SPT ha sido utilizado para estudiar propiedades de los materiales a tracción [2], fractura [3] y fluencia [4], caracterizar procesos de fragilización en aceros, analizar propiedades de materiales irradiados [5],

estudiar la temperatura de transición dúctil-frágil en materiales metálicos [6] y determinar propiedades de metales sometidos a corrosión bajo tensión [7] o fragilización por hidrógeno [8]. En la actualidad despierta un gran interés en la comunidad científica, debido en gran medida a su capacidad para estimar propiedades mecánicas de metales de forma directa, con cantidades pequeñas de material y probetas miniatura. Otras aplicaciones son la caracterización de materiales cuando la cantidad disponible no permite utilizar ensayos convencionales, o el análisis de zonas particulares, como un cordón de soldadura o finas capas de recubrimiento, donde no es posible obtener probetas estándar. Las normas que regulan su uso son la americana ASTM E3205-20 [9] y la europea EN 10371:2021 [10], con contenidos coincidentes. En cuanto al uso del SPT en medios agresivos, aún no existen documentos de guía debido a lo novedoso de esta aplicación, aunque si las diversas experiencias que se aglutinan en este trabajo.

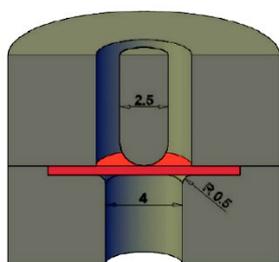


Figura 1. Dispositivo SPT y probeta utilizada con dimensiones en mm [11]

3. METODOLOGÍAS SPT EMPLEADAS PARA CARACTERIZAR EN AMBIENTE

Algunos autores han utilizado el SPT para analizar materiales metálicos en ambientes agresivos [7,8,12], aunque la bibliografía es aún escasa. Su primera aplicación en condiciones de fragilización por hidrógeno fue realizada por Misawa en 1988 [13], quien diseñó un dispositivo para mantener las probetas sumergidas en soluciones acuosas a alta presión y temperatura para estudiar la resistencia a la corrosión de un acero irradiado sometido a tensión. Más recientemente han quedado definidas las dos estrategias principales para llevar a cabo ensayos de fragilización por hidrógeno utilizando técnicas de Small Punch: precargando la probeta con hidrógeno para ensayar en aire [8], inmediatamente después o bien mantener la probeta en condiciones de carga también durante el ensayo para evitar perder hidrógeno por difusión [14]. A continuación se analizan los principales aspectos de interés.

3.1 Tiempo óptimo de fragilización en SPT

Para realizar una correcta caracterización en ambiente, las muestras deben haber sido fragilizadas durante un tiempo específico, asegurando de este modo que se ha aplicado todo el poder del medio. En el caso de probetas SPT de 0.5 mm de espesor, lo más común en la literatura es emplear un tiempo de 2 horas [8,11,12,14-16]. Es mayor

que el teóricamente requerido si se calcula utilizando los valores de difusividad del hidrógeno en el acero, a temperatura ambiente en el rango de 10^{-6} cm^2/s , y asegura la completa difusión del hidrógeno dentro del material. Es suficiente incluso cuando las muestras son fragilizadas dentro de los equipos utilizados para el test, lo cual puede, en ocasiones, retrasar la saturación de la muestra. Todo ello fue demostrado en [12], tal y como muestra la Figura 2, en esta ocasión fue utilizado un medio ácido de 1N de H_2SO_4 en agua destilada polarizado con la aplicación de 5 mA/cm^2 .

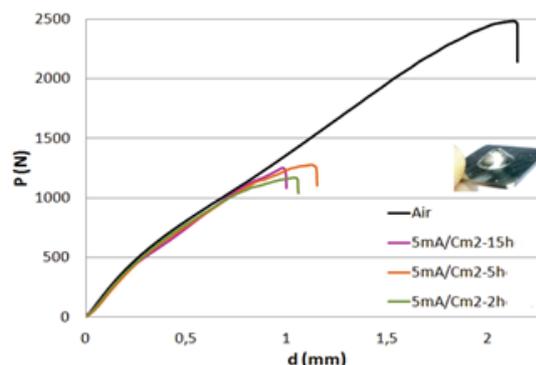


Figura 2. Muestras SPT ensayadas al aire tras 2, 5 y 15 h de carga, mostrando el mismo comportamiento, versus el material sin el efecto del medioambiente.

