

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Fractura asistida por hidrógeno en aceros con níquel (*)

por Ignacio Roberto Larramendy

Director del Trabajo

**Dr. Ing. Marcos A. Bergant
Dr. Ing. Mariano A. Kappes**

(*) Trabajo de Seminario – Ingeniería en Materiales

República Argentina

2025

Resumen

La fragilización por hidrógeno (FPH) reduce la ductilidad y tenacidad de los aceros expuestos a hidrógeno. En este trabajo se evaluó la FPH en aceros de baja aleación templados y revenidos, con contenidos de níquel entre 0 y 5% p/p, mediante ensayos de fractura en flexión tras precarga electroquímica de hidrógeno en medio acuoso. Se desarrollaron dispositivos experimentales para la introducción controlada de hidrógeno y se emplearon técnicas de medición de crecimiento de fisura, *Direct Current Potential Drop* (DCPD) y *Reduction Data Normalization* (RDN). Se estudió el efecto de la velocidad de ensayo, identificando que velocidades más bajas generan mayor fragilización debido a la mayor difusión de hidrógeno a la punta de fisura. Los resultados mostraron que no existe una tendencia clara entre el contenido de níquel y la susceptibilidad a la FPH. La fractografía reveló cambios en los modos de fractura en función de las condiciones de ensayo. Este estudio aporta herramientas para caracterizar FPH en contextos industriales vinculados al uso de hidrógeno.

Palabras claves: Fragilización por hidrógeno (FPH), aceros con níquel, precarga electroquímica, ensayos de fractura, velocidad de ensayo, tenacidad a la fractura.

Abstract

Hydrogen embrittlement (HE) reduces the ductility and toughness of steels exposed to hydrogen. This work assessed HE in quenched and tempered low-alloy steels with nickel contents ranging from 0 to 5 wt.%, through fracture toughness tests in bending after electrochemical hydrogen precharging in aqueous environment. Experimental setups were developed for controlled hydrogen charging, and crack monitoring was performed using *Direct Current Potential Drop* (DCPD) and *Reduction Data Normalization* (RDN) techniques. The influence of loading rate was studied, revealing that lower rates result in greater embrittlement due to enhanced hydrogen diffusion to the crack tip. Results showed no clear correlation between nickel content and susceptibility to HE. Fractographic analysis revealed changes in fracture modes depending on the test conditions. This study contributes useful tools for characterizing HE in industrial contexts involving hydrogen technologies.

Keywords: Hydrogen embrittlement (HE), nickel-alloyed steels, electrochemical precharging, fracture testing, loading rate, fracture toughness.

Agradecimientos

A mis directores, Mariano Kappes y Marcos Bergant, por hacerme parte de este proyecto y acompañarme a lo largo de todo este camino. Al equipo de trabajo que me recibió en Bariloche, especialmente a Maximiliano Escoda, por las largas horas de ensayo y la paciencia para contestar todas mis dudas. También a Julio Azcárate, por enseñarme a preparar las soluciones y ayudarme con la celda. A Mauro Vaca y Dannisa Chalfoun, por compartir sus conocimientos experimentales conmigo.

Al Instituto Sabato y a la Comisión Nacional de Energía Atómica, por brindarme una formación de alto nivel y la beca que me permitió mudarme a la ciudad de Buenos Aires para estudiar la carrera. A los directivos, profesores y personal no docente, quienes con su trabajo hacen esto posible. A todos los estudiantes, por el apoyo mutuo y por hacer del Instituto un lugar ameno.

A la Universidad Nacional del Comahue, donde cursé los primeros años de ingeniería, dándome una excelente base de conocimientos que ayudó a que me fuera bien en el Instituto.

A Xavier Ojeda y Micaela Álvarez, por aquella videollamada en 2021 gracias a la cual decidí presentarme al examen de ingreso de la carrera, y por todos los mensajitos preguntándome cómo iba y dándome consejos para la cursada.

A mi profesora Alma Bertolo, quien nos ofreció un espacio para contar nuestras preocupaciones durante la carrera, siempre dispuesta a darnos una mano.

A mis compañeros Martina, Michelle y Rafael. Son lo más lindo que me dio el Instituto. No hay palabras que alcancen para agradecerles todo lo que compartimos juntos. Ustedes se convirtieron en mi familia porteña e hicieron posible que me adaptara a la ciudad, al Instituto y a estar lejos de casa. Gracias por hacerme parte de sus vidas.

A mi novio, Facundo, por estos años de compañía y por darme tranquilidad en los momentos de mayor estrés, siempre con la palabra justa para hacerme sentir bien.

A mis amigos de toda la vida de Cinco Saltos, quienes, a pesar de la distancia, siempre estuvieron ahí para alentarme en esta etapa. Por cada juntada en vacaciones que me ayudó a recargar las baterías para seguir con la cursada intensa. Ustedes me llenan el corazón, son indispensables en mi vida.

A mis amigos Adonis y Pablo, con quienes coincidí en la UNCo. Por todas las horas en biblioteca preparando parciales y finales. Fueron parte de una etapa muy linda de la universidad que siempre recuerdo con alegría. Sin dudas, el Cuchy Club fue el mejor equipo de estudio.

A mi familia: mis padres, mis hermanos, mis abuelas y mis tíos. Son mi mundo entero. Gracias por impulsarme a cumplir mis metas y acompañarme en cada paso de la vida. Con esfuerzo me dieron todo lo que tengo, y soy la persona que soy gracias a ustedes.

En especial, a mi primo Thomi, a quien dedico este logro. Siempre creíste en mí, en que un día iba a ser ingeniero. Desearía poder compartirlo con vos, pero sé que desde otro plano estás orgulloso y feliz por mí. Gracias, mi ángel, por acompañarme y protegerme en todo momento.

Índice

1	Introducción.....	7
1.1	Motivación.....	7
1.2	Objetivos.....	8
1.3	Marco teórico.....	8
1.3.1	Ingreso, transporte y trampas de hidrógeno en aceros.....	9
1.3.2	Fragilización por hidrógeno.....	15
1.3.3	Medios corrosivos con sulfhídrico (H ₂ S).....	24
1.3.4	Efecto del níquel en la fragilización por hidrógeno.....	30
1.3.5	Ensayos de fractura para estudiar la fragilización por hidrógeno.....	37
2	Procedimiento experimental.....	42
2.1	Materiales.....	42
2.2	Mecanizado y prefisuración de las probetas de flexión.....	44
2.3	Precarga electroquímica de hidrógeno.....	47
2.3.1	Desarrollo de celda de precarga electroquímica de hidrógeno.....	47
2.3.2	Preparación de probeta para precarga electroquímica de hidrógeno.....	49
2.3.3	Estimación de tiempos de precarga electroquímica de hidrógeno.....	50
2.3.4	Procedimiento de precarga electroquímica de hidrógeno.....	50
2.4	Estimación de pérdida de hidrógeno en aire.....	53
2.5	Ensayos de fractura en flexión.....	54
2.6	Fractografías.....	61
3	Resultados y discusiones.....	62
3.1	Optimización del método de caída de potencial (DCPD).....	62
3.2	Ensayos de fractura en flexión de probetas sin contenido de hidrógeno.....	65
3.3	Precarga electroquímica de hidrógeno.....	70
3.4	Ensayos de fractura en flexión de probetas con contenido de hidrógeno.....	74
3.4.1	Aleación 0% p/p Ni.....	75
3.4.2	Aleación 0,5% p/p Ni.....	79
3.4.3	Aleación 1% p/p Ni.....	81
3.4.4	Aleación 3% p/p Ni.....	83
3.4.5	Aleación 5% p/p Ni.....	86
3.4.6	Fragilización por hidrógeno según contenido de níquel.....	88
3.5	Fractografías.....	90

4	Conclusiones.....	92
5	Trabajos a futuro.....	93
6	Referencias	94
7	Anexos	100
7.1	Microestructura de las aleaciones con níquel	100
7.2	Precarga electroquímica de hidrógeno.....	101
7.3	Ensayos de fractura	102
7.4	Análisis de curvas de resistencia (UC y DCPD).....	103

1 Introducción

1.1 Motivación

El hidrógeno (H) disuelto en aceros disminuye la ductilidad y la tenacidad, promoviendo nucleación y avance de fisuras [1]. Estos efectos nocivos del hidrógeno en propiedades mecánicas son la consecuencia macroscópica de la fragilización por hidrógeno (FPH), resultante de interacciones atómicas entre el hidrógeno disuelto en el acero y el campo de tensiones y deformaciones elásticas y plásticas existentes en vértices de concentradores de tensiones y fisuras.

El estudio de la FPH es de interés actual en la Comisión Nacional de Energía Atómica, que asumió la tarea de reactivar la Planta Industrial de Agua Pesada (PIAP). En dicha planta hay diversos componentes que operan bajo servicio de hidrógeno gaseoso y deuterio, un isótopo del hidrógeno, a presiones de hasta 220 bar. Analizar la integridad de estos componentes frente al fenómeno de fragilización por hidrógeno requiere de un conocimiento del comportamiento del hidrógeno en los aceros y de las alternativas de ensayo para cuantificarlo.

Por otro lado, existe un interés mundial en el uso de hidrógeno como vector energético. Se lo denomina vector porque no se encuentra como fuente de energía en la naturaleza, sino que debe ser producido utilizando energía fósil, renovable, o nuclear. Se espera que en el futuro el costo de generación de energía renovable disminuya, pudiendo darse el escenario de que periódicamente pueda fabricarse hidrógeno (denominado “verde”) en electrolizadores, para ser utilizado luego en periodos de baja generación de energía renovable para producción de electricidad, o como insumo de industrias químicas o siderúrgicas, o como fuente de energía para transporte. Bajo este escenario, será necesario contar con una infraestructura apta para el transporte de hidrógeno gaseoso, nueva o reacondicionada a partir de infraestructura existente (por ejemplo, gasoductos). El estudio de técnicas para caracterizar FPH es fundamental para garantizar la integridad de esta infraestructura.

La fragilización por hidrógeno se manifiesta tanto en componentes expuestos a medios acuosos corrosivos como a atmósferas de hidrógeno gaseoso. Una complicación para el estudio de fragilización por hidrógeno en atmósfera gaseosa es que se requieren autoclaves con dispositivos de seguridad complejos, ya que el hidrógeno gaseoso es un gas explosivo. La carga de hidrógeno mediante medios acuosos se puede realizar con dispositivos experimentales mucho más simples, basados en celdas de vidrio o acrílico para contener soluciones acuosas. Bajo la hipótesis de que una vez dentro de la red metálica la difusión de hidrógeno y la interacción con la microestructura es similar independientemente de su origen, la carga de hidrógeno en medio acuoso permite simplificar enormemente los estudios de FPH.

En este trabajo se propone utilizar carga de hidrógeno en medio acuoso para investigar el efecto del níquel (Ni) en FPH de aceros. Por un lado, el níquel disminuye la temperatura de transición dúctil-frágil y aumenta la templeabilidad, permitiendo la uniformidad de microestructura en componentes de gran espesor [2]. Por esta razón, hay componentes estructurales de PIAP expuestos a hidrógeno gaseoso con elevados contenidos de níquel. Por otro lado, su contenido máximo se encuentra limitado por norma ISO 15156 (2015) en 1% en peso para aceros utilizados en la industria del petróleo y gas en medios con H_2S disuelto [3], en los que la FPH es el principal mecanismo de fisuración. En forma similar, para construcción de ductos resistentes a hidrógeno gaseoso ASME B31.12 [4] limita el contenido de níquel en un 0,5 %

en peso. En investigaciones previas del grupo se determinó que el níquel disminuye el coeficiente de difusión de hidrógeno y la solubilidad de hidrógeno [5]. A su vez, promueve la formación de picaduras y fisuras incipientes en presencia de tensiones en medios con H_2S disuelto [6], [7], [8], mediante un mecanismo de naturaleza anódica. Si bien estos últimos resultados parecen avalar el límite en níquel impuesto por ISO 15156 (2015) para aceros para servicio en H_2S , en hidrógeno gaseoso no es posible la disolución metálica y por lo tanto no se encuentra activo el mecanismo anódico que causa la presencia de fisuras incipientes en medio acuoso con H_2S disuelto. Por lo tanto, en este trabajo se propone investigar fractura de aceros aleados con níquel en aire, luego de carga en hidrógeno en medio acuoso, buscando simular exposición a hidrógeno gaseoso.

1.2 Objetivos

- Puesta a punto de dispositivos experimentales requeridos para el estudio de fragilización por hidrógeno, utilizando probetas fractomecánicas precargadas con hidrógeno en fase acuosa.
- Determinar el efecto del contenido de níquel en la tenacidad a la fractura de aceros y su fragilización, previo y luego a una precarga de hidrógeno en fase acuosa.
- Optimizar la velocidad de ensayo en muestras precargadas con hidrógeno, a fin de minimizar las pérdidas por efusión de hidrógeno.

1.3 Marco teórico

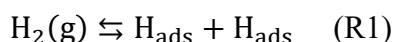
El daño por hidrógeno consiste en el deterioro de las propiedades de un material por su interacción con el hidrógeno [1]. Existen diferentes tipos de daño que se manifiestan según las condiciones de temperatura y presión en servicio. A temperaturas mayores a los 200 °C y en presencia de hidrógeno gaseoso (H_2) a alta presión o agua presurizada ocurre el ataque por hidrógeno (*High Temperature Hydrogen Attack*, HTHA), los aceros sufren una descarburación por formación in situ de metano provocando fisuración intergranular. A temperatura ambiente y en exposición a un medio con H pueden ocurrir la fisuración inducida por hidrógeno (*Hydrogen Induced Cracking*, HIC) en la cual se forman fisuras conteniendo H_2 y la fragilización por hidrógeno (*Hydrogen Embrittlement*, HE) que consiste en la nucleación y propagación de fisuras en presencia de tensiones. En particular, en este trabajo se estudiará la fragilización por hidrógeno (FPH) de aceros de baja aleación aleados con Ni.

En esta sección se presenta una revisión bibliográfica de los fundamentos que sustentan la FPH en aceros aleados con níquel. Se aborda, en primer lugar, el ingreso, transporte y atrapamiento del hidrógeno en la red cristalina, considerando tanto medios acuosos como gaseosos. Luego, se analizan los efectos del hidrógeno en las propiedades mecánicas, con énfasis en la reducción de tenacidad y ductilidad, así como en los mecanismos de nucleación y propagación de fisuras. Posteriormente, se discute el impacto del sulfhídrico (H_2S) en medios corrosivos, su interacción con el acero y su rol en la permeación de hidrógeno. Finalmente, se examina la influencia del níquel en la FPH, especialmente en medios con H_2S , y se revisan los ensayos de fractura utilizados para caracterizar este fenómeno.

1.3.1 Ingreso, transporte y trampas de hidrógeno en aceros

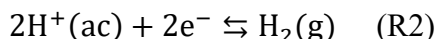
Las principales vías de ingreso de hidrógeno al acero son desde fase acuosa (H_2O), atmósfera gaseosa (H_2) y por descomposición a alta temperatura de compuestos hidrogenados (vapor de agua, hidrocarburos, entre otros). La fuente de hidrógeno empleada en este trabajo es el medio acuoso.

El hidrógeno penetra al metal en estado atómico (H), mientras que en el medio ambiente existe formando moléculas ya sea combinado consigo mismo (H_2), combinado con otros compuestos (H_2O , hidrocarburos) o como producto de disociación de ácidos (H^+). En una atmósfera gaseosa el ingreso de hidrógeno ocurre en tres etapas: (1) adsorción de la molécula de hidrógeno sobre la superficie del metal y disociación de la misma (R1); (2) absorción subsuperficial de hidrógeno atómico en sitios intersticiales de la red cristalina; (3) difusión en el metal a través de los sitios intersticiales [1]. La etapa (1) está catalizada por la transferencia de electrones provenientes del metal a la molécula H_2 resultando en una quimisorción disociativa [9], descrita por la siguiente reacción:



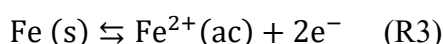
La presencia de óxido en la superficie, la temperatura y presión de H_2 son las variables principales que afectan al ingreso de hidrógeno en fase gaseosa [1].

En medio acuoso el ingreso de hidrógeno ocurre mediante un proceso electroquímico que involucra la reacción de evolución de hidrógeno (REH):

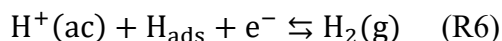
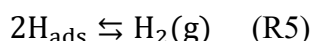
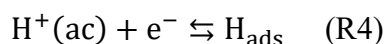


Por simplicidad, R2 y las siguientes reacciones que se presentarán corresponden sólo a medio ácido.

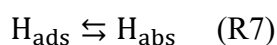
La REH es posible si el potencial es menor al potencial reversible asociado a dicha reacción. Esto se puede lograr aplicando un potencial catódico o por corrosión a circuito abierto de metales activos, por ejemplo, del hierro (Fe) tal como sucede en este trabajo:



La reacción R2 ocurre en dos etapas. En primer lugar, la reducción de protones seguida de una quimisorción en la superficie del acero (R4). En segundo lugar, una recombinación-desorción química (R5) o electroquímica (R6).



Sin embargo, dependiendo de la cinética de las reacciones R5 y R6 podría ocurrir una absorción de H (R7). Al igual que en fase gaseosa el H se comporta como soluto intersticial.



La presencia de ciertos elementos en solución promueve la absorción de H. En el caso de hierro y aceros se trata de elementos formadores de hidruros como AsH_3 , H_2Se , H_2S , PH_3 y SbH_3 [10]. A estos elementos se los denomina venenos ya que inhiben la recombinación de H. Existen

varios mecanismos propuestos que explican este fenómeno, uno de ellos es la adsorción de átomos veneno en sitios de H_{ads} disminuyendo la probabilidad de encuentro de dos hidrógenos adsorbidos en sitios adyacentes para la recombinación [11].

La concentración de H en sitios intersticiales (C_L) del acero expuesto a gas hidrógeno está dada por la expresión [9]:

$$C_L = S f^{1/2} = S_0 \exp(-E_s/RT) f^{1/2} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde S es la solubilidad, S_0 un factor preexponencial, E_s el calor de disolución, R constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y f la fugacidad de hidrógeno que se relaciona con la presión del gas (P) mediante:

$$f = P \exp(Pb/RT) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde b es una constante de la ecuación de estado Noble-Abel. A bajas presiones ($P < 200$ atm) la desviación respecto al comportamiento ideal de los gases es menor y por lo tanto el factor exponencial de Ec. 2 tiende a la unidad. Consecuentemente $f \rightarrow P$ y la Ec. 1 se simplifica dando la forma de la ley de Sievert, comúnmente utilizada en daño por hidrógeno:

$$C_L = S P^{1/2} = S_0 \exp(-E_s/RT) P^{1/2} \quad (\text{Ec. 3})$$

La solubilidad de H en el acero, S , depende no solo de la temperatura sino también de la estructura cristalina a través de E_s y S_0 . La solubilidad aumenta con la temperatura y es mayor en acero γ (FCC) que en acero α (BCC). Notar que C_L aumenta con S y la presión.

Tanto en fase gaseosa o medio acuoso, la presencia de películas de óxidos, sulfuros o suciedad en la superficie del acero actúan como barreras que retardan el ingreso de H o lo impiden dependiendo el tipo de película [10].

Una vez que el hidrógeno, proveniente de medio gaseoso o acuoso, es absorbido se aloja en los sitios intersticiales de la red en región subsuperficial del acero. Luego penetra hacia el interior del acero o bulk por difusión a través de sitios intersticiales de la red cristalina. El parámetro que caracteriza al fenómeno de difusión es el coeficiente de difusión de hidrógeno (D_L) en la red cuya magnitud se puede calcular mediante la siguiente expresión tipo Arrhenius [9]:

$$D_L = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde E_d es la energía de activación que el H debe superar para pasar de un sitio intersticial a otro y D_0 un factor preexponencial.

Según la primera ley de Fick el flujo de H desde la superficie hacia el bulk (J) depende de D_L y el gradiente de concentración de hidrógeno disuelto ($\partial C_L / \partial x$) que es la fuerza impulsora para la difusión [12]:

$$J = -D_L (\partial C_L / \partial x) \quad (\text{Ec. 5})$$

La primera ley de Fick asume estado estacionario, medio isotrópico y diluido lo que implica que D_L es independiente de la concentración e igual en todas las direcciones del material. Se suponen muestras prismáticas y para mayor simplificación se supondrá que el H ingresa por las caras paralelas que posean la menor distancia entre sí, es decir por las caras correspondientes al espesor. Esto permite simplificar el problema de difusión ya que el transporte es

unidimensional. Por lo tanto, la Ec. 5 considera transporte de H únicamente en la dirección perpendicular a dichas caras designada como x . El signo negativo en Ec. 5 indica que el sentido de difusión es contrario al sentido en el que incrementa C_L .

Las hipótesis correspondientes a la primera ley de Fick se cumplen en los ensayos de permeación de H de membranas delgadas, una vez alcanzado el estado estacionario. Estos ensayos permiten calcular C_L en la cara del acero expuesta al medio de ingreso de hidrógeno mediante:

$$C_L = J_{ss} 2l/D_L \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde J_{ss} es el flujo de H en estado estacionario medible en el ensayo, l es la mitad del espesor de la membrana y D_L se obtiene de bibliografía. Esta expresión proviene de la Ec. 5 considerando las condiciones de contorno del ensayo de permeación, C_L constante en la cara de ingreso e igual a 0 en la cara de egreso.

En la Figura 1.1 se esquematiza la celda de permeación de Devanathan & Stachurski [13]. La misma está dividida en dos compartimientos por una lámina delgada del metal a estudiar. En el lado de carga (catódico), se genera hidrógeno atómico por procesos electroquímicos en solución ácida (Figura 1.1a) o por carga gaseosa (Figura 1.1b), mientras que en el lado de detección (anódico), se mide la corriente i producida por la oxidación del hidrógeno que permea a través del metal. Para ello, en la celda de detección se aplica un potencial anódico con respecto al reversible de la REH (R2) y se recubre la lámina de metal con paladio (Pd) a fin de minimizar la interferencia por oxidación de hierro.

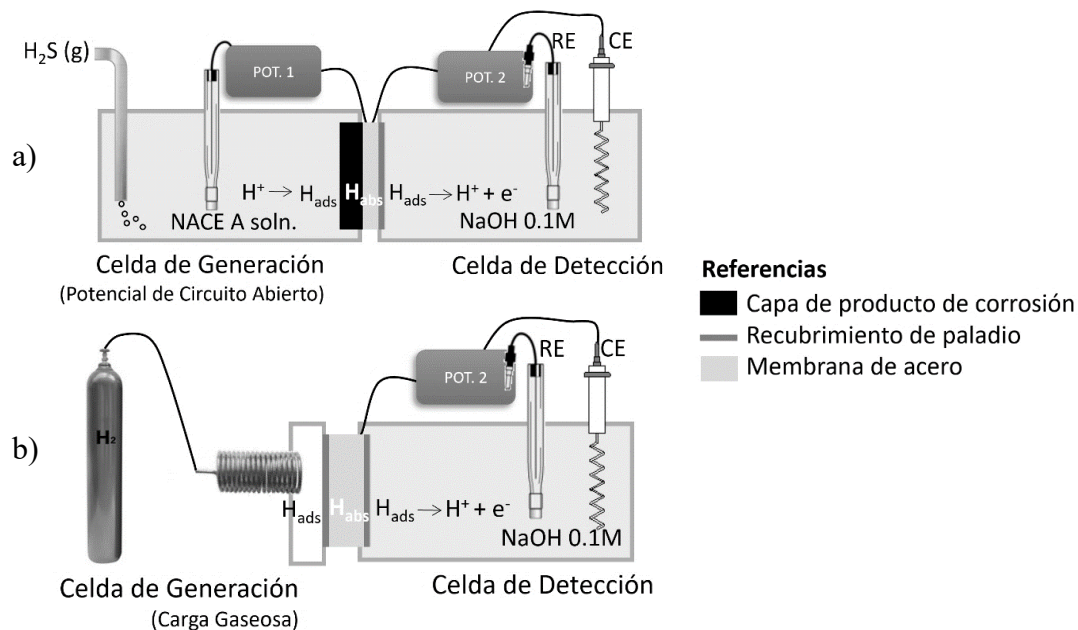


Figura 1.1 Esquema de la configuración experimental para permeación de hidrógeno con a) generación de hidrógeno a OCP, b) carga de hidrógeno gaseosa. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo, POT: potenciómetro [8]

De esta manera se obtienen las curvas de permeación de H en las que se grafica la variación temporal de i (Figura 1.2). Cuando se alcanza el estado estacionario la corriente se estabiliza en un valor i_{∞} constante. Es este valor el que se utiliza para calcular J_{ss} mediante:

$$J_{ss} = i_{\infty}/F \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde F es la constante de Faraday. Luego del estado estacionario, el decaimiento se debe a que se suspende el suministro de hidrógeno atómico en la cara de ingreso, lo cual se puede lograr en la práctica vaciando la celda de generación o inyectando aire, según se trate de carga acuosa o gaseosa.

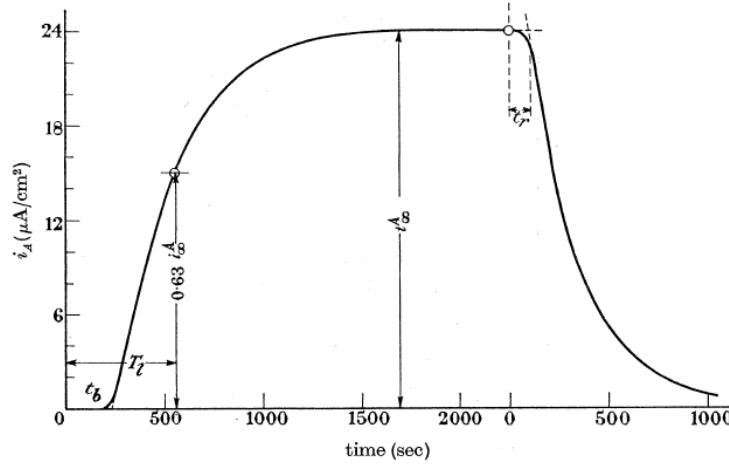


Figura 1.2 Curva típica obtenida en un ensayo de permeación que representa la variación temporal de la corriente de oxidación de hidrógeno [13]

Si se calcula C_L mediante Ec. 6 y ese valor se introduce en la ley de Sievert (Ec. 3) se puede calcular una presión equivalente en medio acuoso P_{eq} que indica la presión de H_2 que se necesitaría para llegar al mismo valor de C_L . En medios acuosos fácilmente se pueden alcanzar valores de C_L asociados a valores de P_{eq} demasiados altos para lograr en fase gaseosa. Por lo tanto, los medios acuosos representan una condición más severa respecto a los mecanismos de daño por H que la exposición a H_2 a elevadas presiones, la cual en la práctica no suele superar los 100 MPa [14].

La segunda ley de Fick es una ecuación diferencial que representa el caso de difusión no estacionario en el que hay una variación de $\partial C_L/\partial x$ en el tiempo (t) [12]:

$$\partial C_L(x, t)/\partial t = D_L(\partial^2 C_L(x, t)/\partial x^2) \quad (\text{Ec. 8})$$

La Ec. 8 resulta de un balance de masa de un elemento diferencial de volumen y de aplicar la Ec. 5. Por lo tanto, las hipótesis de medio isotrópico y diluido son contempladas también en la segunda ley de Fick. Además Ec. 8 asume que no hay convección ni influencia de campos externos (difusión pura) y que no hay reacciones químicas.

Dado que se considerará flujo de H unidireccional se podría modelar a las muestras prismáticas como una placa infinita de espesor $2l$ siendo l el semi espesor. A continuación, se presenta la solución de la Ec. 8 para placa infinita con una concentración de H inicial uniforme C_0 en $-l < x < l$ y una concentración constante C_1 en las superficies $x = -l$ y $x = l$ [12]:

$$\frac{C_L - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left\{ -\frac{T(2n+1)^2 \pi^2}{4} \right\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde $T = D_L t / l^2$ y $X = x / l$ son parámetros adimensionales de tal manera que se puedan tabular y graficar los valores de $(C_L - C_0) / (C_1 - C_0)$ para todos los valores de D_L , l , t y x (Figura 1.3). Tener en cuenta que por simetría del problema el flujo neto de H en el centro de la placa, $x = 0$, es nulo.

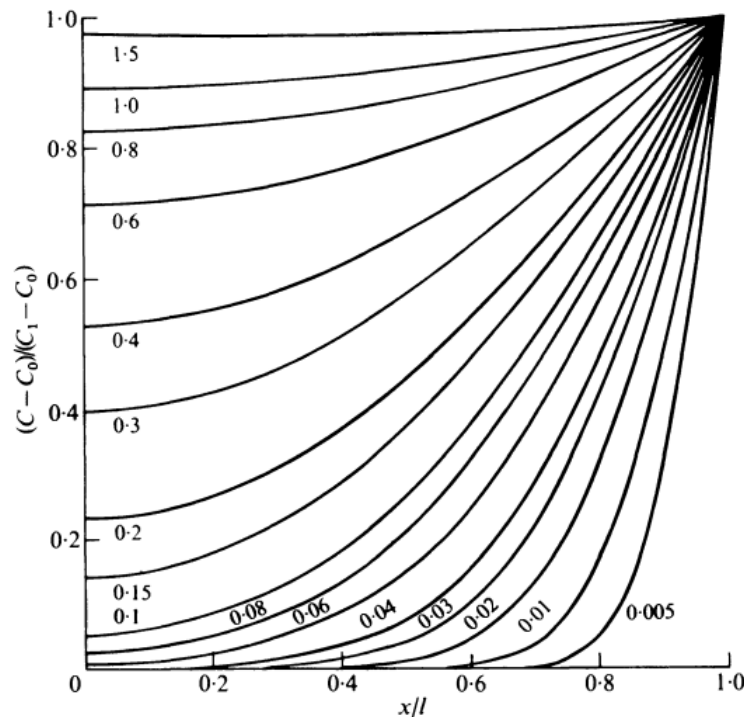


Figura 1.3 Distribución de la concentración de H a diferentes tiempos en placa infinita $-l < x < l$ con concentración inicial de H uniforme C_0 y concentración superficial C_1 . Cada curva corresponde a un valor de $D_L t / l^2$ [12]

A temperaturas cercanas a la ambiente existe una gran dispersión en los valores de D_L medidos en el hierro α (BCC), variando entre $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [1]. Estos valores se alejan de los calculados por Ec. 4. La causa principal del fenómeno es que a esas temperaturas el H no se aloja únicamente en los sitios intersticiales de la red, sino también en defectos microestructurales como vacancias (defectos puntuales), dislocaciones (defectos lineales) e interfaces (defectos superficiales). Los defectos son sitios con mayor volumen libre que los sitios intersticiales para alojar átomos de H, por lo tanto, la energía potencial para el H en los defectos es menor que en los sitios intersticiales [9]. De este modo, los defectos de la red retienen átomos de H disminuyendo la velocidad de difusión y aumentando la solubilidad, por ello reciben el nombre de *trampas*.

A una dada temperatura, las trampas se pueden clasificar en *trampas reversible* e *irreversibles*. Esta distinción se hace en función de la probabilidad que tiene un átomo de H de salir de la trampa y pasar a un sitio intersticial vecino. A su vez, esta probabilidad depende de la energía de atrapado (E_b) que es la diferencia de energía potencial del H en un sitio intersticial y en una trampa dada. Las *trampas irreversibles* tienen alta E_b entonces el H tiene poca probabilidad de salir de ella, es decir, actúan como sumideros de H. En cambio, las *trampas reversibles* tienen baja E_b entonces la probabilidad de H de salir de ella es alta actuando como sumidero o fuente de H dependiendo de las condiciones.

La concentración total de hidrógeno en el acero (C_H) es la suma de la concentración de H en sitios intersticiales (C_L) y en trampas (C_T):

$$C_H = C_L + C_T \quad (\text{Ec. 10})$$

Anteriormente se mencionó cómo obtener C_L para medio gaseoso (Ec. 3) y acuoso (Ec. 6). Sean θ_L y θ_T las fracciones de sitios intersticiales ocupados y trampas ocupadas respectivamente. En equilibrio ambas se relacionan mediante la siguiente expresión [9]:

$$\frac{\theta_T}{1-\theta_T} = \frac{\theta_L}{1-\theta_L} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 11})$$

Si N_L y N_T son las densidades de sitios intersticiales y trampas (sitios/volumen) en el acero se cumple que $C_L = \theta_L N_L$ y $C_T = \theta_T N_T$. C_T será mayor para trampas con mayor E_b asociadas. La variación de C_T con la temperatura se ilustra en la Figura 1.4 [15], donde se ve que a bajas temperaturas el aporte de C_T a C_H es máximo. Cuando la energía térmica supera E_b , C_T comienza a disminuir exponencialmente hasta que $C_H = C_L$.

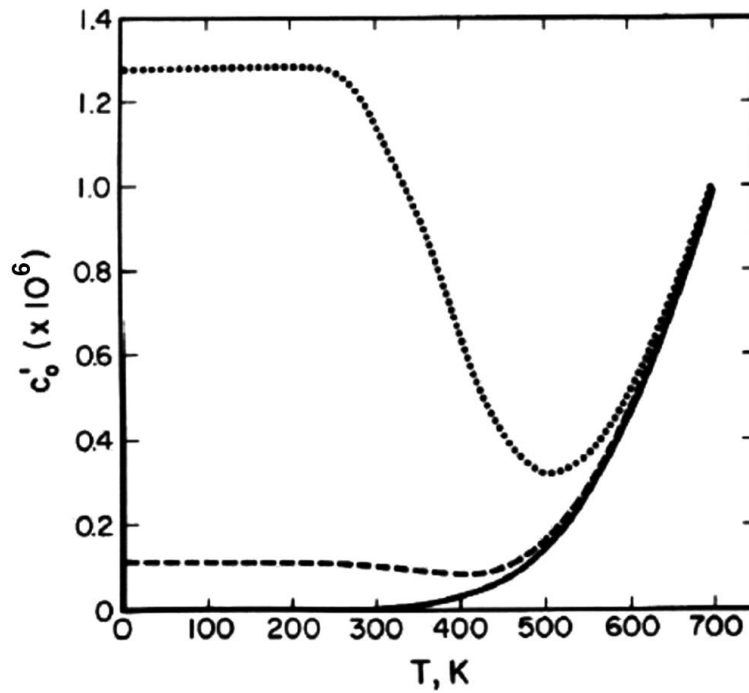


Figura 1.4 Concentración de hidrógeno en función de la temperatura para el hierro. La línea sólida corresponde a C_L calculado mediante ley de Sievert para una presión de 545 Pa. La concentración total de hidrógeno $C_H = C_L + C_T$ se grafica para $N_T = 9 \times 10^{15}$ sitios/cm³ (línea discontinua) y $N_T = 1 \times 10^{17}$ sitios/cm³ (línea punteada) [15]

Si bien las trampas aumentan la solubilidad aparente (Ec. 11) ralentizan la difusión de hidrógeno en el acero. La Ec. 4 para el coeficiente de difusión D_L no considera el efecto de las trampas. Surge así un parámetro de difusión alternativo, el coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) que depende de D_L y θ_T :

$$D_{eff} = D_L \frac{C_L}{C_L + C_T(1-\theta_T)} \quad (\text{Ec. 12})$$

Si la ocupación de trampas es baja ($\theta_T \ll 1$) se tiene:

$$D_{eff} = D_L \frac{C_L}{C_L + C_T} = D_L \left[1 + \frac{N_T}{N_L} \exp\left(\frac{-E_b}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (\text{Ec. 13})$$

Ambas expresiones indican que siempre $D_{eff} < D_L$. Sin embargo, si $\theta_T \rightarrow 1$ entonces $D_{eff} \rightarrow D_L$ (Ec. 12). También, si la temperatura es elevada las trampas pierden su efectividad para atrapar H entonces $D_{eff} \rightarrow D_L$ (Ec. 13).

Las Ec. 11, Ec. 12 y Ec. 13 asumen equilibrio entre el H en trampas y sitios intersticiales, es decir, el flujo de H ingresando a las trampas es igual al flujo de H saliendo de ellas (estado estacionario) [9]. Consecuentemente, se limitan solo a trampas reversibles ya que las trampas irreversibles en estado estacionario saturan independientemente del valor de C_L [1] y además el H no sale fácilmente de las mismas. Por este mismo motivo, las trampas irreversibles no afectan el proceso de difusión. Cuando el H se encuentra en trampas reversibles o en sitios intersticiales se lo llama *hidrógeno difusible*.

Los ensayos de permeación de H permiten determinar experimentalmente D_{eff} a partir del transitorio de las curvas de permeación [13] (Figura 1.2). Las expresiones utilizadas son:

$$D_{eff,t_l} = l^2/6t_l \quad (\text{Ec. 14})$$

$$D_{eff,t_b} = l^2/2\pi^2t_b \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde l es el espesor de la membrana de metal y tanto t_l como t_b son tiempos característicos del transitorio de permeación que se obtienen como indica la Figura 1.2.

1.3.2 Fragilización por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno (FPH) degrada las propiedades mecánicas del material, especialmente produce una disminución importante en la ductilidad y la tenacidad [1]. El hidrógeno facilita la nucleación y propagación de fisuras causando esta alteración en las propiedades mecánicas [9]. Sin embargo, el fenómeno de FPH ocurre sólo bajo tres condiciones necesarias: concentración de H (C_H) mayor a una concentración crítica (C_c), material sometido a tensión aplicada y/o residual (σ) mayor a tensión crítica (σ_c) y microestructura susceptible (Figura 1.5) [1].

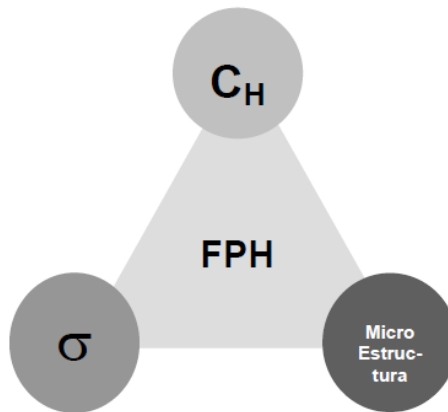


Figura 1.5 Variables de la FPH [1]

Este fenómeno puede afectar a los aceros en sus etapas de elaboración, fabricación o servicio. En la elaboración se manifiesta como fisuras, *flakes* por su nombre en inglés, resultantes del H

en solución en el metal solidificado en conjunto con tensiones residuales. En la fabricación ocurre por procesos de soldadura (fisuración en frío), protección catódica o recubrimientos electrolíticos. En servicio ocurre por exposición del componente a H_2 gaseoso, protección catódica excesiva o medios corrosivos, en particular, cuando contienen H_2S disuelto [1].

La presencia de tensiones aplicadas y/o residuales en el material incrementa la concentración de H en la red (C_L). Las regiones del material con tensiones triaxiales se expanden por la componente hidrostática del campo de tensiones, aumentando el volumen de los sitios intersticiales. Consecuentemente, una mayor fracción de estos sitios puede alojar átomos de H. La concentración de H en la red afectada por tensiones ($C_{L,\sigma}$) depende exponencialmente de la tensión normal media ($\sigma_m = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$) y del volumen molar de H en solución (V_H) [9]:

$$C_{L,\sigma} = C_L \exp(\beta/RT) = C_L \exp(\sigma_m V_H/RT) \quad (\text{Ec. 16})$$

Las puntas de entallas y fisuras actúan como concentradores de tensiones. Suponiendo una fisura a lo largo de la dirección x , la Figura 1.6 esquematiza la distribución de tensiones normales delante de la misma (σ_{yy}). En el cálculo de esta distribución se asumió deformación plana, fluencia a pequeña escala y material elastoplástico con o sin endurecimiento. Los niveles de tensiones delante de una fisura exceden la tensión de fluencia (σ_{ys} ó σ_0) debido al estado hidrostático de tensiones. En el caso de un sólido idealmente plástico la tensión máxima es aproximadamente $3\sigma_{ys}$ y cuando hay endurecimiento por deformación es aún mayor. Consecuentemente, el nivel de tensiones es superior en aquellos materiales de mayor resistencia mecánica y dureza. Notar que la distancia delante de la fisura se mide en términos de K_I^2/σ_{ys}^2 siendo K_I el factor de intensidad de tensiones elástico de Irwin. Esto indica que un aumento en la tensión remota (σ), y por lo tanto un incremento en K_I , expande la curva de distribución de tensiones sobre una región más ancha del material delante de la fisura, pero no cambia el máximo en el nivel de tensiones [16].

En la superficie libre de la fisura se tiene $\sigma_{xx} = 0$, por lo tanto el estado hidrostático de tensiones no es posible allí sino que se encuentra a una distancia crítica (X_{cr}) delante de la fisura dónde las tensiones hidrostáticas son máximas [16]. El valor de X_{cr} está dado por la siguiente expresión:

$$X_{cr} \approx 2\delta_t = K_I^2/E\sigma_{ys} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde δ_t es la apertura de la punta de fisura por deformación plástica (CTOD en sus siglas en inglés), concepto que se explicará posteriormente, que depende de K_I , el módulo de elasticidad E y σ_{ys} . Notar que, si se aumenta la tensión remota, el máximo de tensión se encontrará más alejado de la punta de fisura, si se disminuye sucede lo contrario. Por Ec. 16 a la distancia X_{cr} es donde se alcanzan las mayores concentraciones de H ya que σ_m es máximo.

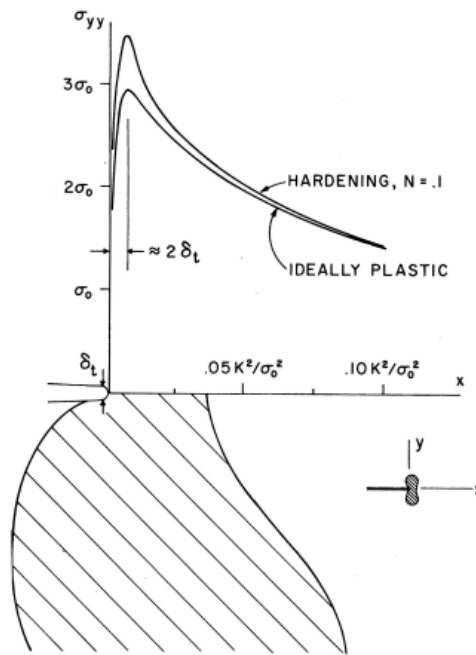


Figura 1.6 Distribución normal de tensiones en función de la posición delante de la punta de una fisura aguda. La zona rayada indica la zona de deformación plástica [16]

El gradiente de tensiones dentro del material, al igual que el gradiente de concentración, es una fuerza impulsora para la difusión de H permitiendo su transporte desde las zonas menos tensionadas a las más tensionadas hasta alcanzar la concentración de equilibrio expresada en Ec. 16 [1].

El efecto de las tensiones se superpone al efecto de las trampas en la concentración de H. Combinando Ec. 11 y Ec. 16 se obtiene la expresión para la concentración de H en trampas en presencia de tensión hidrostática [17]:

$$C_{T,\sigma} = C_{L,\sigma} \exp(E_b/RT) = C_L \exp(E_b + \beta/RT) \quad (\text{Ec. 18})$$

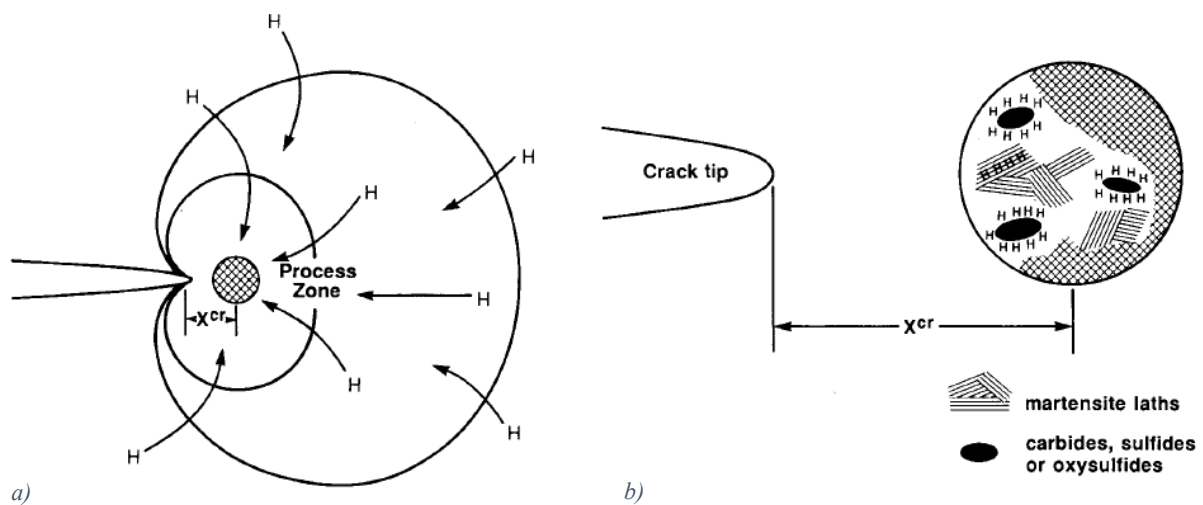


Figura 1.7 Zona dilatada por tensiones hidrostáticas a una distancia crítica de la punta de fisura (a) y acumulación de H en trampas en dicha zona (b) [17]

Considerando $E_b \approx 30 \text{ kJ/mol}$, valor relativamente bajo, y $\beta \approx 6 \text{ kJ/mol}$ para un acero de alta resistencia mecánica se tiene una relación $C_{T,\sigma}/C_L$ mayor a 10^6 , siendo el efecto de trampa preponderante frente al efecto de las tensiones [17]. En la punta de una fisura existe una gran densidad de dislocaciones por deformación plástica por lo tanto gran parte del H se alojará allí. La Figura 1.7 esquematiza la difusión y acumulación de H en la zona de máxima tensión considerando microestructura susceptible e inclusiones.

Existe un valor umbral de $C_{T,\sigma}$ por encima del cual se produce la nucleación y propagación de una fisura. Este valor recibe el nombre de concentración crítica de H (C_c). C_c depende de la resistencia mecánica del acero, el tipo de trampa o defecto (dado por la microestructura) y el nivel de tensiones aplicadas o residuales [1]. Cada defecto tendrá una C_c propia, sin embargo, se puede considerar una C_c global del acero que representa la concentración total a partir de la cual aparecen las primeras fisuras. En la Figura 1.8 se observan fisuras en la zona de máxima tensión delante de una entalla en un componente con H luego ser sometido a tensiones estáticas [18].

