



**SUSCEPTIBILIDAD A LA FRAGILIZACIÓN POR
HIDRÓGENO DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA:
COMPORTAMIENTO EN AMBIENTES MARINOS Y
MODELIZACIÓN DE PATRONES DE AGRIETAMIENTO**

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor en
Ingeniería Aplicada por la Universidad de
Navarra por

Garikoitz Artola Beobide

Bajo la dirección de

Dr. Javier Aldazabal Mensa

Dra. Ana Isabel Fernández Calvo

Donostia-San Sebastián, diciembre de 2018



tecnun
Universidad
de Navarra

UNIVERSIDAD DE NAVARRA
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS



SUSCEPTIBILIDAD A LA FRAGILIZACIÓN POR
HIDRÓGENO DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA:
COMPORTAMIENTO EN AMBIENTES MARINOS Y
MODELIZACIÓN DE PATRONES DE
AGRIETAMIENTO

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor en Ingeniería Aplicada
por la Universidad de Navarra por

Garikoitz Artola Beobide

Bajo la dirección de

Dr. Javier Aldazabal Mensa

Dra. Ana Isabel Fernández Calvo

Donostia-San Sebastián, diciembre de 2018

Agradecimientos

Gracias a mi familia y, sobre todo, a Yoana por no dejarme tirar la toalla y a Madalen por entender que aitatxo tenía que trabajar en lugar de jugar. Desarrollar este trabajo a tiempo parcial y en un entorno profesional de alta demanda sólo ha sido posible gracias a vuestro apoyo y comprensión diaria.

Gracias Javi por tu amistad, por hacer fácil lo difícil y tu inagotable optimismo, generosidad y entusiasmo por la ciencia. Espero que sigamos encontrando la forma de trabajar juntos durante mucho tiempo.

Gracias el equipo de Ik4-Azterlan, que ha facilitado el trabajo en la medida de lo posible, especialmente a Ana por su co-dirección, a David A., Itziar y Maider por cubrir mi falta de disponibilidad con los clientes en la recta final, Urko, Asier, Naiara y Ricardo por su apoyo en la parte experimental, a Josean y David P. por compartir su experiencia en la fragilización por hidrógeno, y a Xabi y Julián por ofrecerme la oportunidad de realizar la tesis a tiempo parcial y haber elegido los momentos adecuados para darme un empujoncito.

Gracias a los equipos de trabajo del proyecto en el que se enmarca gran parte de este trabajo, Vicinay Cadenas, S.A., Vicinay Marine Innovación, A.E.I., Gerdau Aceros Especiales, S.L., Instituto de las Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (CSIC) e Ik4-Tekniker (Fundación Tekniker). En especial a Alberto por tu predisposición a ayudar en todo momento.

Gracias al apoyo institucional del Ministerio de Economía y Competitividad que ha financiado una parte importante del trabajo realizado en el marco del proyecto “Fondeo ad-hoc” (IPT-2012-1167-120000) con apoyo de los fondos FEDER.

Contenido

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Tendencias en el empleo de los aceros de alta resistencia.....	2
1.2. Importancia de la fragilización por hidrógeno.....	4
1.3. Corrosión y fragilización en servicio.....	8
1.4. Objetivos.....	9
Capítulo 2. Revisión bibliográfica.....	11
2.1. El daño por hidrógeno en los metales.....	12
2.2. Breve historia de la fragilización por hidrógeno.....	17
2.3. El hidrógeno en los aceros.....	23
2.3.1. El origen del hidrógeno: interno y externo.....	23
2.3.2. La solubilidad y la difusión del hidrógeno en los aceros.....	26
2.4. Modelización de la fragilización ambiental por hidrógeno.....	29
Capítulo 3. Materiales.....	35
3.1. Acero de cadenas.....	36
3.2. Acero de tornillería.....	42
3.3. Ánodos y recubrimiento galvánico.....	46
3.4. Electrolito.....	47
Capítulo 4. Método experimental.....	49
4.1. Métodos de ensayo para la fragilización por hidrógeno.....	50
4.1.1. Métodos indirectos.....	50
4.1.2. Métodos directos.....	53
4.2. Metodología de ensayo con anillos de tensión.....	57
4.3. Tracción a baja velocidad de deformación.....	61
4.3.1. Procedimiento de trabajo.....	61
4.3.2. Incidencias y ajustes.....	66