3.2 Pre-fragilización en ambiente y ensayo al aire

Esta técnica fue empleada por primera vez con SPT en 2002 por Komazaki et al. [17] utilizando electrólisis catódica durante 24 horas para pre-fragilizar, ensayando acto seguido al aire a velocidades estándar [10]. El parámetro utilizado era la energía bajo la curva fuerza-desplazamiento hasta el punto de carga máxima, quedando evidenciado que el ensayo SPT era capaz de distinguir el comportamiento de material pre-fragilizado frente al material de control, contrastando los resultados con los resultados de mediciones del contenido de hidrógeno. La Figura 3 muestra dos macrografías de este trabajo, donde la izquierda pertenece a una muestra no fragilizada rotura de grieta circunferencial, mientras que la de la derecha presenta un comportamiento frágil con grietas radiales en forma de estrella que parten del centro hacia la periferia. En las curvas fuerza-desplazamiento de ambas muestras, la fragilizada experimenta una carga máxima menor, un menor desplazamiento del punzón y una menor energía bajo la curva.

La estimación de propiedades de tracción y fractura con SPT en aceros de alta resistencia fue evaluada en un estudio llevado a cabo por las Universidades de Cantabria y Oviedo [16] exponiendo las muestras a ambientes de protección catódica y polarización catódica con dos niveles de intensidad diferentes. Para evaluar la capacidad del SPT a la hora de estimar el nivel de fragilización por hidrógeno en aceros, las probetas fueron pre-fragilizadas y ensayadas al aire [9], para estimar después los parámetros de tracción y compararlos con los equivalentes sin el efecto ambiental.

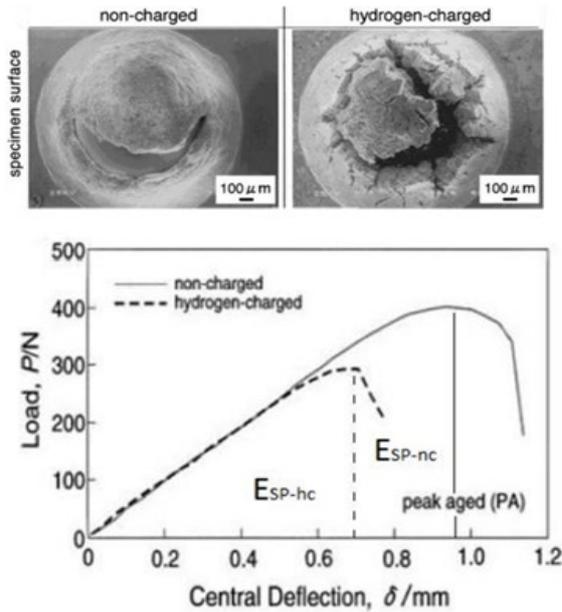


Figura 3. Macrografías y registro de carga-desplazamiento del SPT; izquierda: sin cargar, derecha: pre-fragilizada y ensayada al aire [17].

Para la fractura, se utilizaron probetas SPT con muesca lateral pasante y la metodología propuesta por Lacalle [3] para obtener la resistencia, comparando posteriormente los resultados con los de los ensayos estándar a baja velocidad con probetas C(T), comprobando también el efecto de la velocidad al utilizar dos ratios de punzonado diferentes en cada caso. Quedó demostrado que las propiedades de tracción obtenidas con SPT concuerdan con la bibliografía existente para ensayos convencionales a baja tensión en probetas fragilizadas [14]. También que el SPT es capaz de reproducir las mismas tendencias de los ensayos estándar, mostrando una importante reducción de su valor en las condiciones más agresivas. Adicionalmente, se demostró que el SPT se ve afectado por la velocidad de sollicitación. Por último, basándose en la determinación de la disminución del contenido de hidrógeno en las probetas SPT durante el ensayo en aire, el artículo recomienda realizar los tests en las mismas condiciones que los ensayos estandarizados [18], manteniendo la probeta inmersa en el medio agresivo después de precargar (condiciones de difusión neta estacionaria) y con velocidades mucho más lentas que las empleadas en ensayos SPT convencionales, para permitir el efecto fragilizador completo del hidrógeno.