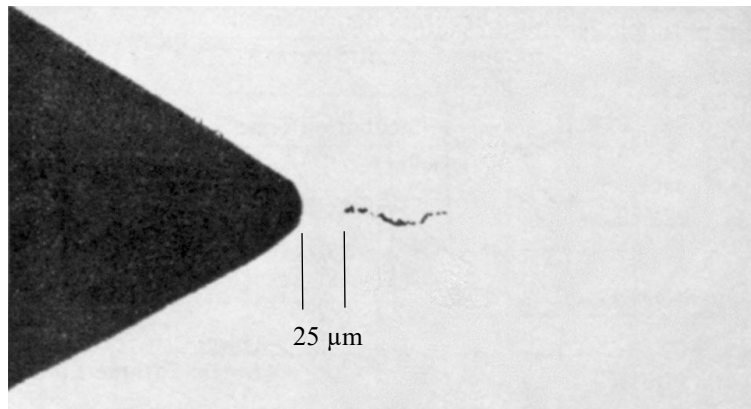


Figura 1.8 Fisuras observadas en muestras entalladas e hidrogenadas y luego seccionadas luego de carga estática [18]

Según el criterio de fractura de Griffith la propagación inestable de una fisura sobre un defecto ocurrirá cuando la tensión supere una tensión crítica de fractura (σ_{c0}), también llamada tensión de cohesión [19]. Uno de los modelos teóricos de la FPH, la *teoría de la descohesión inducida por H* (Hydrogen Enhanced Decohesion, HEDE) plantea que el H en la zona de deformación plástica en el extremo de la fisura reduce las fuerzas interatómicas de cohesión [1]. En otras palabras, el H disminuye la tensión crítica de fractura y esto se ve reflejado en la siguiente ecuación lineal [20]:

$$\sigma_c = \sigma_{c0} - \alpha C_{T,\sigma} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde σ_{c0} y σ_c son las tensiones críticas de fractura en ausencia y presencia de H respectivamente, y α una constante de unidades MPa/ppm. Este modelo tiene sus limitaciones ya que no explica los casos de ruptura plástica, pero en conjunto con otros modelos se puede explicar ese tipo de fractura [1].

Tal como se explicó, la distribución de tensiones (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}) delante de punta de fisura o entalla está determinada por la resistencia mecánica del acero (σ_{ys}) y el nivel de las tensiones remotas (σ) (Figura 1.6). Se considera únicamente las tensiones normales (σ_{yy}) por

simplificación. La tensión crítica (σ_c) depende de la concentración de H ($C_{T,\sigma}$) (Ec. 19) que a su vez depende de la distribución de σ_{yy} (Ec. 18). Por lo tanto, también se genera un perfil de σ_c delante de la fisura que será mínimo en la zona de máxima tensión donde $\sigma_{yy} \approx 3\sigma_{ys}$ ya que allí $C_{T,\sigma}$ es máximo. En la Figura 1.9 se grafican estos tres perfiles (σ_{yy} , σ_c y $C_{T,\sigma}$) delante de una fisura inicial.

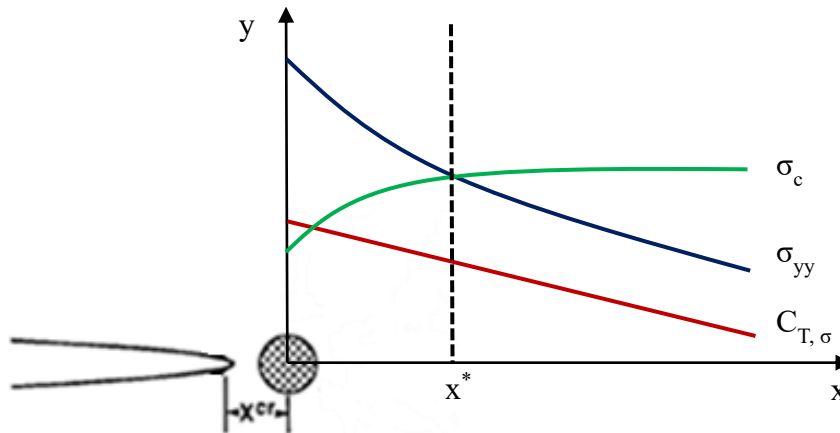


Figura 1.9 Distribución de tensiones normales, tensión crítica y concentración de H delante de una fisura inicial (σ_{yy} , σ_c y $C_{T,\sigma}$)

Según el criterio de falla, la fisura se extiende donde $\sigma_{yy} > \sigma_c$, es decir para todo $x \leq x^*$. Sin embargo, para que esto ocurra tiene que haber suficiente cantidad de H para que σ_c disminuya por debajo de σ_{yy} en una extensión determinada $x \leq x^*$. Alternativamente se logra aumentando las tensiones remotas ya que el perfil σ_{yy} se desplaza hacia la derecha o en materiales con mayor σ_{ys} ya que el perfil σ_{yy} se desplaza hacia arriba (Figura 1.9). De esta manera se explica el concepto de concentración crítica C_c y sus dependencias.

Luego de que la fisura crezca hasta $x = x^*$, el H debe difundir hacia la punta de fisura hasta alcanzar nuevamente la concentración crítica y la fisura avance otro tramo. Es decir, la propagación de fisura está asistida por la difusión de H y por este motivo es un proceso relativamente lento.

Sin presencia de H en el acero se sabe que si $K_I \leq K_{IC}$ no hay crecimiento de fisura. En presencia de H existe un valor umbral de K_I a partir del cual se dan las condiciones necesarias para que ocurra el crecimiento de fisura por FPH. Este valor se denota como K_{TH} y $K_{TH} < K_{IC}$. En la Figura 1.10 se muestran tres regiones del gráfico del logaritmo de la velocidad de propagación de fisura (da/dt) en función de K_I . En la región 1 ($K_I = K_{TH}$) la fisura empieza a propagar y da/dt aumenta rápidamente hasta que la difusión de H comienza a limitar el proceso. Por lo tanto, en la región 2 ($K_{TH} < K_I < K_{IC}$) da/dt es limitada por la difusión de H hacia la zona de máxima tensión en la punta de fisura. En esta región aumentar K_I no tiene un efecto apreciable en da/dt . Finalmente, en la región 3 ($K_I = K_{IC}$) la fisura propaga tan rápido que el H no alcanza a difundir hacia la punta de fisura, por lo tanto, el comportamiento es el mismo que sin presencia de H [21]. En la Figura 1.10 se ilustran los efectos de la concentración de H en el acero C_H , σ_{ys} y la temperatura T en las curvas $\log da/dt$ vs. K_I .

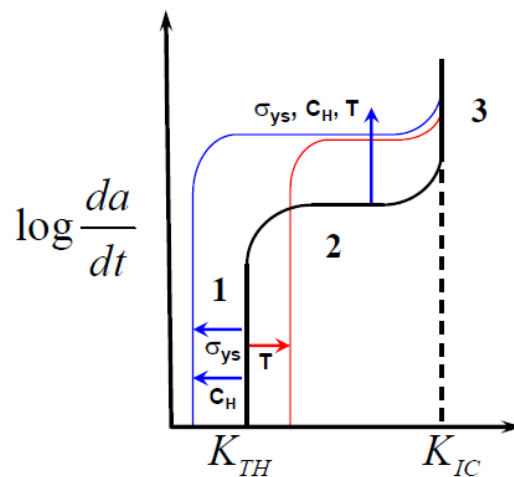


Figura 1.10 Esquema de las variables críticas que afectan los valores umbral (K_{TH}) y la velocidad de crecimiento de la fisura da/dt . La curva azul muestra el efecto del aumento de C_H o de la resistencia mecánica (σ_{ys}), y la curva roja ilustra el impacto del aumento de temperatura bajo condiciones constantes de C_H y σ_{ys} [21]

Cabe destacar que si se parte de un K_I inicial en la región 2 aplicando tensión remota constante, la fisura irá creciendo junto con K_I por FPH, hasta que $K_I = K_{IC}$. Troiano resume el proceso de falla por FPH en tres etapas [18]:

- i. Período de incubación.
- ii. Período de propagación relativamente lenta de fisura.
- iii. Período de rotura catastrófica con crecimiento de fisura extremadamente rápido.

El período de incubación, etapa i, es el tiempo transcurrido desde que se aplican tensiones al acero con H hasta que se alcanza la C_c en la punta de fisura. Cuando al componente se le aplica una tensión o desplazamiento constante, la etapa ii recibe el nombre de *propagación subcrítica de fisura*. La FPH también se conoce como *rotura diferida asistida por H* debido al tiempo que toman las etapas i y ii para que ocurra la rotura del componente, etapa iii. El fenómeno es de carácter reversible, es decir si se detecta antes del tiempo de incubación o antes de aplicar cargas se puede realizar un tratamiento térmico de degasado para disminuir el riesgo de fragilización. Sin embargo, no es fácilmente detectable por ensayos no destructivos y esto convierte a la FPH en un fenómeno de daño muy peligroso [1].

En las Figuras 1.11 y 1.12 se representan las tres etapas de FPH para dos casos distintos. El primer caso es la *fragilización por hidrógeno interno (Internal Hydrogen Embrittlement, IHE)* y sucede cuando el H ingresa al acero previo a la aplicación de tensión (Figura 1.11). El segundo caso es la *fragilización por hidrógeno en el medio ambiente (Hydrogen Environment Embrittlement, HEE)* y ocurre cuando el H ingresa durante la aplicación de la tensión (Figura 1.12) [22].

En IHE el H puede introducirse en el material en la etapa de elaboración (soldadura, fundición, recubrimiento, etc.) o por exposición a medio gaseoso o acuoso de H previo a ser tensionado. Durante el período de incubación el H difunde desde sitios de la red o trampas reversibles hacia la punta de fisura. En cambio, en HEE el material está expuesto a una fuente externa de H, ya sea un medio acuoso corrosivo con H_2S o bien un medio gaseoso de H_2 , puro o en mezcla con otros gases [1]. En el último caso, primero deben ocurrir los procesos de adsorción y absorción de H mediante las reacciones correspondientes según el medio [22]. Una vez en la red el H puede difundir directamente hacia la zona de concentración de tensiones.

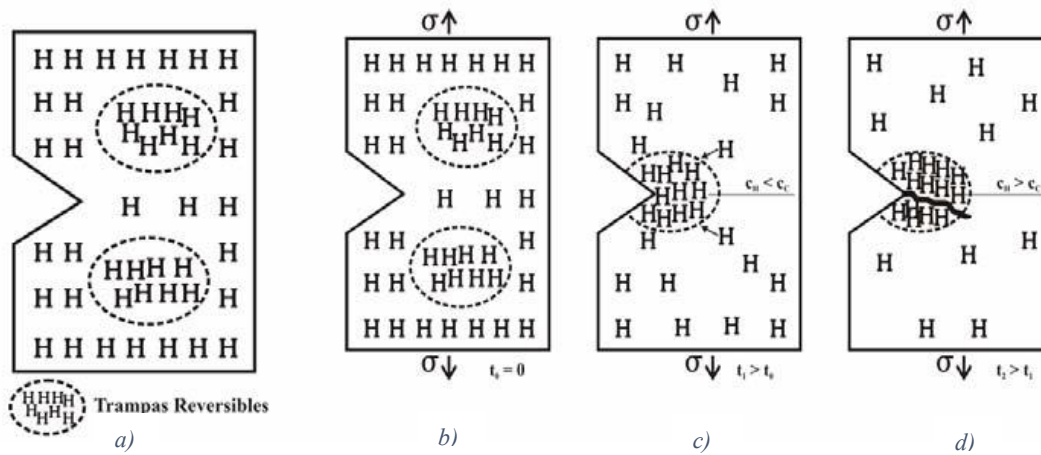


Figura 1.11 FPH con fuente interna de H: a) material entallado libre de tensiones con H en la red y trampas, b) aplicación de tensiones, c) difusión de H punta de entalla, d) se alcanza la concentración crítica, nuclea y propaga una fisura [1]

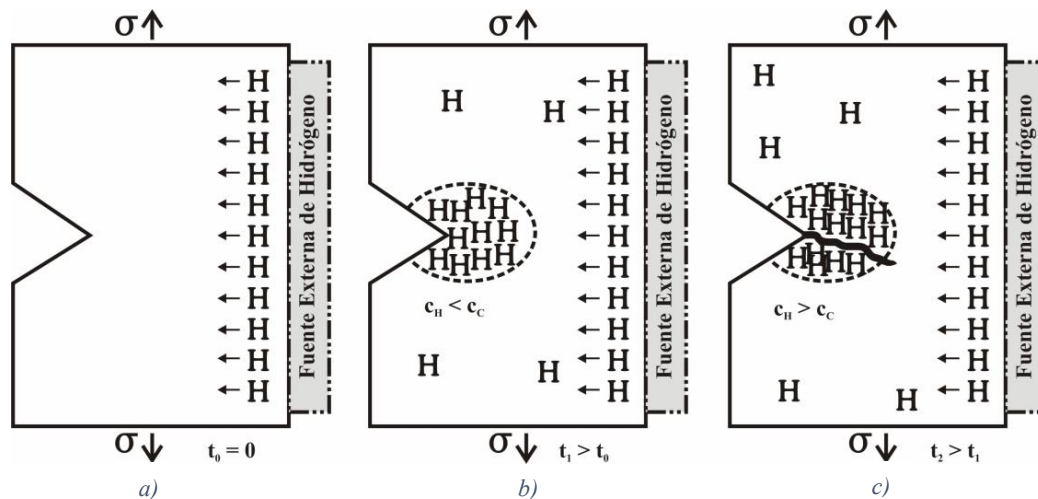


Figura 1.12 FPH con fuente externa de H: a) material entallado y tensionado con H, b) difusión de H punta de entalla, c) se alcanza la concentración crítica, nuclea y propaga una fisura [1]

La concentración de H total (C_H) en el acero depende de la severidad del medio y del tiempo de exposición, así como del estado superficial, de la solubilidad, coeficiente de difusión y estructura del acero. La susceptibilidad a la FPH aumenta con C_H (Figura 1.10), ya que implica más H difusible en el acero que puede asistir la propagación de fisura.

En general, la severidad de la FPH es máxima a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y se vuelve menos severa o desaparece a temperaturas más altas o más bajas (Figura 1.13). A bajas temperaturas aumenta la concentración de H en trampas y zonas de triaxialidad de tensiones en el equilibrio $C_{T,\sigma}$ (Ec. 18), sin embargo, la difusividad del H es demasiado lenta para alcanzar la C_c . Contrariamente, a altas temperaturas la movilidad del H aumenta, pero disminuye $C_{T,\sigma}$ [23].

Tal como se muestra en la Figura 1.13 la FPH también depende de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$). A velocidades de deformación altas, la fractura ocurre sin ser asistida por H ya que su

difusividad en el acero no es lo suficientemente alta para llegar a C_c en la punta de fisura [23], [24].

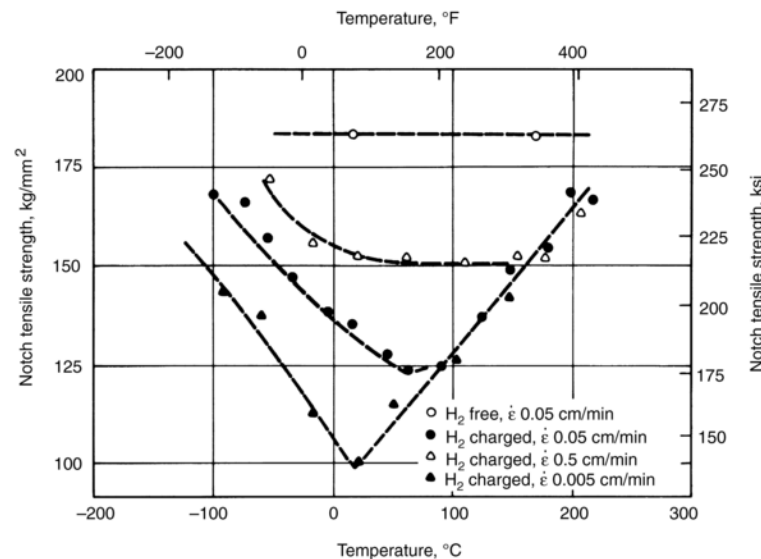


Figura 1.13 Resistencia a la tracción en entalla de un acero de alta resistencia en función de la temperatura de ensayo para tres velocidades de deformación [21]

La FPH depende fuertemente de la microestructura presente en el acero ya que determina la cantidad de trampas y por ende la concentración de H difusible que admite el material. Las estructuras de temple (martensita y bainita) son las más sensibles, las estructuras ferríticas medianamente sensibles y las estructuras austeníticas poco sensibles [1].

Los componentes con martensita sin revenir están prohibidos en instalaciones que utilicen medios hidrogenados por su gran susceptibilidad a la FPH. En la práctica los aceros martensíticos no son utilizados por su mala tenacidad, pero en uniones soldadas con procedimientos de soldadura puede aparecer esta fase. La martensita posee una alta densidad de dislocaciones y tensiones residuales. Las dislocaciones en los bordes entre listones de martensita son las principales trampas de H (Figura 1.14) [1].

Es necesario realizar tratamientos térmicos de relevamiento de tensiones y revenido de la martensita. La sensibilidad del acero a la FPH varía según la temperatura de revenido empleada. A bajas temperaturas de revenido las interfases entre listones de martensita pierden capacidad de atrapar H por reordenamiento de las dislocaciones. Esto favorece el relevamiento de tensiones y el crecimiento de carburos en esa zona. A altas temperaturas de revenido hay eliminación de dislocaciones, por lo tanto, el efecto de trampas se reduce aún más. La martensita revenida a alta temperatura es la microestructura menos sensible a la FPH [1].

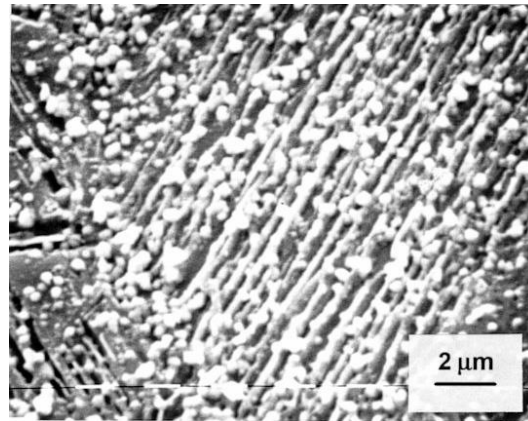


Figura 1.14 Microimpresión de H con Ag en acero A-516 Gr 60 evidencia la acumulación de H en las interfases de listones de martensita [1]

Las estructuras de normalizado son más sensibles a la FPH que la martensita revenida a alta temperatura. Sin embargo, son mucho más resistentes a la FPH que la martensita sin revenir [1].

Los aceros ferríticos poseen baja resistencia a la corrosión, alto coeficiente de difusión y baja solubilidad de H. Estas características explican por qué son más susceptibles a la FPH que los aceros austeníticos. La baja resistencia a la corrosión y alta permeabilidad de H en los aceros ferríticos permite un ingreso fácil de H que se distribuye rápidamente dentro del material por su alto coeficiente de difusión. Debido a su baja solubilidad la mayor parte del H se aloja en trampas que luego actuarán como fuentes de H (trampas reversibles) para asistir la nucleación y propagación de fisuras [1].

Los aceros de mayor resistencia mecánica y dureza son más susceptibles a la FPH [24] (Figura 1.15). Anteriormente se mencionó que los aceros de mayor resistencia mecánica y dureza poseen mayor nivel de tensiones delante de fisura u otro tipo de concentrador de tensión (Figura 1.6). Esto permite más contenido de H en esa zona (Ec. 18) y por ende será más sencillo alcanzar la concentración crítica.

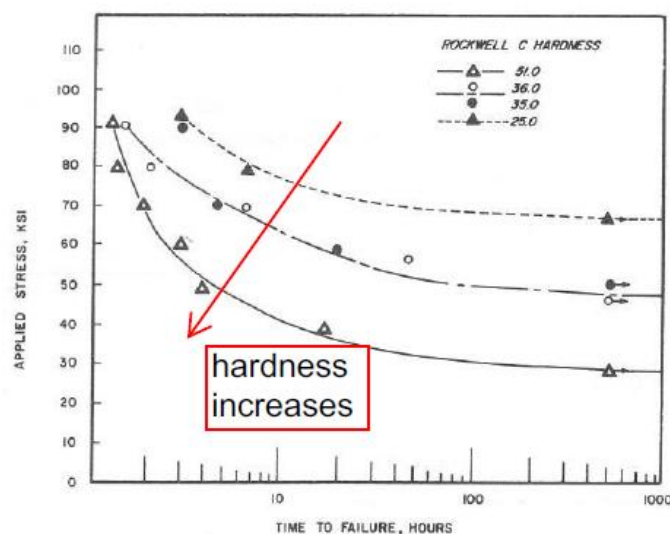


Figura 1.15 Susceptibilidad a FPH en medio corrosivo con H_2S de un acero API N-80 en función de la dureza [24]

Cabe destacar que no hay un tipo de superficie de fractura típico por FPH, sino que depende del acero y su sensibilidad a este daño. La fractura puede ser dúctil, mixta (cuasi clivaje), clivaje o intergranular. En general, en aceros con gran sensibilidad a la FPH hay dos casos: si tienen muy alta resistencia mecánica la fractura es intergranular y si tienen baja resistencia mecánica la fractura es por clivaje [1].

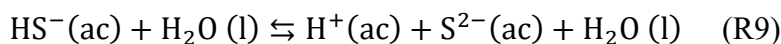
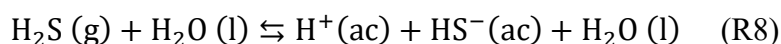
Debido a la complejidad del fenómeno de FPH no se ha podido encontrar un modelo teórico que pueda explicar el mecanismo de fragilización. Existen varios modelos teóricos, como la teoría de la descohesión inducida por H (HEDE), pero ninguno logra por sí solo abarcar la totalidad de los casos de fragilización observados. No está dentro del alcance de este trabajo hallar una explicación sobre el mecanismo de FPH.

1.3.3 Medios corrosivos con sulfhídrico (H₂S)

Ante la disminución de las reservas convencionales de petróleo y gas (*oil and gas*, O&G) surge la necesidad en la industria petrolera de explotar pozos en los cuales las condiciones ambientales son más agresivas debido a la presencia de ácido sulfhídrico (H₂S), dióxido de carbono (CO₂), cloruros y azufre elemental (S⁰) a elevadas temperaturas y presiones [25]. Desde 1952 se han registrado fallas durante el servicio de componentes tubulares (*Oil Country Tubular Goods*, OCTG) de aceros de baja aleación (*low alloy steels*, LASs) expuestos a elevadas cargas y medios corrosivos cuya severidad depende del tipo de pozo [26]. Los OCTG abarcan los tubos utilizados en la industria del O&G para proporcionar estabilidad estructural (*casing*), extracción (*tubing*) y perforación (*drill pipe*).

El O&G crudo, y por lo tanto el pozo de donde provienen, pueden clasificarse en agrio (*sour*) o dulce (*sweet*) según su contenido total de azufre, libre o formando compuestos como H₂S. Cuando la cantidad total de azufre es inferior al 0,5% p/p el O&G crudo se consideran dulces, en caso contrario se consideran agrios [27]. En los pozos dulces, el ácido carbónico (H₂CO₃) formado por la disolución de CO₂ es el principal agente corrosivo (corrosión dulce), en cambio en los pozos agrios el principal agente corrosivo es el H₂S (corrosión agria) [28].

La corrosión agria es más agresiva que la corrosión dulce, motivo por el cual los pozos agrios son medios más severos que los pozos dulces. Los efectos del H₂S en los aceros al carbono (*carbon steels*, CSs) y LASs son: aumento en la velocidad de corrosión y en la permeación de H [29], [30], [31]. El H₂S es un ácido diprótico (Figura 1.16) [32]:



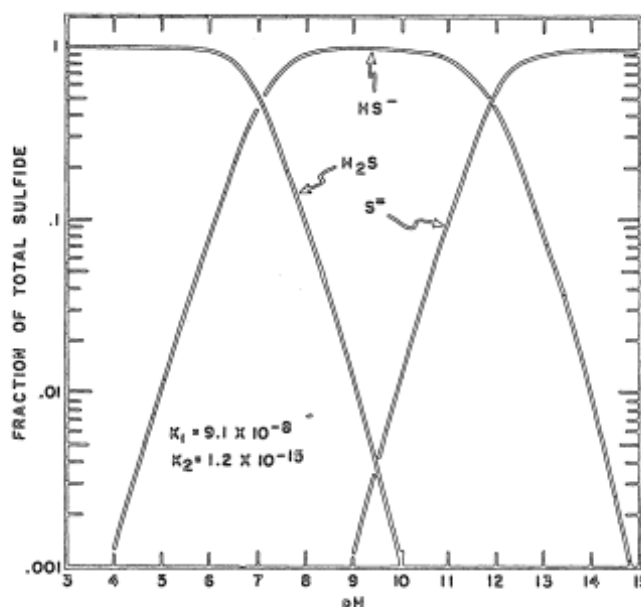


Figura 1.16 Distribución aproximada de H_2S , HS^- y S^{2-} en función del pH [32]

Las reacciones involucradas en la corrosión agria de aceros implican la oxidación del hierro (R3), la reducción y subsecuente adsorción de protones (H^+) (R4) en la superficie metálica [8]. Ambas reacciones son aceleradas por la presencia de H_2S [29]. Los protones son aportados por la disociación de H_2S disuelto u otras especies presentes en el medio ácido (R8 y R9). Los cationes metálicos (Fe^{2+}) se combinan con el ion sulfuro (S^{2-}) para formar una película superficial de sulfuro de hierro (FeS) como indica la reacción global R10. El carácter protector y la estabilidad de la película de FeS depende de las condiciones del medio [8].



El H adsorbido se puede recombinar en forma química (R5) o electroquímica (R6) liberando moléculas de H gaseoso (H_2) o puede ser absorbido hacia el interior del metal (R7) [8]. El H_2S actúa como un veneno para la recombinación del H favoreciendo la reacción de absorción de H en los aceros [29], [30], [31]. El mecanismo por el cual el H_2S inhibe la reacción de evolución de H (REH) (R2) es desconocido [29].

Se pueden alcanzar altas concentraciones de H en componentes de aceros por efecto del H_2S disuelto en medios acuosos, posibilitando distintos fenómenos de daño por H: fisuración bajo tensión en presencia de H_2S o en medios agrios (*Sulfide Stress Cracking*, SSC), ampollamiento o fisuración inducida por hidrógeno (*Hydrogen Induced Cracking*, HIC ó *Stepwise Cracking*, SWC) y fisuración inducida por hidrógeno orientada por tensiones (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking*, SOHIC) [33].

Los fenómenos SSC y SOHIC ocurren cuando el componente está sometido a tensiones (aplicadas o residuales). En cambio, no se requieren tensiones para que ocurra HIC, sino que surgen tensiones internas en el material por acumulación de H_2 en inclusiones a presión elevada (Figura 1.17). Los tres fenómenos tienen severidad máxima a temperaturas cercanas al ambiente. Los aceros de baja resistencia mecánica ($\sigma_{ys} < 600$ MPa) son más susceptibles a HIC y SOHIC, mientras que los aceros de alta resistencia mecánica ($\sigma_{ys} > 700$ MPa) son más

susceptibles a SSC [33]. En particular en este trabajo el fenómeno de estudio es el SSC, por lo tanto, no se profundizará sobre HIC y SOHIC.

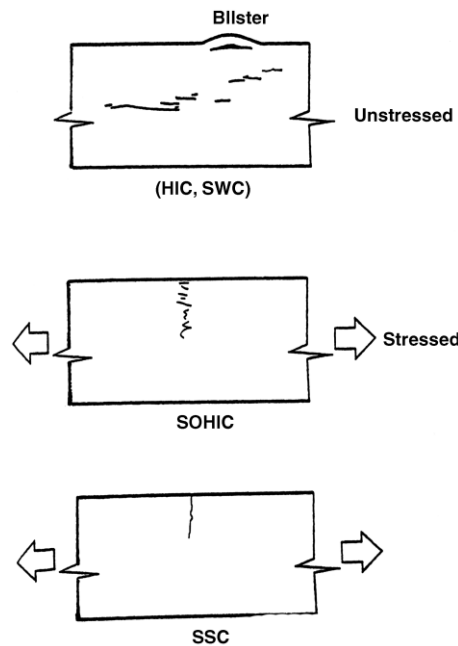


Figura 1.17 Representación esquemática de los fenómenos de daño por H en aceros expuestos a medios con H_2S [33]

El SSC es un caso particular de fragilización por hidrógeno (FPH) en el cual la fuente de H es una solución acuosa con H_2S [23], [25], [31], [33]. Eso significa que todas aquellas variables que afectan la FPH y fueron explicadas en la sección anterior también aplican a SSC. Como en presencia de H_2S aumenta la permeabilidad de H, el SSC es un tipo de FPH de mayor severidad que disminuye considerablemente la ductilidad y tenacidad de los aceros.

En la Figura 1.18 se grafica la resistencia al SSC, representada por la tensión umbral a partir de la cual ocurre el fenómeno ($\sigma_{TH,SSC}$), en función de la resistencia mecánica (σ_{ys}) para varios aceros con distintos tratamientos térmicos. En el gráfico se evidencian dos efectos que se mencionaron para la FPH. A un dado valor de σ_{ys} , las estructuras más resistentes al SSC en orden decreciente son las templadas y revenidas (*quenched and tempered*, Q&T), normalizadas y revenidas (*normalized and tempered*, N&T) y las que poseen martensita sin revenir (*untempered martensite*) con valores de $\sigma_{TH,SSC}$ muy bajos. El otro efecto es la disminución de la resistencia al SSC con el incremento de la resistencia mecánica, cuantificada por σ_{ys} en este caso [2].

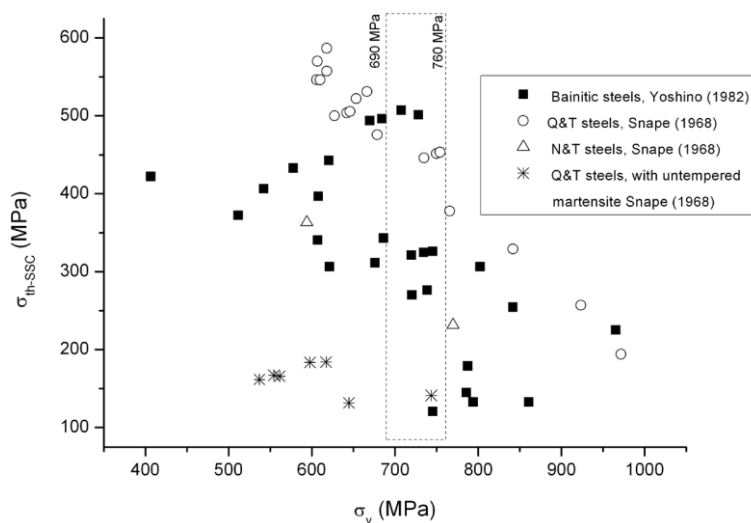


Figura 1.18 Tensión umbral para SSC ($\sigma_{TH,SSC}$) en función de la resistencia mecánica (σ_{ys}) para aceros de baja aleación (LASs) con diferentes tratamientos térmicos [2]

La norma internacional ISO 15156-2 (NACE MR0175) establece los requerimientos metalúrgicos de CSs y LASs para su uso en la industria del O&G en medios agrios [3]. En el Anexo A de dicha norma se determina que un CS o LAS resistente al SSC debe estar recocido, normalizado, normalizado y revenido o templado y revenido, y que luego del tratamiento térmico debe poseer un nivel de dureza inferior o igual a 22 HRC [3]. Respecto a la composición química, la norma limita el contenido de níquel a un valor máximo de 1% p/p [3]. El efecto del níquel en SSC se explicará en la siguiente sección. Adicionalmente, se excluyen los aceros de corte libre por poseer altos niveles de azufre y fósforo [3]. El H interactúa con estas impurezas segregadas en bordes de grano austeníticos previos promoviendo la fragilización [34].

Por otro lado, la norma ISO 15156-2 considera cuatro zonas de operación en la que la severidad del medio agrio incrementa con la presión parcial de H_2S (pH_2S) y la acidez local (pH cercano a la superficie del acero) (Figura 1.19) [3]. Para valores de pH_2S mayores a 0,345 kPa (0,05 psi) se emplea el término servicio agrio (*sour service*) y se incluyen las Zonas 1, 2 y 3 siendo la última la condición de operación más severa [3]. La Zona 0 se encuentra para valores de pH_2S menores a 0,345 kPa (0,05 psi) y representa las condiciones de operación para las cuales la probabilidad de que ocurra SSC es despreciable si σ_{ys} es menor a 945 MPa, no hay fases susceptibles como martensita sin revenir y el componente no posee concentradores de tensión como entallas o fisuras [3].

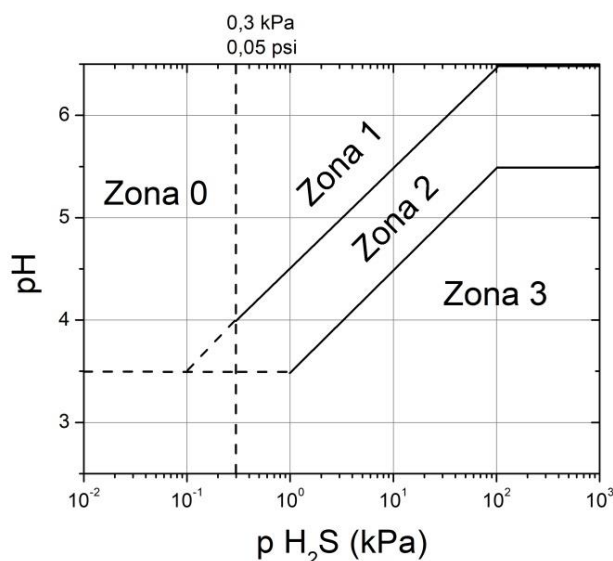
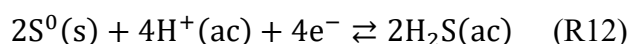
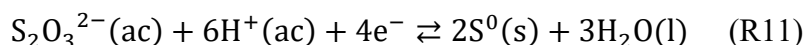


Figura 1.19 Severidad del medio de acuerdo al pH local y la presión parcial de H₂S [3]

La norma NACE TM 0177 de la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (*National Association of Corrosion Engineers*) conocida como *NACE International*, unifica los ensayos de laboratorio para evaluar la resistencia al SSC de CSs y LASs [35]. La misma incluye la descripción de cuatro métodos de ensayo (A, B, C y D) para probetas sometidas a medios agrios [35]. La norma establece las soluciones de ensayo, en particular es de interés la solución NACE TM 0177 A utilizada en los métodos A, C y D. Esta solución contiene 5% p/p de cloruro de sodio (NaCl) y 0,5% p/p de ácido acético (HAc) en equilibrio con H₂S a 1 atm, es decir saturada en H₂S [35]. Debe utilizarse agua destilada o deionizada, deaerearse la solución con N₂, u otro gas inerte, antes del burbujeo de H₂S y el pH debe encontrarse entre 2,6 y 2,8 antes de sumergir la probeta [35]. La solución NACE TM 0177 A corresponde a la Zona 3 (Figura 17), es decir, representa las condiciones de operación más severas.

El H₂S es un gas extremadamente corrosivo, letal y tóxico, por lo cual su uso en laboratorios requiere de instalaciones especiales para garantizar medidas de alta seguridad. Tsujikawa y colaboradores propusieron la adición de sales de tiosulfato (S₂O₃²⁻) a soluciones de cloruros acidificadas para reemplazar el burbujeo de H₂S [36]. A circuito abierto y en medio ácido el S₂O₃²⁻ es un ion metaestable que reacciona sobre la superficie del acero generando H₂S localmente mediante las reacciones R11 y R12 [36], [37]. En estas soluciones (pH entre 2,6 y 2,8) el potencial de corrosión a circuito abierto de un CS es cercano a -0,4 V_{SHE} [37]. En el diagrama de Pourbaix S₂O₃²⁻ - H₂O (Figura 1.20) indica que bajo estas condiciones la especie estable es H₂S.



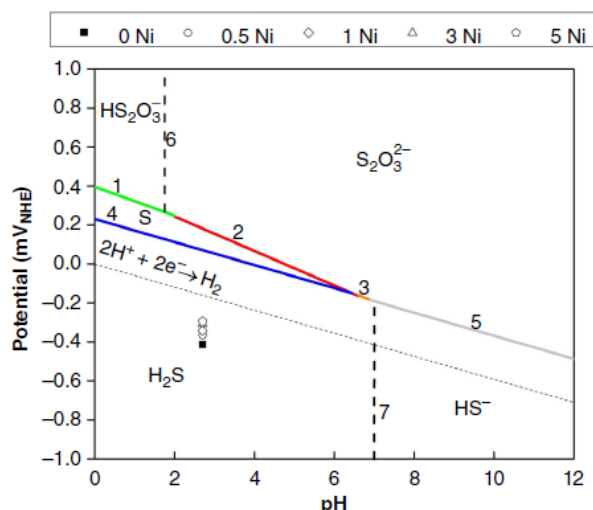


Figura 1.20 Diagrama de Pourbaix $S_2O_3^{2-} - H_2O$ a 298 K y 101,3 kPa asumiendo 10^{-3} M para todas las especies disueltas [6], [8]

Tsujikawa *et al.* realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta (*slow strain rate test*, SSRT) en CSs y LASs templados y revenidos, y determinaron que a una concentración 10^{-3} M de $Na_2S_2O_3$ en una solución base con 5% p/p NaCl y 0,5% p/p HAc se obtiene la mayor pérdida de ductilidad por SSC [36]. El nivel de fragilización obtenido en los ensayos de SSRT no alcanzó el medido en la misma solución saturada con H_2S a 1 atm, aunque es similar al obtenido en agua de mar saturada en H_2S [36].

Kappes determinó la relación entre la concentración de $S_2O_3^{2-}$ y la presión parcial de H_2S si se burbujea una mezcla de N_2 y H_2S a 1 atm en solución 5% p/p NaCl y 0,5% p/p HAc (NACE TM 0177 A) con electrodo de trabajo de un CS (API X65) a circuito abierto [37]. Como resultado obtuvo que la concentración de H_2S en la superficie del acero (en estado estacionario) en presencia de una concentración de $S_2O_3^{2-}$ de 10^{-3} M, equivale a la que se obtendría en la misma solución si se burbujea una mezcla de 0,56 kPa de H_2S en N_2 (Zona 3 de la Figura 1.19) [37].

Kappes *et al.* realizaron ensayos de permeación electroquímica a circuito abierto de un acero API X65 en solución base NACE TM 0177 A variando $[Na_2S_2O_3]$ entre 10^{-1} y 10^{-4} M [38]. La concentración máxima de H absorbido en el acero se obtuvo para $[Na_2S_2O_3] = 10^{-3}$ M, manteniendo consistencia con el trabajo de Tsujikawa [38]. Si bien para concentraciones mayores de $S_2O_3^{2-}$ se obtienen presiones parciales equivalentes de H_2S mayores en la superficie del acero (Tabla 1.1), la permeación de H disminuye considerablemente (Figura 1.21) [37], [38]. Una posible explicación es que para $[S_2O_3^{2-}] > 10^{-3}$ M se forman capas de sulfuros de gran espesor sobre la superficie del acero que impiden el ingreso de H al acero [38], [39].

Tabla 1.1 pH_2S en mezcla H_2S y N_2 a 1 atm equivalente para distintas $[S_2O_3^{2-}]$ en solución base NACE TM0177 A [35]

$[S_2O_3^{2-}]$ (M)	pH_2S (kPa)
10^{-4}	$2,9 \times 10^{-2}$
10^{-3}	$5,6 \times 10^{-1}$
10^{-2}	1,5
10^{-1}	1,2

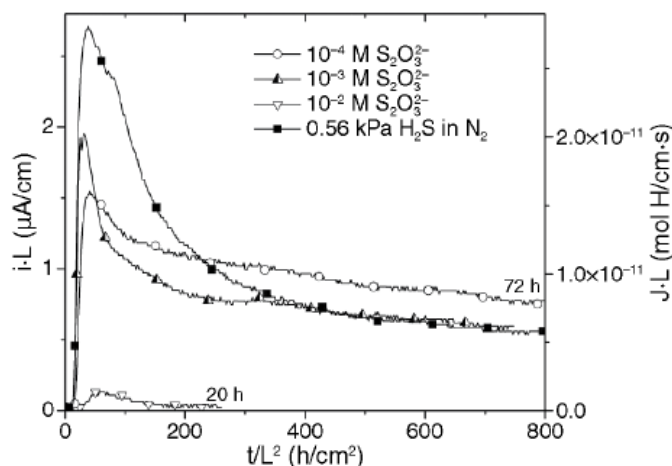


Figura 1.21 Transitorios de permeación de H en solución base NACE TM0177 A para distintas $[S_2O_3^{2-}]$ de probeta de acero API X65 de 3 mm de espesor. Se incluye el transitorio de permeación para NACE TM0177 A saturado con 0,56 kPa de H_2S para comparación [38]

1.3.4 Efecto del níquel en la fragilización por hidrógeno

El agregado de níquel (Ni) como elemento aleante en aceros de baja aleación (LASs) mejora simultáneamente la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura a bajas temperaturas [2], [40], [41], [42]. Sin embargo, la norma internacional ISO 15156-2, entre otras, limitan el contenido de Ni en LASs resistentes al SSC [3]. Esta restricción es cuestionada desde hace varias décadas llevándose a cabo numerosos estudios para comprender cómo afecta el Ni a la resistencia al SSC.

En 1952, Vollmer reportó por primera vez fallas ocasionadas por SSC en componentes tubulares (OCTG) de acero con 9% p/p Ni los cuales habían estado en servicio durante sólo seis días en pozos agrios de Alberta, Canadá [26]. Vollmer estableció las bases del fenómeno de SSC y en años posteriores otros autores investigaron las variables influyentes.

Fraser, Treseder y colaboradores investigaron los factores metalúrgicos que afectaban la resistencia al SSC de aceros comerciales y de laboratorios. Realizaron ensayos de flexión en tres puntos a deformación constante de una gran cantidad de probetas las cuales eran expuestas a soluciones con H_2S durante semanas [43]. A partir de los resultados obtenidos hicieron un análisis estadístico de las muestras que presentaban fisuras luego de estos ensayos y de la deflexión medida para determinar el valor de tensión crítica σ_c (en $\text{psi} \times 10^{-4}$) para la cual la probabilidad de falla era del 50% [43]. Establecieron un valor límite inferior de $\sigma_c=10$, por debajo del cual se consideraba que el material era susceptible al SSC [43]. Estos ensayos presentaban dos inconvenientes: no se tenían en cuenta los efectos de concentración de tensiones de los orificios centrales que poseían las probetas y la tensión máxima nominal en la fibra más externa (825 MPa) superaba la tensión de fluencia de los aceros bajo estudio [43].

En 1968, Treseder *et al.* recopilaron los resultados de más de 100 aceros diferentes en composición química, microestructura y resistencia mecánica ensayados según se describió previamente. Determinaron que la susceptibilidad al SSC aumenta con la resistencia mecánica y que para un mismo valor de dureza los aceros templados y revenidos son más resistentes al SSC que los normalizados y revenidos [44]. En cuanto a la composición química, observaron que aquellos aceros con dureza menor a 235 HB (21,7 HRC) y contenidos de Ni mayores 1% p/p poseen $\sigma_c < 10$ (límite inferior) [44]. Esto se ilustra en la Figura 1.22 donde se comparan los resultados obtenidos para aceros SAE 4140 y SAE 4340 con diferentes tratamientos térmicos para variar la dureza [44]. Para cualquier valor de dureza graficado el acero SAE 4340 (1,65 - 2% p/p Ni) tiene un valor de σ_c considerablemente menor que el acero SAE 4140 (< 0,25% p/p Ni) [44]. Los autores no incluyen una explicación de este aparente efecto adverso del Ni sobre LASs en medios con H₂S.

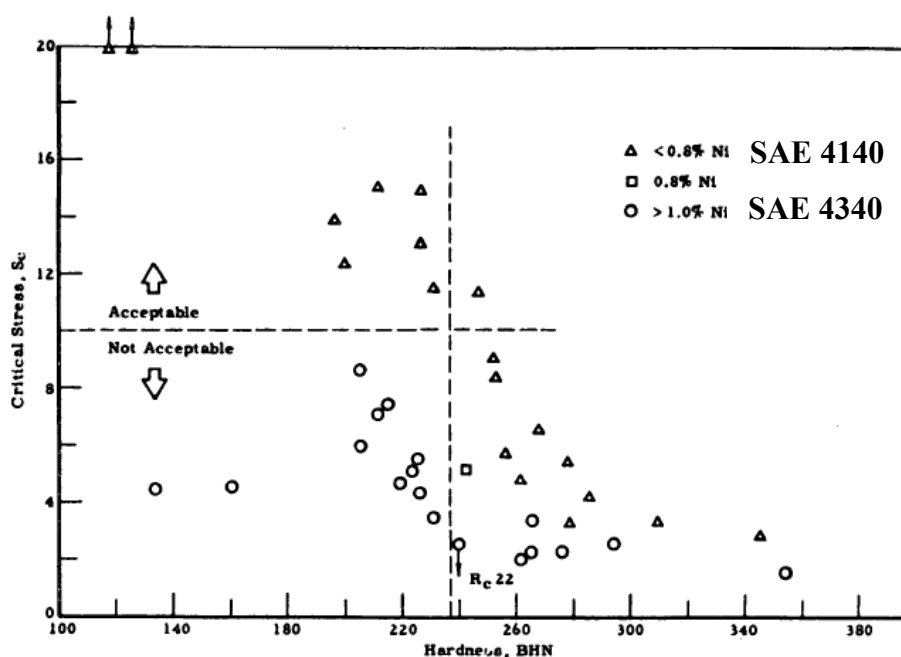


Figura 1.22 Efecto del contenido de Ni en la susceptibilidad al SSC [44]

Es a partir de estos resultados que en 1975 se publica la norma NACE MR 0175 imponiendo un límite máximo de 1% p/p en el contenido de Ni y de 22 HRC en la dureza para asegurar una buena resistencia al SSC de LASs utilizados en la industria del petróleo y gas (O&G) en medios con H₂S [3]. Por separado, la Federación Europea de Corrosión publicó las normas EFC-16 en 1995 y EFC-17 en 1996. Ambos documentos son complementarios a los de la norma NACE MR 0175 aunque difieren en alcance y detalle [3]. En particular, la norma EFC-16 establece un contenido máximo de Ni de 2,2% p/p en electrodos consumibles para soldaduras, debiendo cumplir los requisitos de dureza impuestos por dicha norma [45]. En 2003 se publica la norma ISO 15156 de carácter internacional para unificar criterios entre NACE MR 0175, EFC-16 y EFC-17 [3]. En el mismo año se publica la norma NACE MR 0103 con los requisitos necesarios para los materiales que operan en medios acuosos con H₂S en las refinerías de petróleo, pero esta no restringe el contenido de Ni [46]. Por otro lado, en 2008 la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (*American Society of Mechanical Engineers*, ASME) publica la norma

ASME B31.12 que limita el contenido de Ni en 0,5% p/p para la construcción de ductos resistentes a hidrógeno gaseoso [4].