Capítulo 5. Resultados experimentales y discusión	67
5.1. Susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en aceros de grado R4 y R5 para cadenas de fundeo.....	68
5.1.1. Patrones de agrietamiento.....	78
5.2. Fragilización por hidrógeno interno y externo del acero 30MnB5 para tornillería de clase 10.9.....	84
5.2.1. Estudio de la fragilización interna	84
5.2.2. Susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno externo del acero 30MnB5 para tornillos galvanizados clase 10.9.....	86
5.2.3. Patrones de agrietamiento.....	89
Capítulo 6. Modelización	93
6.1. Modelo de desplazamientos.....	94
6.2. Modelo de crecimiento de grietas.....	101
6.3. Modelo de difusión	104
6.4. Integración de la fragilización y la simulación de los patrones de agrietamiento a baja velocidad de deformación.....	108
Capítulo 7. Conclusiones.....	115
Capítulo 8. Líneas de trabajo futuro.....	119
Capítulo 9. Referencias	121

Capítulo 1.

Introducción

En este capítulo se presentan los elementos que han motivado este trabajo. En primer lugar se introducen las tendencias en el uso de los aceros de alta resistencia. En este sentido, se hace referencia a la industria de automoción como prescriptora con influencia global en la selección de estos materiales para construcción mecánica y a las ventajas que supone su empleo en aplicaciones como las líneas de fondeo de plataformas petrolíferas o en el sector de la tornillería.

A continuación, entra en escena la fragilización por hidrógeno como elemento que limita el empleo de estos aceros. Con el fin de exponer los términos de esta limitación, se presentan dos casos paradigmáticos de rotura de componentes de alta resistencia afectados por la fragilización por hidrógeno.

En tercer lugar, se expone un escenario en el que las condiciones de servicio favorecen la aparición de los fenómenos de fragilización por hidrógeno. En concreto, se pone el foco en la influencia que ejercen las estrategias de protección contra la corrosión en la captación de hidrógeno por parte de los metales.

El capítulo se cierra con la descripción explícita de los objetivos de este trabajo.

1.1. Tendencias en el empleo de los aceros de alta resistencia

El consumo de aceros de alta resistencia está en continuo aumento por las múltiples ventajas que ofrecen estos materiales. El caso más publicitado se encuentra en el sector de automoción. Los fabricantes de automóviles, presionados por la cada vez más restrictiva regulación de emisiones de CO₂, están incrementando de forma progresiva el empleo de aceros de alta resistencia. La utilización de estos aceros conlleva una inherente reducción de emisiones y una mejora de consumo de combustible gracias al aligeramiento de los vehículos. La Figura 1 refleja esta capacidad de aligeramiento, particularizada para la sustitución de aceros tipo Bake Hardening (BH), empleados en componentes estampados, por aceros de resistencia creciente (CMn-aceros al manganeso, HSLA-aceros de alta resistencia y baja aleación/High Strength Low Alloy, CP-aceros Complex Phase y martensíticos). Un ejemplo representativo es el empleo masivo de aceros martensíticos de 1500 MPa de resistencia mecánica en el chasis de los vehículos [1].