3.3 Ensayo de las probetas en el medio agresivo

Los primeros trabajos de Misawa en 1988 [13], se focalizaron en reproducir las condiciones en servicio a las que estaban expuestos los componentes en ambientes agresivos. Se ensayaron dos aceros inoxidable por inmersión de la probeta en una solución acuosa a alta presión y temperatura para fragilizar. Los resultados obtenidos mostraron las mismas tendencias que los ensayos SSRT (Slow Strain Rate Tests), siendo así el SPT propuesto como una metodología válida para evaluar la susceptibilidad de este tipo de materiales a la

fragilización. En 2015, una publicación [8] comparó los resultados de muestras cargadas con hidrógeno y ensayadas al aire frente a otras permanentemente sumergidas en el ambiente fragilizante durante el ensayo. Se utilizaron dos aceros CrMoV, con probetas de geometría lateral cuadrada de 10 mm y 0.5 mm de espesor, con una velocidad de punzonado en el rango recomendado por [10], fragilizando en condiciones de polarización catódica [18] y se consideraron dos tipos de microestructuras: metal base y depositado por proceso de soldadura, con el objetivo de disponer de una más resistente a la fragilización (CrMoV-1) y otra con sensibilidad a la fragilización (CrMoV-2). Se comparó el proceso de pre-fragilización y posterior ensayo al aire con el ensayo bajo una fuente continua de hidrógeno. El CrMoV-2, que presentaba una microestructura de bainita acicular susceptible de ser afectada por el hidrógeno, no presentó variaciones entre las probetas pre-fragilizadas y las que fueron ensayadas dentro del medio agresivo. Sin embargo, su condición frente al material sin hidrógeno sí fue notable. En el CrMoV-1, que tenía una microestructura martensítica, ambos tipos de probetas tuvieron un comportamiento similar, exhibiendo las ensayadas en ambiente una reducción de sus propiedades mecánicas. La capacidad del SPT para distinguir las condiciones de fragilización fue así demostrada para los materiales más susceptibles de ser afectados. Quedó evidenciado que los micromecanismos generados en las probetas pre-fragilizadas son similares en probetas de tracción estándar y en probetas SPT, como puede verse en la Figura 5 para el CrMoV-2.

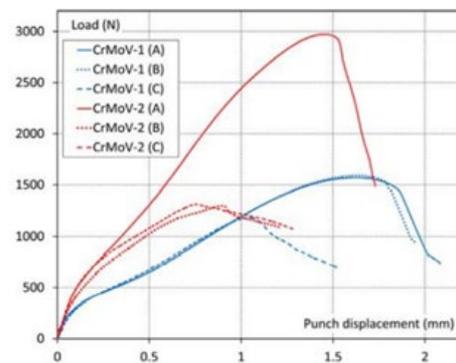


Figura 4. Curvas SPT (a) sin pre-fragilización, (b) con pre-fragilización y ensayadas al aire, (c) con pre-fragilización y ensayadas en ambiente [8].

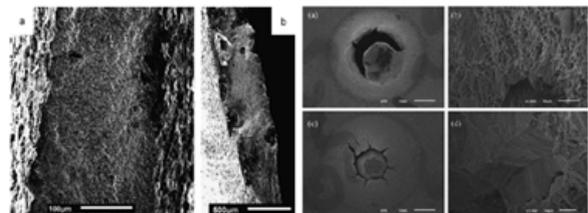


Figura 5. Micromecanismos de SPT en CrMoV-2. Izquierda: (a) ensayo de tracción libre de hidrógeno, (b) ensayo de tracción prefragilizado. Derecha: (a) (b) macro y micrografía libre de hidrógeno, (c) (d) macro y micrografía prefragilizada [8].