No obstante, E. Snape cuestionó el trabajo de Treseder *et al.* por no tener en cuenta en el cálculo de σ_c los concentradores de tensión presentes en las probetas ensayadas [44], [47]. Además, el autor atribuye el efecto “perjudicial” del Ni en la susceptibilidad al SSC a su carácter gammágeno [47]. El Ni estabiliza el campo austenítico, por lo tanto, un incremento en su concentración en el acero disminuye las temperaturas críticas inferior (A_{c1}) y superior (A_{c3}). Andrews propone las siguientes ecuaciones empíricas válidas para LASs con C < 0,6% p/p, Cr < 5% p/p, Ni < 5% p/p, W < 4,1% p/p y Mo < 5,4% p/p [48]:

$$A_{c1} = 723 - 10,7Mn - 16,9Ni + 29,1Si + 16,9Cr + 290As + 6,38W \quad (\text{Ec. 20})$$

$$A_{c3} = 910 - 203\sqrt{C} - 15,2Ni + 44,7Si + 104V + 31,5Mo + 13,1W \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde A_{c1} y A_{c3} están en °C y las composiciones en % p/p. A raíz de la disminución de A_{c1} , o eutectoide, es posible en un tratamiento térmico de revenido superarla por error causando la formación de una fracción de austenita que durante el enfriamiento final podría transformarse en martensita sin revenir, disminuyendo así considerablemente la resistencia al SSC del acero. De este modo, Snape atribuye a la microestructura susceptible y no al contenido de Ni los bajos valores de σ_c obtenidos por Treseder *et al.* para los aceros SAE 4340 templados y revenidos (Figura 1.22), en algunos casos a 704 °C [47]. Para estos aceros con 1,65 - 2% p/p Ni la Ec. 20 lanza valores de A_{c1} entre 700 °C y 694 °C. En este sentido, tiene más impacto optimizar la composición química y los tratamientos térmicos para evitar la presencia de martensita sin revenir que limitar el contenido de níquel [8]. Por ejemplo, Snape sugiere largos revenidos a baja temperatura, revenidos dobles o disminuir el contenido de carbono para reducir la temperatura de revenido a una dada resistencia mecánica [47].

Más allá de la influencia del Ni en las temperaturas críticas, la presencia de este elemento puede influir sobre el fenómeno de corrosión agria. Numerosos autores sugieren que este elemento promueve la iniciación de fisuras a partir de picaduras/cavidades profundas o trincheras (*fissures* o *trenches*) en aceros normalizados, templados y revenidos con hasta 5% p/p Ni, expuestos a medios con H₂S a potenciales anódicos o a circuito abierto y a tensiones por debajo de la de fluencia [8], [43], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55]. La formación de estas cavidades se considera que depende principalmente de la severidad del medio, nivel de tensiones aplicado, resistencia mecánica del acero y tiempo de exposición [8], [55].

Las cavidades o trincheras pueden actuar como concentradores de tensiones y favorecer la iniciación de fisuras por SSC [8], [43], [53]. Como evidencia se ha observado la presencia de fisuras agudas a partir del fondo de dichas indicaciones [8], [43], [50], [53], [54], [56]. Yamane *et al.* propusieron un mecanismo llamado *corrosión por camino activo* (*active path corrosion*, APC) en el cual la formación de cavidades controla la iniciación del fenómeno de SSC, mientras que la propagación de fisuras es un proceso que se debe a fragilización por hidrógeno (FPH) (Figura 1.23) [8], [50].

Tal como se explicó previamente, la propagación de una fisura por FPH es un proceso asistido por la difusión del H hacia la punta de fisura que actúa como concentrador de tensiones [24]. En medios con H_2S la formación de picaduras y cavidades en la superficie del acero (trincheras) también pueden concentrar las tensiones dando lugar a una zona de triaxialidad de tensiones y entonces favoreciendo la acumulación de H en los alrededores de estas indicaciones [24]. A esto se le suma la acidificación local que se produce dentro de las picaduras por las reacciones de hidrólisis de los productos de corrosión causando un aumento en la cantidad de H disponible para ser absorbido por la punta de la fisura [24], [57].

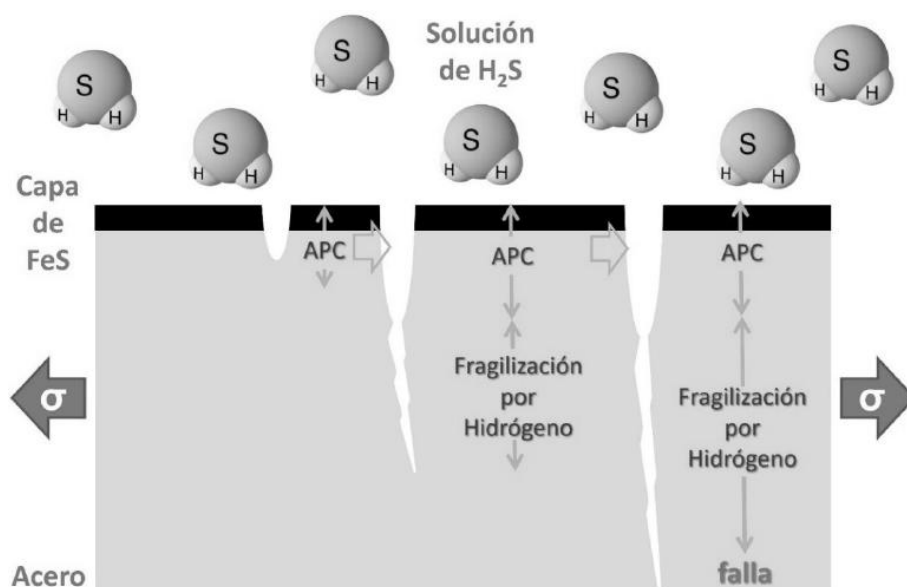


Figura 1.23 Representación esquemática del mecanismo de SSC en el que las cavidades actúan como iniciadores de fisuras que propagan por FPH [8]

Por otro lado, el Ni podría formar capas de sulfuros que restringen el ingreso de H a medida que las mismas crecen en el tiempo resultando en un efecto “protector” ante el SSC [53]. Asahi realizó ensayos de permeación de H en probetas de 2 mm de espesor de aceros templados y revenidos con distintos contenidos de Ni, utilizando una celda de carga con solución NACE TM 0177 A para el ingreso de H (lado catódico) y una celda con solución NaOH 1 N para la oxidación de H (lado anódico), aplicando un potencial a la muestra de +200 mV_{ECS} [53]. Se calculó así la concentración de H (C_H) en el máximo de permeación (inicio del ensayo) y luego de una semana (168 hs) [53]. En este período se observó una disminución en C_H del 60%, 63% y 77% para aceros con contenidos de Ni de 0,04%, 0,79% y 1,77% p/p respectivamente (Figura 1.24) [53]. Asahi sugiere que la presencia del Ni acelera la formación de las capas de sulfuro contribuyendo al efecto protector de las mismas [53].

En condiciones en las que estas capas protectoras de sulfuros no se puedan formar, Asahi menciona que el Ni como aleante en el acero podría promover el ingreso de H ya que actúa como catalizador en la reducción de protones [53], [58]. Sin embargo, Yoshino menciona que el Ni no tiene efectos perjudiciales en la susceptibilidad al SSC ya que el aumento en su contenido disminuye el coeficiente de difusión efectivo y no afecta la absorción de H en medios sin H_2S [56].

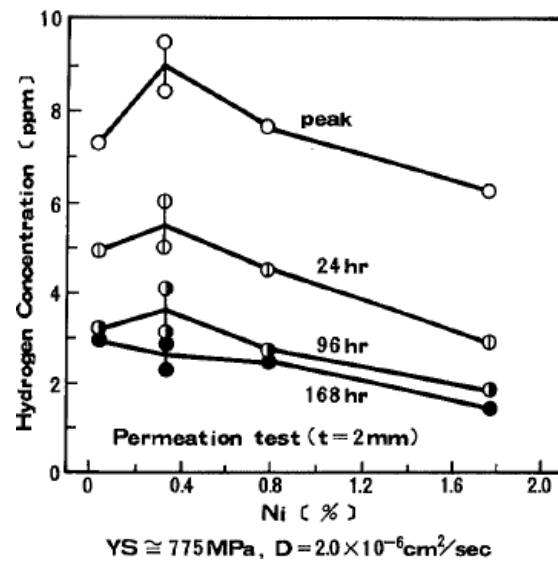


Figura 1.24 Efecto del Ni en C_H dentro del acero [53]

Varios autores aplicaron el método D de la norma NACE TM 0177, ensayos de probetas de fractura con prefisura solicitadas a desplazamiento constante, en aceros templados y revenidos por debajo de A_{c1} con contenido de Ni variable para evaluar el efecto de este elemento en la propagación de fisuras por SSC. A estas probetas se le aplica una deflexión constante mediante la introducción de una cuña en la entalla y se las sumerge en el medio corrosivo durante al menos 14 días [35]. Dado que el K_I en la punta de fisura disminuye a medida que la misma se propaga, este ensayo permite evaluar la fractoténacidad de arresto de la fisura K_{ISSC} (K_{TH} de la Figura 1.10 aplicado a medios agrios) [35]. Los resultados mostraron que a una misma tensión de fluencia un aumento de Ni produce un leve aumento en K_{ISSC} mejorando la fractoténacidad, por ejemplo aceros con 0,79% y 1,77% p/p Ni tienen mayor valor de K_{ISSC} que aceros con 0,33% p/p Ni o menos (Figura 1.25) [53], [56]. Por otro lado, Payer obtuvo para aceros con la misma composición química y 2,11% p/p Ni que un segundo tratamiento de revenido mejora notablemente la fractoténacidad ($K_{ISSC} = 31,7 \text{ MPa m}^{1/2}$) respecto de la obtenida para un temple y revenido simple ($K_{ISSC} = 26,7 \text{ MPa m}^{1/2}$) [51]. En aceros con la misma composición química, templados y revenidos a temperaturas cercanas a A_{c1} se deteriora considerablemente la fractoténacidad ($K_{ISSC} = 20,2 \text{ MPa m}^{1/2}$) [51].

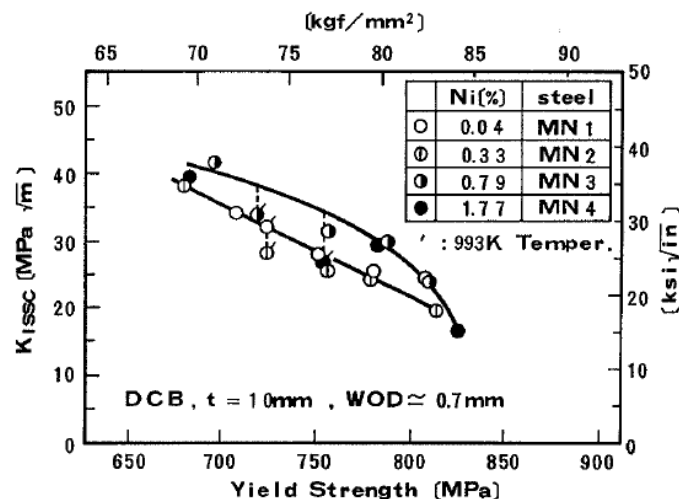


Figura 1.25 Efecto del Ni en la relación entre la tensión de fluencia y K_{ISSC} [51]

Según estos resultados parecería que la microestructura es más influyente en la propagación de fisuras que el contenido de Ni.

En investigaciones previas del grupo (División de Daño por Hidrógeno, CNEA) se estudió el efecto del Ni en la susceptibilidad al SSC de LASs. Chalfoun *et al.* llevó a cabo ensayos electroquímicos en solución NACE TM 0177 A, con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$, en presencia y ausencia de tensiones de tracción a potenciales anódicos, catódicos y a circuito abierto (*open circuit potential*, OCP). Se utilizaron aceros de laboratorio en los que únicamente se varió el contenido de Ni entre 0% y 5% p/p, templados y revenidos debajo de A_{c1} de manera tal de obtener martensita revenida con propiedades mecánicas similares entre sí [6], [7], [8], [59]. La composición química, las propiedades mecánicas y los tratamientos térmicos empleados a estos aceros se describen en la sección 2.1 del presente trabajo.

En los ensayos electroquímicos en ausencia de tensiones aplicadas se sumergieron muestras pulidas de los aceros con distinto contenido de Ni en el medio agrio simulado y a OCP por 72 horas [6], [8], [59]. Los potenciales medidos al final de los ensayos para cada acero se encuentran en la región en la que el H_2S es estable en el diagrama de Pourbaix correspondiente (Figura 1.20) [6], [8], [59]. Mediante Difracción de Rayos X (DRX) de las películas superficiales formadas, compactas y adherentes, se detectó la presencia de sulfuros de hierro (FeS y $Fe_{1-x}S$) y de níquel (Ni_3S_2) [6], [8], [59]. Se concluyó que el Ni promueve la formación de estas películas y que las mismas son responsables de retardar las reacciones anódicas y acelerar las reacciones catódicas en la superficie [6], [8], [59].

En presencia de cargas mecánicas aplicadas (SSRT) a potenciales anódicos y a circuito abierto, Chalfoun observó que el Ni favorece la formación de trincheras superficiales en cuya punta pueden nuclear y propagar fisuras asistidas por SSC [6], [7], [8], [59]. La relación de aspecto de las trincheras aumenta con el contenido de Ni a OCP, mientras que a potenciales anódicos se caracterizan por ser más anchas (Figura 1.26) [6], [7], [8], [59]. Notar que el acero sin Ni solo presenta corrosión uniforme. La autora propone un mecanismo de formación de trincheras asistido por disolución anódica y deformación plástica [7], [8], [59]. Además, determinó una tensión umbral a partir de la cual se forman dichas trincheras que se encuentra por debajo de la tensión de fluencia y aumenta con % p/p Ni [6], [7], [8], [59].

Dado que la formación de trincheras persiste debajo del límite impuesto de 1% p/p Ni por ISO 15156-2 y que su evolución en fisuras por SSC depende tanto del nivel de tensiones como del tiempo de exposición, no es posible establecer un máximo recomendable en el contenido de Ni [6], [7], [8], [59].

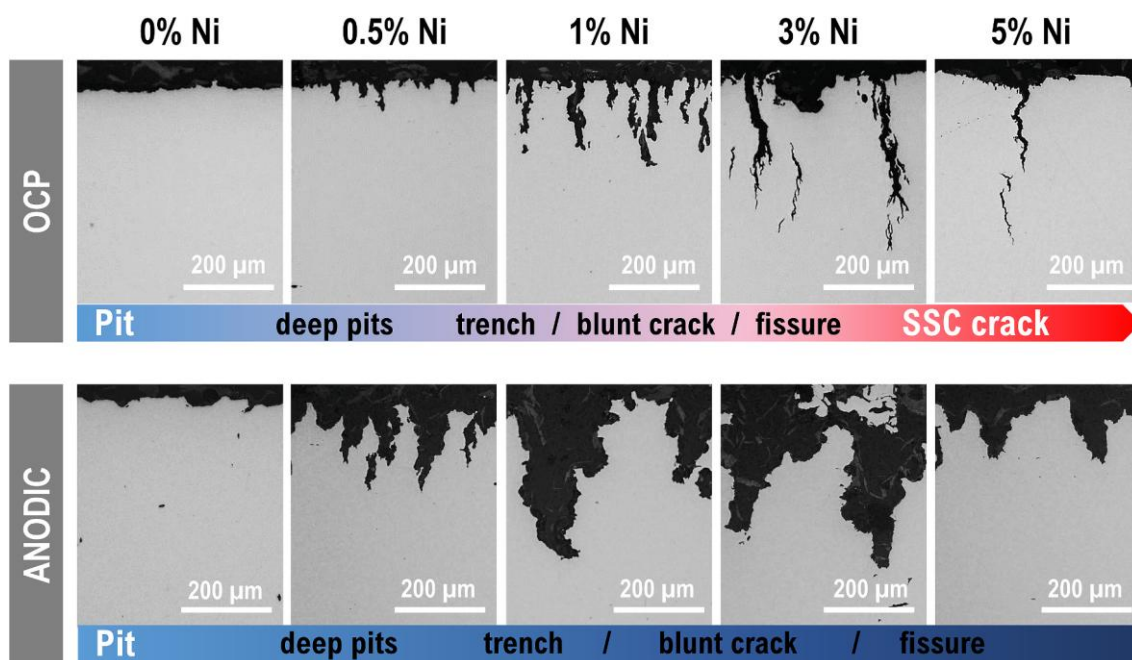


Figura 1.26 Secciones transversales de probetas SSRT a OCP (superior) y a potencial anódico (inferior, de izquierda a derecha aceros con 0, 0,5, 1, 3 y 5% p/p Ni [59]

Por otro lado, Chalfoun *et al.* realizó ensayos de permeación en gas H_2 de los mismos aceros variando la temperatura. Se observó que el níquel retarda la difusión de hidrógeno (disminuye D_{eff}) sin repercutir sustancialmente sobre su solubilidad y que no promueve el atrapamiento irreversible en los aceros estudiados [5].

En el marco de una tesis de maestría en curso [60], en el grupo se están llevando a cabo ensayos de permeación de estos aceros en medio agrio, simulado con solución NACE TM 0177 A subrogada con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$, a OCP. Se emplearon muestras de 1,5 y 3 mm de espesor. A partir de las curvas de permeación obtenidas (Figura 1.27), Vaca observó que la permeación de H disminuye con el contenido de Ni debido a la contribución de este elemento en la formación de la capa protectora de sulfuros y al aumento en el OCP, que reduce la fuerza impulsora para la producción de hidrógeno (Figura 1.20) [60]. Además, calculó los coeficientes de difusión efectivos (D_{eff}) los cuales se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Coeficientes de difusión obtenidos a partir de curvas de polarización de LASs con contenido de Ni variable [60]

% p/p Ni	D_{eff} (10^{-6} cm ² /s)	
	1,5 mm	3 mm
0	3,01	-
0,5	2,47	2,64
1	2,32	2,07
3	1,96	2,08
5	1,46	2,32

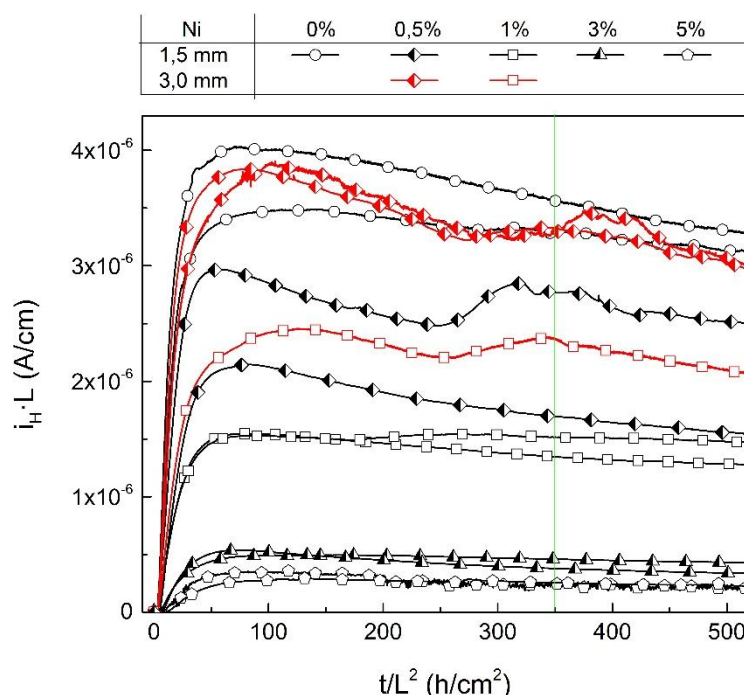


Figura 1.27 Curvas de permeación obtenidas para LASs templados y revenidos con contenido variable de Ni en medio agrio a OCP [60]

1.3.5 Ensayos de fractura para estudiar la fragilización por hidrógeno

En el presente trabajo se desea evaluar la fragilización por hidrógeno (FPH) en aceros de baja aleación (LASs) con distinto contenido de Ni. Con este fin, se realizan ensayos de fractura para obtener la tenacidad a la fractura, o fractotenacidad, de estos aceros previamente expuestos a un medio corrosivo con H_2S (precarga electroquímica de H). La fractotenacidad es la resistencia a la propagación de una fisura de un material sometido a cargas monotónicas [20]. La presencia de H en el acero disminuye considerablemente dicha propiedad.

Los materiales bajo estudio, cuya microestructura consiste en martensita revenida, tienen alta ductilidad (Tabla 2.3). Consecuentemente, es de esperarse una deformación plástica significativa previo a la fractura. Por lo tanto, es apropiado aplicar la teoría de la mecánica de fractura elastoplástica (MFEP).

El proceso de fractura dúctil se puede dividir en varios pasos (Figura 1.28) [61]. Asumiendo que se parte de una fisura aguda (prefisura por fatiga) primero ocurre el *blunting*, es decir, el redondeamiento de la punta de la fisura con las primeras cargas. De la punta roma de la fisura se desarrolla una nueva fisura aguda y se inicia el crecimiento estable de la misma. La fisura crece de manera estable con el aumento de la carga hasta que se alcanza el tamaño crítico de fisura a partir del cual esta se propaga de manera inestable.

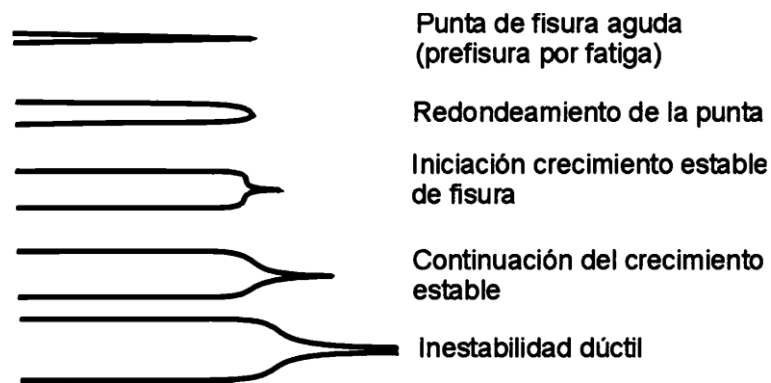


Figura 1.28 Procesos de redondeamiento y crecimiento de fisura [61]

Este proceso puede ser representado por una curva de resistencia al crecimiento de fisura, *curva R*, que representa la tenacidad (parámetro $CTOD$ ó J) como función del crecimiento estable de la fisura (Δa) (Figura 1.29) [61]. En el ensayo de fractura se carga a la probeta más allá del comienzo del crecimiento estable de fisura y se mide tanto la carga (P) como el desplazamiento de la línea de carga (*Load Line Displacement*, LLD) o la apertura de la boca de entalla (*Crack Mouth Opening Displacement*, CMOD) [61]. Existen distintos métodos que a partir del registro carga-desplazamiento determinan $CTOD$, J y Δa para construir la curva R [61].

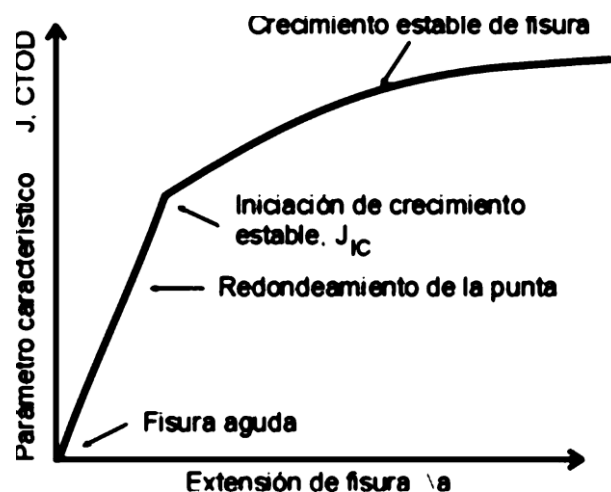


Figura 1.29 Curva de resistencia al crecimiento de fisura [61]

La MFEP permite evaluar la fractoténacidad según dos criterios: *criterio $CTOD$* y *criterio J* . El *Crack Tip Opening Displacement* ($CTOD$ o δ) es una medida del enroscamiento producido por deformación plástica en la punta de fisura [20], [61]. La fisura cerrada inicialmente se encuentra contenida en un plano y posteriormente sufre una deformación perpendicular a su plano que separa sus superficies (Figura 1.30) [20]. La integral J de Rice es una expresión matemática que caracteriza el campo de tensiones y deformaciones cerca de la punta de fisura de un material elastoplástico [61]. Ambos criterios establecen un valor del parámetro en cuestión, δ_i o J_{IC} , que corresponde al comienzo de crecimiento estable de fisura en un material elastoplástico y bajo un estado plano de deformaciones [61]. La determinación de estos valores es arbitraria ya que no se puede definir con precisión el punto de comienzo de crecimiento estable [20].

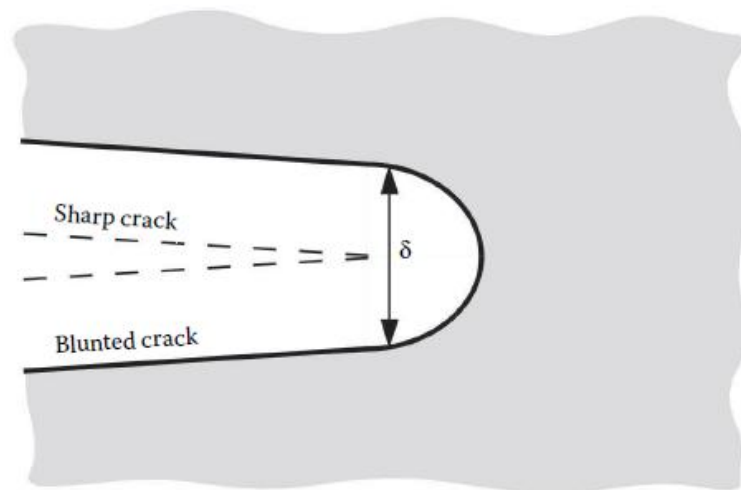


Figura 1.30 CTOD. Una fisura inicialmente aguda se ensancha por deformación plástica dando lugar a un pequeño desplazamiento en la punta de fisura (δ) [20]

Particularmente en este trabajo se evalúa *CTOD* a carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) ($CTOD_m$ o δ_m) según se describe en la norma BS 7448-1:1991 de British Standards Institution [62] y J_{IC} a partir de la curva R obtenida según la norma ASTM E1820-20 de la American Society for Testing and Materials [63]. Se eligieron estos valores para evaluar la fractoténacidad de los materiales bajo estudio, en conjunto con la curva R.

La medición de crecimiento estable de fisura Δa se realizó por tres métodos diferentes: descargas parciales (*Unloading Compliance*, UC), caída de potencial (*Potential Drop*, PD) y normalización (*Reduction Data Normalization*, RDN).

En el método UC se realizan pequeñas descargas y recargas durante el ensayo dando como resultado porciones de rectas (Figura 1.31) cuyas pendientes son igual $1/C$ siendo C las compliancias (en inglés, *compliances*) [61]. C es función de la longitud de fisura a y de la geometría de la probeta. Estas relaciones son conocidas y se obtienen en el apéndice A1 de la ASTM E1820-20 en el caso de probetas de flexión (Single Edge Bend, SE(B)).

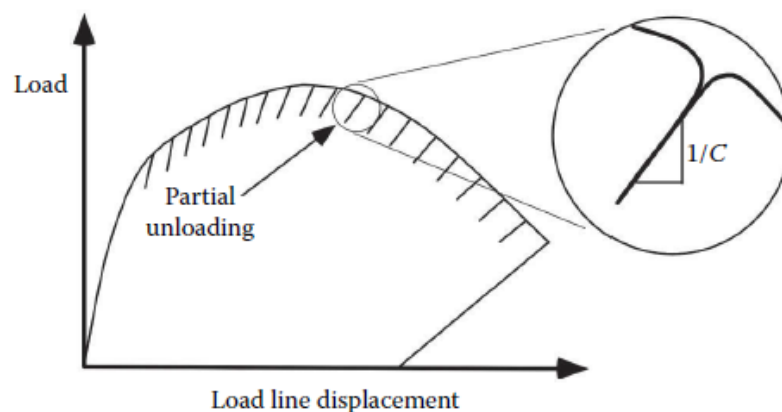


Figura 1.31 Método de descargas parciales para medir el crecimiento estable de fisura [20]

La técnica PD utiliza la variación en el voltaje eléctrico V para inferir el crecimiento de fisura (Figura 1.32). Si una corriente constante I pasa a través del ligamento remanente de una probeta de ensayo, por ley de Ohm ($V = IR$) V debe aumentar a medida que la fisura crece, ya que la resistencia eléctrica R aumenta por disminución del área neta de la sección transversal ($R \propto 1/A$) [20]. El método de la caída de potencial puede utilizar corriente continua (*Direct Current Potential Drop*, DCPD) o alterna (*Alternating Current Potential Drop*, ACPD). En este trabajo se utiliza corriente continua. La variación en el voltaje ΔV es función del tamaño y forma de la fisura. Estas relaciones son conocidas y se obtienen en el apéndice A18 de la ASTM E1820-20 para DCPD.

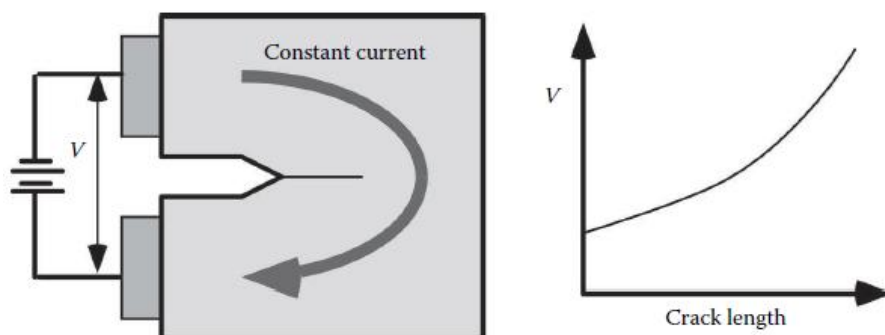


Figura 1.32 Método de caída de potencial para medir el crecimiento estable de fisura [20]

El RDN consiste en deducir el crecimiento de la fisura a partir de la curva carga-desplazamiento normalizada. Una probeta en la que la fisura está creciendo pasa por una carga máxima seguida de una disminución en la carga, sin embargo la curva carga-desplazamiento seguiría aumentando en ausencia de crecimiento de la fisura [20]. El método de normalización es especialmente útil para velocidades de carga elevadas, para las que no son posibles la técnica de UC [20]. Este método se trata en el apéndice A15 de la ASTM E1820-20.

Varios autores han estudiado el efecto de la FPH en la tenacidad a la fractura. Independientemente del material ensayado, el medio de carga de H y modalidad de ensayo (precarga o carga in situ de H) los resultados muestran una disminución de la tenacidad a la fractura por presencia de H representada por curvas R con valores de $CTOD/J$ menores que los obtenidos en el material sin H [64], [65], [66], [67].

La magnitud de la disminución de la tenacidad a la fractura depende de la velocidad de desplazamiento aplicada en el ensayo (Figura 1.13), ya que la propagación de la fisura es un proceso asistido por la difusión de H hacia la punta de fisura. Con el fin de analizar este efecto se emplean diferentes velocidades de ensayo. Algunos autores obtuvieron la máxima fragilización a velocidades de desplazamiento de la línea de carga por debajo de 0,001 mm/min [64], [65], [66].

Álvarez *et al.* emplearon precarga de H gaseosa a dos aceros estructurales, S355 y H8, y luego los ensayaron a tres velocidades distintas: 0,1, 0,01 y 0,001 mm/min [64]. El acero S355 tiene estructura ferrítico perlítica y el acero H8 tiene estructura de martensita revenida siendo este último superior en dureza y resistencia mecánica [64]. Los resultados muestran que una velocidad de 0,1 mm/min es suficiente para causar máxima fragilización en el acero S355, mientras que para el acero más resistente es necesario una velocidad de 0,001 mm/min para obtener máxima fragilización (Figura 1.33) [64]. Por lo tanto, el efecto de la velocidad de

ensayo sobre la FPH es dependiente de la microestructura del acero y de su resistencia mecánica.

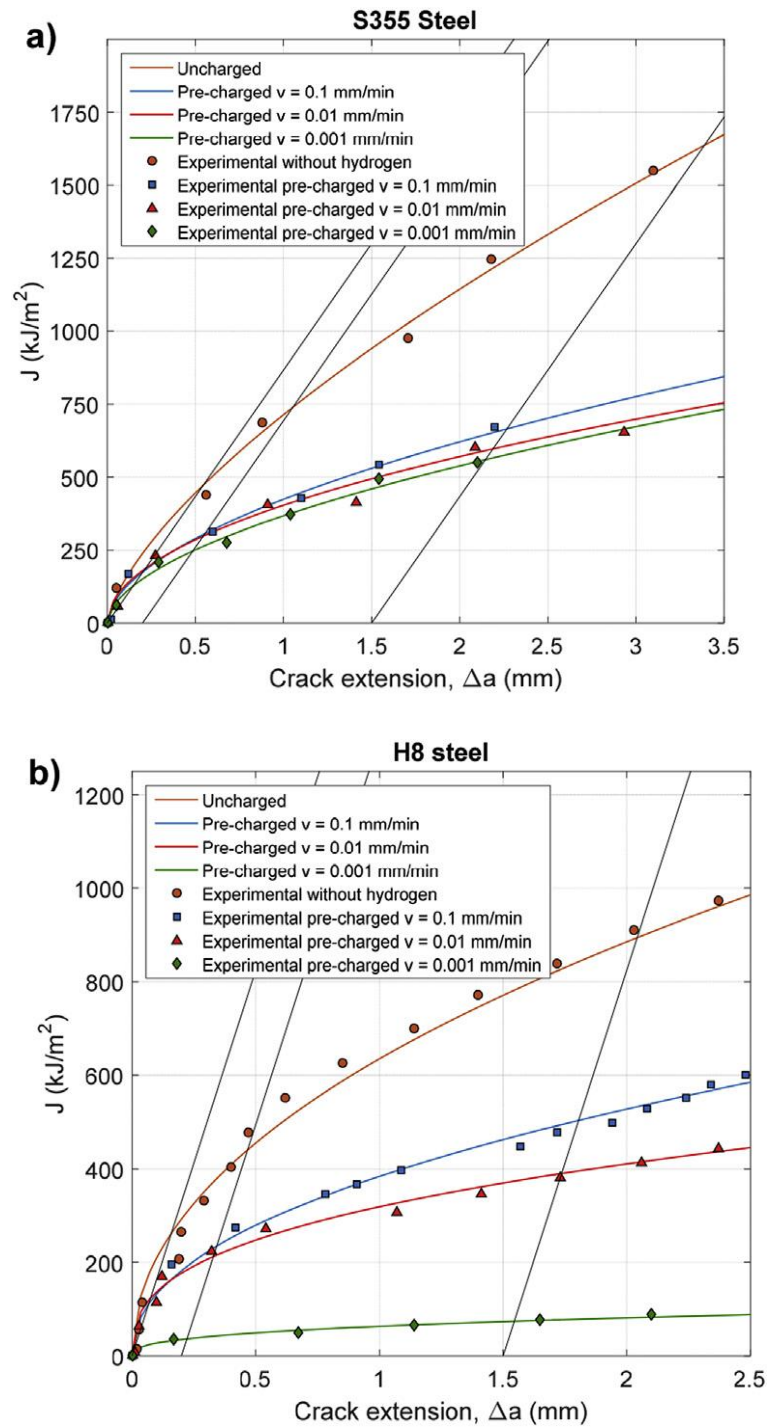


Figura 1.33 Curvas R; a) acero 355, b) acero H8 [64]

2 Procedimiento experimental

2.1 Materiales

Los materiales en estudio son aceros de baja aleación con diferentes contenidos de níquel (Ni). La composición química se detalla en la Tabla 2.1 [68]. La designación del acero corresponde al contenido de níquel.

Tabla 2.1 Composición química de los aceros aleados al níquel [68]

Aleación	C (%p/p)	Mn (%p/p)	Si (%p/p)	Ni (%p/p)	Fe (%p/p)	S (ppm)	P (ppm)
0	0,161	1,240	0,247	0,000	Bal.	8,9	4,4
0,5	0,165	1,220	0,249	0,479	Bal.	8,9	6,4
1	0,155	1,220	0,248	0,968	Bal.	7,7	4,5
3	0,163	1,320	0,220	3,060	Bal.	8,6	5,6
5	0,164	1,310	0,235	5,040	Bal.	8,8	6,3

Las aleaciones fueron coladas a escala de laboratorio y trabajadas mecánicamente por forja y laminado en caliente en Sophisticated Alloys Inc., Pensilvania, Estados Unidos. En el Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) se realizaron los tratamientos térmicos de templado y revenido para obtener una microestructura uniforme de martensita revenida de dureza cercana a 22 HRC (248 HV), valor máximo que establece la norma ISO 15156-2 para aleaciones resistentes a la fragilización por hidrógeno (FPH) [3]. La secuencia de tratamientos térmicos empleados es la siguiente [68]:

- Normalizado: austenizado a 900 °C durante 30 min. Enfriamiento al aire.
- Temple: austenizado a 900 °C durante 30 min. Enfriamiento en solución acuosa con 10% p/p NaCl a 0 °C con agitación manual de la muestra y el fluido.
- Revenido: durante 60 minutos a las temperaturas indicadas en la Tabla 2.2 a fin de garantizar una dureza menor y cercana a 22 HRC.

- Tabla 2.2 Temperaturas de revenido de cada aleación para obtener dureza de 22 HRC [68]

Aleación (% p/p Ni)	Temperatura de revenido (°C)
0	550
0,5	550
1	550
3	550
5	575

El tratamiento de normalizado tiene por objetivo homogeneizar estructuralmente a la aleación mejorando así las condiciones previas para el tratamiento de temple [68]. El temple se realizó en la solución indicada a fin de garantizar una alta severidad de temple y un contenido uniforme de martensita en todo el espesor [68].

Todas las temperaturas de revenido empleadas se encuentran por debajo de la temperatura crítica A_{c1} (eutectoide) de manera tal de evitar la transformación de una fracción a austenita durante el tratamiento y luego a martensita sin revenir durante el enfriamiento final. Parodi *et al.* obtuvieron experimentalmente las temperaturas críticas A_{c1} y A_{c3} empleando un calorímetro diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) a dos velocidades de

calentamiento, 10 y 30 K/min [68]. Los resultados se muestran en la Figura 2.1 donde se comparan con las temperaturas calculadas según las ecuaciones de Andrews (Ec. 20 y Ec. 21).

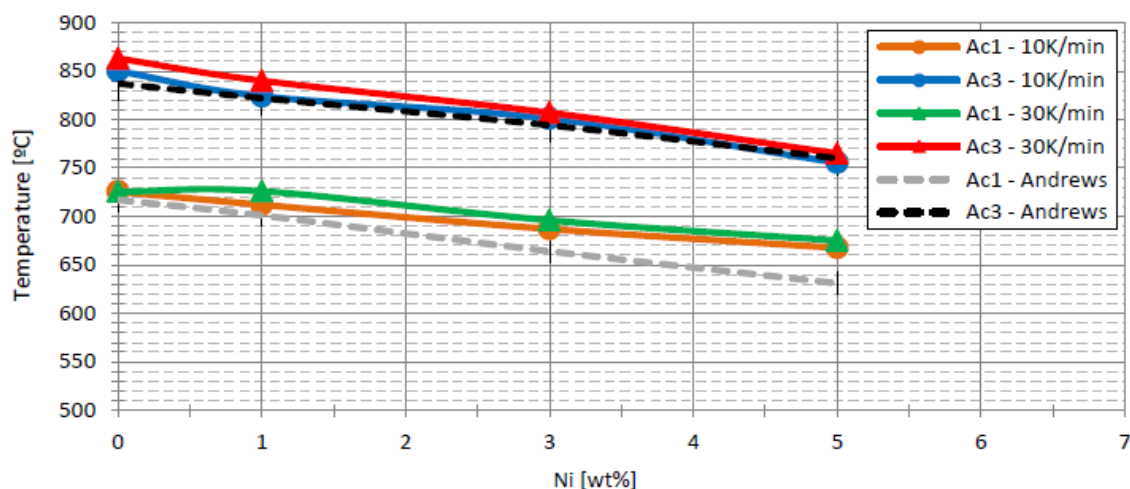


Figura 2.1 Temperaturas críticas Ac1 y Ac3 determinadas por DSC para los aceros de baja aleación con 0, 1, 3 y 5% p/p Ni, en condiciones de calentamiento de 10 K/min y 30 K/min. Las temperaturas críticas estimadas por Andrews también fueron agregadas a modo de comparación [68]

Las microestructuras de temple y revenido obtenidas constan de listones martensíticos parcialmente descompuestos con fina cementita precipitada preferencialmente en interfases entre listones y en bordes de granos austeníticos previos al temple (Anexos 7.1) [68]. Dicha microestructura se mantiene prácticamente en todas las aleaciones, independientemente del contenido de Ni [68].

A partir de ensayos de tracción de las aleaciones se obtuvieron los valores de tensión de fluencia ($R_{p0,2\%}$), tensión última (σ_{UTS}), elongación plástica a la rotura ($elong_{pf}$), reducción porcentual del área (RA) y dureza empleando un durómetro Vickers (HV), convertida a dureza Rockwell C (HRC). Estas propiedades mecánicas se presentan en la Tabla 2.3 en conjunto con los tamaños promedios de los granos austeníticos previos al temple (*Prior Austenitic Grain Size*, PAGS) medidos por Chalfoun quien observó un efecto refinador del Ni en los tamaños de grano [5]. Por diseño de los tratamientos térmicos y de la aleación se logró el efecto mostrado en la tabla, donde las propiedades mecánicas de los aceros son similares independientemente del contenido de Ni [68].

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas y tamaño de grano austeníticos de los aceros con Ni [5],[68]

Aleación	HRC	$R_{p0,2\%}$ (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	$elong_{pf}$	RA (%)	Promedio PAGS (μm)
0	< 20	604	696	0,227	86,0	33,0
0,5	< 20	614	708	0,242	86,4	24,3
1	21	609	708	0,227	83,0	20,2
3	21	630	743	0,240	78,9	25,5
5	20	608	739	0,259	84,8	19,6

2.2 Mecanizado y prefisuración de las probetas de flexión

En el CAC se mecanizaron probetas de flexión (Single Edge Bend, SE(B)) según la norma ASTM E1820-20 (Figura 2.2) [63]. Por otro lado, las entallas mecánicas (entallas rectas) se realizaron por corte por hilo en el Centro Atómico Bariloche (CAB) de la CNEA, respetando las relaciones dimensionales planteadas según la misma norma. Las probetas tienen una orientación L-T respecto a la dirección de laminación según norma ASTM E399-20 (Figura 2.3) [69].

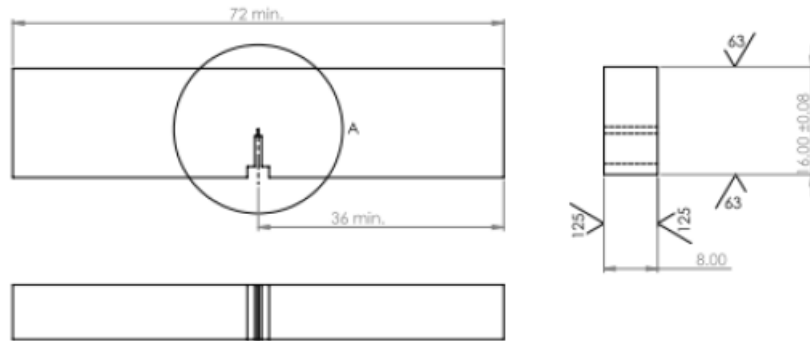


Figura 2.2 Plano de probetas SE(B) [63]

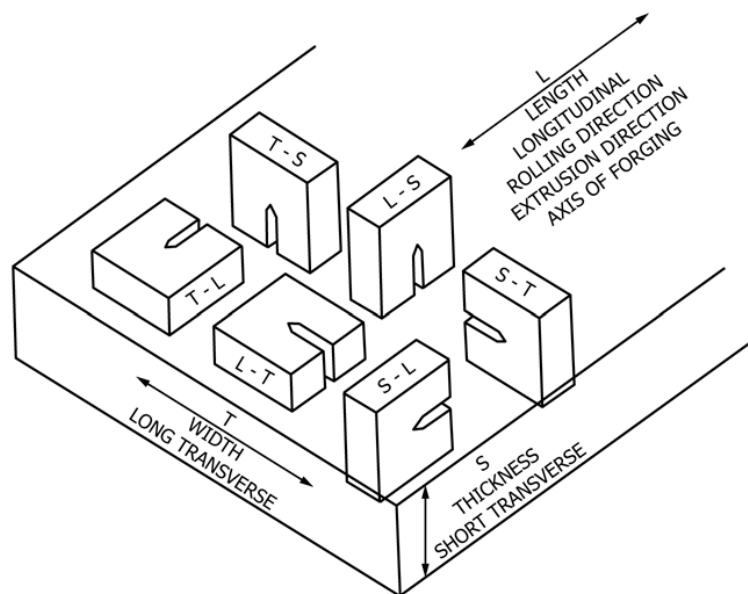


Figura 2.3 Nomenclatura para la orientación de probetas de fractura respecto de la dirección de laminación [69]

Se obtuvieron un total de veinticinco probetas de flexión, cinco por cada aleación. En la Tabla 2.4 se las identifica.

Tabla 2.4 Asignaciones numéricas de las probetas de flexión a ensayar

Aleación (% p/p Ni)	Número de identificación
0	SE(B)01 – SE(B)05
0,5	SE(B)06 – SE(B)10
1	SE(B)11 – SE(B)15
3	SE(B)16 – SE(B)20
5	SE(B)21 – SE(B)25

Las prefisuras se realizaron por fatiga en control de carga en máquina de ensayo servohidráulica *MTS 810*. Se utilizó una configuración de tres escalonamientos en carga, en los que se fueron disminuyendo los valores de carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) y de carga mínima ($P_{m\acute{i}n}$) de tal manera que el factor de intensidad de tensiones máximo ($K_{m\acute{a}x}$) disminuya un 20% entre ciclado y ciclado y además siempre se encuentre por debajo del valor establecido por la norma ASTM E1921-21 (Figura 2.4) [70]. Este esquema de prefisuración, ilustrado en la Figura 2.5, tiene como fin evitar la plastificación excesiva llegando al valor de longitud de fisura objetivo a_0 con un K bajo. Se utilizó $R = P_{m\acute{i}n}/P_{m\acute{a}x}$ igual a 0,1 y una frecuencia de 10 Hz. La cantidad de ciclos totales empleados se encuentra dentro del rango $10^4 - 10^6$ y $0,45 < a_0/W < 0,7$ tal como lo sugiere la norma ASTM E1820-20 [63].