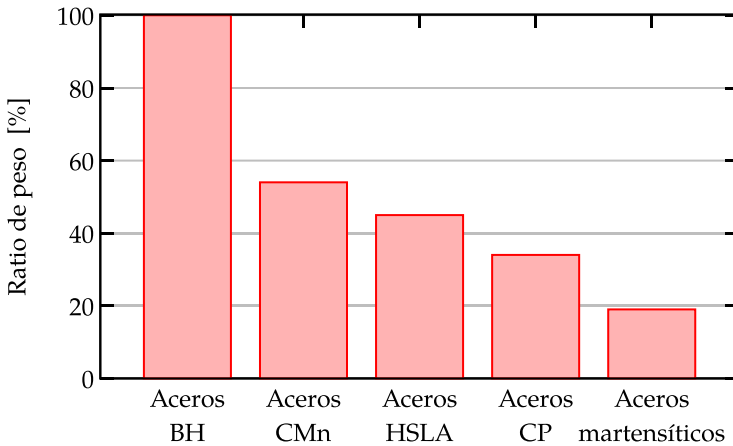
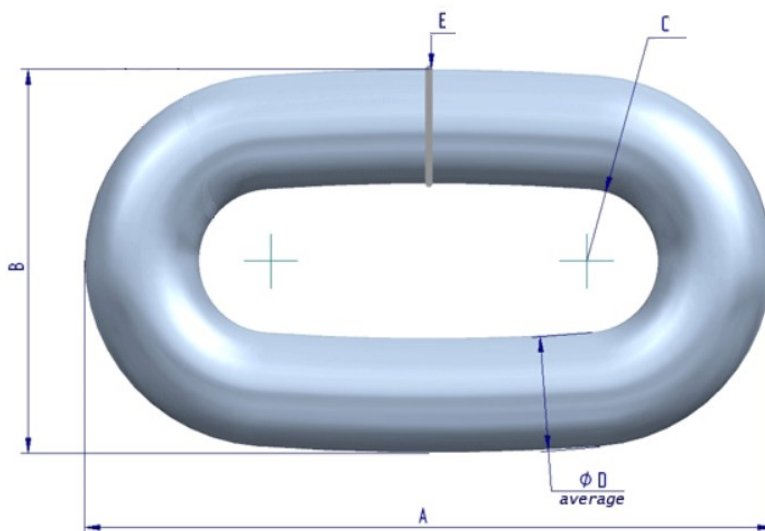


Figura 1. Potencial reducción de peso al sustituir aceros tipo Bake Hardening (BH) por aceros de mayor resistencia (adaptado de [2]).

Otros sectores, como el petrolífero, utilizan aceros de alta resistencia en elementos estructurales de sus plataformas de extracción en mar abierto [3]. En este caso, el peso es relevante por las cargas que deben mantenerse a flote y fondeadas en la posición deseada. Por ejemplo, un eslabón de cadena de fondeo sin concreto fabricado en un acero de 690 MPa de resistencia mecánica (Rm) con redondo de Ø120 mm es capaz de soportar cargas de 11000 kN. Un acero de 1000 MPa de resistencia permite reducir el diámetro un 20% y el peso de la

línea de fundeo un 50% y soporta las mismas cargas (Figura 2). Esto se traduce en una ventaja significativa en coste.



Rm [MPa]	Dimensiones [mm]					Peso (sumergido) [kg/m]	Capacidad de carga [kN]
	A	B	C	D	E		
>690	720	402	75	120	132	250	>11000
>1000	588	328	61	98	108	167	>11000

Figura 2. Mejoras en peso y dimensiones conseguidas gracias el empleo de aceros de mayor resistencia en eslabones de cadenas de fundeo [4].

La aproximación del sector de la tornillería a los aceros de alta resistencia se caracteriza también por la búsqueda de la reducción de costes [5]. Utilizar tornillería de clase 10.9 en lugar de clase 9.9 no sólo permite reducir el número de tornillos empleados en una unión: los flancos de los elementos unidos pueden reducirse también y el tiempo de montaje se reduce de forma significativa. La Figura 3 muestra de forma esquemática las implicaciones que tiene en términos de coste.

En definitiva, aunque el sector que más publicita el empleo de aceros de alta resistencia es la automoción, existe una fuerte tendencia a utilizar estos materiales también en otros sectores, especialmente en ingeniería marina y de estructuras.