3.4 Exposición de una o ambas caras de la probeta

En la mencionada publicación [8] se estudiaba la diferencia entre fragilizar la probeta sólo por una de sus caras (la más tensionada) o en ambas, como muestra la Figura 6. Ambas técnicas presentan una disminución de las propiedades mecánicas con respecto a la probeta ensayada al aire (la energía bajo la curva se reduce drásticamente). La forma de la curva pasa de una tipología predominantemente dúctil en el material no fragilizado a un comportamiento frágil en las probetas fragilizadas en una o bien en ambas caras. Como conclusión, fragilizar por una o ambas caras dio lugar a resultados muy similares.

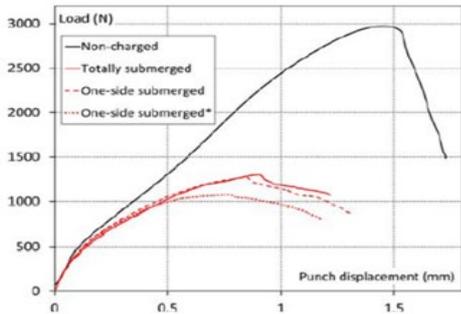


Figura 6. Curvas de CrMoV-2 con y sin pre-fragilización en una o ambas caras [8].

3.5 Efecto de la velocidad de punzonado

Los ensayos en ambiente se ven afectados por la velocidad de sollicitación. Para asegurar un efecto completo del hidrógeno y permitir que la interacción con el ambiente gobierne el proceso, se aplican velocidades muy inferiores a las de los ensayos convencionales. Este hecho también aplica al SPT. En los últimos años, distintos investigadores se han centrado en estudiar los efectos de las velocidades de punzonado. Esto es lo que realizó un estudio de la Universidad de Cantabria del año 2019 [14], que presentó los resultados de aplicar diferentes velocidades de punzonado sobre probetas SPT tras 2 horas de pre-fragilización. Se estudió el efecto de las velocidades de punzonado recomendadas por [10] y también el de otra 5 veces más lenta sobre probetas pre-fragilizadas y ensayadas al aire. Como muestra la Figura 7, se emplearon velocidades de 0.01 y 0.002 mm/s, y el medio produjo un importante daño en el material llevando a una reducción de las propiedades mecánicas en ambos casos. Sin embargo, al comparar las gráficas y sus correspondientes fractografías no se aprecia una diferencia específica entre ellas (líneas continuas frente a las de trazos), siendo en ambos casos la rotura semi-frágil ligeramente transgranular. Con respecto al contenido de hidrógeno, que fue determinado tras los ensayos a 0.01 y 0.002 mm/s, su valor fue de 4.86 y 4.15 ppm respectivamente. Este comportamiento tan parecido encuentra su explicación en el efecto de competición que ocurre entre bajas velocidades de punzonado, que dan más tiempo al hidrógeno para difundir a las áreas plastificadas que se generan durante el ensayo, y un mayor tiempo para difundir fuera de la probeta. El primero ayuda al efecto fragilizante mientras que el segundo reduce la concentración de hidrógeno que actúa (lo que se refleja en

el menor contenido de hidrógeno al final del ensayo). Por tanto, para muestras SPT prefragilizadas y ensayadas en aire, velocidades de punzonado en el rango recomendado por [10] no producen ningún efecto fragilizante.