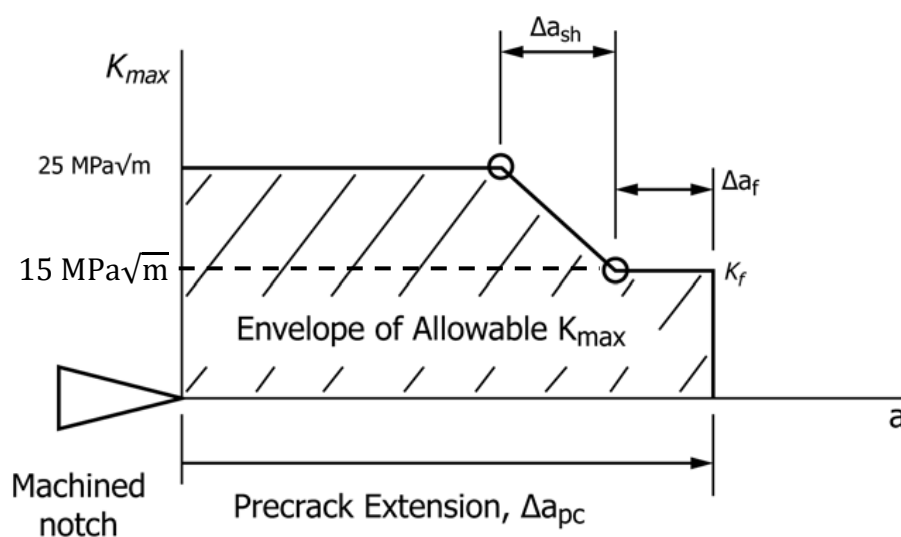


Figura 2.4 Valores admisibles de $K_{m\acute{a}x}$ durante la prefisuración [70]

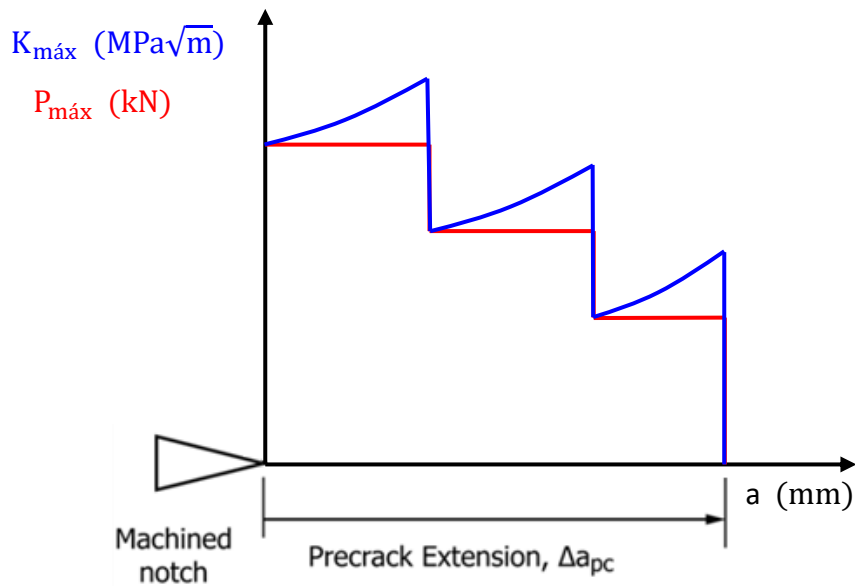


Figura 2.5 Esquema de prefisuración por fatiga en control de carga en tres etapas

Posterior a la prefisuración, se mecanizaron mediante una fresadora las entallas laterales para garantizar un frente de avance de fisura plano durante el ensayo de fractura. Además, se mecanizaron las roscas para la colocación de cuchillas del clip gage, según indica la norma BS 7448-1:1991 [62], y las roscas para los terminales de inyección de corriente para el método de caída de potencial (DCPD), según la norma ASTM E1820-20 [63].

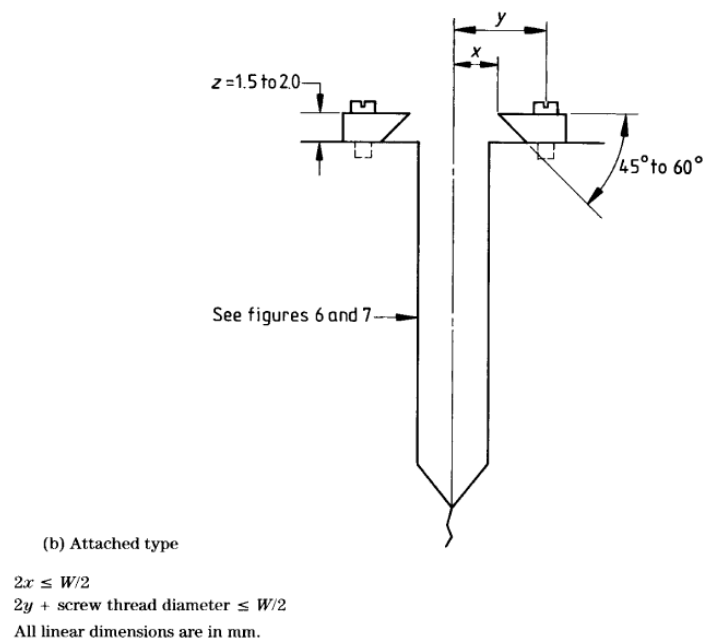


Figura 2.6 Bordes de cuchilla orientados hacia el exterior [62]

2.3 Precarga electroquímica de hidrógeno

Respecto a la modalidad de carga de H en las probetas a ensayar se optó por una precarga electroquímica de H en medio acuoso. Es decir, el ingreso de H ocurre antes de los ensayos de fractura los cuales se realizan en aire a temperatura ambiente.

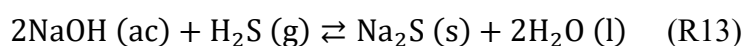
Con el fin de obtener elevadas concentraciones de H en los aceros durante la precarga electroquímica se utiliza un medio acuoso con H₂S, la solución NACE TM 0177 A. Según la norma correspondiente dicha solución consiste en 5% p/p de cloruro de sodio (NaCl) y 0,5% p/p de ácido acético (HAc) con H₂S a 1 atm. Debido a los recaudos experimentales que conlleva el burbujeo de H₂S, se lo reemplaza mediante la disolución de sales de tiosulfato (S₂O₃²⁻) a una concentración de 10⁻³ M (Sección 1.3.3). Se referirá a esta solución como solución NACE TM 0177 A alternativa.

En estudios previos se determinó el efecto del contenido de Ni en la permeación de H [5], [60]. A mayor contenido de Ni la permeación de H disminuye por lo que se espera que en condiciones de carga equivalentes, el contenido de H sea diferente para cada tipo de acero.

A continuación, se describen la celda y el procedimiento de precarga electroquímica de H. Además, se detalla la preparación previa de las probetas tanto para la precarga como para el ensayo de fractura, posterior a la precarga.

2.3.1 Desarrollo de celda de precarga electroquímica de hidrógeno

El desarrollo de la celda de precarga electroquímica de H para las probetas se llevó a cabo considerando para su diseño antecedentes de la literatura [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77]. El diseño elegido se muestra en la Figura 2.7 y consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio que contendrá la solución NACE TM 0177 A alternativa y la probeta sumergida en ella. La tapa de la celda debe poseer puertos que permitan el burbujeo de nitrógeno (N₂) para deaerear la solución, la salida de gases (H₂S y N₂), la conexión de los electrodos de trabajo (probeta) y referencia al potenciostato para monitorear el potencial a circuito abierto (OCP). Es importante que la tapa sea hermética para evitar el ingreso de oxígeno (O₂) durante la precarga electroquímica de hidrógeno, ya que el oxígeno puede disminuir considerablemente la cantidad de hidrógeno absorbido en el metal [35]. Además, se debe conectar la salida de gases de la celda a una solución de hidróxido de sodio (NaOH) que actúa como trampa de H₂S neutralizándolo para formar sulfuro de sodio y evitando su liberación al aire:



La celda que se muestra en la Figura 2.7 fue elaborada en el CAC previo al comienzo de este trabajo. Se referirá a la misma como *celda 1*. El sistema de cierre de esta celda consiste en una brida que calza alrededor del recipiente, con tornillos y tuercas mariposas. El sellado hermético se logra colocando o-rings entre la tapa y el borde del recipiente y en los puertos de la tapa. La idea inicial era emplear la *celda 1* para la precarga electroquímica de H. Sin embargo, esto no pudo ser posible ya que el diámetro de la *celda 1* es menor que el largo de las probetas y por lo tanto deben ingresar a la celda verticalmente. Esto implica que la probeta debe ser sumergida en la solución antes de deaerarla provocando su oxidación, lo cual podría perjudicar el ingreso de H al acero.

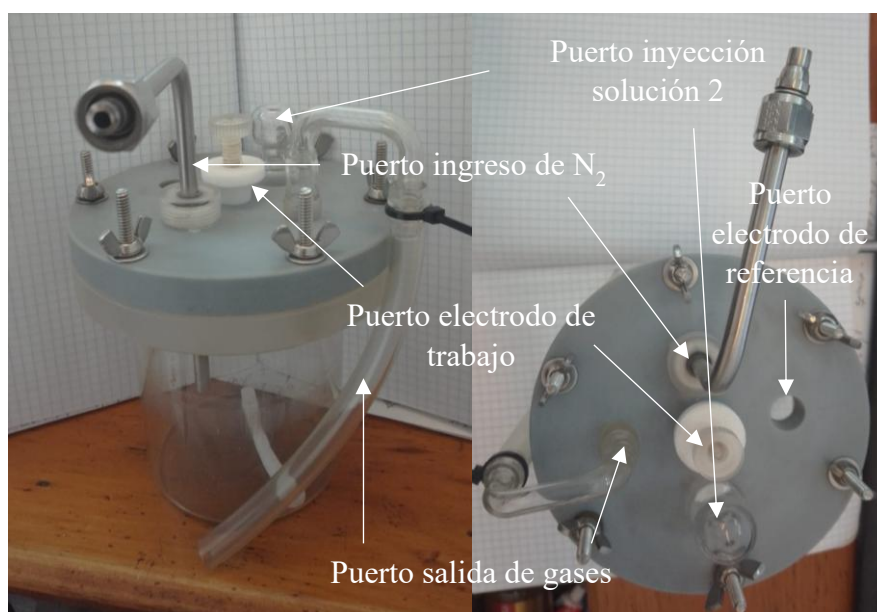


Figura 2.7 Celda 1 desarrollada en CAC, CNEA

Por lo tanto, se tuvo que elaborar una nueva celda de mayor diámetro y mayor altura para evitar este inconveniente. La *celda 2* tiene un diámetro de 9,8 cm para que la probeta entre horizontalmente y una capacidad cercana a 2 litros (Figura 2.8). La tapa se diseñó con el software *FreeCad* y se fabricó mediante impresión 3D con PETG. Se dejó una cavidad para almacenar la probeta durante el deaereado de la solución y el puerto de probeta contiene una barra de teflón vinculada al soporte de la probeta para sumergirla una vez finalizado el deaereado y dar comienzo a la precarga electroquímica. El sistema de cierre y los demás puertos son iguales a los de la *celda 1*.



Figura 2.8 Celda 2 con nuevo diseño de tapa fabricada por impresión 3D

2.3.2 Preparación de probeta para precarga electroquímica de hidrógeno

Durante la precarga electroquímica el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de la solución se irá consumiendo según las reacciones R11 y R12 para producir H_2S localmente sobre la superficie del acero. Sea A_{exp} el área expuesta de la probeta a la solución y V_{sol} el volumen de la solución NACE TM 0177 A alternativa en la celda. Con el propósito de mantener la reserva de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ durante toda la precarga electroquímica es necesario disminuir la relación A_{exp}/V_{sol} [37]. Por ello, deben revestirse los extremos de las probetas con pintura epoxi dejando expuesta la zona entallada, de tal manera de disminuir A_{exp} . Por este mismo motivo es que se aumentó la capacidad de la celda 2 respecto de la celda 1, para aumentar V_{sol} .

En la Figura 2.9 se muestra la preparación de algunas probetas. Se siguieron los siguientes pasos:

1. Desbastado de la superficie con papel de SiC de granulometría 600.
2. Limpieza de la superficie sumergiendo la probeta en butil cellosolve en baño de ultrasonido durante 5 minutos a temperatura ambiente. Este paso es muy importante ya que cualquier suciedad sobre la superficie puede impedir el ingreso de H al acero.
3. Atornillado de un cable de cobre envainado en uno de los extremos para medición de OCP.
4. Aplicación de pintura epoxi en los extremos tapando las roscas y cubriendo bien tanto el cable de cobre expuesto como el tornillo para no afectar las medidas de OCP durante la precarga. Se deja sin pintar aproximadamente una longitud de un 1 cm con centro en la entalla.
5. Curado de la pintura durante por lo menos dos días.

La pintura epoxi utilizada tiene dos componentes: resina y agente de curado o catalizador. La relación de mezcla es de 4 partes de resina y 1 parte de catalizador. La mezcla se preparó por lo menos una hora antes de la aplicación (precurado).

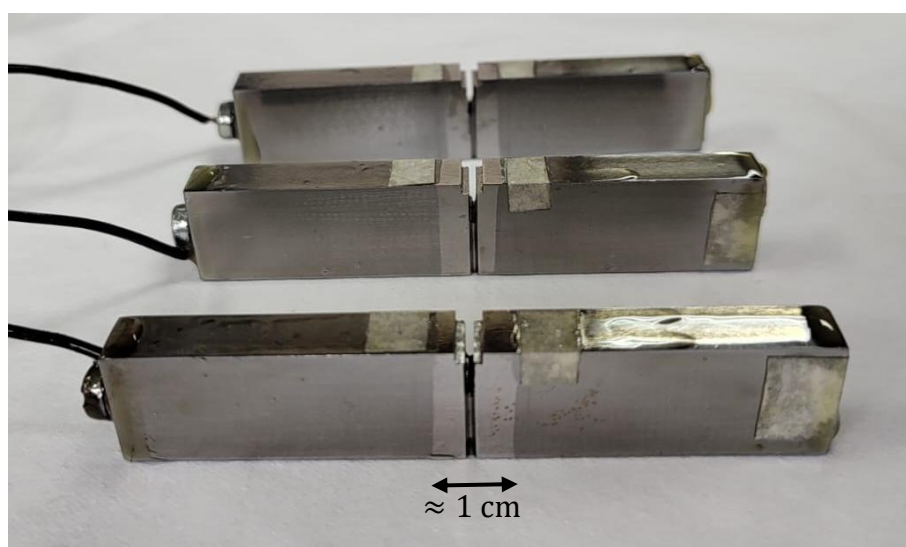


Figura 2.9 Preparación de probetas para la precarga electroquímica de H

2.3.3 Estimación de tiempos de precarga electroquímica de hidrógeno

A partir de los coeficientes de difusión efectivos calculados por Vaca en ensayos de permeación para las muestras de 1,5 mm de espesor (Tabla 1.2) y la solución de la segunda ley de Fick (Ec. 9) graficada en la Figura 1.3 se estiman los tiempos de precarga electroquímica para alcanzar la saturación de H en las probetas. Esta condición se alcanza según la Figura 1.3 cuando:

$$Dt/l^2 = 1,5 \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde t es el tiempo de precarga, D el coeficiente de difusión y l es el semi espesor de la probeta que es igual a 4 mm. En la Tabla 2.5 se muestran los valores de t obtenidos según la Ec. 22 para cada aleación.

Tabla 2.5 Tiempos de precarga electroquímica para alcanzar la saturación de H en la probeta según la aleación

Aleación (% p/p Ni)	Tiempo de precarga (hs)
0	22
0,5	27
1	29
3	34
5	46

Se elige un tiempo de precarga conservativo cercano a 48 hs. para todas las probetas independientemente del contenido de Ni, de tal manera de lograr la saturación de H en todos los aceros. En Anexos 7.2 se comparan los tiempos de precarga experimentales con los tiempos de precarga para saturación estimados según la segunda ley de Fick (Tabla 2.5) para cada una las probetas ensayadas con contenido de H. En todos los casos los tiempos experimentales superan o son muy cercanos a los de la Tabla 2.5.

2.3.4 Procedimiento de precarga electroquímica de hidrógeno

La solución NACE TM 0177 A alternativa se prepara en dos partes:

- *solución 1*: 5% p/p NaCl y 0,5% p/p HAc.
- *solución 2*: 10^{-1} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

En ambos casos se utiliza agua destilada y desionizada (*Milli-Q*) según lo indica la norma NACE TM 0177 [35]. De la *solución 1* se requiere un volumen de 1600 mL y de la *solución 2* bastan 100 mL ya que al ser más concentrada será una solución madre que se podrá utilizar varias veces. Se controla que el pH de la *solución 1* se encuentre entre 2,6 y 2,8. Respecto a la *solución 2*, se debe minimizar su contacto con la luz y controlar que el pH sea cercano a 7 para evitar la precipitación de azufre elemental (S^0).

El procedimiento seguido para realizar la precarga electroquímica de H es el siguiente:

1. Preparar 100 mL de *solución 2* en matraz y revestirlo con papel aluminio para minimizar contacto con luz. La solución es estable durante varios meses.

2. Preparar 1600 mL de *solución 1* y transvasar a celda de precarga.
3. Colocar probeta preparada según Sección 2.3.2 (Figura 2.9) en soporte y disponerla en la cavidad de la tapa. A continuación, colocar la tapa a la celda con la brida atornillada y las tuercas mariposas. En los respectivos puertos de la tapa colocar electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), cable de cobre anexado al electrodo de trabajo (probeta), tubing de acero inoxidable para burbujeo de N_2 , manguera de salida de gases conectada a solución trampa y tapón del puerto de inyección de la *solución 2*.
4. Conectar electrodos de referencia y trabajo al potencióstato.
5. Deaerear *solución 1* con N_2 de pureza 99,999 % durante 2 hs según indica la norma NACE TM 0177 [35]. Si este paso no se realiza correctamente, luego el O_2 disuelto reaccionará con H_2S generando S_0 y disminuyendo así la severidad del medio. Se utilizó un caudal de N_2 más bien elevado, aunque al no tener medidor el mismo se encuentra fuera de norma.
6. Quitar tapón e inyectar con pipeta y propipeta un volumen de 16 mL de *solución 2*. Este es el volumen requerido para alcanzar una concentración de 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ y obtener así la solución NACE TM 0177 alternativa. Luego de la inyección volver a colocar tapón.
7. Sumergir probeta y dar comienzo a la precarga electroquímica de H. Continuar con el burbujeo N_2 hasta fin de la precarga. Monitorear OCP con potencióstato mediante el software *Teq4_Z*.
8. Luego de 48 hs aproximadas dar por finalizada la precarga electroquímica de H.

En la Figura 2.10 y en la Figura 2.11 se muestra el montaje de la celda de precarga. En las mangueras de goma o plástico puede permear O_2 , por lo tanto, se utiliza tubing de acero inoxidable para el burbujeo de N_2 con válvula reguladora de caudal.

El área de la probeta expuesta a la solución NACE TM 0177 alternativa es aproximadamente $4,8 \text{ cm}^2$. La relación A_{exp}/V_{sol} es entonces igual a $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Para este valor y teniendo en cuenta que la precarga electroquímica tiene una duración de 48 horas, al finalizar la misma la fracción remanente de $S_2O_3^{2-}$ será del 56 %. Dicho de otra forma, luego de 48 hs de precarga el 56% del $S_2O_3^{2-}$ inicial queda sin reaccionar. Este cálculo se realiza en base al trabajo de Kappes y colaboradores [37]. De esta manera se garantiza que hasta el final del ensayo habrá $S_2O_3^{2-}$ disponible para generar H_2S y promover la absorción de hidrógeno.

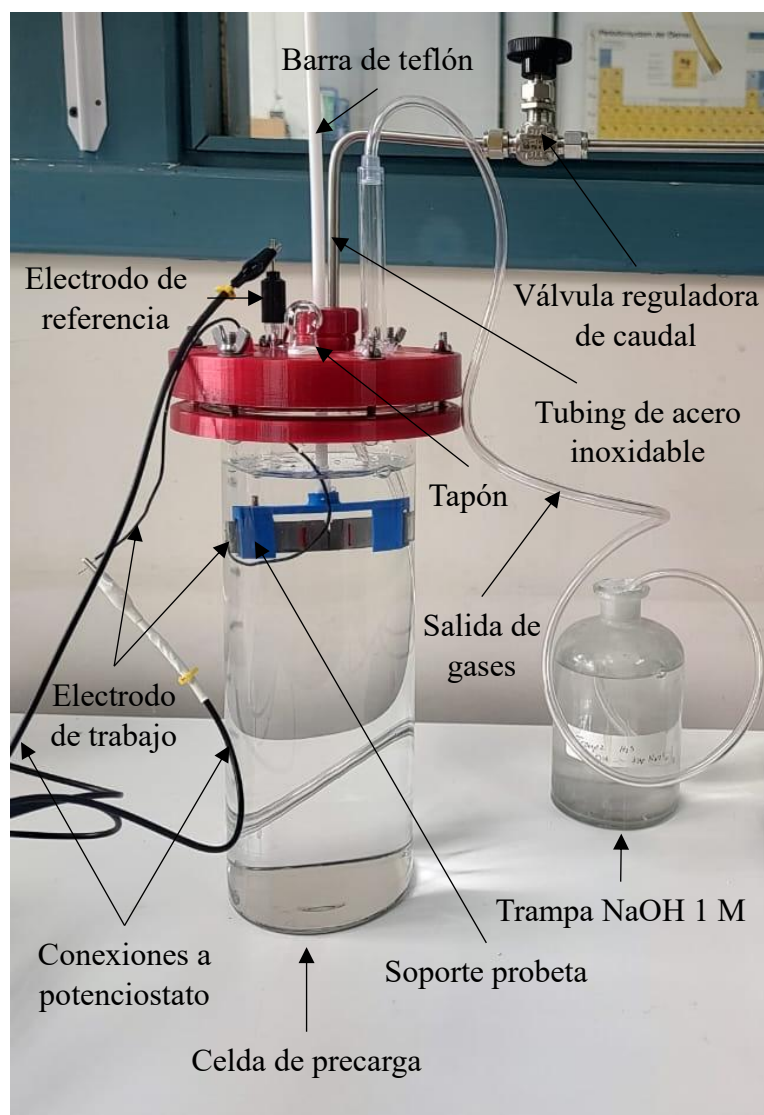


Figura 2.10 Montaje de celda de precarga electroquímica de hidrógeno

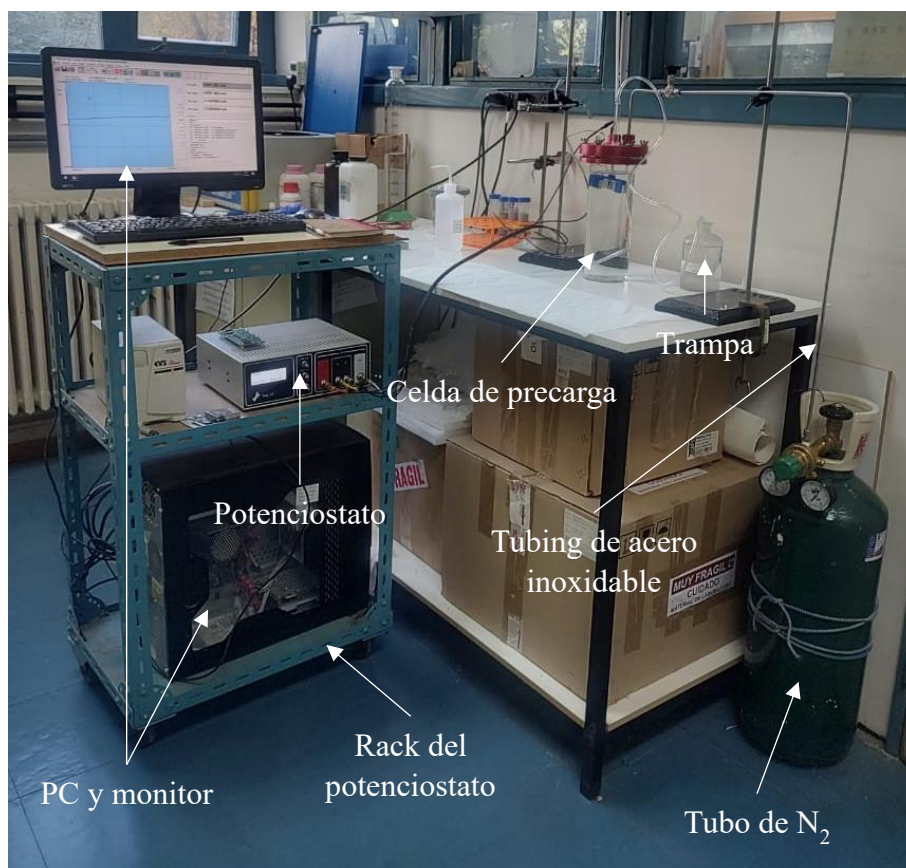


Figura 2.11 Montaje de celda de precarga electroquímica de hidrógeno

2.4 Estimación de pérdida de hidrógeno en aire

Dado que el ensayo de fractura se realiza al aire es interesante estimar la pérdida de hidrógeno en la probeta. Por esta razón, en el grupo se realizaron algunas simulaciones resolviendo la segunda ley de Fick numéricamente mediante un modelo basado en diferencias finitas, implementado en el lenguaje de programación *Python*.

Se analizó tanto la absorción como la desorción de H en un 1/4 de probeta tomando las dimensiones de la Figura 2.2 e imponiendo condiciones de contorno de flujo cero en los ejes de simetría y en las zonas donde la probeta está pintada con epoxi. Es decir, se considera que el ingreso y egreso de H ocurre en la zona expuesta a la solución.

Los tiempos de precarga obtenidos mediante simulación para alcanzar una concentración de hidrógeno (C_H) cercana al 100% en la zona expuesta son similares a los de la Tabla 2.5.

Respecto a los tiempos de desorción se considera el acero con 0% p/p Ni ya que es el caso donde la desorción ocurre más rápidamente por tener el mayor coeficiente de difusión (Tabla 1.2). Tomando como condición inicial el resultado de la simulación de precarga, y fijando como condición de contorno concentración de hidrógeno igual a cero en las zonas sin pintar, en la Figura 2.12 se muestra la evolución de C_H en este material al estar expuesto en aire luego de la precarga de hidrógeno.

Se observa que al cabo de 3 hs la C_H disminuye al 50% en la zona expuesta. Este es el tiempo que se toma como referencia para elegir la velocidad de los ensayos de fractura.

Tener en cuenta que este es un cálculo estimativo ya que no se considera el efecto de las trampas ni de las tensiones en la C_H .

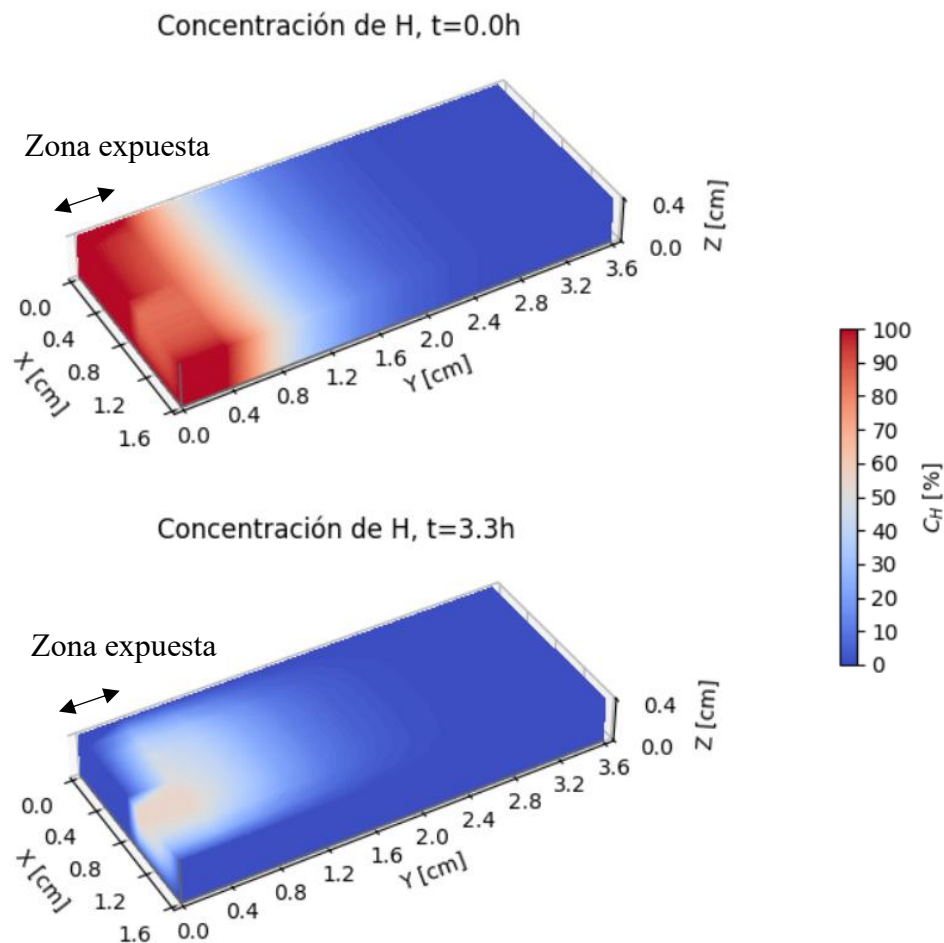


Figura 2.12 Estimación del tiempo de desorción de H mediante diferencias finitas. Por simetría se considera solo un 1/4 de probeta

2.5 Ensayos de fractura en flexión

Los ensayos de fractura en flexión se realizaron en una máquina servohidráulica *MTS 810* (Figura 2.15) bajo control de desplazamiento del cabezal y en condiciones ambientales (25 °C, 1 atm y 22 % de humedad relativa). La máquina cuenta con una celda de carga de 100 kN, punzón y puente de flexión (Figura 2.14).

De cada aleación con contenidos de 0%, 0,5%, 1%, 3% y 5% p/p Ni, se eligió una sola probeta para ensayar sin precarga electroquímica de H y a una velocidad de desplazamiento del cabezal, o velocidad de ensayo, de 0,4 mm/min. Estos cinco ensayos sirven de referencia para comparar la tenacidad a la fractura de los materiales con y sin H. Respecto a los ensayos de fractura con precarga electroquímica de H, se intentó realizar por lo menos dos ensayos por material a dos velocidades de ensayo distintas, 0,02 y 0,005 mm/min. En la Tabla 2.6 se indica qué probetas se ensayaron, en qué condición (con o sin precarga) y a qué velocidad.

Tabla 2.6 Resumen de los ensayos de fractura en flexión realizados

% p/p Ni	Probeta	Precarga electroquímica de H	Velocidad de ensayo (mm/min)
0	SE(B)01	No	0,4
	SE(B)02	Si	0,02
	SE(B)03	Si	0,02
	SE(B)05	Si	0,005
0,5	SE(B)06	No	0,4
	SE(B)08	Si	0,02
1	SE(B)11	No	0,4
	SE(B)13	Si	0,02
3	SE(B)16	No	0,4
	SE(B)17	Si	0,02
	SE(B)18	Si	0,005
5	SE(B)21	No	0,4
	SE(B)22	Si	0,02
	SE(B)23	Si	0,005

Previo al comienzo del ensayo de fractura, se sueldan dos cables de Alumel para la medir la variación de voltaje eléctrico durante el ensayo mediante la técnica de caída de potencial (DCPD). Las soldaduras se realizan en soldadora de termocuplas *Gleeble* en los bordes de la entalla según se indica en la Figura 2.13 correspondiente al Anexo A18 de la norma ASTM E 1820-20 [63]. En la Figura 2.13 también se indica la ubicación de las roscas para los terminales de inyección de corriente.

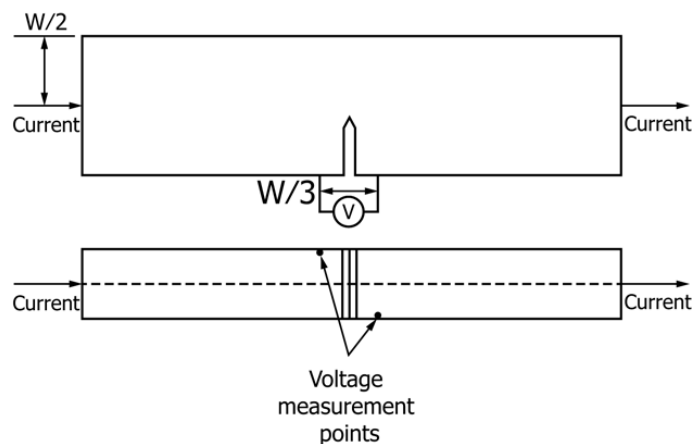


Figura 2.13 Esquema de las conexiones en probeta SE(B) para la técnica DCPD [63]

Luego, deben atornillarse las cuchillas donde irá colocado el clip gage en las roscas correspondientes según indica la norma BS 7448-1:1991 (Figura 2.6) [62]. Las cuchillas están hechas de Zircaloy-4 y oxidadas a 800 °C para aislamiento eléctrico. El clip gage mide la apertura de boca de entalla (*CMOD*). Se aíslan los cables de Alumel del clip gage colocando cinta de polietileno.

En el caso de las probetas con precarga electroquímica de hidrógeno, primero hay que quitar la pintura epoxi y limpiar bien la superficie donde se soldarán los cables de Alumel. Se buscó

minimizar el tiempo transcurrido entre el desmontaje de la celda de precarga y el inicio del ensayo de fractura, siendo en general 40 min. En Anexos 7.3 se muestra en una tabla estos tiempos junto con los tiempos de ensayo para las probetas con H.

En la Figura 2.14 se detalla el sistema de montaje de la probeta en la máquina servohidráulica *MTS 810*. La probeta se apoya en tres puntos sobre rodillos ubicados en puente de flexión y punzón. Los rodillos están sujetos por bandas elásticas o resortes que aseguran la posición adecuada de los mismos al inicio del ensayo, definiendo el span o distancia entre puntos de apoyo. Las bandas elásticas o resortes permiten que los rodillos rueden durante el ensayo, evitando una carga adicional a la probeta. A fin de mejorar la medición de voltaje, en los puntos de apoyo la probeta está aislada eléctricamente de la máquina colocando cinta adhesiva de polietileno en la probeta y entre rodillo y máquina, donde además se colocó teflón. Las cuñas de centrado permiten lograr el posicionamiento correcto de la probeta en el puente de flexión. En los extremos de la probeta se encuentran los terminales de inyección de corriente para aplicar la técnica de DCPD.

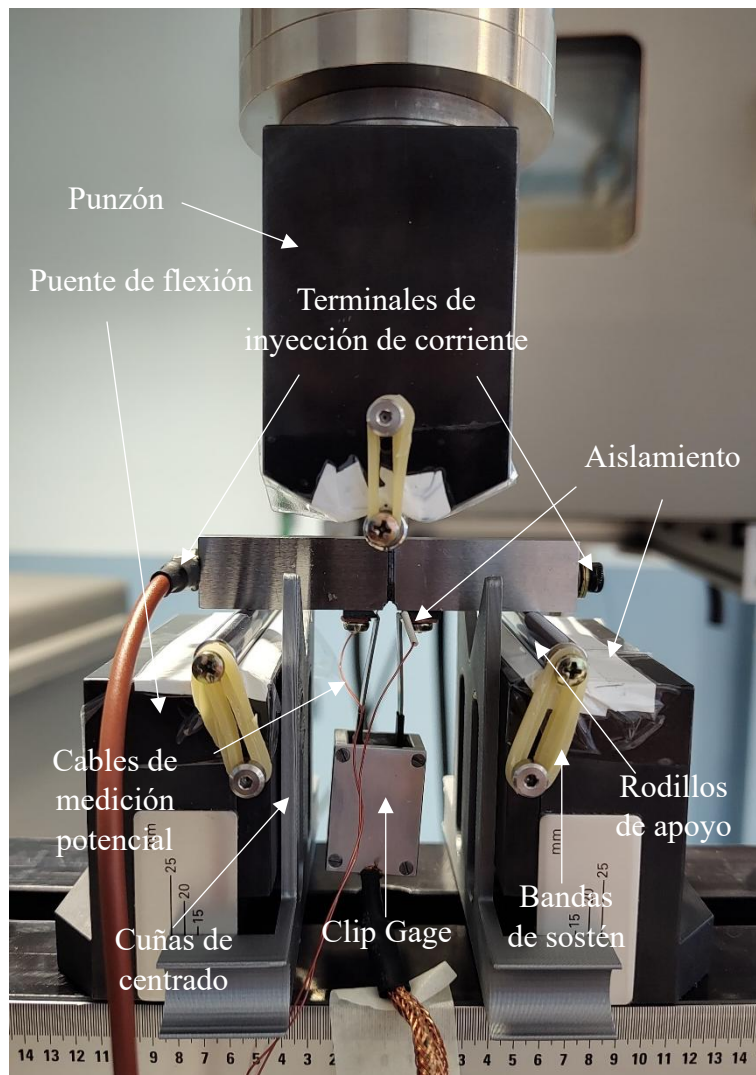


Figura 2.14 Montaje de probeta en máquina de ensayo

En la Figura 2.15 se muestra la disposición de la máquina servohidráulica *MTS 810* y de todos los dispositivos empleados en los ensayos.

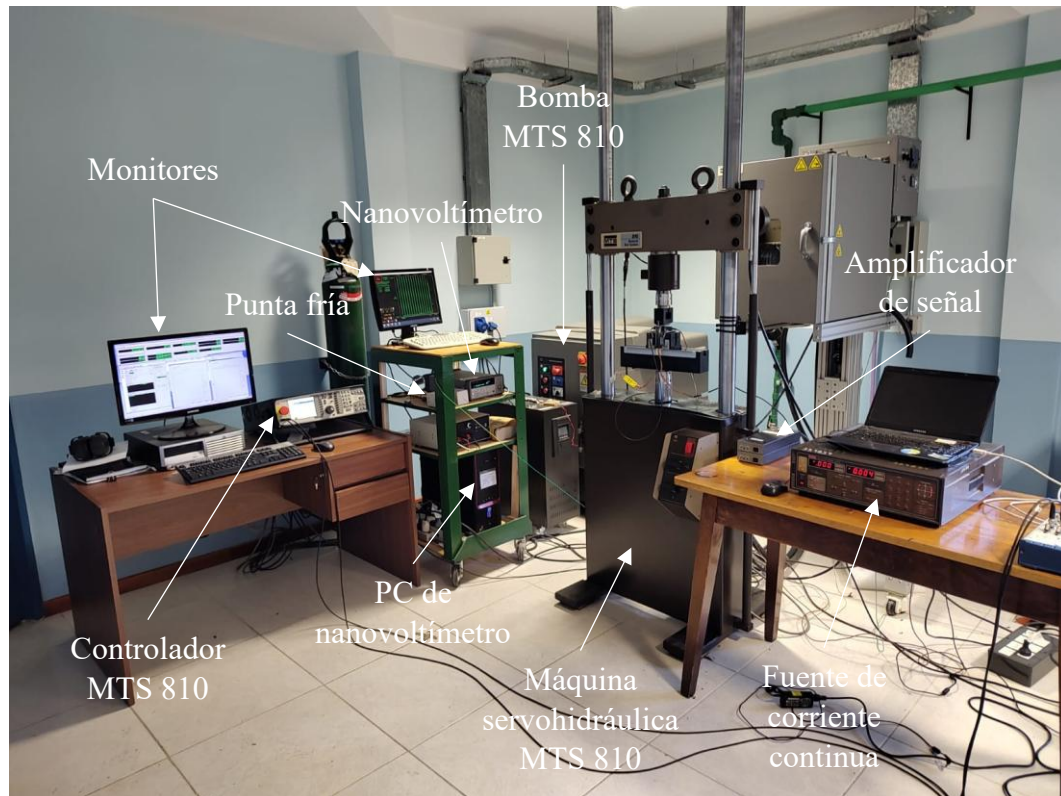


Figura 2.15 Disposición de MTS 810 y demás dispositivos en ensayos de fractura en flexión

El crecimiento estable de fisura (Δa) se midió por tres métodos distintos: descargas parciales (UC), caída de potencial (DCPD) y normalización (RDN). La aplicación de estos métodos se detalla en la norma ASTM E1820-20 [63].

Los espaciamientos entre descargas parciales se tomaron en función del desplazamiento de la línea de carga (*LLD*) y fueron aumentando progresivamente durante el ensayo: 0,5, 0,75 y 1 mm. Tal como exige la norma, las caídas de carga (ΔP) corresponden a un 30% de la carga alcanzada en el punto de descarga.

Respecto al método de DCPD, se utilizó una fuente de corriente continua *Keithley* para inyectar 10 A a 0,62 V durante el ensayo, y la medición de potencial se realizó con un nanovoltímetro *Agilent*. También se emplea un amplificador de señal y una punta fría (Figura 2.15).

El método de RDN se aplicó mediante el software *Normalization Program*, cargando los datos del material y el registro de desplazamiento *CMOD* y carga *P*, eliminando las descargas parciales.

El método UC implica mayor tiempo de ensayo, por lo tanto, no se empleará para el caso de las probetas con precarga de hidrógeno ya que implicaría una pérdida excesiva de hidrógeno por efusión. Por lo tanto, el método principal de medición de Δa será DCPD y RDN como respaldo.

Dado que la técnica DCPD no se utiliza en forma rutinaria en el grupo de trabajo, se requirió ponerla a punto y definir una configuración de ensayos óptima (Sección 3.1). Para cumplir con este objetivo, se compararon los resultados obtenidos por DCPD con los obtenidos por UC y RDN. La técnica UC es la de referencia ya que es la que más se aplica en el grupo de trabajo y además es la recomendada por norma.

El fin de los ensayos se marcó al alcanzar un desplazamiento de línea de carga *LLD* entre 3 a 4 mm luego de un descenso de la carga de al menos 20% respecto a la carga máxima alcanzada, $P_{m\acute{a}x}$, o bien al notar un corrimiento por rodadura excesivo de los rodillos.

La elección de las velocidades de ensayo para las probetas con precarga electroquímica de H se realizó en función de los tiempos estimados de desorción del H en aire y de la bibliografía [64], [65]. Considerando una duración de ensayo de 3 horas y un *LLD* de 3 mm se optó por una velocidad de ensayo de 0,02 mm/min en una primera instancia. Luego se decidió bajar la velocidad de ensayo a 0,005 mm/min, para evaluar si se obtenía mayor FPH.

Posterior al ensayo, se aplicó teñido por calor (*heat tinting*) colocando la probeta sobre una llama de gas natural durante 30 minutos aproximadamente. De esta manera, quedan bien marcadas las zonas de prefisuración por fatiga y crecimiento estable de fisura. A continuación, se sumergió la probeta en nitrógeno líquido por algunos minutos y golpeándola con un martillo se terminó de fracturar. Con ayuda del software *AutoCAD* se midieron las longitudes de fisura iniciales, a_0 , y el avance de fisura por crecimiento estable, Δa , en nueve puntos según la norma ASTM E1820-20 (Figura 2.16) [63].

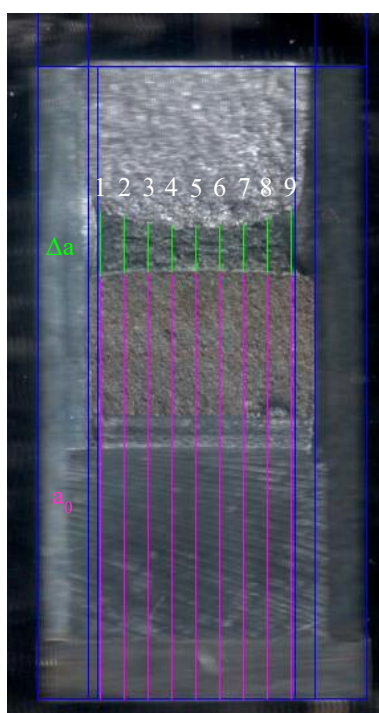


Figura 2.16 Medición de a_0 y Δa sobre superficie de fractura

En los tres métodos para obtener la curva de resistencia a la fractura o *curva R* ($J - \Delta a$) se aplican las ecuaciones de la norma ASTM E1820-20 [63].

Una vez obtenidas las curvas R se siguió el procedimiento indicado en el Anexo A9 de la norma ASTM E1820-20 para determinar el valor de J_{IC} , o J_Q en caso de no cumplir con los requisitos que se plantean. Primero hay que definir la región de validez de los datos experimentales tal como se muestra en la Figura 2.17. Para ello se trazan una serie de rectas paralelas de pendiente $2\sigma_Y\Delta a$ con abscisas en Δa igual a 0, 0,15, 0,2, 0,5 y 1,5 mm. σ_Y es un promedio de la tensión de fluencia y la resistencia a la tracción. Además, trazar la línea horizontal $J_{limit} = b_0\sigma_Y/7,5$ y la línea vertical $\Delta a_{limit} = 0,25b_0$, siendo b_0 el ligamento remanente inicial. La zona de validez de los datos queda definida por las últimas líneas mencionadas y las líneas oblicuas con abscisas en 0,15 y 1,5 mm.

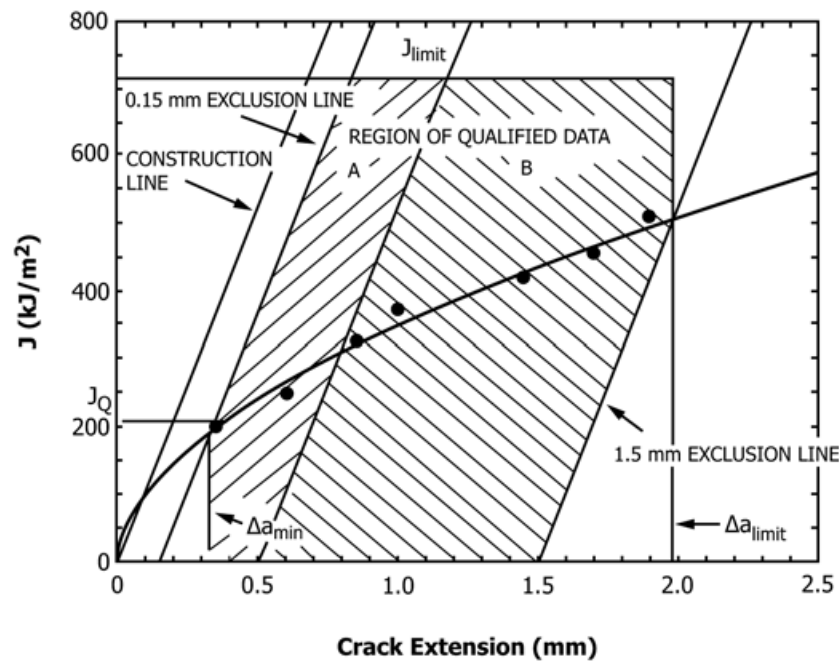


Figura 2.17 Determinación de la zona de validez de los datos experimentales

Con los datos experimentales que caen en la región de validez se debe realizar un ajuste de curva según la ley de potencia:

$$J = C_1 (\Delta a/k)^{C_2} \quad (\text{Ec. 23})$$

Donde k es 1 mm, y C_1 y C_2 los coeficientes de la ley de potencia. El valor de J_Q queda determinado por la intersección de la curva de ajuste y línea oblicua con abscisa en 0,2 mm. Si este valor cae en la región de validez y además se cumplen las condiciones planteadas en Ec. 24 entonces $J_Q = J_{IC}$, es decir, valor de J cercano al comienzo del crecimiento estable de fisura.

$$B, b_0 > 10J_Q/\sigma_Y \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde B es el espesor de la probeta. Aunque J_Q no cumpla con Ec. 24 igualmente se toma este valor como parámetro de la tenacidad a la fractura, dependiente de la geometría de la probeta.