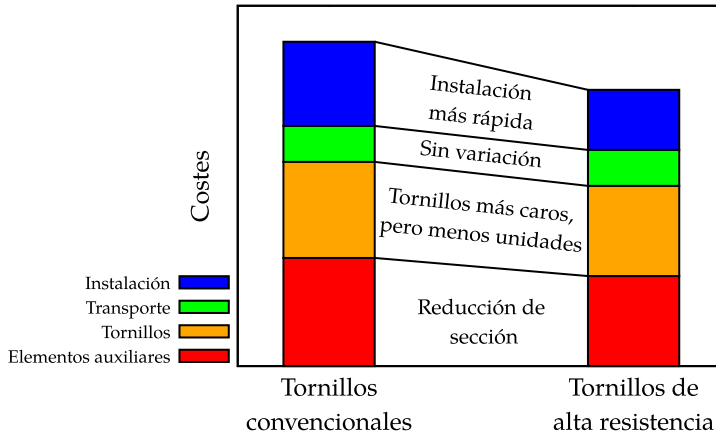


Figura 3. Esquema de mejora de competitividad en costes introducida en uniones atornilladas por el empleo aceros de alta resistencia [5].

A pesar de las atractivas ventajas que ofrece el empleo de aceros de alta resistencia, también introduce nuevos factores en el diseño de producto, que constituyen una barrera a su implantación generalizada. Este trabajo se articula en torno a uno de estos factores: la fragilización por hidrógeno.

1.2. Importancia de la fragilización por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno es un mecanismo de deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales, relacionado a menudo con los procesos de corrosión [6, 7], que afecta especialmente a los aceros de alta resistencia. El incremento en el empleo de estos aceros está motivando un creciente interés por este mecanismo en distintos sectores, incluyendo por supuesto los tres mencionados en el apartado anterior.

En el sector de automoción, por ejemplo, la irrupción de los aceros estampados en caliente ha provocado la aparición de problemas de fracturas retardadas asociadas al hidrógeno. La Figura 4 muestra una rotura de este tipo en un componente de chasis denominado “Pilar-B”. Los Pilares-B forman parte del habitáculo indeformable del vehículo y soportan su carga en caso de vuelco, de modo que la presencia de grietas en estos componentes de seguridad es inaceptable. En este caso concreto, el material se agrietó de forma espontánea (sin la aplicación de esfuerzos exteriores) a las pocas horas de haber sido estampado en caliente.



Figura 4. Grieta de rotura retardada en un componente de acero martensítico de alta resistencia estampado en caliente.

Estas grietas, en las que interviene la fragilización por hidrógeno, se caracterizan por presentar superficies de rotura con caracteres propios de las fracturas frágiles (Figura 5). El material contiguo a la grieta, en cambio, no suele presentar fragilización y permite observar el comportamiento esperado del acero de estampación en caliente. Se trata de aceros con límites elásticos y cargas de rotura superiores a los 1000 MPa y 1400 MPa respectivamente, que en condiciones de colapso normal deben responder con una rotura dúctil (Figura 6) y un alargamiento superior al 6%, pero bajo el efecto del hidrógeno ven reducida su resistencia y su alargamiento de forma drástica y localizada.

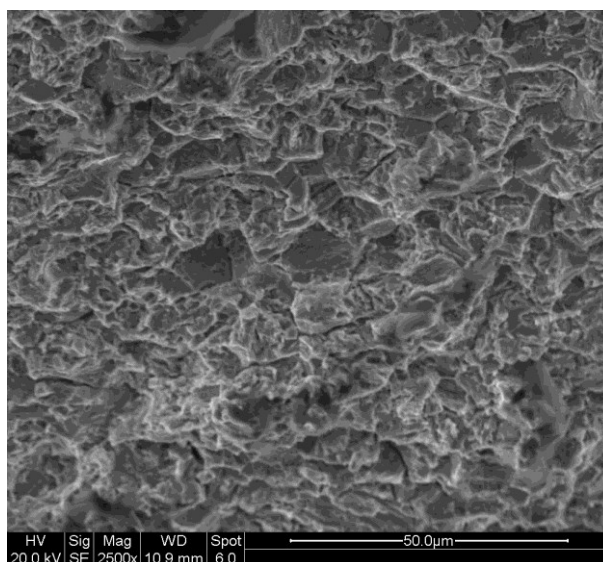


Figura 5. Fractura mixta transgranular-intergranular en la zona de rotura espontánea del componente estampado en caliente de la Figura 4.