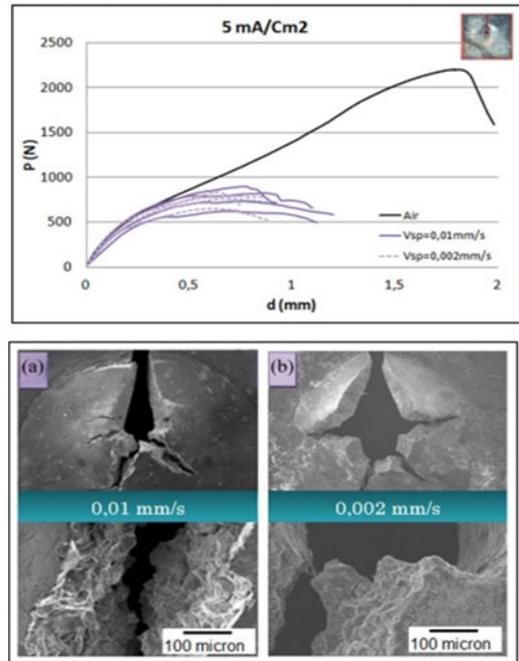


Figura 7. Curvas y fractografía de SPT prefragilizado y ensayado al aire con velocidades de punzonado convencionales [14].

Las mencionadas velocidades de sollicitación de 0.01 y 0.002 mm/s son comparadas con otra 500 veces inferior. Se observa que se traduce en un registro con peores propiedades mecánicas y en una fractografía más frágil y queda probado que, para que las caracterizaciones SPT en ambiente sean representativas, deben utilizarse velocidades de punzonado de varios órdenes de magnitud inferiores a las recomendadas en [10].

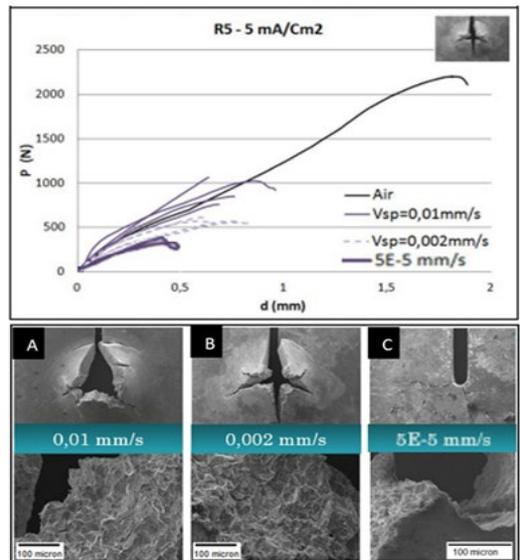


Figura 8. Curvas y fractografía de SPT prefragilizado y ensayado al aire con velocidades de sollicitación convencionales [14].

3.6 Ensayos en ambiente bajo la aplicación de cargas constantes.

Para evaluar cuán lentas deben ser las velocidades de punzonado, un estudio [12] realizó una serie de SPT en ambiente bajo cargas constantes de valor decreciente. Las velocidades que se desarrollaban de forma natural en el sistema cuando se aplicaban cargas cercanas al valor de la carga límite SPT estaban en el rango de E^{-6} a E^{-7} mm/s, 5 veces inferiores a las recomendadas en [10] para caracterizaciones llevadas a cabo en aire. Por lo tanto, los ensayos SPT de carga estática son apropiados para reproducir fragilización por hidrógeno. Al permitir al sistema que se agriete de forma autónoma por la carga impuesta, se asegura una velocidad de sollicitación lo suficientemente lenta para producir micromecanismos de fragilización como los presentes en escenarios reales. La desventaja radica en la necesidad de ensayar varias muestras, hasta encontrar aquella que no produce ninguna grieta en la punta de la muesca de la probeta.

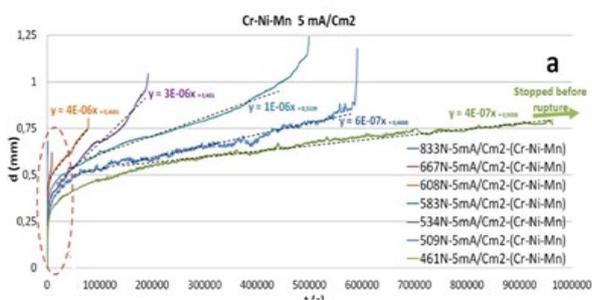


Figura 9. Set de ensayos SPT bajo carga constante.