Otros parámetros que se obtienen del ajuste de las curvas R son el valor de J para $\Delta a = 1 \text{ mm}$ (J_{1mm}) y el módulo de desgarro en J_Q , (dJ_Q/da), indicativo de la estabilidad relativa del crecimiento de fisura [78].

Por otro lado, se evalúa el parámetro de fractura $CTOD$ a carga máxima $P_{m\acute{a}x}$ ($CTOD_m$ o δ_m) según se describe en la norma BS 7448-1:1991 de British Standards Institution [62].

En el cálculo de la tenacidad a la fractura se aplica el modelo de *plastic hinge*. Este modelo asume que, una vez alcanzada la fluencia generalizada, la probeta se deforma como dos brazos rígidos que giran alrededor de un centro aparente de rotación ubicado a una distancia $r_p(W - a)$ delante de la punta de la fisura (Figura 2.18) [61]. La componente plástica del $CTOD$ (δ_p) se determina geométicamente a partir del desplazamiento $CMOD$ plástico (V_p), considerando la altura de las cuchillas porta-clip (z) y el ligamento remanente ($W - a$) (Ec. 25) [61]. La norma BS 7448-1:1991 adopta $r_p = 0,4$ como factor de posición del centro de rotación, aunque estudios experimentales sugieren valores cercanos a 0,45 para ciertos materiales.

$$\delta_p = (r_p(W - a)V_p)/(r_p(W - a) + a + z) \quad (\text{Ec. 25})$$

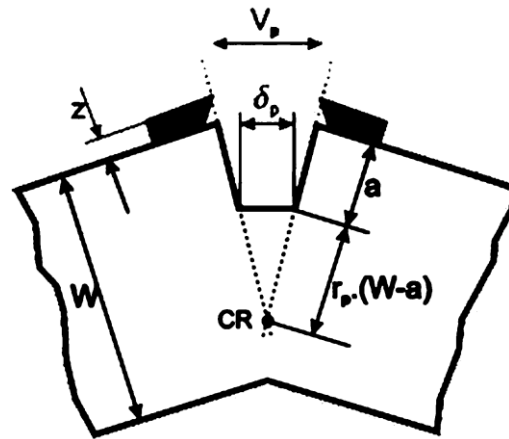


Figura 2.18 Modelo plastic hinge [61]

Por último, se normalizaron los registros de carga y desplazamiento LLD mediante Ec. 26 y Ec. 27 respectivamente. De esta manera se pueden obtener curvas cargas-desplazamiento independientes de la geometría y de la relación a_0/W .

$$P_{norm} = PW/B_N b_0^2 \quad (\text{Ec. 26})$$

$$LLD_{norm} = LLD/W \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde B_N es el espesor neto de la probeta considerando las entallas laterales, b_0 el ligamento remanente inicial y W la altura de la probeta.

2.6 Fractografías

Se observaron algunas superficies de fractura de las probetas ensayadas con y sin precarga electroquímica de H en el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) *Zeiss Crossbeam 340* del CAB. La finalidad es ver si hay un cambio en el mecanismo de fractura por la FPH.

Se observaron las probetas SE(B)01 y SE(B)05 correspondientes a la aleación con 0% p/p Ni y las probetas SE(B)21 y SE(B)23 correspondientes a la aleación con 5% p/p Ni, ver Tabla 2.6. Las fractografías se tomaron en una zona cercana al enromamiento, o *blunting*, de la fisura (Figura 2.19). El motivo es que debido a las elevadas tensiones alcanzadas allí por deformación plástica es posible que se acumule elevada cantidad de H promoviendo el fenómeno de FPH.

Las muestras se limpiaron previamente en ultrasonido con alcohol y se colocaron en el portamuestras. Las imágenes se tomaron con detector de electrones secundarios a un voltaje de incidencia del haz de 5 kV.

Además, se aplicó Espectroscopía de Energía Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) a 20 kV de incidencia del haz a las muestras SE(B)21 y SE(B)23 a fin de corroborar el contenido de Ni de la muestra SE(B)23.



Figura 2.19 Zona de la superficie de fractura en la que se tomaron las fractografías

3 Resultados y discusiones

3.1 Optimización del método de caída de potencial (DCPD)

Los primeros ensayos de fractura en flexión realizados corresponden a las probetas sin precarga electroquímica de hidrógeno: SE(B)01, SE(B)06, SE(B)11, SE(B)16 y SE(B)21 (Tabla 2.6). Estos ensayos se utilizaron para poner a punto la técnica de medición de caída de potencial (DCPD) y definir una configuración de ensayos óptima. Tener en cuenta que para estas probetas se aplicó también la técnica de descargas parciales (UC).

Los registros del potencial eléctrico (V) en función del tiempo (t) obtenidos en los ensayos de las probetas mencionadas anteriormente se grafican en la Figura 3.1. Se aplica una corriente continua I de 10 A a 0,62 V. El tiempo inicial considerado en los gráficos coincide con el de inicio de ensayo, no se graficaron los datos correspondientes a la estabilización previa.

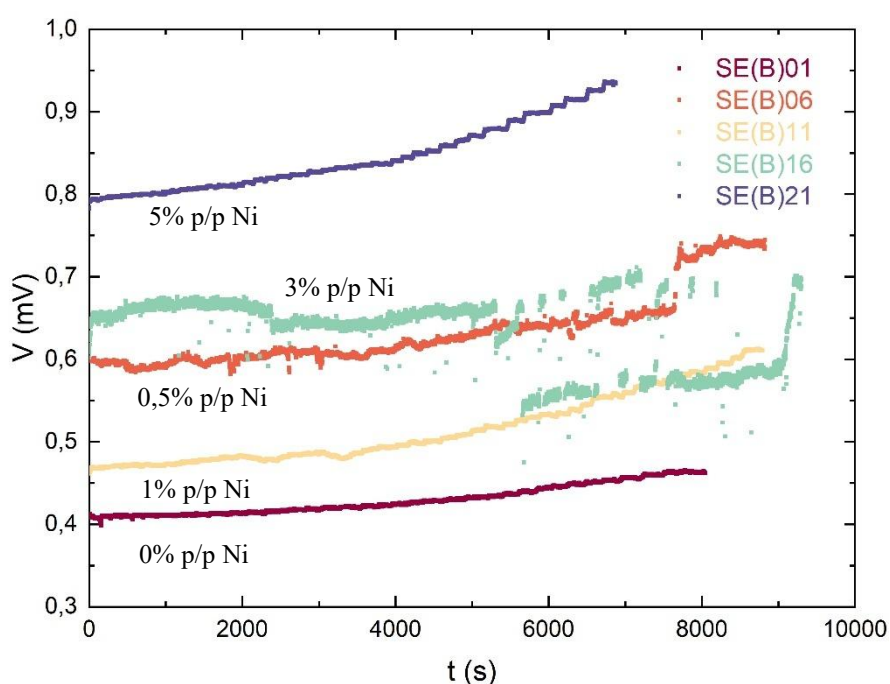


Figura 3.1 Mediciones del potencial eléctrico (V) en función del tiempo (t) correspondientes a los ensayos sin precarga electroquímica de H. Se aplica una corriente continua de $I=10$ A a un voltaje de 0,62 V.

La primera probeta ensayada es la SE(B)01 cuyo registro $V-t$ es estable y con un nivel de ruido de $\pm 3 \mu V$ pico a pico. Luego se ensayaron las probetas SE(B)06 y SE(B)16 para las cuales no hubo estabilidad en la medición de V y los niveles de ruido son $\pm 4 \mu V$ y $\pm 10 \mu V$ pico a pico respectivamente, superiores al caso anterior.

Los motivos por los cuales se producen saltos grandes en el potencial son varios. Por un lado, el encendido o apagado de otros equipos conectados a la misma red eléctrica y la conexión de nuevos equipos a la red corren el cero de potencial. Por otro lado, la rotura de la aislación eléctrica entre la probeta y los rodillos, el contacto entre los cables de Alumel y las cuchillas del clip gage (Figura 2.14) y la desconexión de tierras producen caídas del potencial. Durante la estabilización de la medición de V , no mostrada en Figura 3.1, se observan decaimientos

exponenciales por efectos térmicos debido al calentamiento de la probeta. Este último comportamiento es esperable.

Con el fin de mejorar la medición de potencial se buscó optimizar la configuración de ensayo. Para ello, se decidió realizar los ensayos fuera de horario laboral, luego de las 19 hs, para evitar el ruido que ingresa por la línea debido a equipos que entran y salen de servicio. Además, se conectaron a tierra la fuente de corriente y rack del nanovoltímetro (PC, nanovoltímetro y punta fría) (Figura 2.15). Se utilizó un único estabilizador para asegurar la misma tierra entre fuente de corriente y nanovoltímetro. Por último, para mejorar la aislación eléctrica se colocaron cintas de polietileno en las superficies probeta-rodillos y rodillos-punzón/puente de flexión (Figura 2.14), se trenzaron los cables de Alumel y envainaron en una malla termocontraíble para aislarlos de las cuchillas del clip gage.

Los cambios realizados en la configuración de ensayo mejoraron considerablemente el nivel de ruido y la estabilidad en la medición. Esto se ve reflejado en la Figura 3.1 en los registros $V-t$ de los ensayos SE(B)11 y SE(B)21 ya que no presentan saltos de potencial y tienen un nivel de ruido aproximado de $\pm 2 \mu V$ pico a pico. En estos registros se aprecian escalones donde el potencial se mantiene constante durante las descargas parciales y luego aumenta por crecimiento estable de fisura, tal como se espera.

Otro aspecto que vale la pena destacar de la Figura 3.1 es la variación del potencial inicial (V_0), previo al crecimiento estable de fisura, con el contenido de níquel (Ni). Hay un incremento de V_0 a medida que aumenta % p/p Ni. Esto se debe que al aumentar la cantidad de Ni aumenta la resistividad del material (ρ) por mayor concentración de níquel en solución sólida, lo que aumenta la resistividad al movimiento de electrones por la presencia de mayor cantidad de defectos puntuales en la red [79]. Dado que la resistencia del material R es directamente proporcional a ρ , entonces R aumenta y subsecuentemente aumenta V_0 por ley de Ohm ($V = IR$). Sin embargo, las probetas con 0,5% y 1% p/p Ni no siguen esta tendencia, probablemente por las inestabilidades en la medición en el primer caso.

Debido a los resultados positivos en la medición de V en las probetas SE(B)11 y SE(B)21, se aplicó la misma configuración de ensayo para las probetas SE(B)02 y SE(B)03 con precarga electroquímica de H. Sin embargo, se siguieron explorando otras alternativas para evitar los problemas de ruido en la línea eléctrica.

De este modo, se propuso otra configuración de ensayo en la cual se aplica inyección de corriente pulsada a las probetas. En lugar de inyectar de manera continua una corriente de 10 A a la probeta durante todo el ensayo, se programó la fuente de corriente continua para que aplique una señal cuadrada como la que se muestra en la Figura 3.2. Esta señal consta de tres etapas:

- 1) + 10 A (corriente directa) aplicada durante un tiempo corto t_1 .
- 2) - 10 A (corriente inversa) aplicada durante un tiempo corto t_1 .
- 3) 0 A (corriente nula) durante un tiempo largo $t_2 \gg t_1$

Luego de la etapa 3, se vuelve a repetir el ciclo una y otra vez hasta la finalización del ensayo. Se emplearon diferentes tiempos t_1 y t_2 . En los ensayos de SE(B)08, SE(B)13, SE(B)17 y SE(B)22, realizados a una velocidad de 0,02 mm/min, se eligió $t_1 = 5$ s y $t_2 = 40/50$ s. En los

ensayos de SE(B)05, SE(B)18 y SE(B)23, realizados a una velocidad de 0,005 mm/min, se eligió $t_1 = 2$ s y $t_2 = 26$ s.

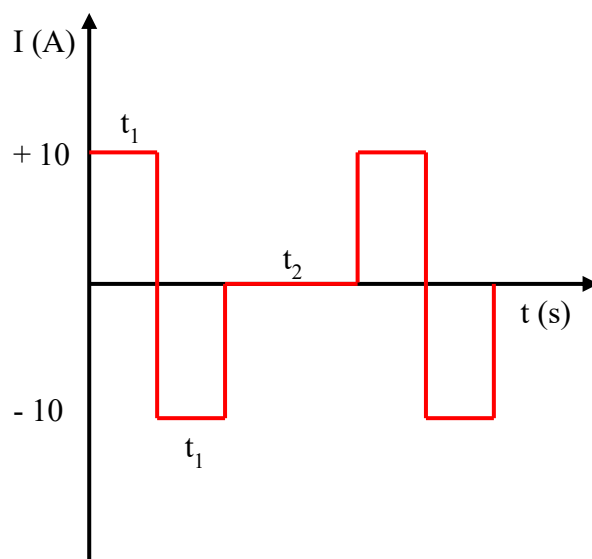


Figura 3.2 Señal cuadrada programada en fuente de corriente continua para que aplique a la probeta una corriente en pulsos

Se obtiene una medición de V para cada una de las etapas 1, 2 y 3 (Figura 3.3). Los valores de V correspondientes a corriente nula y al ruido son eliminados, representados con puntos rojos en la Figura 3.3. Los valores de V correspondientes a corriente directa e inversa se promedian, representados con puntos azules en la Figura 3.3. El registro $V - t$ resultante se muestra en la Figura 3.4 y es este el que se utiliza luego para calcular la curva de resistencia (curva R) según la norma ASTM E 1820-20. Como se puede ver se obtiene un registro $V - t$ limpio con un nivel de ruido que oscila entre ± 4 y ± 6 μV pico a pico.

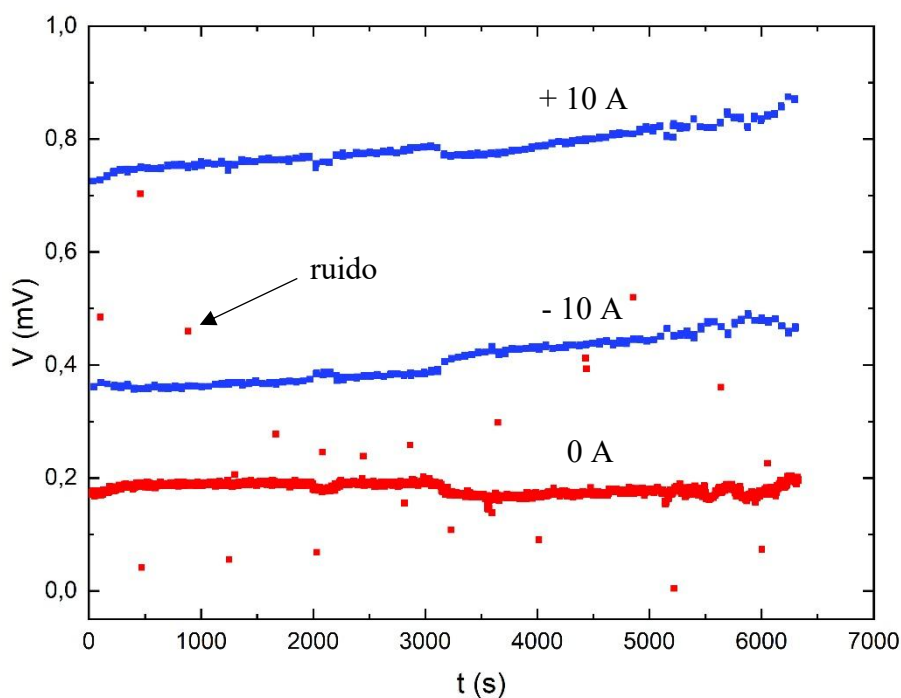


Figura 3.3 Valores de V medidos correspondientes a corriente directa (+ 10 A), corriente inversa (- 10 A) y corriente nula (0 A). Ensayo de probeta SE(B)17

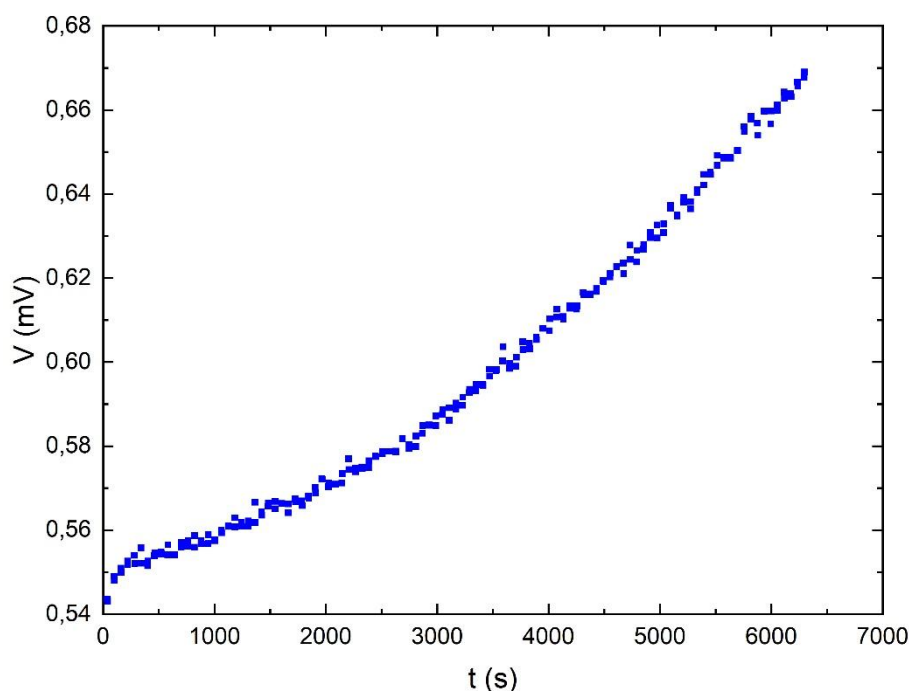


Figura 3.4 Registro $V-t$ resultante de promediar los valores de potencial para corriente directa e inversa. Ensayo de probeta SE(B)17

Aplicar la corriente de esta manera permite que la medición de V se independice del ruido proveniente de la red eléctrica o de la máquina de ensayo. Por lo tanto, ya no es necesario realizar los ensayos de fractura fuera de horario laboral o colocar aislación entre los rodillos y puente de flexión/punzón.

En resumen, se logró obtener la configuración de ensayo deseada para optimizar la técnica de DCPD, la cual se seguirá utilizando en ensayos futuros.

3.2 Ensayos de fractura en flexión de probetas sin contenido de hidrógeno

Los ensayos de fractura en flexión de las probetas SE(B)01, SE(B)06, SE(B)11, SE(B)16 y SE(B)21 se realizaron sin precarga electroquímica de hidrógeno y a una velocidad de ensayo de 0,4 mm/min (Tabla 2.6). Estos sirven de referencia para luego analizar el efecto de la fragilización por hidrógeno (FPH) en la tenacidad a la fractura. En esta sección es de interés estudiar si existe alguna correlación entre el contenido de Ni en la tenacidad a la fractura de los aceros de baja aleación.

En estos ensayos se aplicaron los tres métodos de medición de crecimiento estable de fisura Δa , descargas parciales (UC), caída de potencial (DCPD) y normalización (RDN), y se obtuvieron las respectivas curvas R tal como se explica en la Sección 2.5 de este trabajo. Para la probeta SE(B)16 no se pudo obtener la curva R correspondiente al método DCPD por el excesivo ruido en el registro $V-t$ (Figura 3.1).

Las curvas R obtenidas por los tres métodos para la probeta SE(B)11 se muestran en la Figura 3.5. Las curvas R correspondientes a los métodos UC y DCPD están prácticamente

superpuestas. Mientras que la curva R correspondiente al método RDN se encuentra por encima de las anteriores para todos los valores de Δa pero con valores de J muy cercanos. Estas observaciones se repiten en todos los ensayos realizados, con algunas excepciones como el caso de la probeta SE(B)06, cuya curva R obtenida por DCPD difiere considerablemente respecto a la obtenida por UC para un rango de valores de Δa (Figura 3.14). La causa es el elevado nivel de ruido en su registro $V-t$ (Figura 3.1). Sin embargo, una vez optimizada la técnica DCPD (Sección 3.1) los resultados obtenidos por esta técnica convergen con los de UC. Bajo estas condiciones, la técnica de DCPD es adecuada para medir la tenacidad a la fractura de las probetas con precarga electroquímica de H.

La técnica DCPD requiere una interpretación especial de datos, por ejemplo, el aparente crecimiento estable de fisura negativo, $\Delta a < 0$, lo cual es físicamente imposible. En la Figura 3.5 se obtienen valores de $\Delta a = -0,3$ mm, y en otros ensayos de hasta $\Delta a = -0,5$ mm. Este error es propio del método [80] y no es propósito de este trabajo profundizar en el asunto. De aquí en más no se graficarán los valores de Δa negativos en las curvas R.

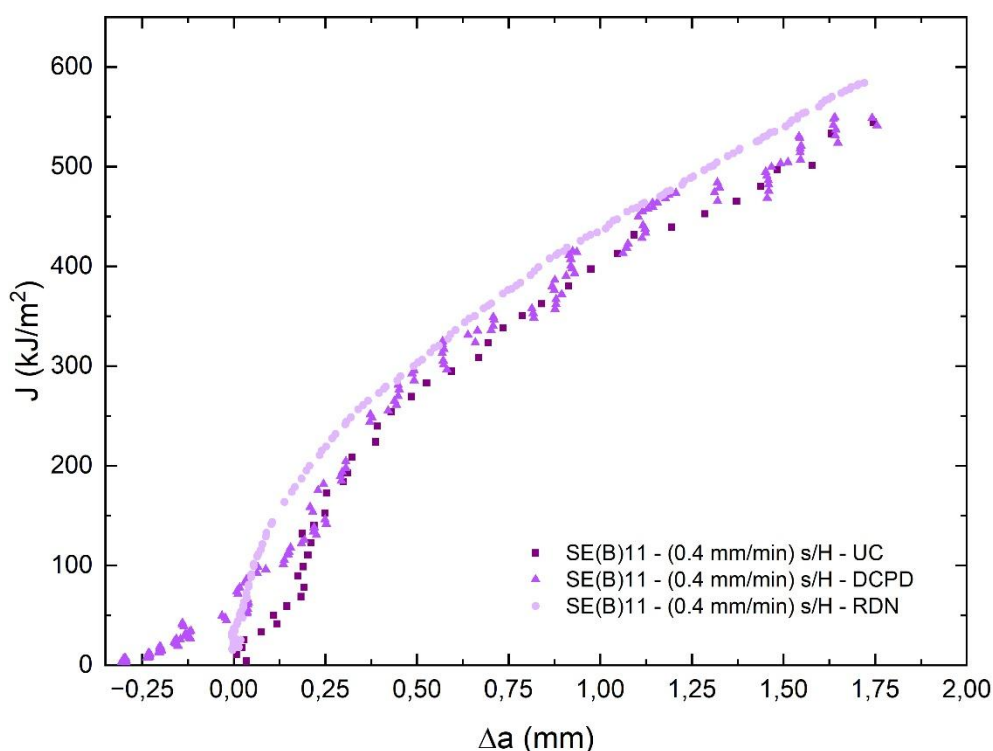


Figura 3.5 Curvas R obtenidas por los métodos UC, DCPD y RDN para la probeta SE(B)11

En la Figura 3.6 se superponen las curvas R calculadas mediante la técnica UC para las cinco probetas SE(B)01, SE(B)06, SE(B)11, SE(B)16 y SE(B)21 de distinto contenido de Ni. En dicha figura no se grafican las curvas R calculadas por DCPD y RDN para simplificar la comparación visual de las curvas.

En las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan los parámetros de fractura J_Q , J_{1mm} y dJ_Q/da (primera derivada de la curva en $J = J_Q$) obtenidos de las curvas correspondientes a los tres métodos. Por otro lado, en la Tabla 3.4 se muestran los valores de $CTOD$ a carga máxima (δ_m). Para la comparación de la tenacidad a la fractura entre las diferentes aleaciones bajo estudio se consideran únicamente los parámetros J_Q y δ_m , los cuales se representan en la Figura 3.7.

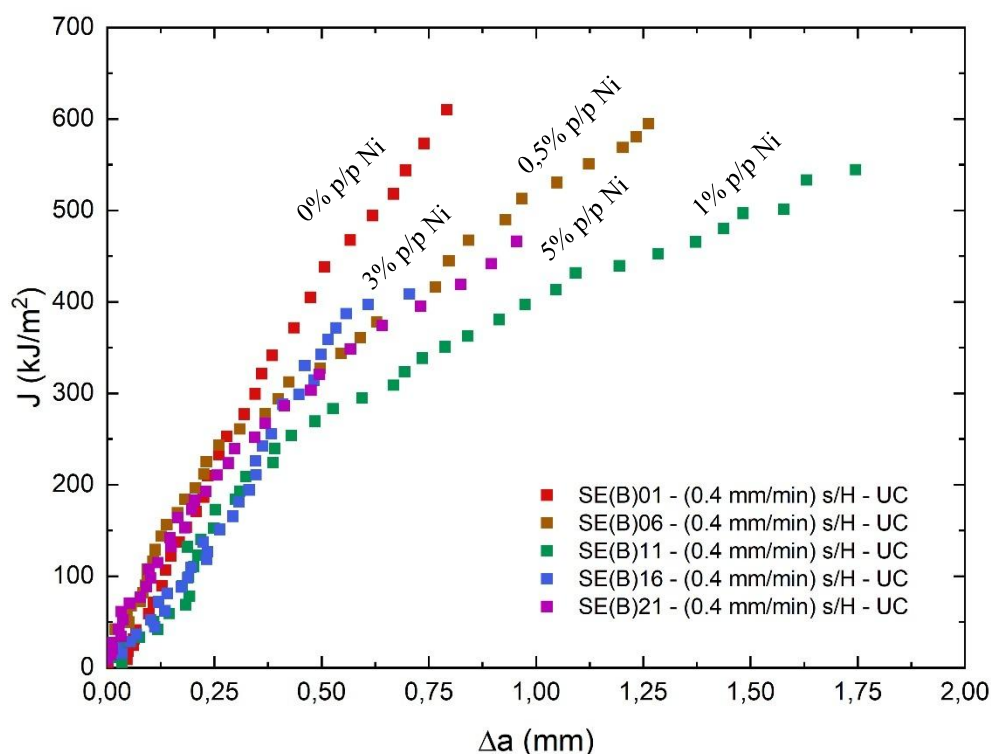


Figura 3.6 Curvas R obtenidas por el método UC correspondientes a las probetas SE(B)01, SE(B)06, SE(B)11, SE(B)16 y SE(B)21

Tabla 3.1 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método UC para las probetas sin precarga electroquímica de H

% p/p Ni	Probeta	UC		
		J_Q (kJ/m ²)	J_{1mm} (kJ/m ²)	dJ_Q/da (kJ/m ³)
0	SE(B)01	457	685	563
0,5	SE(B)06	305	493	403
1	SE(B)11	227	398	346
3	SE(B)16	283	590	568
5	SE(B)21	284	475	399

Tabla 3.2 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método DCPD para las probetas sin precarga electroquímica de H

% p/p Ni	Probeta	DCPD		
		J_Q (kJ/m ²)	J_{1mm} (kJ/m ²)	dJ_Q/da (kJ/m ³)
0	SE(B)01	411	776	764
0,5	SE(B)06	336	666	642
1	SE(B)11	256	411	332
3	SE(B)16	-	-	-
5	SE(B)21	247	486	455

Tabla 3.3 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método RDN para las probetas sin precarga electroquímica de H

% p/p Ni	Probeta	RDN		
		J_Q (kJ/m ²)	J_{1mm} (kJ/m ²)	dJ_Q/da (kJ/m ³)
0	SE(B)01	432	626	477
0,5	SE(B)06	309	505	420
1	SE(B)11	275	437	348
3	SE(B)16	360	532	394
5	SE(B)21	338	459	289

Tabla 3.4 CTOD a carga máxima para las probetas sin precarga electroquímica de H

% p/p Ni	Probeta	δ_m (mm)
0	SE(B)01	0,17
0,5	SE(B)06	0,12
1	SE(B)11	0,10
3	SE(B)16	0,13
5	SE(B)21	0,10

Tanto en la Figura 3.6 y 3.7 se puede ver que los aceros bajo estudio presentan comportamientos muy distintos respecto a la tenacidad a la fractura. El acero sin Ni es el que presenta la mayor tenacidad a la fractura y en oposición, el acero con 1% p/p Ni es el que presenta la menor tenacidad a la fractura. La propiedad disminuye considerablemente desde 0% a 1% p/p Ni, luego aumenta para 3% p/p Ni y una vez más vuelve a disminuir para 5% p/p Ni. Por ende, pareciera que no existe una correlación monótona entre la tenacidad a la fractura y el contenido de Ni. Sin embargo, son pocos ensayos para hacer conclusiones.

La tendencia es la misma en las curvas R y en los dos parámetros de fractura, J_Q y δ_m . Sin embargo, la variación de δ_m es más pronunciada y por ello es un parámetro más sensible para evaluar diferencias en valores de tenacidad.

Los resultados del ensayo SE(B)16 no fueron satisfactorios por escaso crecimiento estable de fisura (Figura 3.6). Además, como se mencionó no se pudo aplicar la técnica DCPD. Por lo tanto, es conveniente repetir el ensayo en el futuro para otra probeta con el mismo contenido de Ni y sin precarga electroquímica de H .

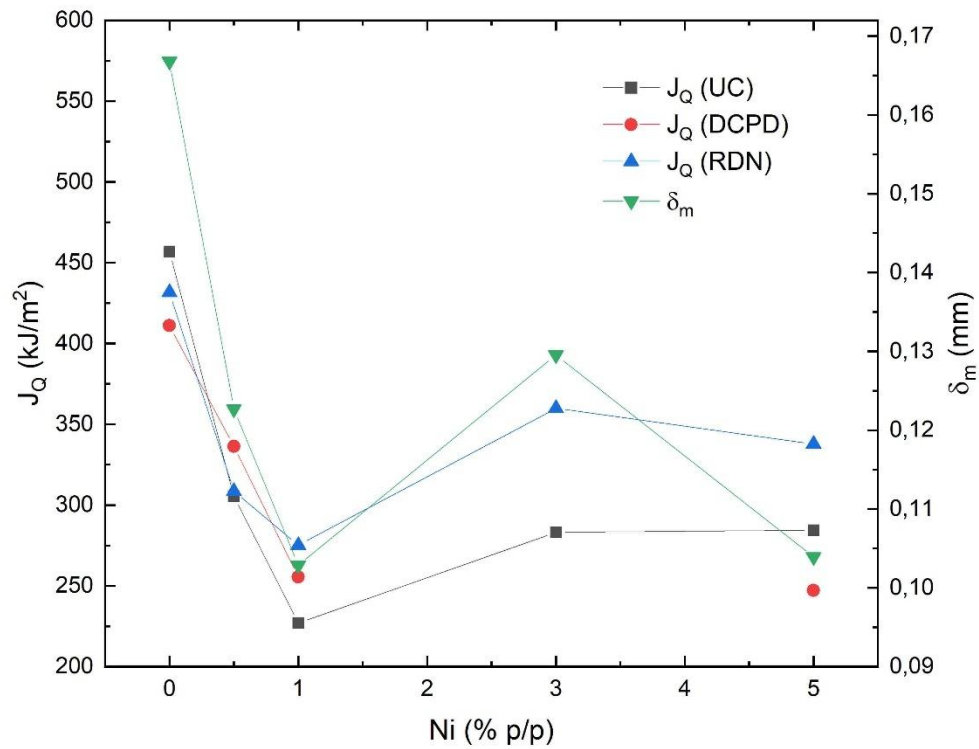


Figura 3.7 Variación de los parámetros de fractura J_Q y δ_m con el contenido de Ni

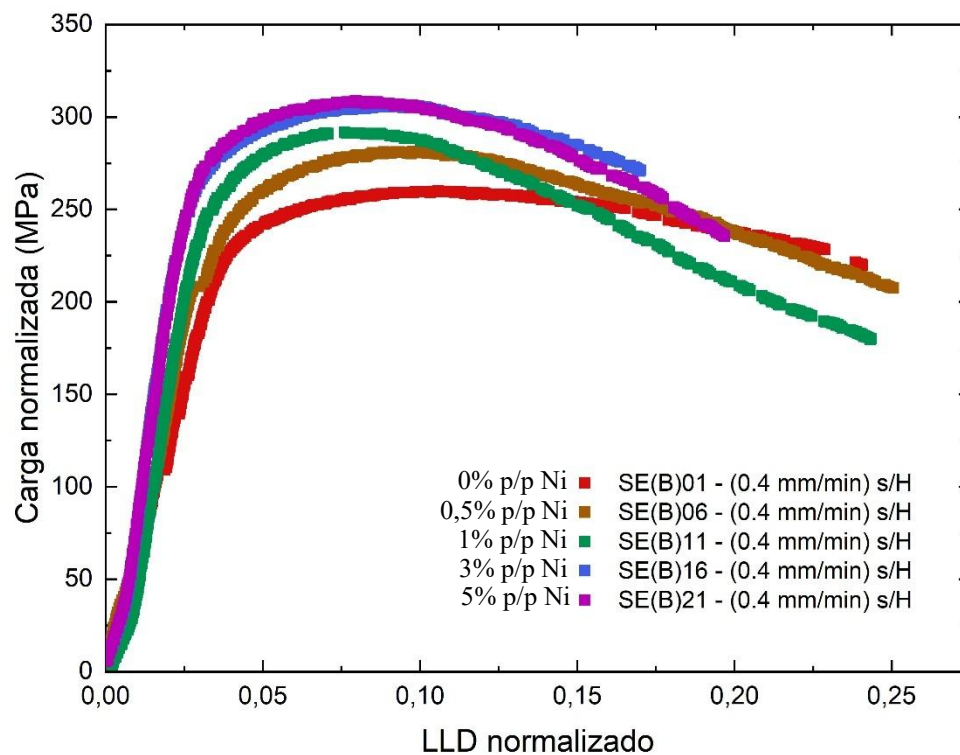


Figura 3.8 Curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas correspondientes a las probetas SE(B)01, SE(B)06, SE(B)11, SE(B)16 y SE(B)21

Los registros de carga y desplazamiento (LLD) normalizados se muestran en la Figura 3.8. Se han eliminado las descargas parciales para una mejor visualización. Cualitativamente se puede apreciar que la carga máxima normalizada aumenta con el contenido de Ni y la misma ocurre a menores desplazamientos normalizados. Del mismo modo, la pendiente con la cual cae la carga incrementa considerablemente de 0% p/p Ni (SE(B)01) a 1% p/p Ni (SE(B)11) coincidiendo con los resultados de tenacidad a la fractura.

Las curvas R analizadas según la norma ASTM E1820-20 se encuentran en Anexos 7.4 donde además se determina si J_Q se puede calificar como J_{IC} .

3.3 Precarga electroquímica de hidrógeno

Las probetas a las cuales se le realizó una precarga electroquímica de H previo al ensayo de fractura son: SE(B)02, SE(B)03, SE(B)05, SE(B)08, SE(B)13, SE(B)17, SE(B)18, SE(B)22 y SE(B)23. En la Tabla 2.6 se indica el contenido de Ni de cada una de ellas.

En la Figura 3.9 se grafican todos los registros de potencial a circuito abierto (OCP) medidos respecto al electrodo de calomel saturado (ECS) durante las precargas electroquímicas de H. En la precarga de SE(B)08 hubo problemas con el programa de adquisición utilizado, por lo que únicamente se pudo obtener el registro de OCP en las últimas horas de precarga.

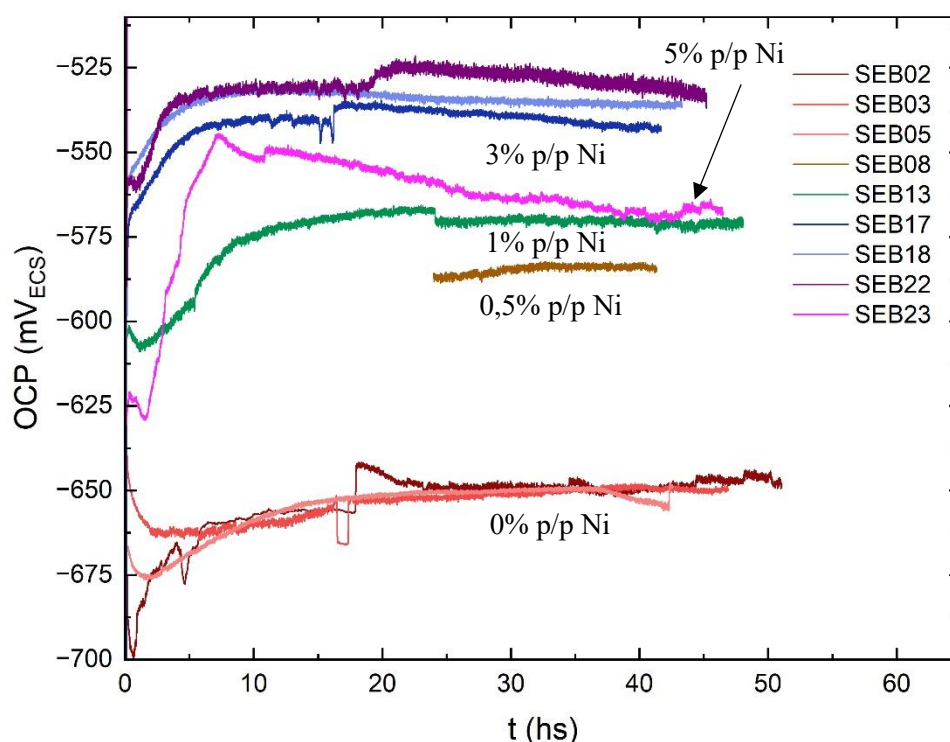


Figura 3.9 Medidas del potencial a circuito abierto (OCP) durante las precargas electroquímicas de hidrógeno

El OCP incrementa con el tiempo hasta alcanzar un valor estable luego de algunas horas de exposición de la probeta en la solución NACE TM 0177 alternativa. A partir de ahí, el OCP varía unos pocos mV.

El nivel de ruido de la medición se encuentra entre ± 4 mV y ± 1 mV pico a pico. Los saltos bruscos de potencial que se observan coinciden con una disminución o aumento en el caudal de N_2 . En las primeras precargas realizadas, SE(B)02 y SE(B)03, hubo varias interrupciones en el burbujeo de N_2 debido a que la válvula reguladora de caudal (Figura 2.10) apenas estaba abierta para no aplicar un flujo muy elevado. Consecuentemente con el paso del tiempo la misma se iba cerrando disminuyendo los valores de OCP medidos. En el momento en que la válvula se volvía abrir el OCP aumentaba bruscamente. Situaciones similares ocurrieron en otras probetas como por ejemplo en SE(B)13 y SE(B)17. En particular en SE(B)05, última precarga realizada, el OCP disminuye hacia el final de la precarga debido a que el tubo de N_2 se estaba vaciando. En resumidas palabras, la medición de OCP es sensible al caudal de burbujeo de N_2 en la celda de precarga.

El tiempo que se requiere para alcanzar un valor estable de OCP disminuye a medida que aumenta el contenido de Ni en el acero. Además, el aumento de Ni eleva los valores de OCP, siendo cada vez más positivos. Chalfoun también observó este comportamiento (Anexos 7.2) [6], [8], [59].

Los valores de OCP finales, luego de 48 hs de precarga, que se obtuvieron son cercanos a los obtenidos por Chalfoun luego de 72 hs de exposición a la misma solución para los mismos aceros (Tabla 3.5) (Anexos 7.2) [6], [8], [59]. La autora reporta una dispersión de OCP no mayor a 10 mV en los ensayos duplicados (Anexos 7.2). Esto también se ve en la Figura 3.9, donde si bien para las probetas de 0% p/p Ni los registros de OCP prácticamente se superponen en las probetas de 3% p/p Ni hay una dispersión de hasta 8 mV en OCP.

Las probetas de 5% p/p Ni presentan un comportamiento muy distinto entre ellas durante la precarga electroquímica de H. En particular, la probeta SE(B)23 se aleja de las tendencias mencionadas. Por esta razón a las superficies de fractura de SE(B)21 y SE(B)23 se le aplicaron EDS para corroborar de manera aproximada el contenido de Ni de SE(B)23. En ambos casos dio un valor de 3,8% p/p Ni, indicando que la causa no se debía a una diferencia en composición química.

Tabla 3.5 Comparación de OCP finales obtenidos en este trabajo, 48 hs de exposición a solución agria, y obtenidos por Chalfoun luego de 72 hs de exposición [6]

% p/p Ni	Probeta	OCP _{48hs} (mV _{ECS})	OCP _{72hs} (mV _{ECS}) [6]
0	SE(B)02	-648	- 653
	SE(B)03	-649	
	SE(B)05	-649	
0,5	SE(B)08	-584	-600
1	SE(B)13	-572	-587
3	SE(B)17	-544	-545
	SE(B)18	-536	
5	SE(B)22	-536	-535
	SE(B)23	-568	

Analizando el diagrama de Pourbaix $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ para el pH de la solución NACE TM 0177 alternativa (Figura 1.20), los valores de $\text{OCP}_{48\text{hs}}$ reportados en la Tabla 3.5 y convertidos a escala de electrodo normal de hidrógeno (+ 242 mV_{ENH}) caen en la región de estabilidad de H_2S y debajo del potencial reversible de la reacción de evolución de H (HER). Estos resultados validan el uso de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ para reemplazar el burbujeo de H_2S para todos los aceros bajo estudio.

En las probetas con 3% y 5% p/p Ni el OCP disminuye levemente desde la estabilización hasta el final de la precarga. Esta disminución se encuentra entre 4 y 8 mV aproximadamente. La excepción es nuevamente la probeta SE(B)23, en la cual el OCP nunca se estabiliza, sino que alcanza un valor máximo y disminuye continuamente hasta el final de la precarga, variando 20 mV.

El motivo de esta disminución de OCP podría ser que el Ni promueve la formación de la película de sulfuros de Fe y Ni y que la misma retarda las reacciones anódicas y acelera las reacciones catódicas en la superficie [6], [8], [59]. Sin embargo, en las probetas de 5% p/p Ni la película de sulfuros no se formó bien (Figura 3.10).

La formación de las películas de sulfuros en las probetas precargadas se muestra en la Figura 3.10. Son de color negro, adheridas a la superficie. Las fotografías fueron tomadas un instante previo al desmontaje de la celda de precarga electroquímica de H.

El tiempo que tardan en formarse estas películas es variable, sin embargo, no supera las 24 hs. En algunos casos, con 2 hs de exposición se forma una elevada fracción de cubrimiento de la superficie con esta película de sulfuros. De todos modos, no es objetivo de este trabajo medir esta variable.

A partir de la Figura 3.10, se puede ver que la película de sulfuros no se formó de igual manera en todas las probetas. En las probetas SE(B)03, SE(B)05, SE(B)13, SE(B)17 y SE(B)18 cubrió toda la superficie de acero expuesta a la solución. En cambio, en las probetas SE(B)02, SE(B)08, SE(B)22 y SE(B)23 se formó parcialmente en la superficie expuesta.

La primera precarga electroquímica de H se realizó en la probeta SE(B)02. Dado que aun el método de precarga no estaba optimizado, hubo una serie de inconvenientes. En primer lugar, el burbujeo de N_2 durante la precarga fue interrumpido por desperfectos en la configuración de la válvula reguladora de nitrógeno. En segundo lugar, la celda tenía fuga de gases por la tapa. Consecuentemente, es posible que durante la precarga haya permeado O_2 a través de la tapa y se haya disuelto en la solución. El O_2 disuelto reacciona con H_2S generando S_0 y disminuyendo la severidad del medio. Esta podría haber sido la razón de la formación parcial de la película en la probeta SE(B)02.

Por otro lado, en la fotografía de la Figura 3.10 de la probeta SE(B)08 parecería que la película de sulfuros prácticamente no cubrió la superficie expuesta. Sin embargo, una vez que finalizó la precarga y se desmontó la celda, se quitó el recubrimiento de pintura epoxi de la superficie dejando en evidencia la formación de sulfuros debajo del recubrimiento (Figura 3.11). Esto se debe a que la pintura se despegó de la superficie durante la precarga (Figura 3.10), filtrándose solución entre la pintura y la superficie del acero. Asimismo, podría haberse afectado la medición de OCP por efecto rendija.

En las demás probetas al quitar la pintura epoxi luego de la precarga la superficie se encontraba limpia y sin signos de corrosión, por ejemplo, SE(B)17 (Figura 3.11). La formulación de la

pintura epoxi fue incorrecta para el caso de SE(B)08 y por ello su mala adherencia sobre la superficie. Utilizando la formulación correcta de pintura epoxi, este es un buen método para limitar adecuadamente el área de exposición a la solución.

En ambas probetas de 5% p/p Ni, SE(B)22 y SE(B)23, la película de sulfuros se formó en una porción pequeña de la superficie del acero en exposición (Figura 3.10). Quizás el contenido de Ni a elevadas concentraciones en lugar de promover su formación, la retrasa. Sin embargo, no se saca ninguna conclusión al respecto ya que podría haber otras variables experimentales que impidieron la formación de la película de sulfuros sobre toda la superficie expuesta.