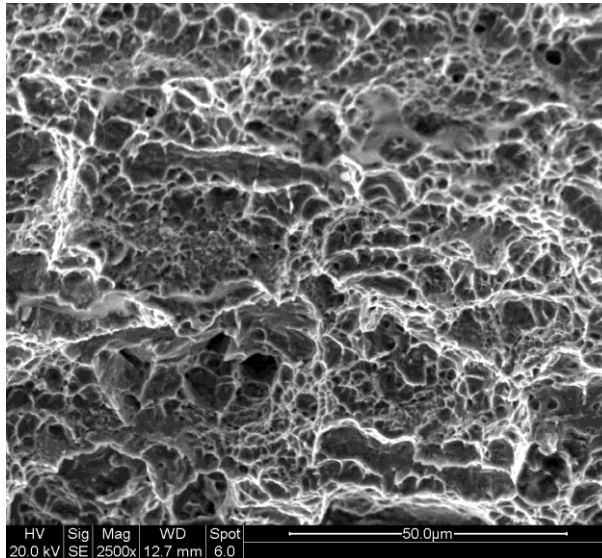


Figura 6. Microcúpulas dúctiles en la rotura, observadas en las proximidades de la fractura frágil de la Figura 5.

Este tipo de fallo suele ser absolutamente inesperado, ya que normalmente no hay motivo para que los Pilares-B sufran hidrogenación. Dado que, como se ha indicado anteriormente, los productos estampados en caliente conforman el anillo antivuelco de los vehículos, se trata de un ejemplo ilustrativo de la relevancia del estudio de la fragilización por hidrógeno. Afortunadamente, las roturas retardadas se suelen detectar en las líneas de control y montaje y las chapas estampadas en caliente rara vez desarrollan este tipo de roturas en servicio.

Esto se debe, en parte, a la importancia que tiene la triaxialidad del estado de tensiones en el desarrollo de las roturas frágiles. Las chapas de chasis trabajan en condiciones de tensión plana, lo que favorece la preponderancia de los mecanismos de colapso dúctil frente a la rotura frágil. Del mismo modo, aplicaciones en las que las secciones resistentes son mayores resultan más susceptibles a la fragilización por hidrógeno.

El caso de la tornillería es representativo de esta susceptibilidad y cuenta incluso con una normativa específica [8] respecto al control del hidrógeno en el producto final. La Figura 7 muestra un caso en el que se ha producido la rotura de un tornillo a una tensión mucho menor que la resistencia mecánica nominal del material (1000 MPa) con intervención del hidrógeno. En este caso, la

hidrogenación se produjo en servicio y el componente se rompió poco tiempo después de haber sido instalado.



Figura 7. Tornillo M56 de grado 10.9 roto a una tensión inferior a su resistencia mecánica a causa de la intervención de la fragilización por hidrógeno.

La Figura 8 muestra la severidad de la fragilización sufrida por el tornillo de la Figura 7: la superficie de fractura en la zona cercana a la superficie del tornillo presentaba un carácter frágil absolutamente intergranular, impropio de estos materiales.

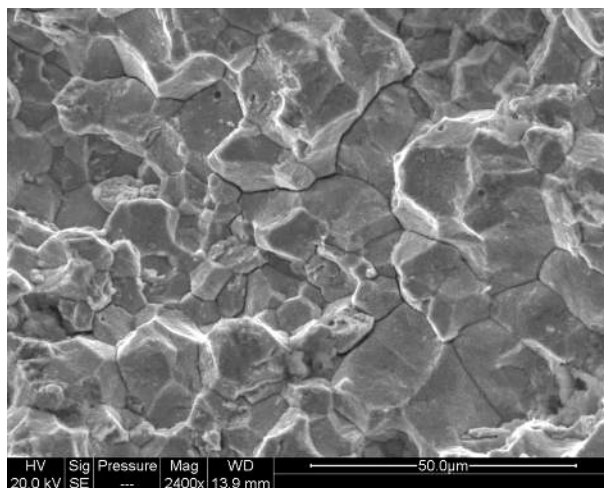


Figura 8. Rotura intergranular en la zona fragilizada por hidrógeno de un tornillo M56 de grado 10.9.