3.7 Técnica de SPT con carga escalonada

En los últimos dos años, se ha publicado otra metodología para caracterizar en ambiente [11, 15].

Consiste en utilizar la técnica de carga por escalones de ASTM F1624 al SPT para obtener la carga límite. Se realiza aplicando escalones de carga, aumentando progresivamente tras cierto tiempo, que se define en función de la dureza del hasta que la probeta rompa. De este modo puede obtenerse la carga que iniciará una grieta subcrítica en acero expuesto a un medio agresivo. Deben seguirse los siguientes pasos:

1. Se realiza un ensayo SPT en aire según [10], para obtener la carga de rotura rápida $P_{FFS-SPT}$, definida por la máxima carga alcanzada, P_{max} .
2. Seguidamente, las probetas son expuestas al medio ambiente durante 2 h antes de los ensayos mecánicos. Este tiempo es resultado de investigaciones previas [11, 16] para asegurar la saturación y una difusión estacionaria.
3. Se aplican sucesivamente escalones de carga en tantas muestras como sean necesarias hasta obtener la carga límite (aquella en la que la diferencia entre dos cargas límite consecutivas sea $<5\%$). La muestra está permanentemente sumergida en el medio para que el hidrógeno no difunda fuera de la muestra. Deben aplicarse un total de 20 escalones (cada uno mayor en un 5% del valor P_{max}) hasta que se produzca el fallo por rotura. La carga de rotura define la carga límite

para el primer escalón. El resto de los tests utilizarán como máxima la carga límite del ensayo anterior incrementada en un 10%. Esta secuencia debe ser repetida hasta que la diferencia entre la carga límite con la del ensayo previo sea menor al 5%, definiéndose la carga límite en el medio, P_{th} , como el valor obtenido en el último ensayo. Al menos 3 muestras deben ser utilizadas en el medio como mínimo, incluso si las dos primeras ya convergían por debajo del 5%.

Esta metodología permite reducir la duración total del ensayo y la cantidad de probetas necesarias. Algunas normativas de caracterización de EAC (Environmentally Assisted Cracking) como la ISO 7539 [18], la ASTM E1681 [19], requieren del orden de 12 probetas y alrededor de 10000 h de ensayo para obtener la tensión límite, mientras que con el método acelerado de SPT se puede estimar la carga límite equivalente en una semana y ensayando sólo 3 ó 4 probetas miniatura.

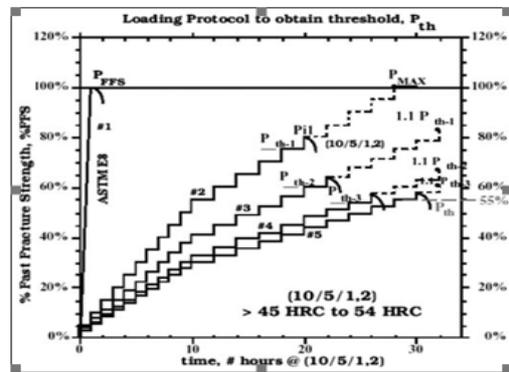


Figura 10. Técnica de carga escalonada ASTM F1624.

Como la técnica presentada en ASTM F1624 deriva de probetas estándar de tracción, la duración de los escalones tuvo que ser adaptada. Tal y como se presenta en la Figura 11, en [15] se comprobó que 20 y 40 min resultó ser tiempo adecuado para los escalones del 1 al 10 y del 11 al 20 respectivamente para aceros en los rangos de dureza de $33 \leq HRC < 45$; el estudio aún no ha concluido y es posible que estos tiempos puedan ser optimizados para aceros de mayor dureza, con microestructuras más sensibles al hidrógeno. En cualquier caso, estos tiempos de escalón son permiten realizar una secuencia de escalones completa en un día y aseguran que el hidrógeno haya difundido en todo el espesor, si se consideran los valores de la difusividad del hidrógeno en aceros de la literatura [20] en probetas SPT de 0.5mm de espesor.