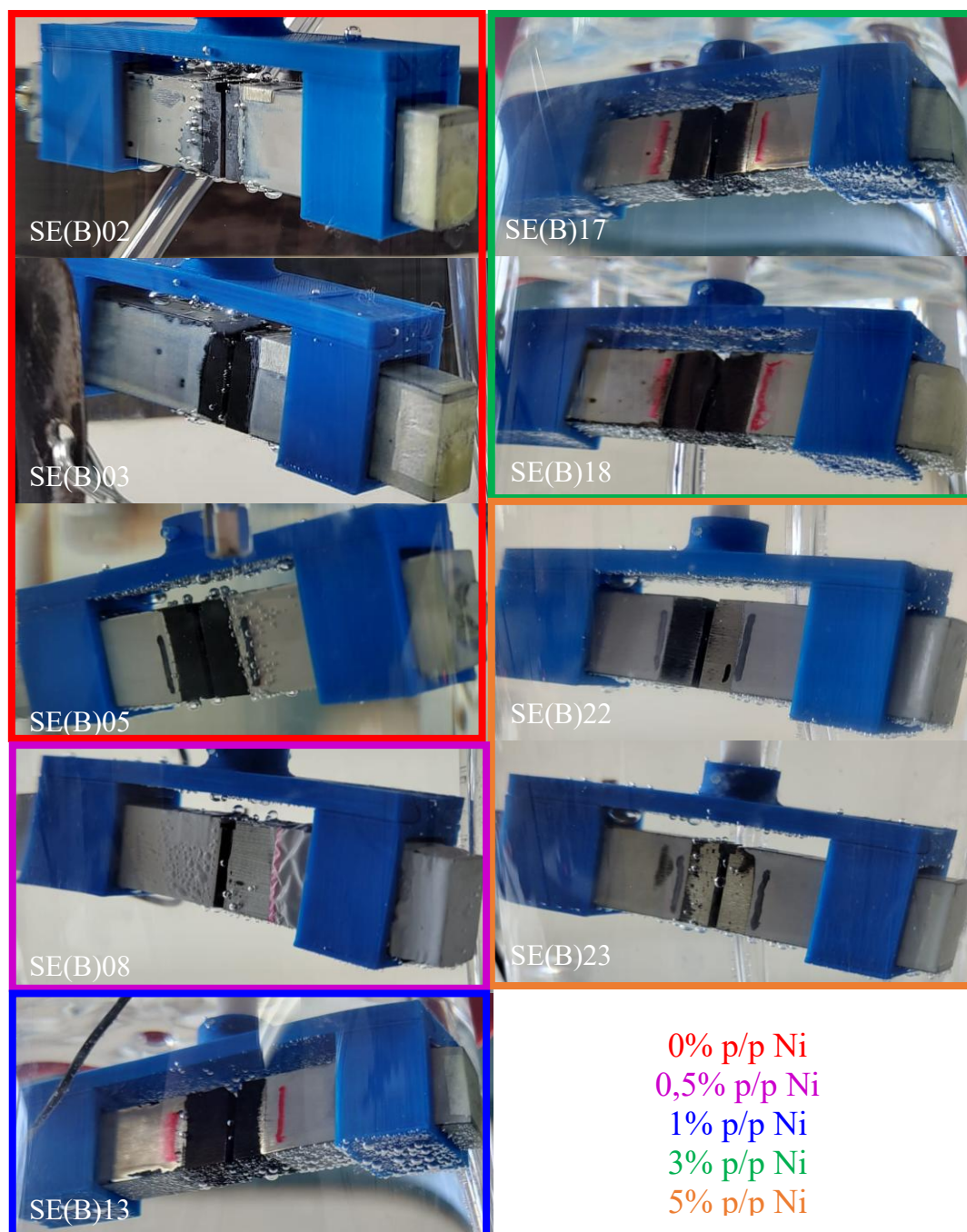


Figura 3.10 Formación de películas de sulfuros sobre la superficie expuesta de las probetas a la solución NACE TM 0177 A alternativa

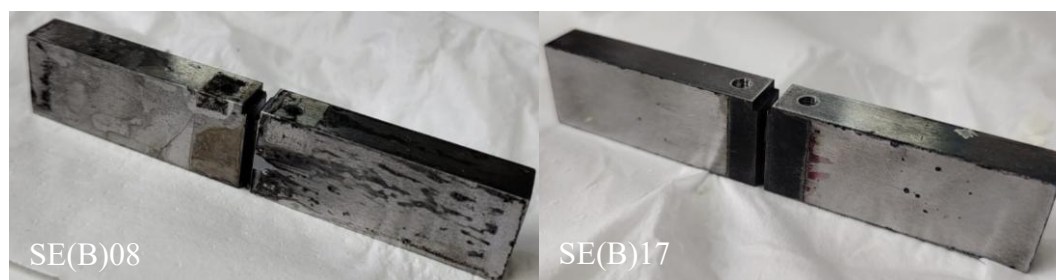


Figura 3.11 Estado de la superficie debajo de la pintura epoxi, luego del desmontaje de la celda de precarga electroquímica

No está claro si la correcta formación de esta película sobre la superficie es un posible signo de que está ingresando H al acero, promovido por la presencia de H_2S . En esta metodología de ensayos, no hay una forma de cuantificar la concentración de H (C_H) que adquiere el material luego de la precarga. Así pues, esta es una de las variables desconocidas que podría influir en el fenómeno de fragilización por hidrógeno (FPH) en los ensayos de fractura realizados.

3.4 Ensayos de fractura en flexión de probetas con contenido de hidrógeno

Los ensayos de fractura en flexión de las probetas SE(B)02, SE(B)03, SE(B)08, SE(B)13, SE(B)17 y SE(B)22 se realizaron con precarga electroquímica de H y a una velocidad de ensayo de 0,02 mm/min. Los ensayos de SE(B)05, SE(B)18 y SE(B)23 también se realizaron con precarga de H, pero empleando una velocidad de ensayo de 0,005 mm/min (Tabla 2.6). En esta sección es de interés analizar cómo afecta la fragilización por hidrógeno (FPH) a la tenacidad a la fractura en los aceros bajo estudio. Para ello, primero se presentarán los resultados según el contenido de Ni de la aleación y luego se englobarán los mismos para ver si existe algún efecto del Ni en el fenómeno de FPH. Otra variable que se tendrá en cuenta en el análisis es la velocidad de ensayo.

En estos ensayos se aplicó el método DCPD para la medición de crecimiento estable de fisura Δa . Como técnica de respaldo también se empleó RDN. Así, se obtuvieron las respectivas curvas R tal como se explica en la Sección 2.5 de este trabajo.

Para cada aleación, se presentan las curvas R tanto de los ensayos con precarga electroquímica como de los ensayos sin precarga para comparar la tenacidad a la fractura en uno y otro caso. Las curvas R correspondientes al método de respaldo RDN se presentarán únicamente en la aleación sin contenido de Ni, con el propósito de simplificar la comparación visual.

Además, en tablas se presentan los parámetros de fractura J_Q , J_{1mm} , dJ_Q/da , obtenidos por los distintos métodos, y $CTOD$ a carga máxima (δ_m). Sin embargo, para la comparación de la tenacidad a la fractura entre las diferentes aleaciones se consideran únicamente los parámetros J_Q y δ_m .

Las curvas R analizadas para la obtención de los parámetros de fractura, según la norma ASTM E1820-20, se encuentran en Anexos 7.4 donde además se determina si J_Q se puede calificar como J_{IC} . El análisis se realiza para las curvas correspondientes a los métodos UC y DCPD, ya que el software *Normalization Program* lo hace para las curvas RDN.

3.4.1 Aleación 0% p/p Ni

En la Figura 3.12 se comparan las curvas R de las probetas SE(B)02, SE(B)03, SE(B)05 precargadas con la probeta de referencia SE(B)01. Recordar que SE(B)02 y SE(B)03 se ensayaron a 0,02 mm/min y SE(B)05 se ensayó a 0,005 mm/min.

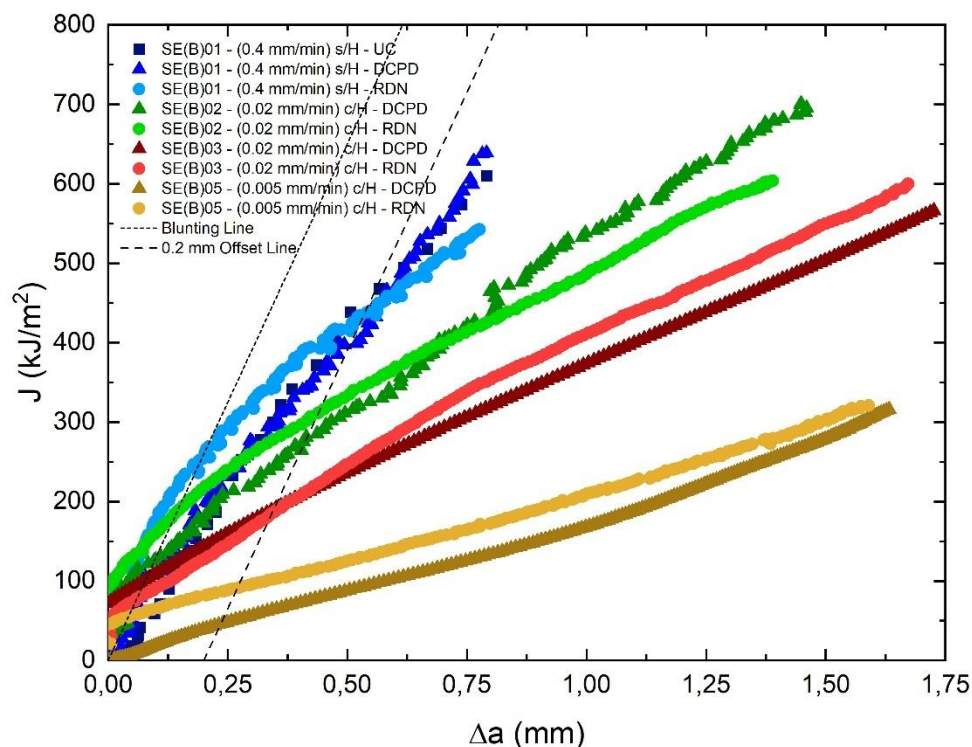


Figura 3.12 Comparación entre las curvas R de las probetas con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 0% p/p Ni

Las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 presentan los valores de los parámetros de fractura y la variación porcentual respecto a la probeta de referencia, calculados por método.

Tabla 3.6 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método DCPD para las probetas con 0% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	DCPD					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)01	No	0,4	411	-	776	-	764	-
SE(B)02	Si	0,02	267	-35	530	-32	501	-35
SE(B)03	Si	0,02	177	-57	379	-51	368	-52
SE(B)05	Si	0,005	33	-92	176	-77	165	-78

Tabla 3.7 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método RDN para las probetas con 0% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	RDN					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)01	No	0,4	432	-	626	-	477	-
SE(B)02	Si	0,02	302	-30	495	-21	412	-14
SE(B)03	Si	0,02	190	-56	409	-35	397	-17
SE(B)05	Si	0,005	72	-83	214	-66	225	-53

Tabla 3.8 CTOD a carga máxima para las probetas con 0% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	δ_m (mm)	$\Delta\delta_m$ (%)
SE(B)01	No	0,4	0,17	-
SE(B)02	Si	0,02	0,15	-9
SE(B)03	Si	0,02	0,14	-15
SE(B)05	Si	0,005	0,05	-67

Notar que las curvas R calculadas por los métodos DCPD y RDN para una probeta dada son cercanas, dando valores de tenacidad a la fractura similares (Figura 3.12). Salvo en la probeta SE(B)05, los valores de J_Q obtenidos por ambas técnicas difieren en menos de un 15%. Por lo tanto, el método de normalización también es útil en la evaluación de curvas R de aceros expuestos a medios agrios tal como coinciden otros autores [81].

La *blunting line* que se grafica en la Figura 3.12 es actualmente tema de discusión en Mecánica de Fractura, ya que el valor de su pendiente define J_Q , es decir, el comienzo del crecimiento estable de fisura. El valor de Δa correspondiente al *blunting* se llama crecimiento de fisura aparente. En la norma ASTM E1820-20 se propone un valor de pendiente de *blunting line* igual a $2\sigma_Y$ con $\sigma_Y = (\sigma_{ys} + \sigma_{uts})/2$ [63]. En cambio, la norma BS 7448-4:1997 propone una pendiente igual a $3,75\sigma_{uts}$ [82]. En ambos casos depende de las propiedades mecánicas del material, pero no se tiene en cuenta el comportamiento plástico particular del material en las condiciones ensayadas. Por este motivo, es que la línea de blunting graficada según la norma ASTM E1820-20 en la Figura 3.12 difiere de las pendientes iniciales de las curvas R, sobre todo en los casos donde hubo FPH. Es por ello que algunos autores prefieren utilizar otros parámetros de fractura como por ejemplo J_{1mm} , ya que no queda claro si los J_Q calculados según las normas mencionadas realmente representen el comienzo de crecimiento estable de fisura, aun cuando J_Q califique como J_{IC} . No es propósito de este trabajo ahondar más en el tema.

Tanto la Figura 3.12 como las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 evidencian pérdida en la tenacidad a la fractura por FPH. Para todos los métodos de medición, las probetas con precarga electroquímica de H presentan curvas R con valores de J más bajos que la curva R de referencia, SE(B)01. En consecuencia, los respectivos parámetros de fractura J_Q , J_{1mm} y dJ_Q/da también presentan reducciones en sus valores. En paralelo, los valores de δ_m , calculados según norma

BS 7448-1:1997, para las probetas con precarga son menores que el correspondiente a SE(B)01.

El efecto de la velocidad de ensayo en el fenómeno de FPH es marcado. La probeta SE(B)05 ensayada a 0,005 mm/min tiene una reducción porcentual del 92% en J_Q calculado por DCPD y del 67% en δ_m . Mientras que las probetas SE(B)02 y SE(B)03 ensayadas a 0,02 mm/min tiene una reducción porcentual menor al 60% en J_Q calculado por DCPD y menor al 15% en δ_m . Resultados similares fueron obtenidos en otros trabajos [64], [65], [66], [81]. Puesto que la FPH es un fenómeno asistido por la difusión de H, al disminuir la velocidad de ensayo el H tiene más tiempo para transportarse hacia la punta de fisura, acumularse y alcanzar la concentración crítica [23], [24]. Por ende, el efecto de fragilización es más acentuado a la velocidad de ensayo 0,005 mm/min que a la velocidad 0,02 mm/min.

Como los ensayos de fractura en flexión se realizan al aire existe una velocidad de ensayo óptima a la cual la FPH es máxima. Por encima de esa velocidad la fisura crece más rápido de lo que el H puede difundir en el acero y por debajo la pérdida de H en el acero por efusión es excesiva. Por lo tanto, habría que explorar velocidades de ensayo más bajas para notar el último efecto. De hecho, el punto de inflexión en $\Delta a = 1$ mm de la curva R calculada por DCPD de la probeta SE(B)05 podría estar relacionado a una pérdida excesiva de H en el acero por el largo tiempo de ensayo (Figura 3.12) (Anexos 7.3).

A pesar de que las probetas SE(B)02 y SE(B)03 se ensayaron a la misma velocidad (0,02 mm/min) presentan disminuciones bastante diferentes de la tenacidad a la fractura por FPH. La probeta SE(B)02 tiene una reducción porcentual del 35% en J_Q calculado por DCPD y del 9% en δ_m . En cambio, la probeta SE(B)03 tiene una reducción porcentual del 57% en J_Q calculado por DCPD y del 15% en δ_m .

Hay dos razones por las cuales se observan estas diferencias en los resultados de SE(B)02 y SE(B)03. Por un lado, las curvas R tienen cierta dispersión asociada [83]. Es decir, si se ensaya por duplicado un mismo material, con la misma geometría de probeta, misma relación a_0/W y mismas condiciones de ensayo se podrían alcanzar dispersiones de J de hasta un 30%. Por otro lado, el método de precarga electroquímica de H no estaba optimizado para SE(B)02, tal como se mencionó en la Sección 3.3. Por lo tanto, la severidad del medio podría haber disminuido en esas condiciones de precarga y consecuentemente haber ingresado menor cantidad de H al acero. En este caso hay una coincidencia entre la mala formación de la película de sulfuros durante la precarga (Figura 3.10) y una menor reducción en la tenacidad a la fractura (Figura 3.12). Esto refuerza la idea de que una buena formación de películas de sulfuros en medios agrios podría ser un indicativo de una absorción de H en el acero más efectiva.

Las tendencias de FPH también se ven reflejadas en las curvas de carga y desplazamiento (*LLD*) normalizadas (Figura 3.13). Para mayores niveles de fragilización, la carga máxima normalizada disminuye y se alcanza a menores desplazamientos normalizados.

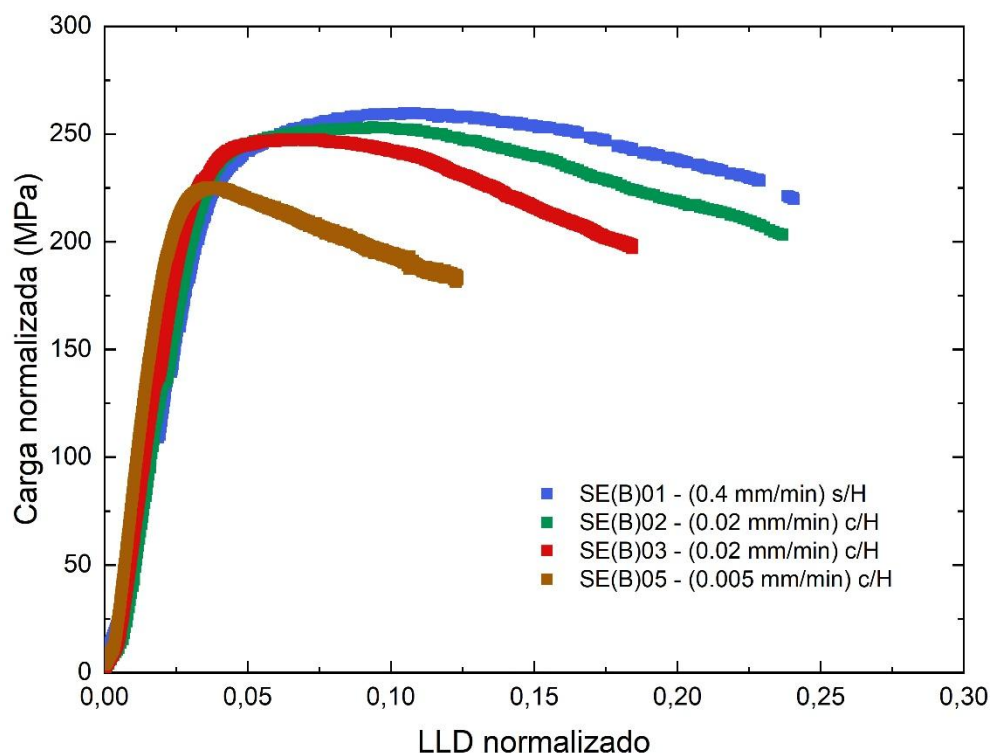


Figura 3.13 Curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas correspondientes a las probetas con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 0% p/p Ni

Tabla 3.9 Comparación de los valores de carga máxima y carga correspondiente al valor de J_Q calculado por DCPD, obtenidas de los registros carga-desplazamiento sin normalizar

Probeta	$P_{m\acute{a}x}$ (kN)	$LLD_{P_{m\acute{a}x}}$ (mm)	$P_{J_Q,DCPD}$ (kN)	$LLD_{P_{J_Q,DCPD}}$ (mm)	ΔP (%)
SE(B)01	4,76	1,67	4,61	2,53	3
SE(B)02	5,86	1,51	5,83	1,75	1
SE(B)03	6,32	1,17	6,31	1,14	0
SE(B)05	4,82	0,62	4,38	0,39	9

En la Tabla 3.9 se comparan los valores de carga máxima y carga correspondiente a J_Q calculado por DCPD (Tabla 3.6), obtenidos de los registros carga – desplazamiento (LLD) sin normalizar. Para los cinco ensayos, la diferencia entre estos valores es menor al 10 %. La razón es que, en probetas pequeñas, como las que se ensayan en este trabajo, el crecimiento estable de fisura suele comenzar cerca de carga máxima [84]. Por lo tanto, δ_m podría ser otro parámetro de fractura, más sencillo de calcular que J_Q , que se corresponde al comienzo de crecimiento estable en probetas pequeñas.

3.4.2 Aleación 0,5% p/p Ni

En la Figura 3.14 se compara la curva R de la probeta SE(B)08, precargada y ensayada a 0,02 mm/min, con la probeta de referencia SE(B)06.

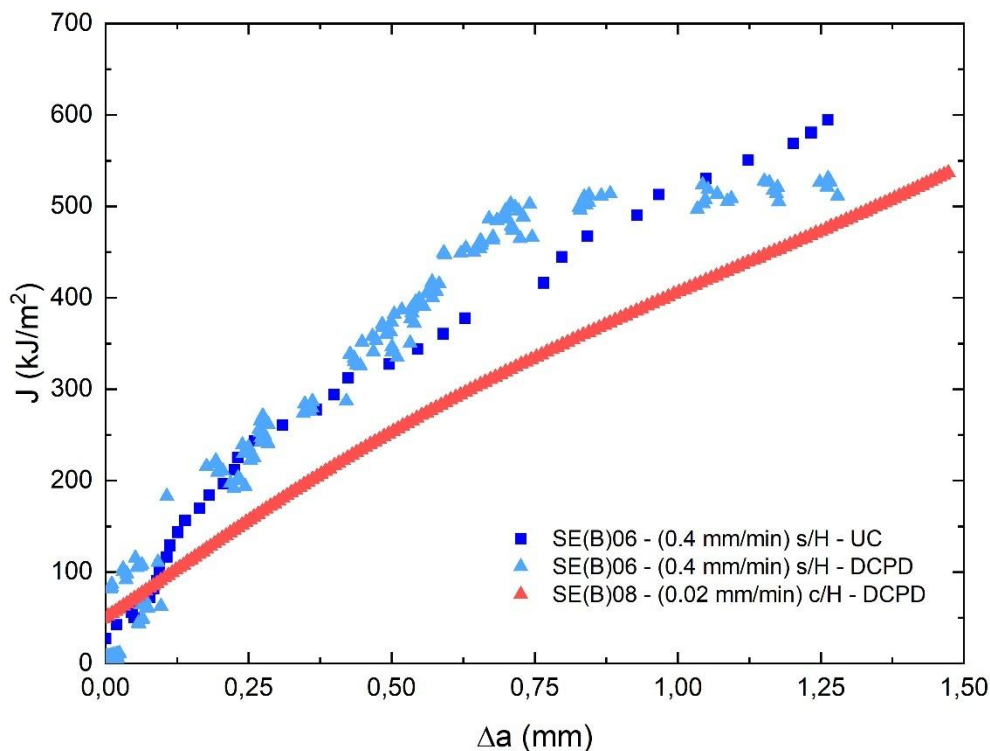


Figura 3.14 Comparación entre la curva R de la probeta con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 0,5% p/p Ni

Las Tablas 3.10, 3.11 y 3.12 presentan los valores de los parámetros de fractura y la variación porcentual respecto a la probeta de referencia, calculados por método.

Tabla 3.10 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método DCPD para las probetas con 0,5% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	DCPD					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)06	No	0,4	336	-	666	-	642	-
SE(B)08	Si	0,02	197	-41	407	-39	389	-39

Tabla 3.11 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método RDN para las probetas con 0,5% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	RDN					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)06	No	0,4	309	-	505	-	420	-
SE(B)08	Si	0,02	260	-16	459	-9	402	-4

Tabla 3.12 CTOD a carga máxima para las probetas con 0,5% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	δ_m (mm)	$\Delta\delta_m$ (%)
SE(B)06	No	0,4	0,12	-
SE(B)08	Si	0,02	0,13	+4

A partir de los resultados mostrados en la Figura 3.14 y en las Tablas 3.10, 3.11 y 3.12 no hay una marcada pérdida en la tenacidad a la fractura por FPH a la velocidad de ensayo empleada. La probeta SE(B)08 presenta una curva R calculada por DCPD que se encuentra apenas debajo de la curva R de referencia, SE(B)06, y la reducción de J_Q según esta técnica es el 41%. Este resultado es cercano a la dispersión típica que pueden tener las curvas R. Además, el método RDN muestra reducciones de los parámetros de fractura menores al 20% y no hay disminución en el valor de δ_m , prácticamente es el mismo que para la probeta sin precarga.

De igual manera, en las curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas (Figura 3.15) apenas se observa una disminución en la carga máxima normalizada de la probeta SE(B)08 respecto de SE(B)06.

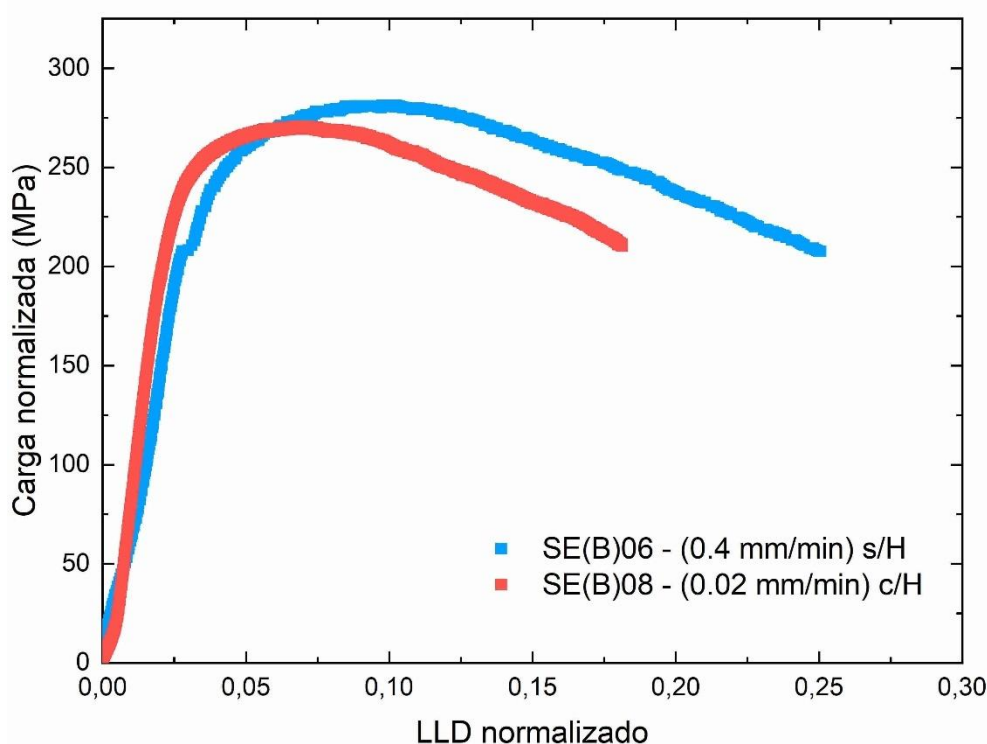


Figura 3.15 Curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas correspondientes a la probeta con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 0,5% p/p Ni

3.4.3 Aleación 1% p/p Ni

En la Figura 3.16 se compara la curva R de la probeta SE(B)13, precargada y ensayada a 0,02 mm/min, con la probeta de referencia SE(B)11.

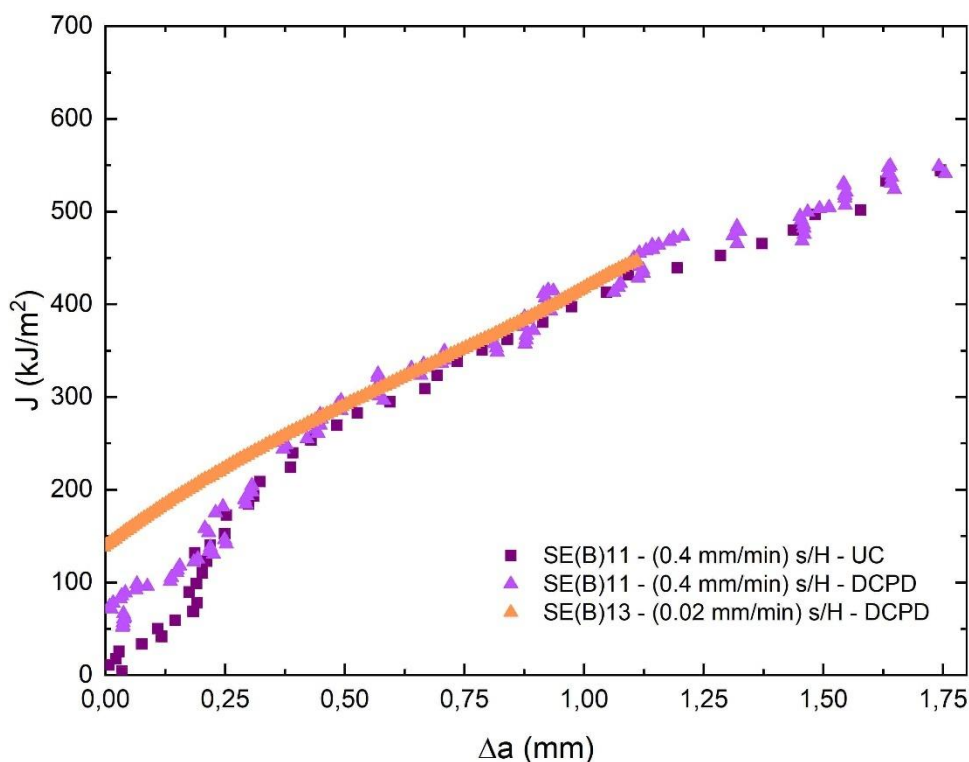


Figura 3.16 Comparación entre la curva R de la probeta con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 1% p/p Ni

Las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15 presentan los valores de los parámetros de fractura y la variación porcentual respecto a la probeta de referencia, calculados por método.

Tabla 3.13 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método DCPD para las probetas con 1% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	DCPD					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)11	No	0,4	256	-	411	-	332	-
SE(B)13	Si	0,02	258	+1	415	+1	334	+1

Tabla 3.14 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método RDN para las probetas con 1% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	RDN					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)11	No	0,4	275	-	437	-	348	-
SE(B)13	Si	0,02	277	+1	455	+4	377	+8

Tabla 3.15 CTOD a carga máxima para las probetas con 1% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	δ_m (mm)	$\Delta\delta_m$ (%)
SE(B)11	No	0,4	0,10	-
SE(B)13	Si	0,02	0,11	+3

En este caso los resultados de la Figura 3.16 y de las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15 muestran una FPH nula ya que no hay pérdida en la tenacidad a la fractura a la velocidad de ensayo empleada. Las curvas R de las probetas SE(B)11 y SE(B)13 se superponen y no hay disminución en ninguno de los parámetros de fractura tabulados, es más, todos aumentan en pequeña medida, menos del 10%.

Las curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas poseen prácticamente el mismo valor de carga máxima (Figura 3.17), la única diferencia es que en la probeta SE(B)13 se alcanza a un menor desplazamiento normalizado.

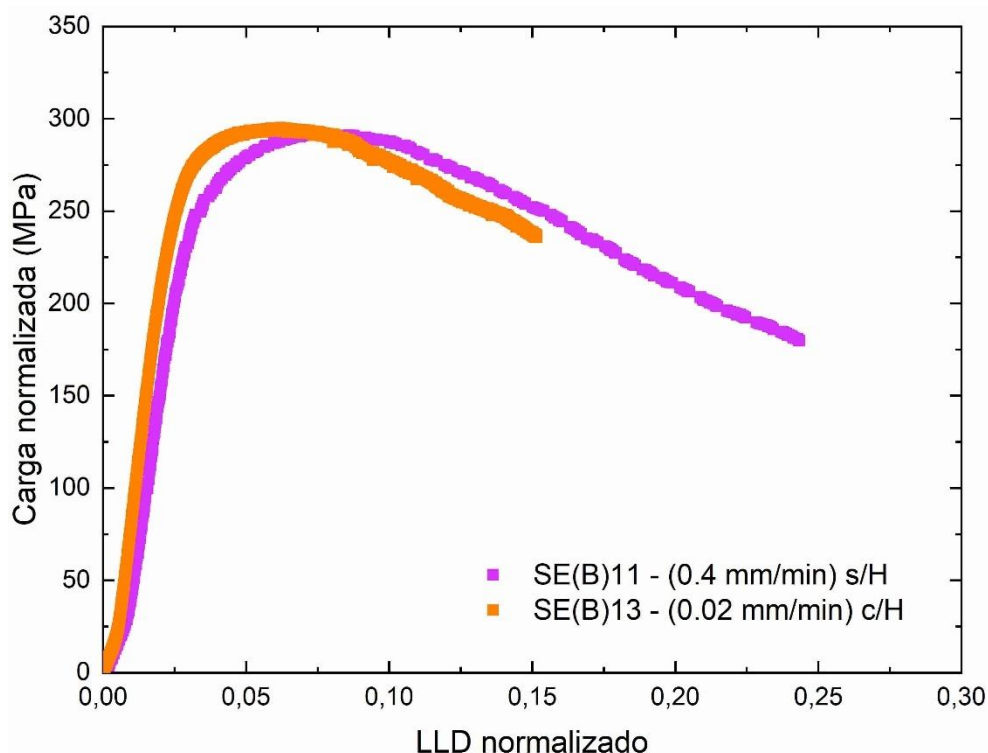


Figura 3.17 Curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas correspondientes a la probeta con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 1% p/p Ni

3.4.4 Aleación 3% p/p Ni

En la Figura 3.18 se comparan las curvas R de las probetas SE(B)17 y SE(B)18, precargadas y ensayadas respectivamente a 0,02 mm/min y 0,005 mm/min, con la probeta de referencia SE(B)16.

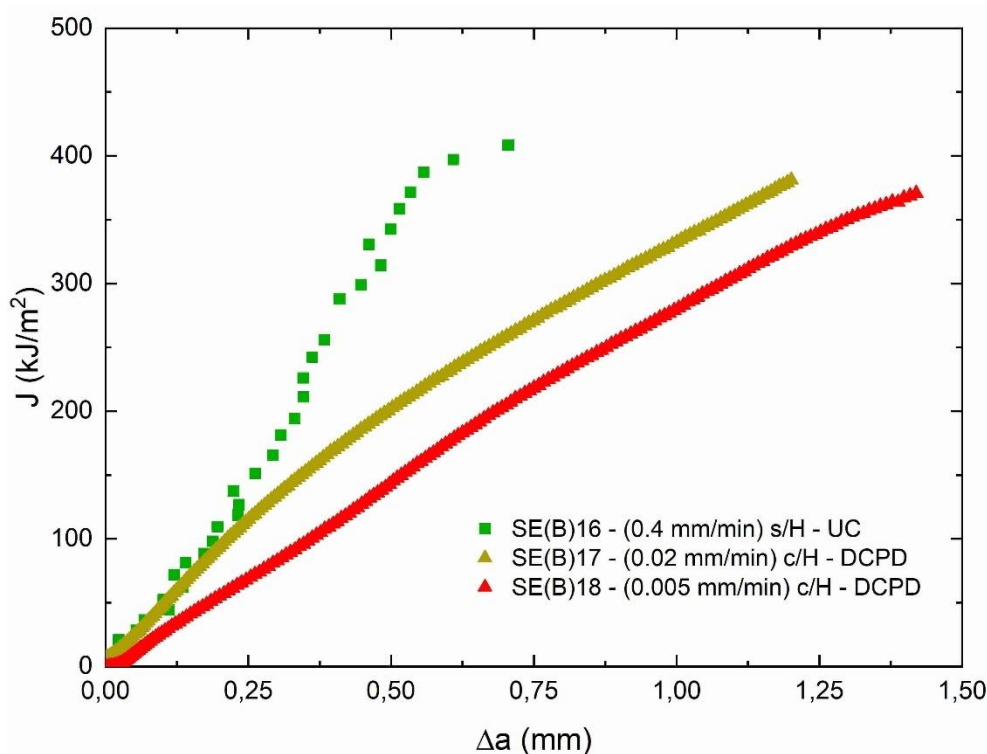


Figura 3.18 Comparación entre las curvas R de las probetas con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 3% p/p Ni

Las Tablas 3.16, 3.17 y 3.18 presentan los valores de los parámetros de fractura y la variación porcentual respecto a la probeta de referencia. En el caso de los parámetros J_Q , J_{1mm} y dJ_Q/da para DCPD, las reducciones porcentuales se calculan respecto a los valores obtenidos por el método UC de la probeta de SE(B)16 presentados en la Tabla 3.1, ya que para este método no se pudo emplear DCPD.

Tabla 3.16 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método DCPD para las probetas con 3% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	DCPD					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)16	No	0,4	-	-	-	-	-	-
SE(B)17	Si	0,02	137	-52	334	-43	337	-41
SE(B)18	Si	0,005	78	-72	277	-53	283	-50

Tabla 3.17 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método RDN para las probetas con 3% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	RDN					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)16	No	0,4	360	-	532	-	394	-
SE(B)17	Si	0,02	203	-44	363	-32	321	-18
SE(B)18	Si	0,005	156	-57	309	-42	293	-26

Tabla 3.18 CTOD a carga máxima para las probetas con 3% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	δ_m (mm)	$\Delta\delta_m$ (%)
SE(B)16	No	0,4	0,13	-
SE(B)17	Si	0,02	0,10	-26
SE(B)18	Si	0,005	0,09	-33

Tanto la Figura 3.18 como las Tablas 3.16, 3.17 y 3.18 evidencian pérdida en la tenacidad a la fractura por FPH. Las probetas con precarga electroquímica de H presentan curvas R calculadas por DCPD con valores de J más bajos que la curva R de referencia, SE(B)16, calculada por UC. En consecuencia, los respectivos parámetros de fractura J_Q , J_{1mm} y dJ_Q/da también presentan reducciones en sus valores. En el método RDN sucede lo mismo. Asimismo, los valores de δ_m para las probetas con precarga son menores que el correspondiente a SE(B)16.

El efecto de la velocidad de ensayo en el fenómeno de FPH también es marcado en este caso. La probeta SE(B)18 ensayada a 0,005 mm/min tiene una reducción porcentual del 72% en J_Q calculado por DCPD y del 33% en δ_m . Mientras que la probeta SE(B)17 ensayada a 0,02 mm/min tiene una reducción porcentual del 52% en J_Q calculado por DCPD y del 26% en δ_m . Los valores calculados por RDN siguen la misma tendencia, es decir, mayor disminución de la tenacidad a la fractura para la velocidad de ensayo de 0,005 mm/min, reflejado en todos los parámetros de fractura.

Las mismas tendencias de FPH también se ven reflejadas en las curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas (Figura 3.19). Para mayores niveles de fragilización, la carga máxima normalizada disminuye y se alcanza a menores desplazamientos normalizados.

En la curva correspondiente a la probeta SE(B)18 pueden verse pequeñas descargas hacia el final del ensayo de fractura. Esto se repite en todas las probetas que se ensayaron a 0,005 mm/min, SE(B)05 y SE(B)23. Las causas son desconocidas, pero se supone que puede ser crecimiento subcrítico de fisura o un problema de la máquina en el control de la velocidad de desplazamiento del cabezal, ya que la *MTS 810* tiene un límite inferior de 0,001 mm/min. Es decir, cercano a la velocidad de ensayo empleada en estos casos. Esta observación es un punto a seguir analizando en los futuros ensayos.

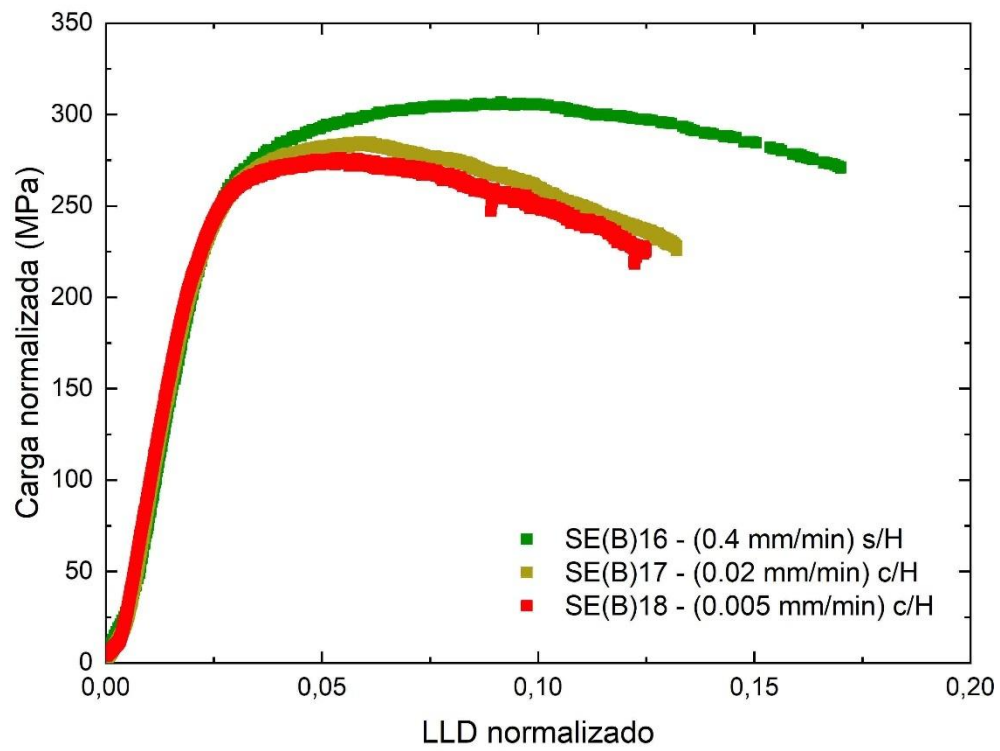


Figura 3.19 Curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas correspondientes a las probetas con pre carga electroquímica de H (c/H) y sin pre carga (s/H), pertenecientes a la aleación 3% p/p Ni

3.4.5 Aleación 5% p/p Ni

En la Figura 3.20 se comparan las curvas R de las probetas SE(B)22 y SE(B)23, precargadas y ensayadas respectivamente a 0,02 mm/min y 0,005 mm/min, con la probeta de referencia SE(B)21.

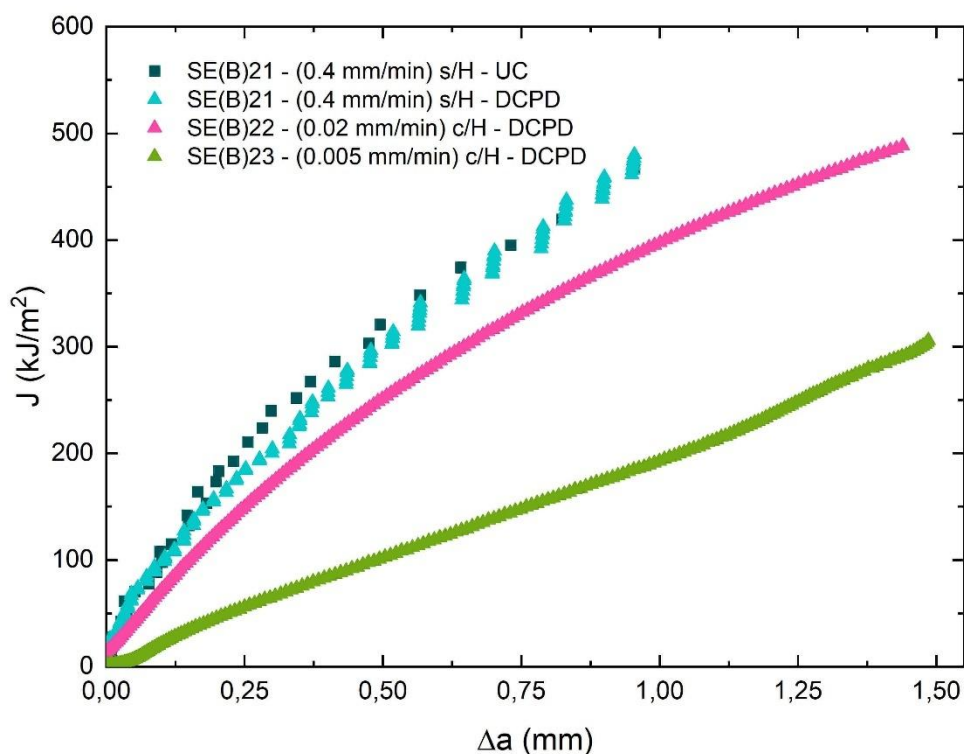


Figura 3.20 Comparación entre las curvas R de las probetas con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 5% p/p Ni

Las Tablas 3.19, 3.20 y 3.21 presentan los valores de los parámetros de fractura y la variación porcentual respecto a la probeta de referencia, calculados por método.

Tabla 3.19 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método DCPD para las probetas con 5% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	DCPD					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)21	No	0,4	247	-	486	-	455	-
SE(B)22	Si	0,02	199	-20	394	-19	370	-19
SE(B)23	Si	0,005	47	-81	199	-59	199	-56

Tabla 3.20 Parámetros de fractura obtenidos de las curvas R por método RDN para las probetas con 5% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	RDN					
			J_Q (kJ/m ²)	ΔJ_Q (%)	J_{1mm} (kJ/m ²)	ΔJ_{1mm} (%)	dJ_Q/da (kJ/m ³)	$\Delta dJ_Q/da$ (%)
SE(B)21	No	0,4	338	-	459	-	289	-
SE(B)22	Si	0,02	253	-25	432	-6	369	+28
SE(B)23	Si	0,005	87	-74	236	-49	247	-14

Tabla 3.21 CTOD a carga máxima para las probetas con 5% p/p Ni

Probeta	Precarga	Vel. de ens. (mm/min)	δ_m (mm)	$\Delta\delta_m$ (%)
SE(B)21	No	0,4	0,10	-
SE(B)22	Si	0,02	0,12	+13
SE(B)23	Si	0,005	0,05	-47

La Figura 3.20 y las Tablas 3.19, 3.20, 3.21 muestran una pérdida en la tenacidad a la fractura por FPH. Las probetas con precarga electroquímica de H presentan curvas R calculadas por DCPD que se encuentran debajo de la curva R de referencia, SE(B)21. De la misma manera, los parámetros de fractura J_Q , J_{1mm} y dJ_Q/da , obtenidos tanto por DCPD como RDN, también presentan reducciones en sus valores.

Sin embargo, para SE(B)22, la reducción en la tenacidad a la fractura no es muy marcada. Los parámetros J_Q , J_{1mm} y dJ_Q/da presentan reducciones del 20% aproximadamente respecto a la probeta SE(B)21 para los dos métodos. Estos valores se encuentran en el rango de dispersión de las curvas R. Por otro lado, δ_m aumenta un 13% respecto a la probeta de referencia. Es decir, la tendencia de δ_m es opuesta a la de los otros parámetros.

La probeta SE(B)23 ensayada a 0,005 mm/min presenta una reducción en la tenacidad a la fractura mucho más pronunciada: J_Q por DCPD tiene una reducción del 81% y por RDN del 74%; δ_m presenta una reducción del 47%.

La curva R por DCPD de la probeta SE(B)23 también tiene un punto de inflexión en $\Delta a > 1$ mm (Figura 3.20), como SE(B)05.