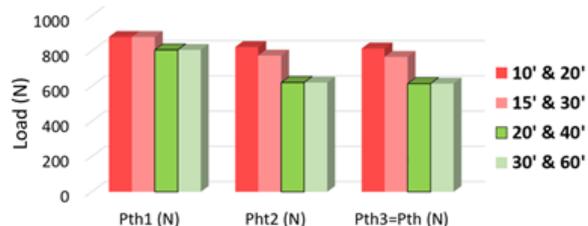


Figura 11. Cargas de rotura rápida y límite (P_{th3}) para cada uno de las tres probetas de los escalones en el medio con 10 mA/cm^2 de polarización catódica [15].

Esta metodología fue validada [11] comparando los resultados con ensayos de tracción según ASTM F1624 [21] como muestra la Figura 12, demostrando que los micromecanismos que tienen lugar fueron similares, presentando efectos de fragilización progresivos en los procesos a agrietamiento subcrítico, correlacionando las tensiones límite con las fuerzas obtenidas según ASTM F1624 [21] y por la técnica de SPT con carga escalonada. La expresión (1) permite obtener la carga límite de los ensayos SPT en ambiente al aplicar la técnica de carga escalonada.

$$\sigma_{th-SPT} = \frac{3}{2\pi \cdot h_0^2} \cdot P_y + \frac{\alpha}{h_0^2} \cdot (P_{th-SPT} - P_y) \quad (1)$$

Implica una parte elástica de un ensayo SPT en aire (utilizado para determinar P_{FFS}) P_y , y una parte plástica ($P_{th-SPT} - P_y$) resultado de restar P_y a la carga límite. “ h_0 ” esa el espesor de la probeta en mm y “ α ” un coeficiente de correlación función del material.

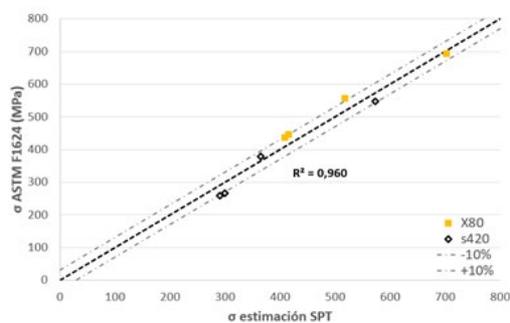


Figura 12. Ajuste para la tensión límite obtenida utilizando la expresión (1) [11].

4. CONCLUSIONES

El presente análisis de las principales metodologías de caracterización en ambiente con SPT, concluye:

- 2 h de fragilización es un tiempo adecuado, pudiendo ser la exposición por una o ambas caras de la probeta.
- Pre-fragilizar las probetas y ensayar al aire es útil cualitativamente cuando los ensayos se llevan a cabo bajo las velocidades de punzonado recomendadas en la normativa [10]; no se recomienda reducir las velocidades de ensayo.
- Para caracterizaciones más precisas, los ensayos deben ser en continua exposición al hidrógeno tras la fragilización y las velocidades de punzonado deben estar en el rango de E^{-6} a E^{-7} mm/s para permitir que el medio gobierne el proceso.
- Los ensayos SPT en ambiente bajo carga constante reproducen la interacción material-ambiente y permiten obtener la carga límite, aunque su operativa implica un consumo elevado de tiempo.
- La técnica de SPT con cargas escalonadas permite obtener el umbral de forma rápida. Deben considerarse escalones de 20 y 40 minutos para los escalones del 1 al 10 y del 11 al 20 respectivamente en una primera aproximación.

REFERENCIAS

[1] M.P. Manahan, A.S. Argon, O.K. Harling, “The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation

mechanical properties”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 103-104, pp. 1545-1550, (1981).

[2] M. Eskner, R. Sandstrom, “Mechanical property evaluation using the Small Punch test”, *Journal of Testing and Evaluation*, vol. 32, n° 4, pp. 282-289, (1995).

[3] J.M. Alegre, R. Lacalle, I.I. Cuesta, J.A. Álvarez “Different methodologies to obtain the fracture properties of metallic materials using pre-notched small punch test specimens”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 86, pp. 11-18, (2016).

[4] F. Dobes, K. Milicka, “Application of creep Small Punch testing in assessment of creep lifetime”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 510-511, pp. 440-443, (2009).

[5] D. Finarely, M. Roedig, F. Carsughi, “Small Punch tests on austenitic and martensitic steels irradiated in a spallation environment with 530 MeV protons”, *Journal of nuclear materials*, vol. 328, pp. 146-150, (2004).

[6] E. Altstadt, F. Bergner, M. Houska, “Use of the small punch test for the estimation of ductile-to-brittle transition temperature shift of irradiated steels”, *Nuclear Materials and Energy*, vol. 26, n° 100918, (2021).

[7] T. Bai, K. Guan, “Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels 304L welded joint by Small Punch test”, *Materials and design*, vol. 561, n° 52, pp. 849-860, (2013)

[8] T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, I. Peñuelas, B. Arroyo, “Development of a methodology to study the hydrogen embrittlement of steels by means of the Small Punch test”, *Materials science & engineering A*, vol. 626, pp. 342-351, (2015).

[9] ASTM E3205-20, “Standard Test Method for Small Punch Testing of Metallic Materials”, *ASTM International*, (2020).

[10] EN 10371:2021, “Metallic materials - Small punch test method”, *European standards ICS 77.040.10*, (2021).

[11] B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, P. González, “Threshold stress estimation in hydrogen induced cracking by Small Punch tests based on the application of the incremental step loading technique”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 110, n° 102839, (2020).

[12] Arroyo B, Álvarez JA, Lacalle R, C. Uribe, T.E. García, C. Rodríguez, “Analysis of key factors of hydrogen environmental assisted cracking evaluation by Small Punch test on medium and high strength steels”, *Materials Science & Engineering A*, vol. 691, pp.180-194, (2017).

[13] T. Misawa, Y. Hamaguchi, M. Saito, “Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement studies of austenitic and ferritic steels by small punch test”, *Journal of Nuclear Materials*, vols. 155-157 (part 2), pp. 749-753, (1988).

[14] B. Arroyo, J.A. Álvarez, F. Gutiérrez-Solana, R. Lacalle, P. González, “Rate effects on the estimation of fracture toughness by small punch tests in hydrogen embrittlement”, *Journal of Strain Analysis* vol. 54 (issue 7-8), pp. 390-400, (2019).

[15] B. Arroyo, L. Andrea, F. Gutiérrez-Solana, J.A. Álvarez, “Time optimization of the step loading technique in hydrogen embrittlement small punch tests”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 117, n° 103206, 2022.

[16] T.E. García, B. Arroyo, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, J.A. Álvarez, “Small punch test methodologies for the análisis of the hydrogen embrittlement of structural steels”, *Theoretical Applied Fracture Mechanics* vol. 86, pp. 89-100, 2016.

[17] S.I. Komakazi, A. Koyama, T. Misawa, “Effect of morphology of copper precipitation particles on hydrogen embrittlement behaviour in Cu-added ultra low carbon steels”, *Materials transactions*, vol. 43, n° 9, pp. 2213-2218, 2002.

[18] ISO Standard 7539 - Parts 1 to 9, “Corrosion of metals and alloys - Stress corrosion testing”, *ISO standards ICS 77 77.060*, (2021).

[19] ASTM E1681, “Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment Assisted Cracking of Metallic Materials”, *ASTM International*, (2020).

[20] J.P. Hirth, “Effects of hydrogen on the properties of iron and steels”, *Metallurgical Transactions A*, vol. 11 (issue 6), pp. 861-890, (1980).

[21] ASTM F1624, “Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique”, *ASTM International*, (2018).