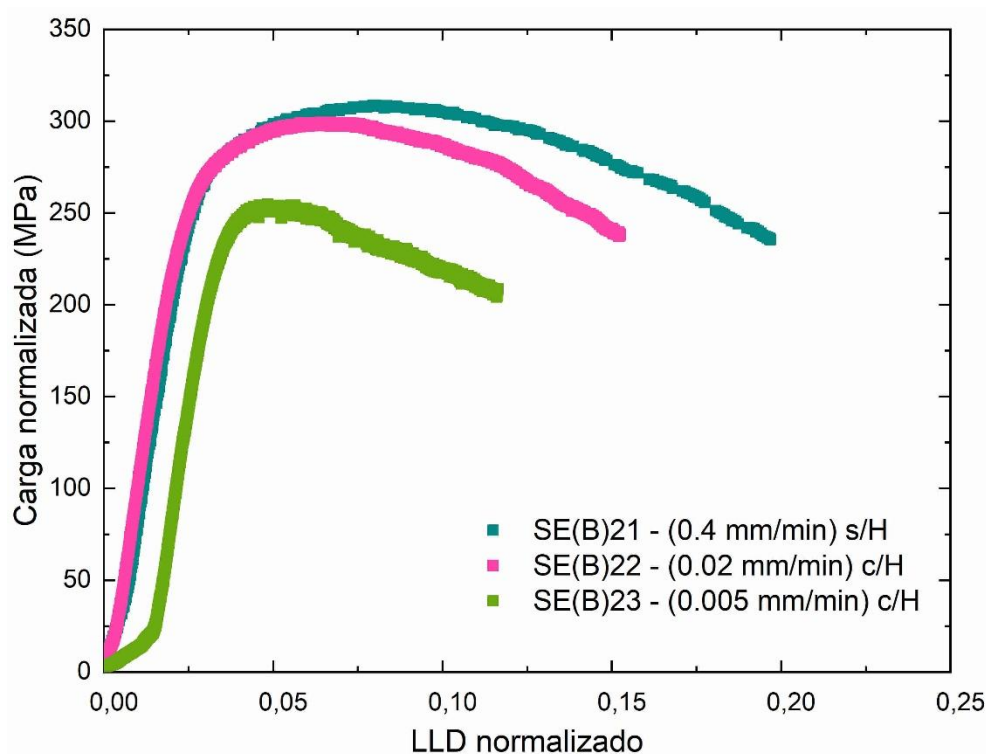


Figura 3.21 Curvas de carga y desplazamiento (LLD) normalizadas correspondientes a las probetas con precarga electroquímica de H (c/H) y sin precarga (s/H), pertenecientes a la aleación 5% p/p Ni

Las mismas tendencias de FPH también se ven reflejadas en las curvas de carga y desplazamiento (*LLD*) normalizadas (Figura 3.21). La carga máxima normalizada apenas disminuye para la probeta SE(B)22, mientras que para la probeta SE(B)23 disminuye considerablemente y se alcanza a menores desplazamientos normalizados.

3.4.6 Fragilización por hidrógeno según contenido de níquel

La Figura 3.22 resume los valores de J_Q calculados por DCPD para cada contenido de Ni, con (c/H) y sin precarga electroquímica de H (s/H) y para cada una de las velocidades de ensayo empleadas. Ídem la Figura 3.23 para δ_m . Dado que en la aleación 0% p/p Ni se ensayaron dos probetas a 0,02 mm/min, se grafican los resultados de SE(B)03, para la cual se midió una fragilización mayor. Para la probeta SE(B)16 (3% p/p Ni y s/H) se grafica J_Q calculado por UC ya que no se pudo aplicar DCPD.

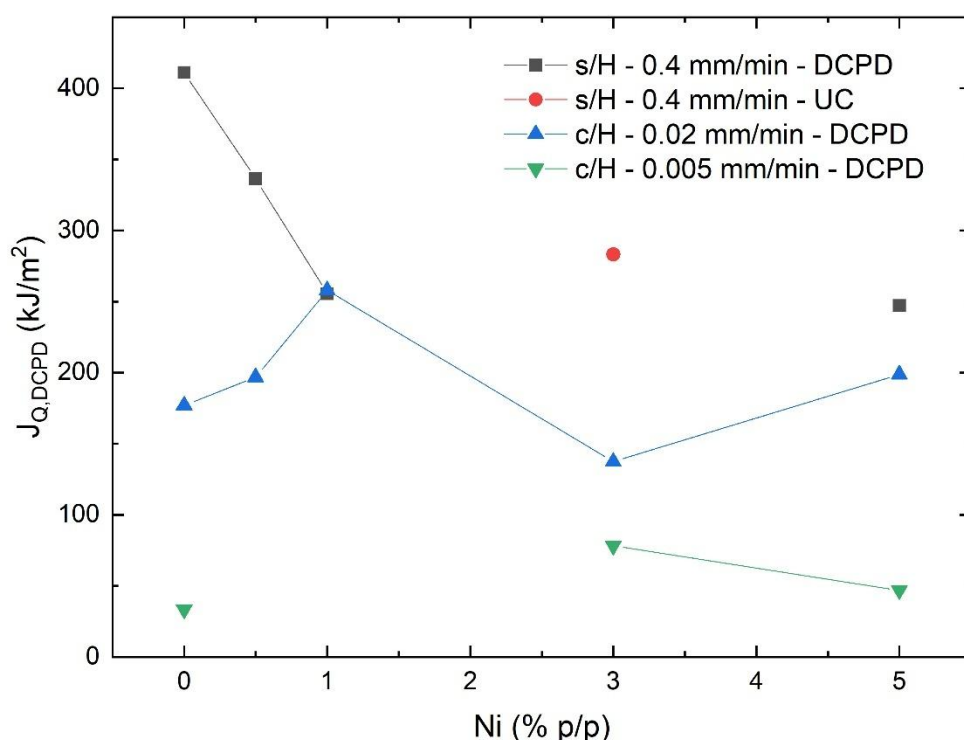


Figura 3.22 Variación de J_Q calculado por DCPD con el contenido de Ni y la velocidad de ensayo, de probetas con y sin hidrógeno

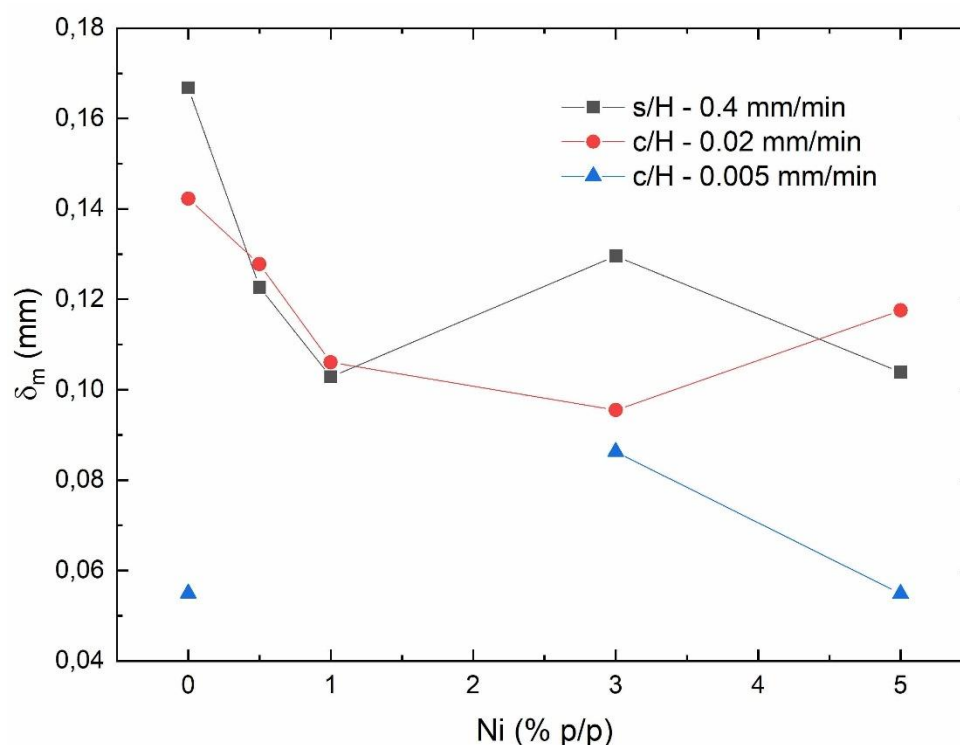


Figura 3.23 Variación de δ_m con el contenido de Ni y la velocidad de ensayo, de probetas con y sin hidrógeno

Los resultados que se obtuvieron no muestran una correlación clara entre el contenido de Ni en el acero y la susceptibilidad del mismo a la FPH. A la velocidad de ensayo de 0,02 mm/min, los aceros en los que más fragilización hubo son los que poseen 0% Ni p/p y 3% Ni. A la velocidad de ensayo de 0,005 mm/min las reducciones en los parámetros J_Q y δ_m son mucho mayores que para la velocidad anterior, tal como se mencionó previamente, y ordenando de mayor a menor fragilización según el contenido de Ni se tiene 0%, 5% y 3% p/p Ni. Sin embargo, faltaron realizar los ensayos de las probetas con 0,5% y 1% p/p Ni a esta velocidad para completar la matriz experimental.

Como los resultados de los ensayos de fractura suelen tener bastante dispersión, es necesario realizar una mayor cantidad de ensayos de fractura a las mismas condiciones por cada material para poder realizar una estadística y poder sacar alguna conclusión más segura del posible efecto del Ni en la disminución de la tenacidad a la fractura por FPH en aceros de baja aleación.

Se pudo observar una marcada fragilización, disminuyendo el valor de tenacidad a la fractura hasta un 90% en algunos de los aceros ensayados. También se destaca el notable efecto de la velocidad de ensayo sobre la FPH.

Por otro lado, se analizaron varios parámetros de fractura y en general todos siguieron una misma tendencia. En este sentido, el análisis de δ_m en ensayos de fractura con precarga electroquímica de H resulta útil ya que es fácil de calcular (no sale de la curva R) y además su variación es más pronunciada respecto de J_Q y por ello es más sencillo analizar el comportamiento de la tenacidad a la fractura frente al contenido de Ni.

3.5 Fractografías

Las superficies de fractura de las probetas SE(B)01, SE(B)05, SE(B)21 y SE(B)23 fueron observadas en el SEM para identificar el modo de fractura, específicamente en la zona cerca del *blunting* (Figura 2.19).

En la Figura 3.24 se muestran las fractografías tomadas a las probetas de 5% p/p Ni ensayadas sin precarga electroquímica de H (SE(B)21) y con precarga a 0,005 mm/min (SE(B)23).

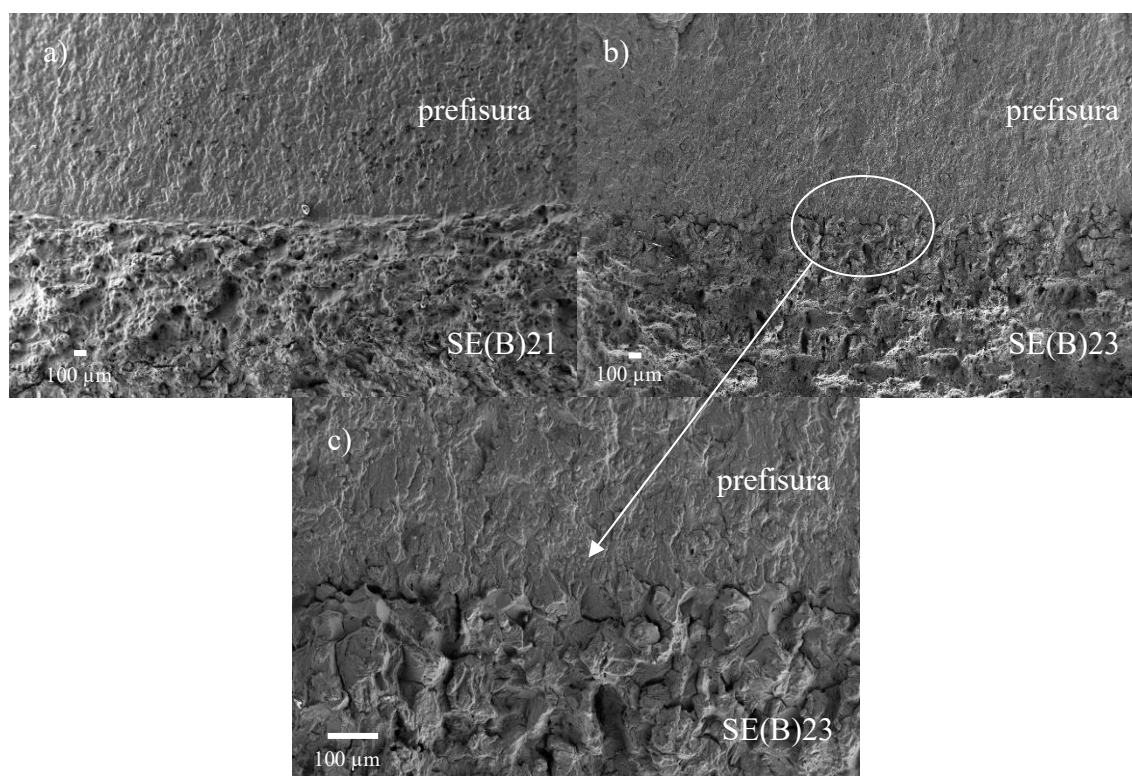


Figura 3.24 Fractografías correspondientes a las probetas SE(B)21 (a) y SE(B)23 (b y c) correspondientes a la aleación 5% p/p Ni

La superficie de fractura de SE(B)21 evidencia un modo de fractura dúctil (Figura 3.23a). En cambio, en la superficie de fractura correspondiente a SE(B)23 el modo de fractura que se observa es intergranular (Figura 3.23c). De este modo, se logró evidenciar un efecto de la FPH en el modo de fractura, pasando de dúctil a intergranular, por efecto del hidrógeno absorbido durante la exposición a un medio agrio.

En la Figura 3.25 se muestran las fractografías tomadas a la probeta sin contenido de Ni ensayada con precarga a 0,005 mm/min (SE(B)05).

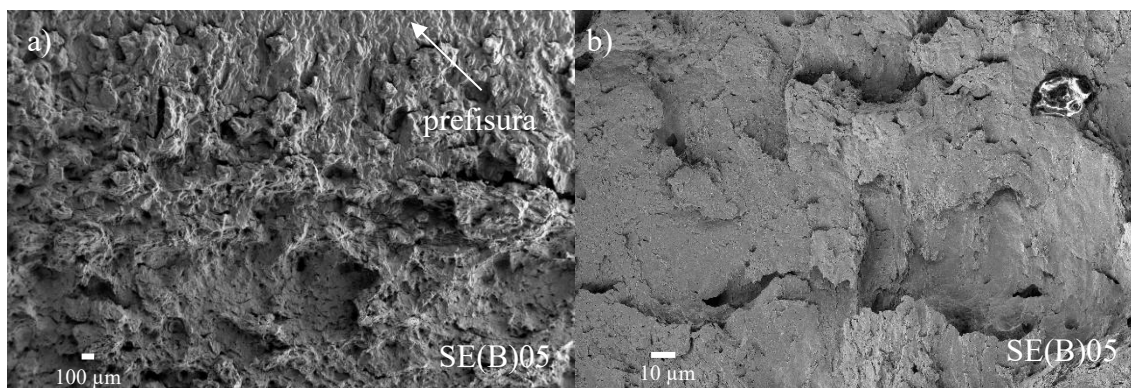


Figura 3.25 Fractografías correspondientes a la probeta SE(B)05 correspondiente a la aleación 0% p/p Ni, a menor escala (a) y a mayor escala (b)

Al mirar la Figura 3.25a parece que el modo de fractura de SE(B)05 es dúctil a pesar que esta probeta presentó la mayor fragilización de los ensayos realizados. Al acercarse más sobre la superficie, Figura 3.25b, no hay evidencia de un mecanismo de quasiclívaje, quizás porque la presencia de óxido sobre la superficie debido al *heat tinting* no permite verlo.

Se aplicó de EDS sobre las muestras SE(B)21 y SE(B)23 para medir composición química y corroborar aproximadamente el contenido de Ni en la última debido a su extraño comportamiento durante la precarga electroquímica (Figura 3.9). En la Tabla 3.22 se presentan los resultados. No se midió el carbono por lo tanto no se tiene en cuenta su contenido en el acero en los porcentajes en peso de la tabla. La zona de medición está libre de óxido.

Tabla 3.22 Resultados del EDS de las superficies de fractura de SE(B)21 y SE(B)23

Probeta	Si (% p/p)	Mn (% p/p)	Fe (% p/p)	Ni (% p/p)
SE(B)21	0,22	1,32	94,63	3,83
SE(B)23	0,23	1,33	94,63	3,82

Cómo los resultados coinciden en ambos casos queda corroborado que la probeta SE(B)23 pertenece a la aleación 5% p/p Ni.

4 Conclusiones

La puesta a punto de los dispositivos experimentales para el estudio de la fragilización por hidrógeno es un punto importante del presente trabajo. Respecto a la técnica de caída de potencial (DCPD), se logró una configuración de ensayos óptima que minimiza los niveles de ruido mejorando la medición de crecimiento de fisura. Los resultados que se obtienen mediante esta técnica son similares a los obtenidos por descargas parciales (UC) y normalización (RDN). Por lo tanto, DCPD y RDN son técnicas apropiadas para la evaluación de las curvas R de aceros con precarga electroquímica de hidrógeno en medio agrio.

La precarga electroquímica de hidrógeno en medio acuoso con H_2S simulado demostró ser efectiva para inducir fragilización por hidrógeno (FPH) en los aceros. Este medio se encuentra dentro de la zona de operación más severa planteada por la norma ISO 15156-2 (Zona 3 de la Figura 1.19). En algunos ensayos, se observó una reducción significativa en la tenacidad a la fractura, evidenciada por la disminución en los parámetros J_Q , J_{1mm} , dJ_Q/da y δ_m . Este efecto fue más pronunciado en el acero sin Ni, donde la reducción en J_Q alcanzó hasta un 92% a la velocidad de ensayo más lenta (0,005 mm/min).

El efecto de la FPH también se vio reflejado en la aleación con 5% p/p Ni en un cambio en el modo de fractura, pasando de fractura dúctil a fractura intergranular producto del ingreso de hidrógeno al acero en medio agrio, previo a ser tensionado.

La velocidad de ensayo tuvo un impacto notable en la severidad de la FPH. A velocidades más bajas, 0,005 mm/min, la fragilización fue más acentuada, ya que el hidrógeno tuvo más tiempo para difundir hacia la punta de la fisura y alcanzar concentraciones críticas. Por el contrario, a velocidades más altas, 0,02 mm/min, el efecto fue menos severo. Esto resalta la importancia de seleccionar adecuadamente la velocidad de ensayo, para poder obtener resultados conservativos que permitan evaluar adecuadamente la susceptibilidad a la FPH en condiciones similares de servicio.

Los resultados mostraron que no existe una correlación clara entre el contenido de níquel (Ni) y la susceptibilidad a la FPH en los aceros estudiados. A la velocidad de ensayo de 0,005 mm/min las reducciones en J_Q son del 92%, 81%, 72% y en δ_m son del 67%, 47% y 33% respectivamente para los aceros con 0%, 5% y 3% p/p Ni. Estos resultados sugieren que otros factores microestructurales o composicionales podrían estar influyendo en este comportamiento. Sin embargo, es necesario completar el esquema de ensayos, 0,5% y 1% p/p Ni a 0,005 mm/min, y aumentar el número de repeticiones para poder realizar un análisis estadístico, y pudiendo así sacar una conclusión más precisa respecto a la limitación del contenido de Ni en la norma internacional ISO 15156-2.

5 Trabajos a futuro

- Completar el esquema de ensayos para las aleaciones 0,5% y 1% p/p Ni a 0,005 mm/min. Repetir los ensayos bajo las mismas condiciones para realizar un análisis estadístico de los resultados.
- Explorar velocidades de ensayo más bajas para encontrar un valor óptimo en ensayos con precarga electroquímica de hidrógeno. Dado que la máquina *MTS 810* tiene un límite inferior en la velocidad de ensayo de 0,001 mm/min considerar la posibilidad utilizar una máquina de tornillo, ya que permite ensayar a menores velocidades.
- Desarrollar una celda de carga electroquímica que se pueda montar en la máquina de ensayo para realizar ensayos de fractura con carga de H in situ. Esto permitirá analizar el crecimiento subcrítico de fisura al imponer una carga o desplazamiento constante a la probeta. Minimizaría también los problemas asociados a la pérdida de hidrógeno por exposición al aire.
- Analizar las superficies de fractura en el SEM de las otras probetas que presentaron considerable FPH para detectar los mecanismos de fractura. Buscar alternativas al *heat tinting* para que el óxido no dificulte la interpretación de las superficies de fractura.

6 Referencias

- [1] J. Ovejero García, *DEGRADACIÓN DE LOS ACEROS por efecto del hidrógeno*, 1a ed. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA: IEDS/CNEA, 2016.
- [2] M. Kappes, M. Iannuzzi, R. B. Rebak, y R. M. Carranza, «Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels», *Corrosion Reviews*, vol. 32, n.º 3-4, pp. 101-128, oct. 2014, doi: 10.1515/correv-2014-0027.
- [3] *Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production*, 15156-2.
- [4] American Society of Mechanical Engineers, Ed., *Hydrogen piping and pipelines: ASME Code for Pressure Piping, B31*. en ASME, no. B31.12-2019. New York, NY: American Society of Mechanical Engineers, 2019.
- [5] D. R. Chalfoun, M. A. Kappes, P. Bruzzoni, y M. Iannuzzi, «Hydrogen solubility, diffusivity, and trapping in quenched and tempered Ni-containing steels», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n.º 5, pp. 3141-3156, ene. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.251.
- [6] D. R. Chalfoun, M. A. Kappes, T. E. Perez, J. L. Otegui, y M. Iannuzzi, «The Role of Nickel in Low Alloy Steels Exposed to H₂S-Containing Environments. Part I: Trench Formation at the Open-Circuit Potential», *Corrosion*, vol. 79, n.º 12, pp. 1345-1359, dic. 2023, doi: 10.5006/4436.
- [7] D. R. Chalfoun, M. A. Kappes, T. E. Perez, J. L. Otegui, y M. Iannuzzi, «The Role of Nickel in Low Alloy Steels Exposed to H₂S Containing Environments. Part II: Effect of the Electrochemical Potential and Stress Level on Trench Formation», *Corrosion*, vol. 80, n.º 1, pp. 41-54, ene. 2024, doi: 10.5006/4437.
- [8] D. R. Chalfoun, «Evaluación del efecto del níquel en la resistencia a la corrosión bajo tensión en medios agrios de aceros de baja aleación», Instituto de Tecnología Jorge Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 2022.
- [9] E. L. Hibner, H. P. Hack, y J. R. Scully, Eds., *Supplement to corrosion tests and standards: application and interpretation*, Second edition. en ASTM manual series. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2021. doi: 10.1520/MNL20-2ND-SUP-EB.
- [10] A. Turnbull, «Hydrogen diffusion and trapping in metals», en *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Elsevier, 2012, pp. 89-128. doi: 10.1533/9780857095374.1.89.
- [11] P. Marcus, Ed., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 0 ed. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9780203909188.
- [12] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2. ed., Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1976.
- [13] M. A. V. Devanathan y Z. Stachurski, «The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium», *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 270, n.º 1340, pp. 90-102, oct. 1962, doi: 10.1098/rspa.1962.0205.
- [14] J. Yamabe, T. Awane, y S. Matsuoka, «Investigation of hydrogen transport behavior of various low-alloy steels with high-pressure hydrogen gas», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n.º 34, pp. 11075-11086, sep. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.006.
- [15] J. P. Hirth, «Effects of hydrogen on the properties of iron and steel», *Metall Trans A*, vol. 11, n.º 6, pp. 861-890, jun. 1980, doi: 10.1007/BF02654700.
- [16] J. P. Hirth y H. H. Johnson, «Hydrogen Problems in Energy Related Technology», *Corrosion*, vol. 32, n.º 1, pp. 3-26, ene. 1976, doi: 10.5006/0010-9312-32.1.3.

- [17] W. W. Gerberich, T. Llvne, X. F. Chen, y M. Kaczorowski, «Crack growth from internal hydrogen—temperature and microstructural effects in 4340 steel», *Metall Trans A*, vol. 19, n.º 5, pp. 1319-1334, may 1988, doi: 10.1007/BF02662593.
- [18] A. R. Troiano, «The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals: (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture)», *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 5, n.º 6, pp. 557-569, dic. 2016, doi: 10.1007/s13632-016-0319-4.
- [19] A. A. Griffith, «VI. The phenomena of rupture and flow in solids», *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 221, n.º 582-593, pp. 163-198, ene. 1921, doi: 10.1098/rsta.1921.0006.
- [20] T. L. Anderson, *Fracture mechanics: fundamentals and applications*, Fourth edition. Boca Raton, Fla. London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [21] A. Barnoush, «Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation», Saarland University, 2007.
- [22] R. P. Gangloff, «Hydrogen-assisted Cracking», en *Comprehensive Structural Integrity*, Elsevier, 2003, pp. 31-101. doi: 10.1016/B0-08-043749-4/06134-6.
- [23] B. Craig, «Hydrogen Damage», en *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, vol. 13A, S. D. Cramer y B. S. Covino, Eds., ASM International, 2003, pp. 367-380. doi: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003634.
- [24] E. Snape, «Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels», *Corrosion*, vol. 23, n.º 6, pp. 154-172, jun. 1967, doi: 10.5006/0010-9312-23.6.154.
- [25] M. Iannuzzi, «Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production», en *Stress Corrosion Cracking*, Elsevier, 2011, pp. 570-607. doi: 10.1533/9780857093769.4.570.
- [26] L. W. Vollmer, «Hydrogen Sulphide Corrosion Cracking of Steel», *Corrosion*, vol. 8, n.º 10, pp. 326-332, oct. 1952, doi: 10.5006/0010-9312-8.10.326.
- [27] D. Duissenov, «Production and processing of sour crude and natural gas - challenges due to increasing stringent regulations», Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2013.
- [28] J. P. Gambini, «Estudio sobre la fragilización por hidrógeno (FPH) del acero inoxidable martensítico grado API 5CT L80 13Cr», Instituto de Tecnología Jorge Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 2024.
- [29] B. J. Berkowitz y H. H. Horowitz, «The Role of H₂S in the Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Steel», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, n.º 3, pp. 468-474, mar. 1982, doi: 10.1149/1.2123882.
- [30] B. J. Berkowitz y F. H. Heubaum, «The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels», *Corrosion*, vol. 40, n.º 5, pp. 240-245, may 1984, doi: 10.5006/1.3581948.
- [31] Z. A. Foroulis, «Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution», *Materials & Corrosion*, vol. 31, n.º 6, pp. 463-470, jun. 1980, doi: 10.1002/maco.19800310606.
- [32] C. M. Hudgins, R. L. McGlasson, P. Mehdizadeh, y W. M. Rosborough, «Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels», *Corrosion*, vol. 22, n.º 8, pp. 238-251, ago. 1966, doi: 10.5006/0010-9312-22.8.238.
- [33] M. Elboujdaini, «Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking», en *Uhlig's Corrosion Handbook*, 1.^a ed., R. W. Revie, Ed., Wiley, 2011, pp. 183-194. doi: 10.1002/9780470872864.ch15.
- [34] B. D. Craig y G. Krauss, «The structure of tempered martensite and its susceptibility to hydrogen stress cracking», *Metall Trans A*, vol. 11, n.º 11, pp. 1799-1808, nov. 1980, doi: 10.1007/BF02655095.

- [35] *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*, NACE TM0177-2024, Houston, Texas., 2024.
- [36] S. Tsujikawa *et al.*, «Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys», *Corrosion*, vol. 49, n.º 5, pp. 409-419, may 1993, doi: 10.5006/1.3316068.
- [37] M. Kappes, G. S. Frankel, N. Sridhar, y R. M. Carranza, «Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n.º 4, pp. C195-C204, 2012, doi: 10.1149/2.085204jes.
- [38] M. Kappes, G. S. Frankel, R. Thodla, M. Mueller, N. Sridhar, y R. M. Carranza, «Hydrogen Permeation and Corrosion Fatigue Crack Growth Rates of X65 Pipeline Steel Exposed to Acid Brines Containing Thiosulfate or Hydrogen Sulfide», *Corrosion*, vol. 68, n.º 11, pp. 1015-1028, nov. 2012, doi: 10.5006/0636.
- [39] M. Kappes, G. S. Frankel, N. Sridhar, y R. M. Carranza, «Corrosion Behavior of Carbon Steel in Acidified, Thiosulfate-Containing Brines», *Corrosion*, vol. 68, n.º 10, pp. 872-884, oct. 2012, doi: 10.5006/0610.
- [40] W. T. Becker y R. J. Shipley, Eds., «Hydrogen Damage and Embrittlement», en *Failure Analysis and Prevention*, ASM International, 2002, pp. 809-822. doi: 10.31399/asm.hb.v11.a0003552.
- [41] R. A. King, «Sulfide stress cracking», en *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Elsevier, 2017, pp. 271-294. doi: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5.
- [42] M. Iannuzzi, A. Barnoush, y R. Johnsen, «Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production», *npj Mater Degrad*, vol. 1, n.º 1, p. 2, jul. 2017, doi: 10.1038/s41529-017-0003-4.
- [43] J. P. Fraser y R. S. Treseder, «Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions», *Corrosion*, vol. 8, n.º 10, pp. 342-350, oct. 1952, doi: 10.5006/0010-9312-8.10.342.
- [44] R. S. Treseder y T. M. Swanson, «Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels», *Corrosion*, vol. 24, n.º 2, pp. 31-37, feb. 1968, doi: 10.5006/0010-9312-24.2.31.
- [45] Institute of Materials, Minerals, and Mining, Ed., *A working party report on guidelines on materials requirements for carbon and low alloy steels for H₂S-containing environments in oil and gas production*, 3rd ed. en European Federation of Corrosion publications, no. no. 16. Leeds, UK: Published for the European Federation of Corrosion by Maney Publishing on behalf of the Institute of Materials, Minerals & Mining, 2009.
- [46] *Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Metallic materials resistant to sulfide stress cracking in corrosive petroleum refining environments*, ANSI/NACE MR0103/ISO 17495-1:2016, 2016.
- [47] E. Snape, «Roles of Composition and Microstructure in Sulfide Cracking of Steel», *Corrosion*, vol. 24, n.º 9, pp. 261-282, sep. 1968, doi: 10.5006/0010-9312-24.9.261.
- [48] K. W. Andrews, «Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures», *J. Iron Steel Inst.*, vol. 203, pp. 721-727, 1965.
- [49] B. D. Craig, J. K. Brownlee, y T. V. Bruno, «The Role of Nickel in the Sulfide Stress Cracking of Low-Alloy Steels», *Corrosion*, vol. 46, n.º 2, pp. 142-146, feb. 1990, doi: 10.5006/1.3585079.
- [50] Y. Yamane, N. Totsuka, M. Kimura, T. Kurisu, K. Motoda, y Y. Nakai, «Effect of Ni on Sulfide Stress Corrosion Cracking in Low Alloy Steels», en *CORROSION 1986*, Houston, TX: NACE International, mar. 1986, pp. 1-12. doi: 10.5006/C1986-86167.

- [51] J. H. Payer, S. P. Pednekar, y W. K. Boyd, «Sulfide stress cracking susceptibility of nickel containing steels», *Metall Trans A*, vol. 17, n.º 9, pp. 1601-1610, sep. 1986, doi: 10.1007/BF02650097.
- [52] J. G. Erlings, H. W. De Groot, y J. Nauta, «The effect of slow plastic and elastic straining on sulphide stress cracking and hydrogen embrittlement of 3.5% Ni steel and API 5L X60 pipeline steel», *Corrosion Science*, vol. 27, n.º 10-11, pp. 1153-1167, ene. 1987, doi: 10.1016/0010-938X(87)90105-3.
- [53] H. Asahi y M. Ueno, «Effects of Ni Addition on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Tempered Martensite Steels.», *ISIJ International*, vol. 34, n.º 3, pp. 290-294, 1994, doi: 10.2355/isijinternational.34.290.
- [54] K. Dunlop, «Stress Corrosion Cracking of Low Strength, Low Alloy Nickel Steels in Sulfide Environments», *Corrosion*, vol. 34, n.º 3, pp. 88-96, mar. 1978, doi: 10.5006/0010-9312-34.3.88.
- [55] J. A. Colwell, J. H. Payer, y W. K. Boyd, «Performance of Steels in High Pressure Environments Containing Low H₂S Concentrations», en *CORROSION 1986*, Houston, TX: NACE International, mar. 1986, pp. 1-14. doi: 10.5006/C1986-86168.
- [56] Y. Yoshino y Y. Minozaki, «Sulfide Stress Cracking Resistance of Low-Alloy Nickel Steels», *Corrosion*, vol. 42, n.º 4, pp. 222-233, abr. 1986, doi: 10.5006/1.3586000.
- [57] J. R. Galvele, «Electrochemical Aspects of Stress Corrosion Cracking», en *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 27, R. E. White, J. O. Bockris, y B. E. Conway, Eds., en *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 27., Boston, MA: Springer US, 1995, pp. 233-358. doi: 10.1007/978-1-4899-1724-9_3.
- [58] B. E. Wilde, C. D. Kim, y J. C. Turn, «The Influence of Noble Metal Additions on the Sulfide Corrosion Performance of AISI 4130 Steel», *Corrosion*, vol. 38, n.º 10, pp. 515-524, oct. 1982, doi: 10.5006/1.3593854.
- [59] D. R. Chalfoun, M. A. Kappes, y M. Iannuzzi, «Evaluation of the “nickel effect” in sulfide stress cracking of low alloy steels», *International Journal of Hydrogen Energy*, p. S0360319924020160, may 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.319.
- [60] M. Vaca, «Efecto del Níquel en aceros en permeación de hidrógeno en medio agrio», Instituto de Tecnología Jorge Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 2025.
- [61] J. E. Perez Ipiña, *Mecánica de Fractura*, 1ra ed. Buenos Aires: Librería y Editorial Alsina, 2004.
- [62] «Fracture mechanics toughness test. Pt. 1: Method for determination of K_{Ic}, critical CTOD and critical J values of metallic materials», London: BSI, 1991.
- [63] E08 Committee, *Test Method for Measurement of Fracture Toughness*. doi: 10.1520/E1820-20E01.
- [64] G. Álvarez, L. B. Peral, C. Rodríguez, T. E. García, y F. J. Belzunce, «Hydrogen embrittlement of structural steels: Effect of the displacement rate on the fracture toughness of high-pressure hydrogen pre-charged samples», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 29, pp. 15634-15643, jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.279.
- [65] C. Finamore, E. M. Castrodeza, J. E. Perez Ipiña, M. E. Cristea, y M. Chekchaki, «Effect of displacement rate and subcritical crack growth on J-R curves of API X65 steels in sour environment», *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 190, pp. 134-145, mar. 2018, doi: 10.1016/j.engfracmech.2017.12.011.
- [66] R. Falkenberg, W. Brocks, W. Dietzel, y I. Scheider, «Modelling the effect of hydrogen on ductile tearing resistance of steels: Dedicated to Professor Dr. Hermann Riedel on the occasion of his 65th birthday», *International Journal of Materials Research*, vol. 101, n.º 8, pp. 989-996, ago. 2010, doi: 10.3139/146.110368.

- [67] M. F. W. Chowdhury *et al.*, «Preliminary Evaluation of the Influence of Hydrogen on the Fracture Toughness of an X65 Gas-Transmission Pipeline Steel», *Adv Eng Mater*, vol. 26, n.º 16, p. 2400352, ago. 2024, doi: 10.1002/adem.202400352.
- [68] S. Parodi, M. Kappes, J. L. Otegui, R. Carranza, y A. Aguirre, «Obtención de aceros de baja aleación con diferentes contenidos de Ni y similares microestructuras y propiedades mecánicas», *Matéria (Rio J.)*, vol. 23, n.º 2, jul. 2018, doi: 10.1590/s1517-707620180002.0374.
- [69] E08 Committee, *Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials*. doi: 10.1520/E0399-20A.
- [70] E08 Committee, *Test Method for Determination of Reference Temperature, To, for Ferritic Steels in the Transition Range*. doi: 10.1520/E1921-21.
- [71] F. Bolzoni, L. Paterlini, L. Casanova, y M. Ormellese, «Hydrogen charging of carbon and low alloy steel by electrochemical methods», *J Appl Electrochem*, vol. 54, n.º 1, pp. 103-114, ene. 2024, doi: 10.1007/s10800-023-01942-8.
- [72] C. Colombo, G. Fumagalli, F. Bolzoni, G. Gobbi, y L. Vergani, «Fatigue behavior of hydrogen pre-charged low alloy Cr–Mo steel», *International Journal of Fatigue*, vol. 83, pp. 2-9, feb. 2016, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2015.06.002.
- [73] P. Fassina, F. Bolzoni, G. Fumagalli, L. Lazzari, L. Vergani, y A. Sciuccati, «Influence of hydrogen and low temperature on mechanical behaviour of two pipeline steels», *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 81, pp. 43-55, feb. 2012, doi: 10.1016/j.engfracmech.2011.09.016.
- [74] T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka, y Y. Murakami, «Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n.º 10, pp. 2604-2619, may 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.067.
- [75] H. P. Kyriakopoulou, I. D. Belntekos, A. S. Tazedakis, N. M. Daniolos, P. Karmiris-Obratański, y D. I. Pantelis, «Investigation of the Correlation between Hydrogen Cathodic Charging Conditions and Toughness Properties of Longitudinal Submerged Arc Welded X65 Pipeline Steels», *J. of Materi Eng and Perform*, vol. 29, n.º 5, pp. 3205-3219, may 2020, doi: 10.1007/s11665-020-04864-0.
- [76] Y. Murakami y S. Matsuoka, «Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals», *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, n.º 11, pp. 1926-1940, jul. 2010, doi: 10.1016/j.engfracmech.2010.04.012.
- [77] R. Wang, «Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel», *Corrosion Science*, vol. 51, n.º 12, pp. 2803-2810, dic. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.07.013.
- [78] J. L. Arana Bilbao y J. J. González, *Mecánica de fractura*, 1st ed. en Derecho, no. 2, 7, 13, 16, 18, 22, 26, 27, 29, 30, 34. País Vasco: Universidad del País Vasco, Servicio Editorial, 2002.
- [79] D. R. Askeland, P. P. Fulay, y W. J. Wright, *The science and engineering of materials*, 6th ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2011.
- [80] «Application of Direct Current Potential Drop for the J-Integral vs. Crack Growth Resistance Curve Characterization», en *Evaluation of Existing and New Sensor Technologies for Fatigue, Fracture and Mechanical Testing*, ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2015, pp. 97-112. doi: 10.1520/stp158420140057.
- [81] E. M. Castrodeza, J. T. O. Menezes, M. Chekchaki, J. A. C. Velasco, M. Cristea, y I. F. Girão, «Crack growth resistance curves of API X65 steel in sour environment through normalization technique», 2017.

- [82] «Fracture mechanics toughness test. Pt. 4: Method for determination of fracture resistance curves and initiation values for stable crack extension in metallic materials», London: BSI, 1997.
- [83] K. Wallin, *Fracture Toughness of Engineering Materials: Estimation and Application*. Warrington: EMAS Publishing, 2011.
- [84] «Evaluation of Blunting Line and Elastic-Plastic Fracture Toughness», en *Elastic-Plastic Fracture: Second Symposium, Volume II Fracture Resistance Curves and Engineering Applications*, ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1983, pp. 420-438. doi: 10.1520/stp36780s.

7 Anexos

7.1 Microestructura de las aleaciones con níquel

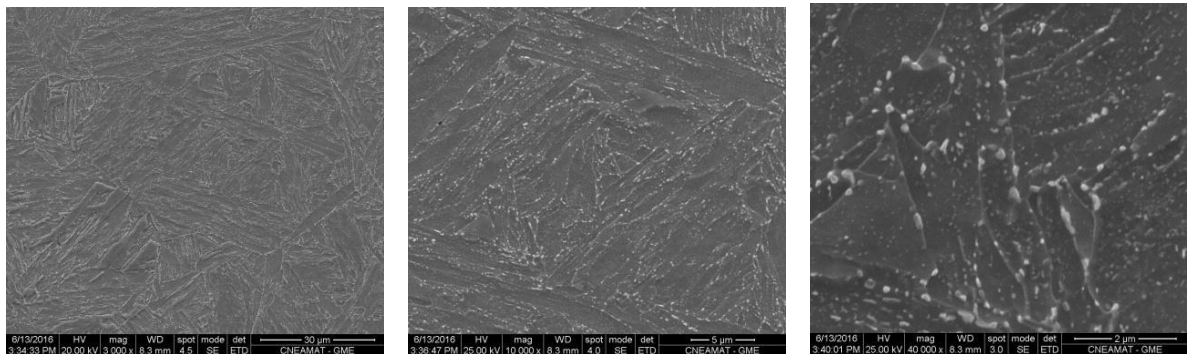


Figura 7.1 Microestructura de temple y revenido del acero con 0% p/p Ni [68]

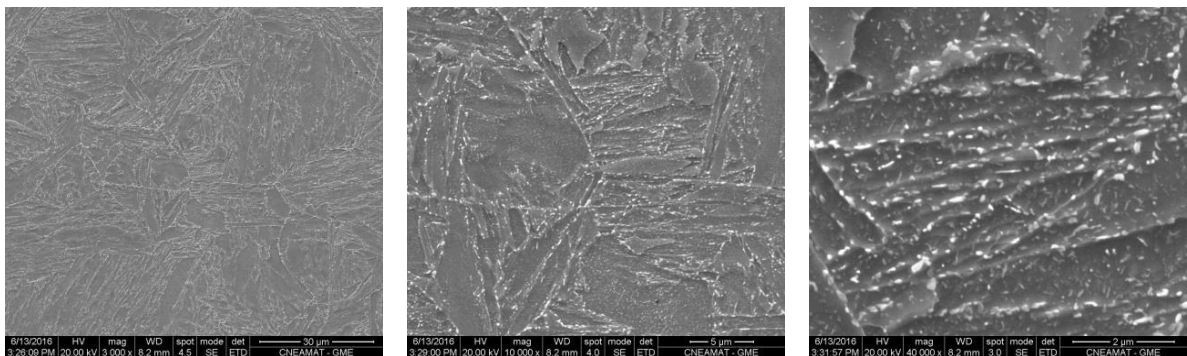


Figura 7.2 Microestructura de temple y revenido del acero con 0,5% p/p Ni [68]

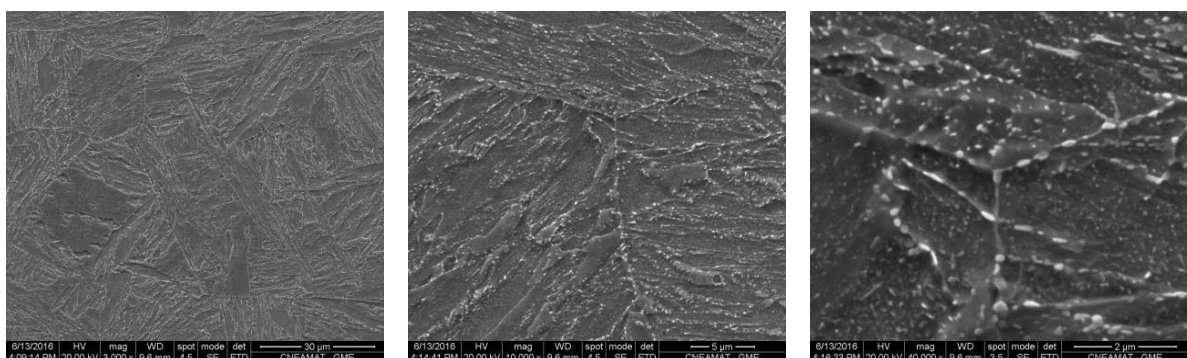


Figura 7.3 Microestructura de temple y revenido del acero con 1% p/p Ni [68]

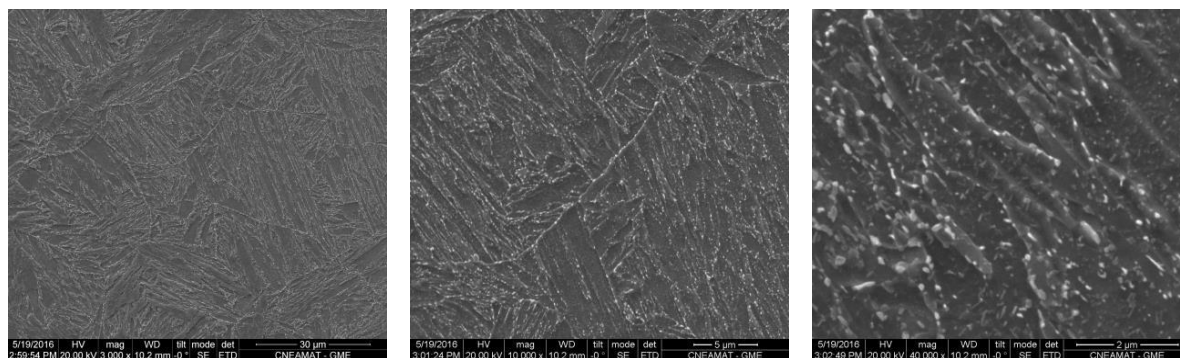


Figura 7.4 Microestructura de temple y revenido del acero con 3% p/p Ni [68]

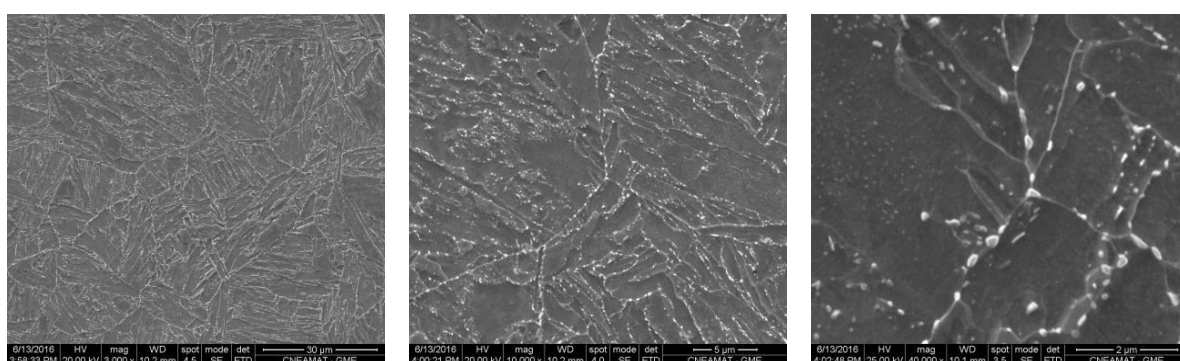


Figura 7.5 Microestructura de temple y revenido del acero con 5% p/p Ni [68]

7.2 Precarga electroquímica de hidrógeno

Tabla 7.1 Comparación de los tiempos de precarga experimentales con los calculadas teóricamente para alcanzar la saturación de H en las probetas

Probeta	Tiempo de precarga experimental (hs)	Tiempo de precarga para saturación estimados según la 2 ^{da} ley de Fick (hs)
SE(B)02	52	22
SE(B)03	48	
SE(B)05	43	
SE(B)08	41	27
SE(B)13	49	29
SE(B)17	44	34
SE(B)18	43	
SE(B)22	45	46
SE(B)23	47	

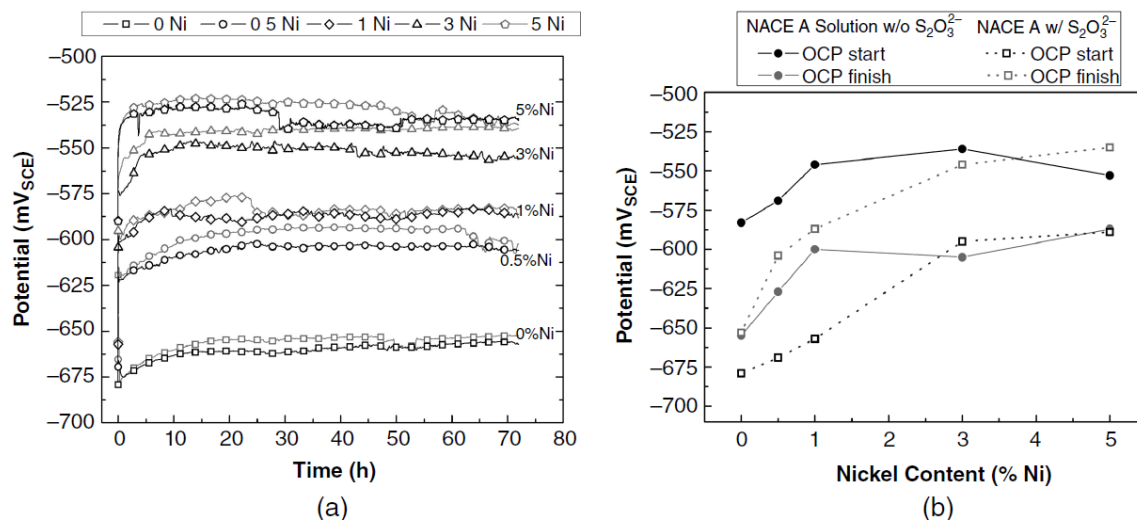


Figura 7.6 a) Evolución de OCP en aceros con distinto contenido de Ni durante las 72 hs de exposición en solución NACE TM 0177 A alternativa. b) OCP al inicio del ensayo y luego de 72 hs en solución NACE TM 0177 A y en solución NACE TM 0177 A alternativa [6],[8]

7.3 Ensayos de fractura

Tabla 7.2 Longitud de fisura inicial a_0 , relación a_0/W , longitud de fisura final a_f y crecimiento estable de fisura Δa

Probeta	a_0 (mm)	a_0/W	a_f (mm)	Δa (mm)
SE(B)01	9,58	0,6	10,37	0,79
SE(B)02	8,72	0,5	10,17	1,45
SE(B)03	8,03	0,5	9,76	1,73
SE(B)05	8,92	0,6	10,56	1,64
SE(B)06	10,77	0,7	12,03	1,26
SE(B)08	9,01	0,6	10,49	1,48
SE(B)11	9,70	0,6	11,45	1,75
SE(B)13	9,23	0,6	10,34	1,11
SE(B)16	10,52	0,7	11,22	0,71
SE(B)17	9,39	0,6	10,59	1,21
SE(B)18	9,15	0,6	10,57	1,42
SE(B)21	10,48	0,7	11,39	0,91
SE(B)22	9,06	0,6	10,51	1,45
SE(B)23	8,64	0,5	10,13	1,49

Tabla 7.3 Tiempos de preparación y montaje de probeta en máquina de ensayo, tiempo de ensayo y tiempo total de exposición al aire (desde fin de precarga de H hasta fin de ensayo de fractura)

Probeta	Tiempo de montaje (min)	Tiempo de ensayo (min)	Tiempo total al aire (hs)
SE(B)02	42	166	3,5
SE(B)03	41	-	-
SE(B)05	32	397	7,2
SE(B)08	42	145	3,1
SE(B)13	37	121	2,6
SE(B)17	60	105	2,8
SE(B)18	32	400	7,2
SE(B)22	33	119	2,5
SE(B)23	30	371	6,7

7.4 Análisis de curvas de resistencia (UC y DCPD)

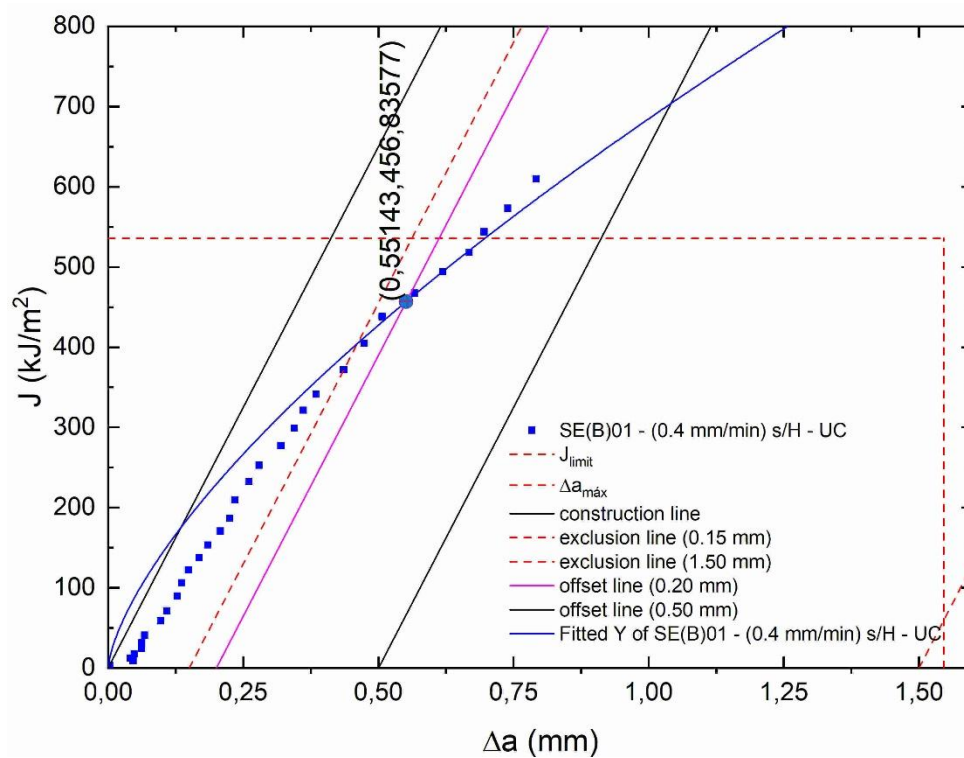


Figura 7.7 Curva R obtenida por UC para probeta SE(B)01

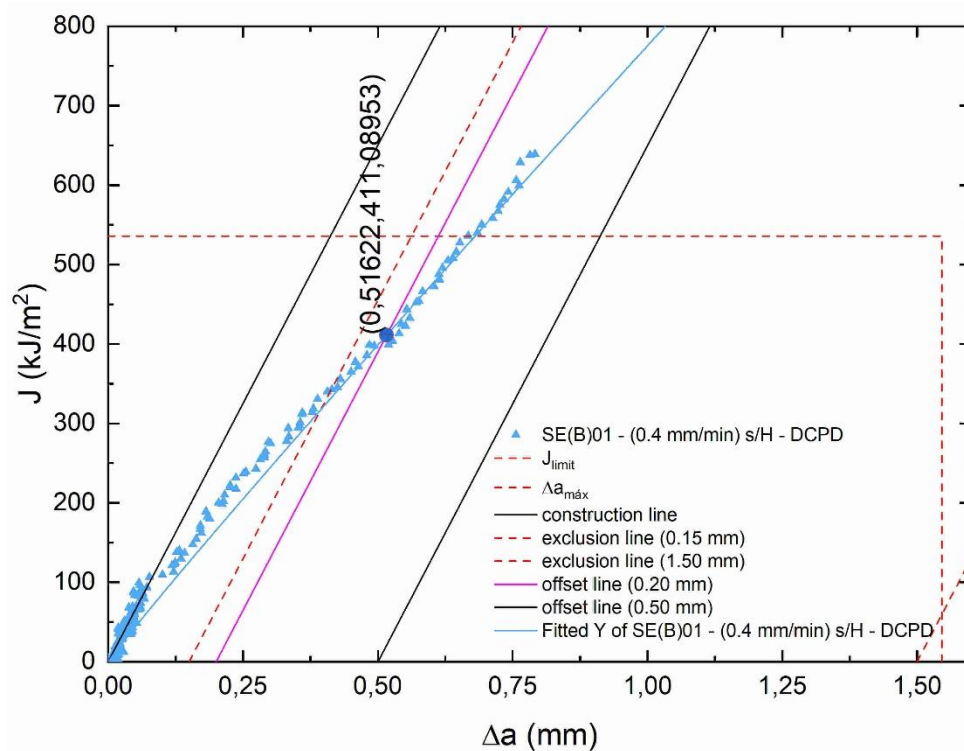


Figura 7.8 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)01

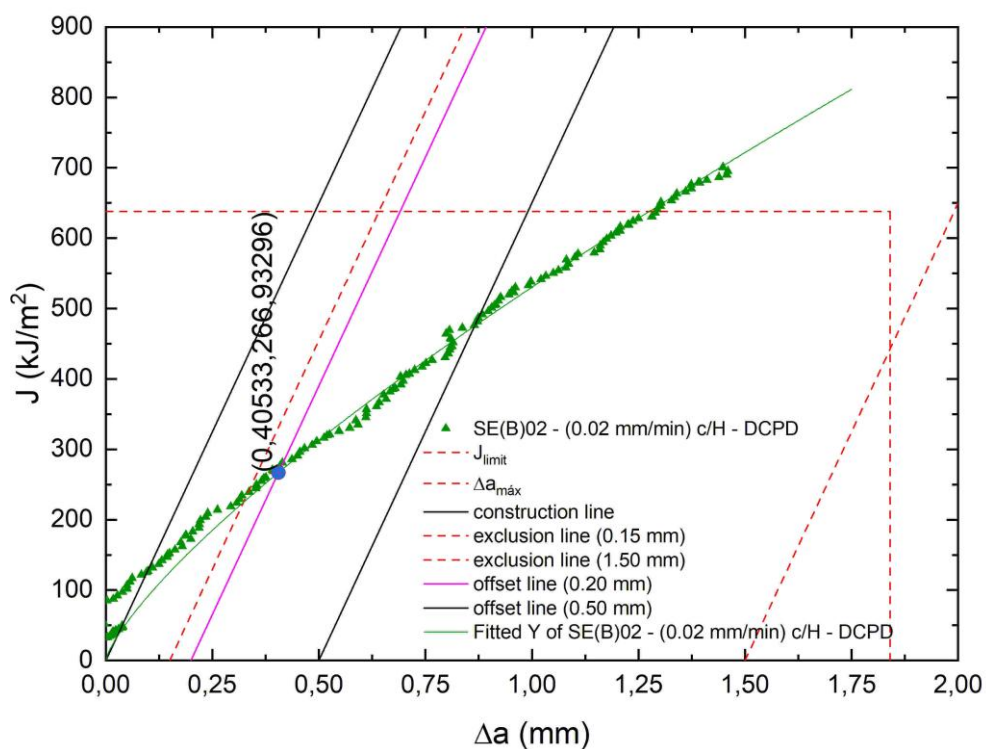


Figura 7.9 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)02

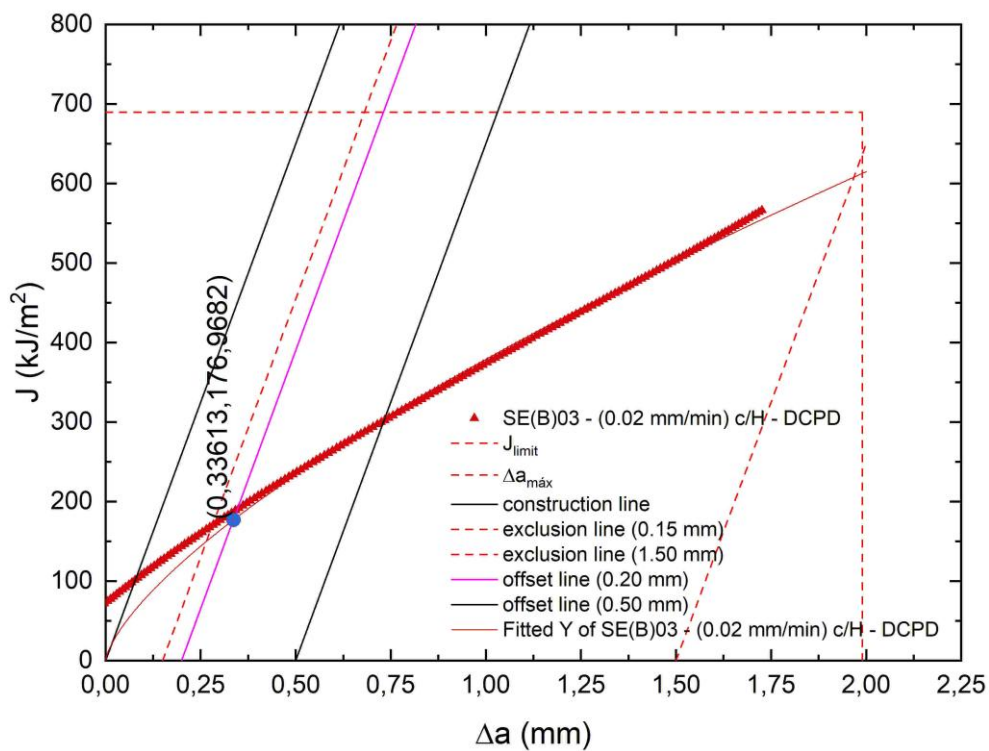


Figura 7.10 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)03

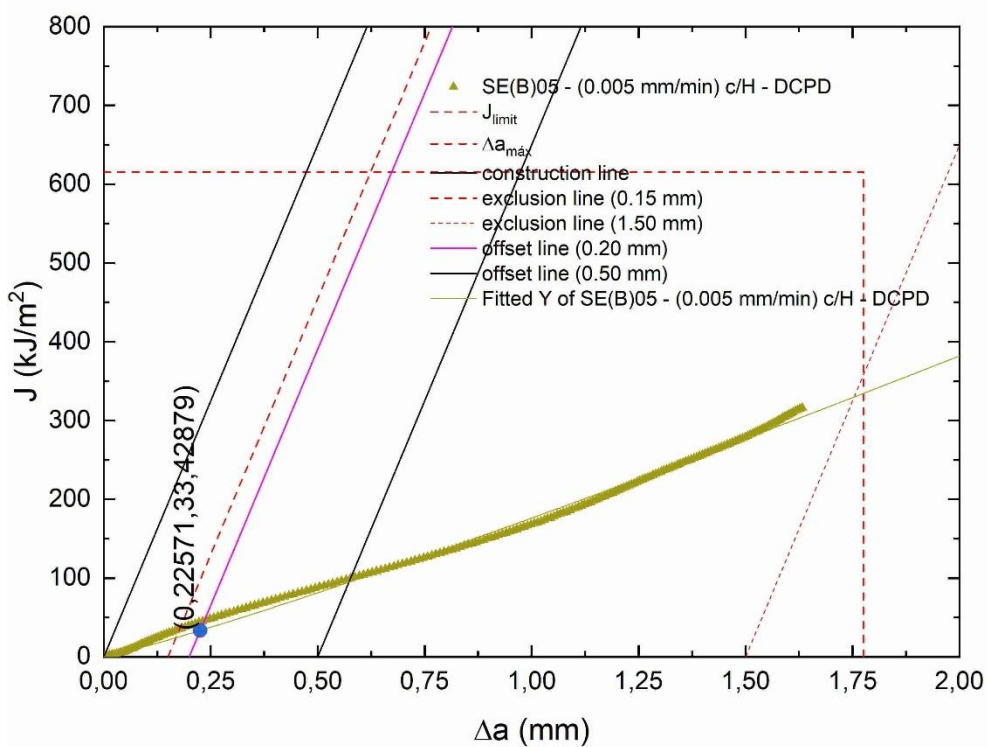


Figura 7.11 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)05

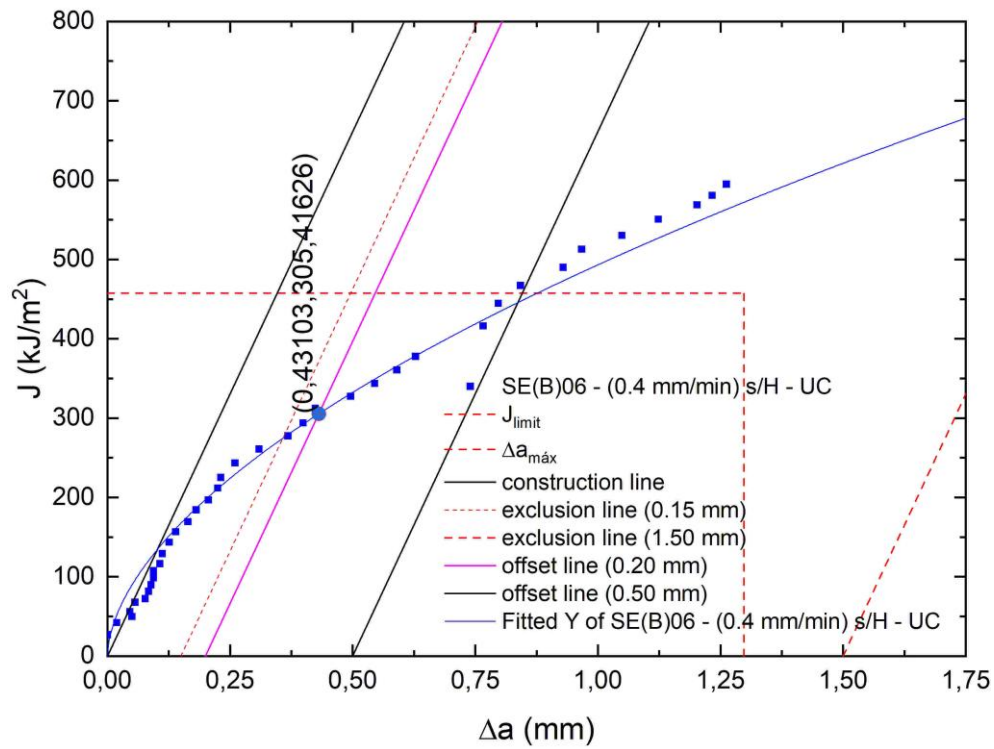


Figura 7.12 Curva R obtenida por UC para probeta SE(B)06

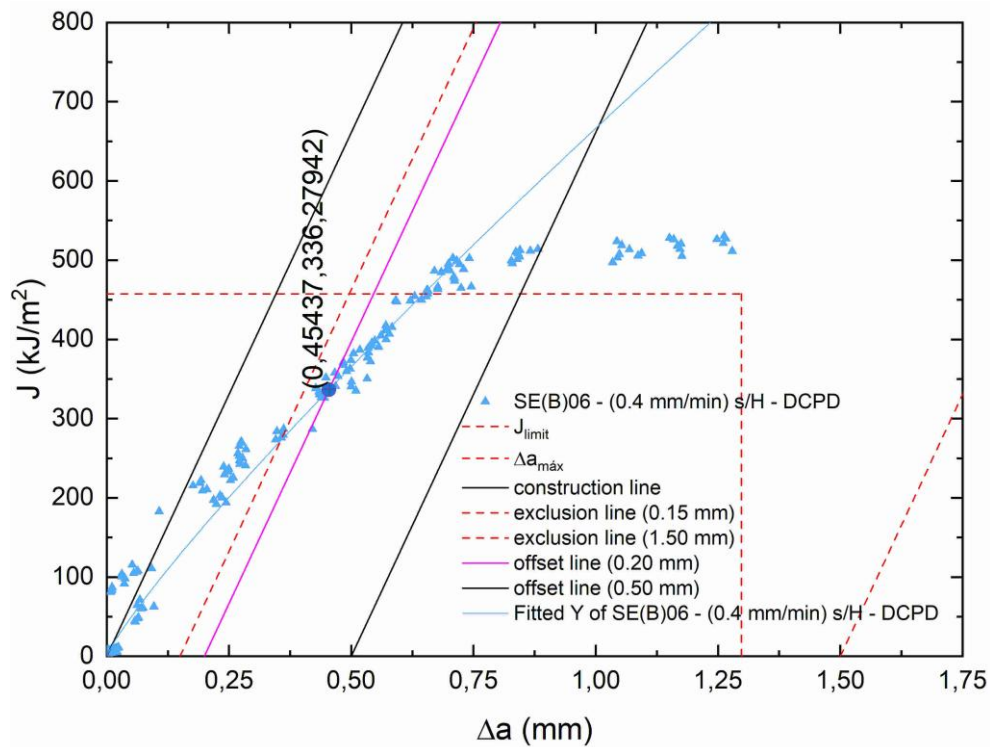


Figura 7.13 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)06

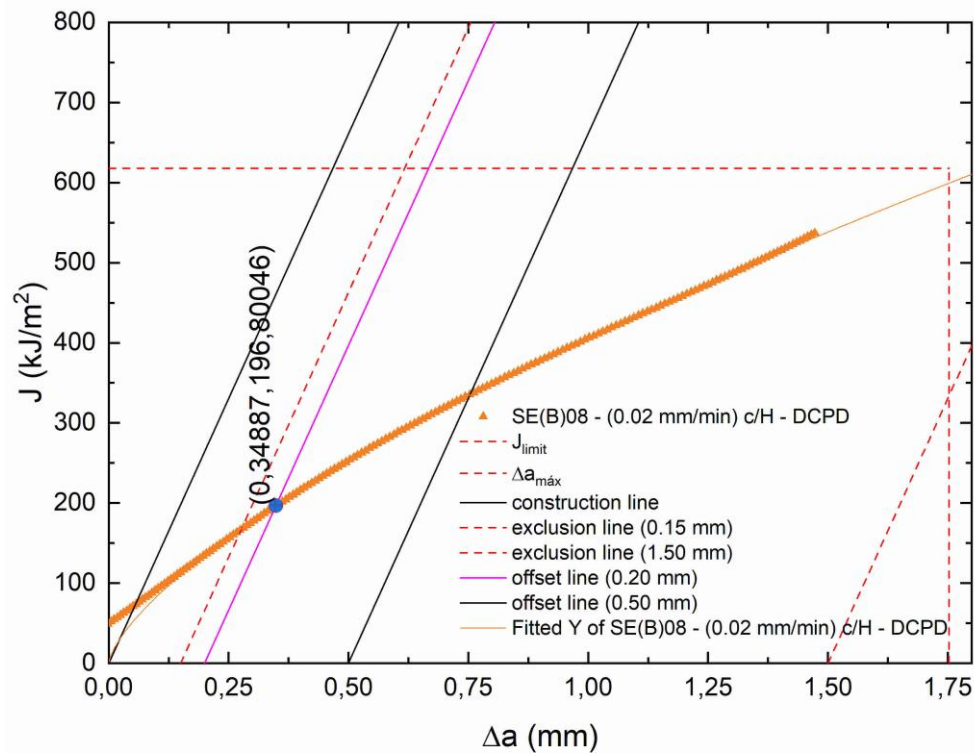


Figura 7.14 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)08

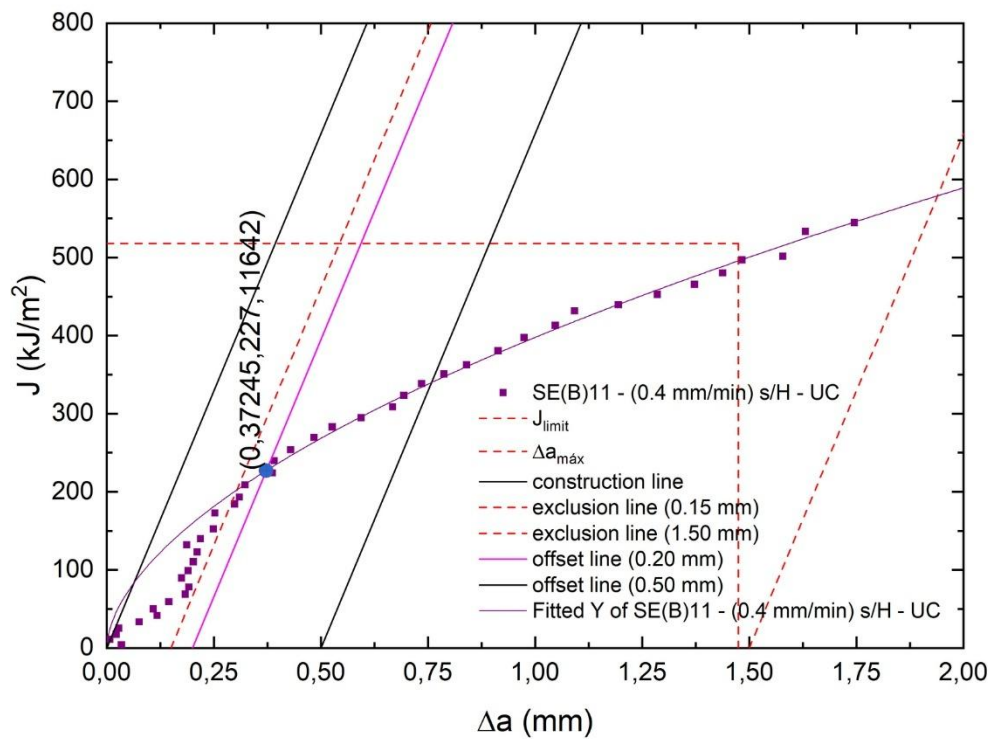


Figura 7.15 Curva R obtenida por UC para probeta SE(B)11

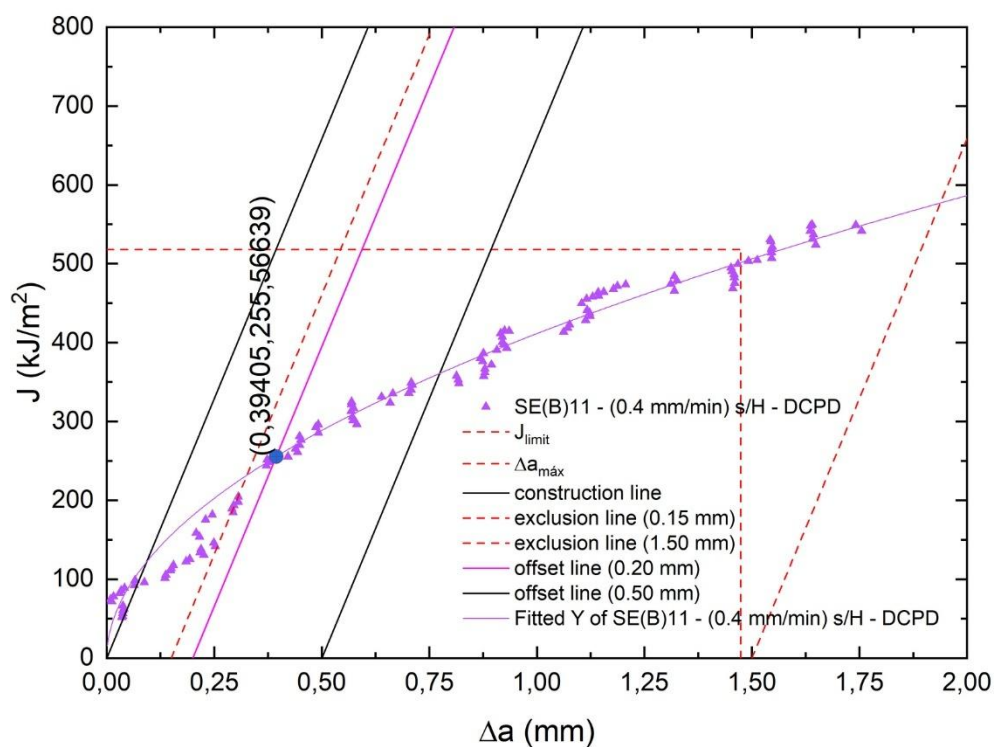


Figura 7.16 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)11

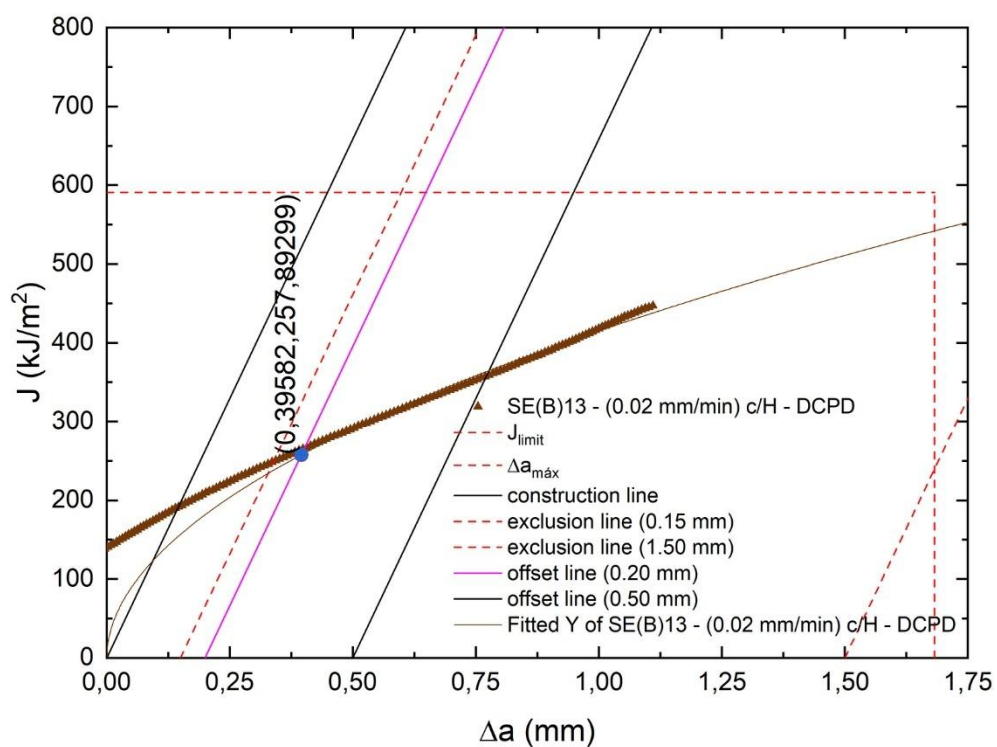


Figura 7.17 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)13

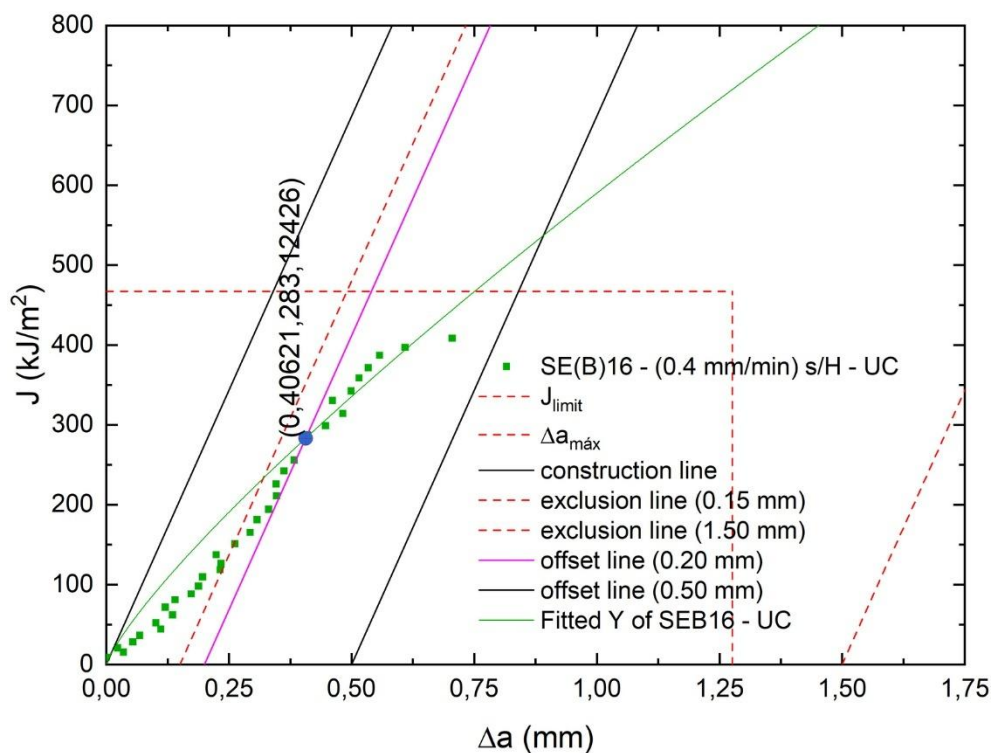


Figura 7.18 Curva R obtenida por UC para probeta SE(B)16

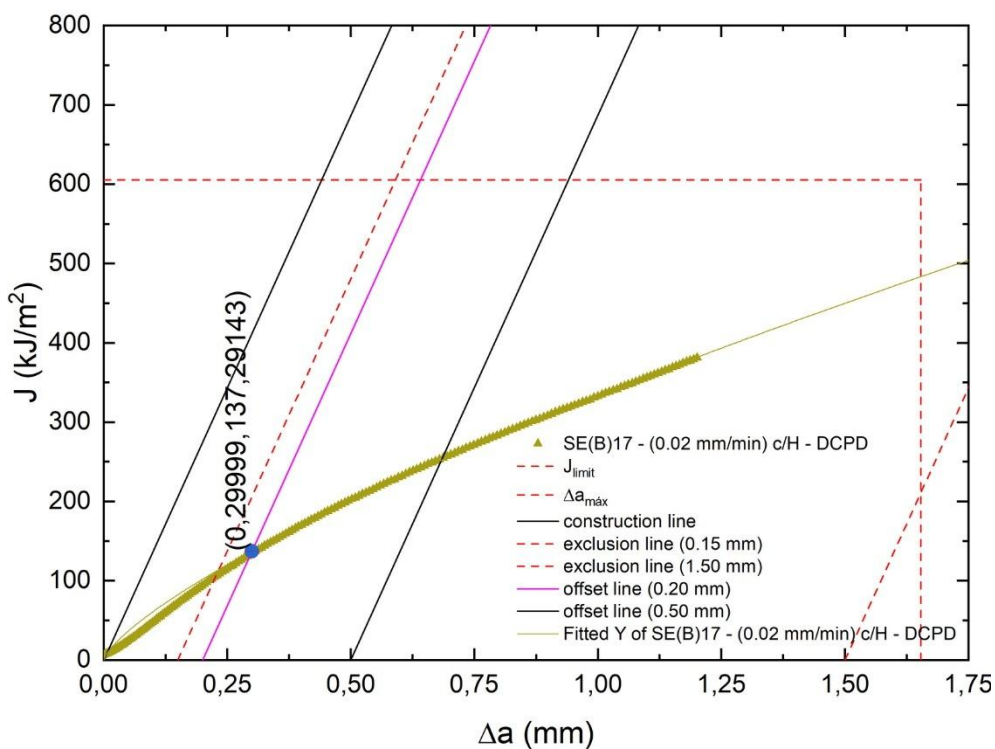


Figura 7.19 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)17

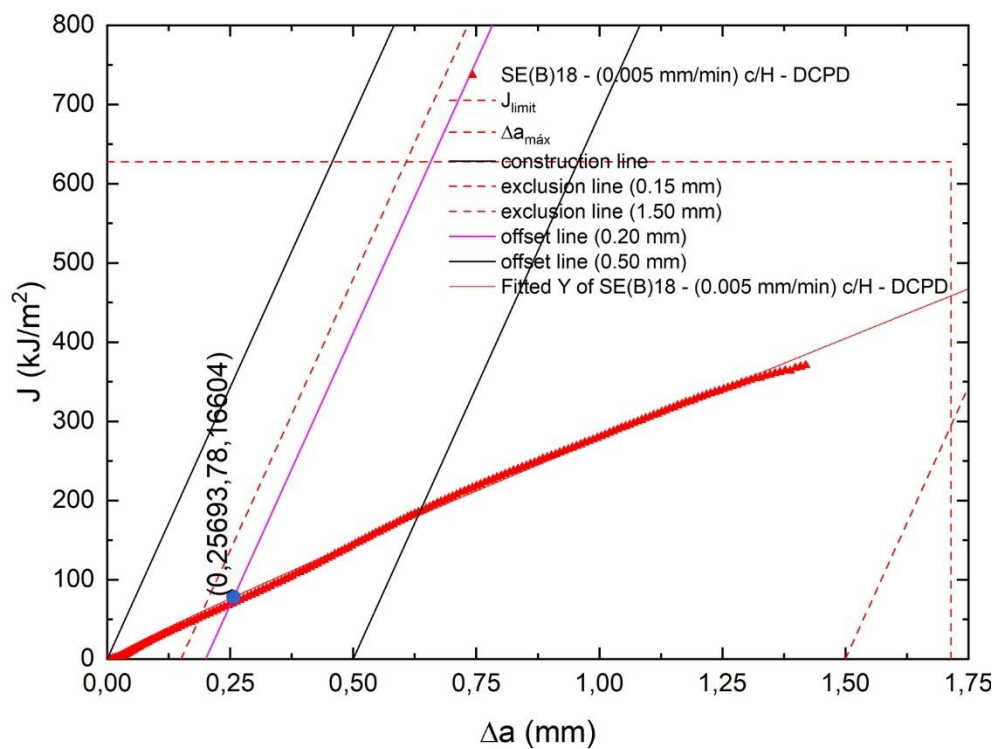


Figura 7.20 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)18

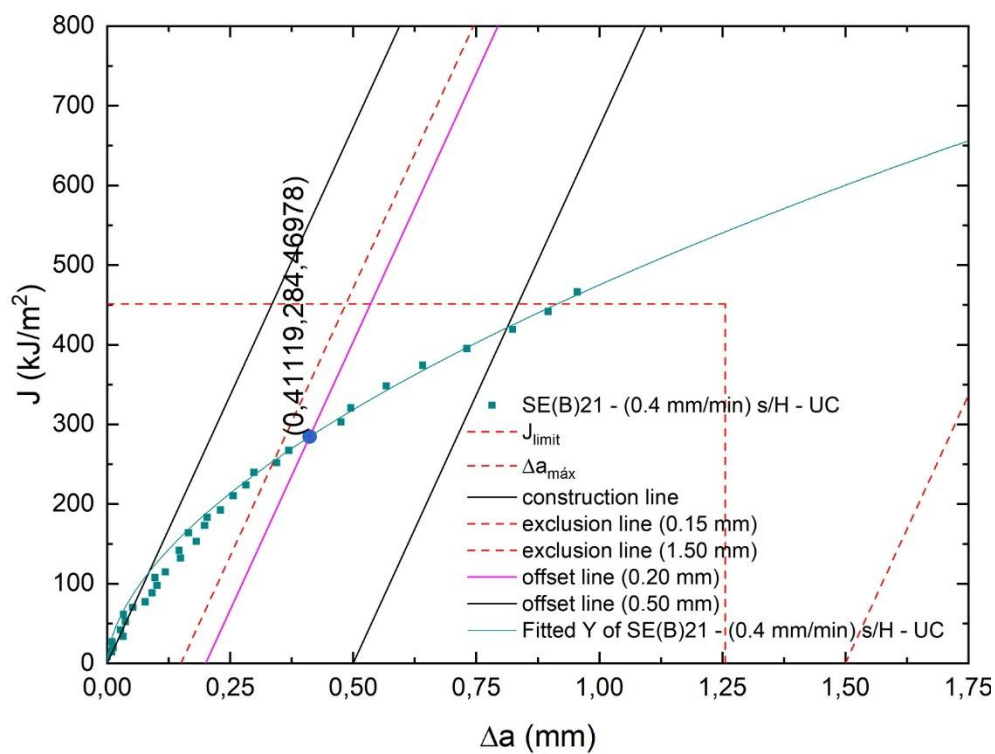


Figura 7.21 Curva R obtenida por UC para probeta SE(B)21

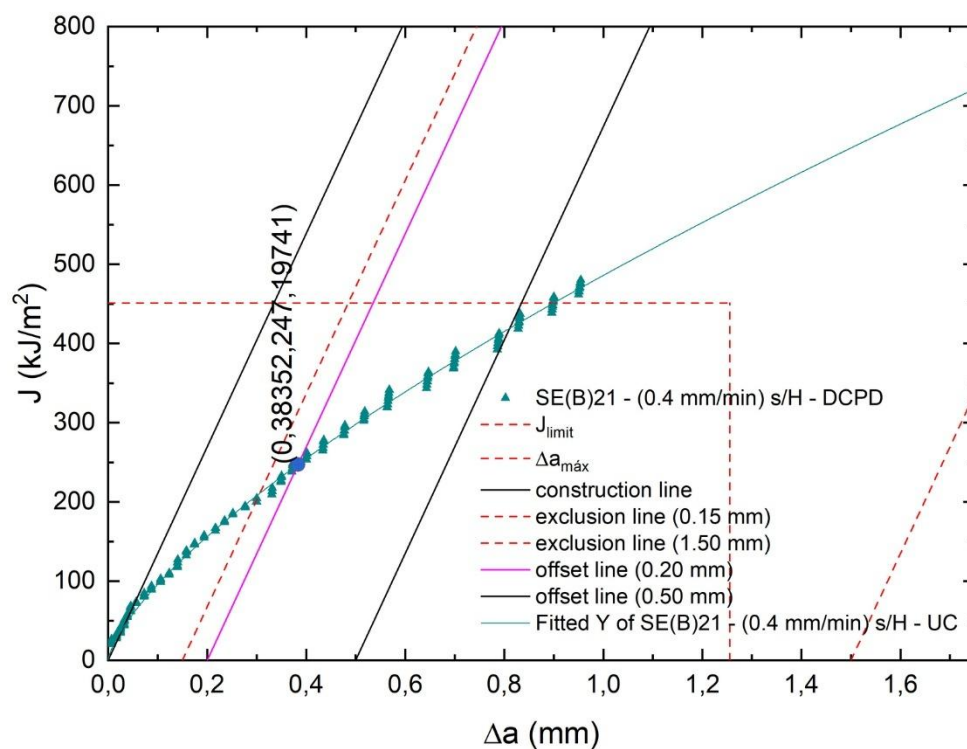


Figura 7.22 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)21

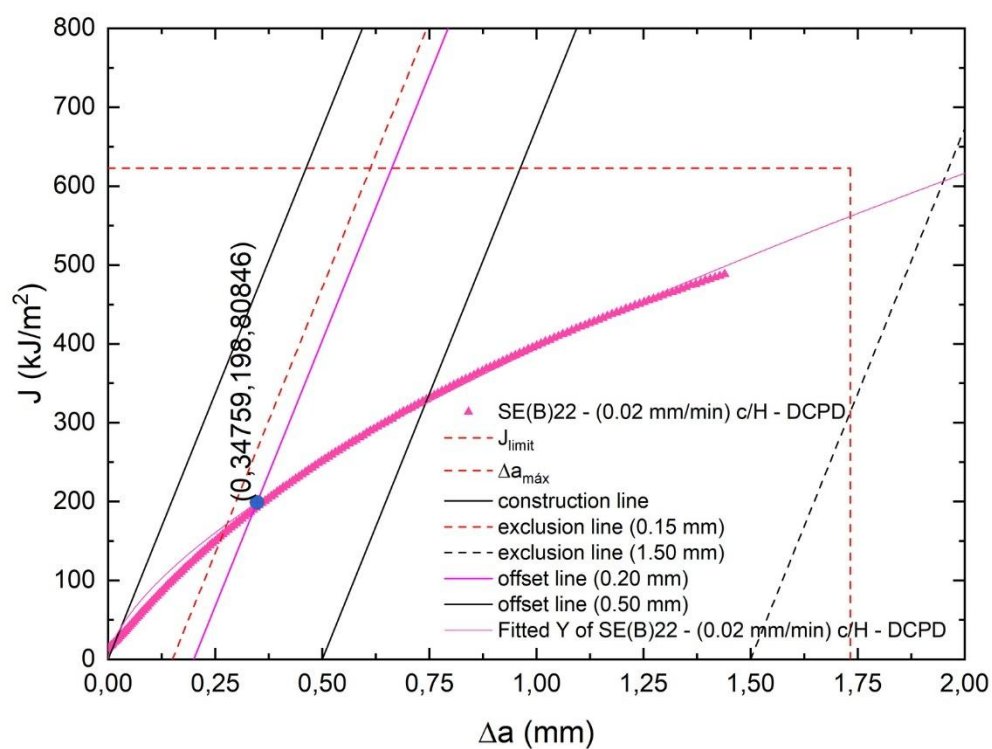


Figura 7.23 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)22

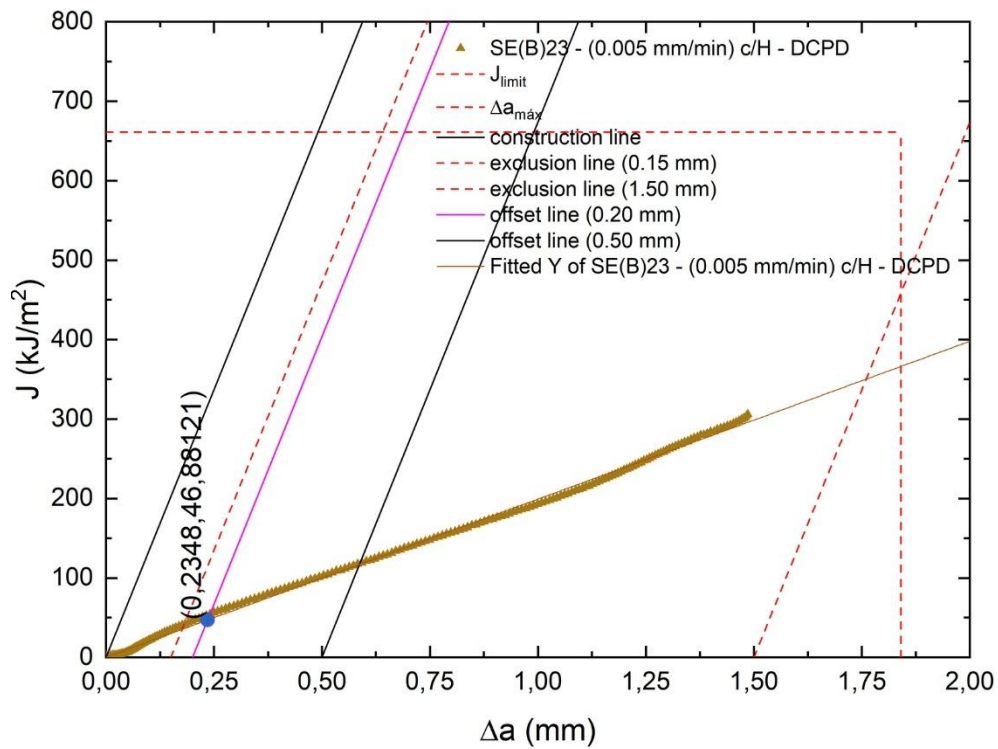


Figura 7.24 Curva R obtenida por DCPD para probeta SE(B)23

Tabla 7.4 Calificación de J_Q como J_{IC}

Probeta	UC	DCPD	RDN
SE(B)01	$J_Q \neq J_{IC}$	$J_Q \neq J_{IC}$	$J_Q \neq J_{IC}$
SE(B)02	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)03	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)05	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)06	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)08	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)11	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)13	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)16	$J_Q = J_{IC}$	-	$J_Q \neq J_{IC}$
SE(B)17	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)18	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)21	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)22	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$
SE(B)23	-	$J_Q = J_{IC}$	$J_Q = J_{IC}$