Este tipo de roturas en uniones atornilladas provoca una sobrecarga en el resto de los elementos de la unión, que deben repartirse la carga que soportaba el componente fallido. Puede así iniciarse una rotura concatenada y colapsar la unión completa. Basta imaginar las pérdidas económicas que esto generaría, por ejemplo, en una brida de torre eólica a 50 km mar adentro, para comprender la

relevancia del control de la fragilización por hidrógeno en el sector de la tornillería.

Antes de proceder con el siguiente apartado, conviene mencionar que la hidrogenación del tornillo mostrado en la Figura 7 fue facilitada por la presencia de una capa de galvanizado. La protección frente a la corrosión que ofrece el recubrimiento de zinc es contraproducente en términos de la absorción de hidrógeno en servicio por parte del acero [9].

Un caso análogo de fragilización ambiental se produce en las estructuras sumergidas. En concreto, la combinación protección catódica y aceros de alta resistencia en las líneas de fondeo de las plataformas de alta mar constituye un factor de riesgo. Las normas para el diseño y la cualificación de cadenas de fondeo así lo recogen [10, 11].

Los dos casos de fragilización en servicio recién mencionados, el de los tornillos de gran métrica y el de las cadenas de fondeo, son el objeto de estudio de este trabajo.

1.3. Corrosión y fragilización en servicio

El mantenimiento es uno de los factores de coste más relevantes en estructuras estáticas situadas en localizaciones de difícil acceso. Uno de los casos más representativos es el mantenimiento de equipos flotantes, como pueden ser las plataformas de extracción de petróleo y los aerogeneradores offshore: no es viable retornar completamente estas estructuras a dique seco para inspeccionar, reparar y sustituir los componentes deteriorados [12]. Los elementos en los que se centra este trabajo, las cadenas de fondeo y la tornillería de gran métrica constituyen una parte fundamental de este tipo de estructuras.

En general, el deterioro más acuciante en este tipo de componentes a la intemperie es la corrosión. Además, en el caso de las estructuras offshore, hay que tener en cuenta que la acción corrosiva del medio marino es una de las más agresivas que existen en la naturaleza.

Para alargar la vida en servicio de los aceros en alta mar, se suele recurrir al empleo de la protección catódica, sin embargo, la opción más extendida para la protección de tornillería expuesta a la intemperie es el empleo de recubrimientos de acción galvánica. En ambos casos, la protección contra la corrosión es un factor de riesgo para la hidrogenación de los aceros, ya que el mecanismo mediante el cual inhiben la oxidación provoca un aumento de la concentración de hidrógeno en el medio corrosivo.

La respuesta más conservadora sería utilizar aceros de resistencia media y baja, por su menor susceptibilidad a la fragilización que los aceros de alta resistencia. De hecho, la normativa especialmente centrada en la eliminación del riesgo de agrietamientos por hidrógeno, como las normas ISO 15156-1 y 15156-2, que regulan la selección de materiales para maquinaria que contiene gases de muy alta toxicidad (H_2S), prohíben utilizar aceros de alta resistencia así como cualquier tipo de protección galvánica [13, 14]. La contrapartida que hay que pagar es un mayor consumo de material.

Así, salvo en casos concretos obligados por normativa, la solución más competitiva requiere buscar un equilibrio entre los tres factores resistencia-corrosión-hidrogenación. El compromiso en términos de hidrógeno se encuentra en retrasar al máximo la corrosión de los elementos estructurales, sin que las medidas aplicadas provoquen fallos frágiles a cargas mucho menores que las de diseño.

1.4. Objetivos

En este trabajo se aborda el estudio de la fragilización en servicio causada por la protección contra la corrosión marina en dos aplicaciones específicas:

- Las cadenas de fondeo protegidas mediante la aplicación de un potencial catódico.
- Las uniones atornilladas de alta resistencia protegidas por un recubrimiento galvánico.

Se han reproducido en laboratorio distintas condiciones de trabajo de ambas casuísticas con objeto de estudiar varios factores relacionados con el desempeño de los aceros utilizados industrialmente en ambientes marinos. En concreto, los objetivos principales han sido cuatro:

1. Determinar la influencia de la temperatura del agua marina (para climas fríos y tropicales) en la susceptibilidad a la fragilización de una selección de aceros de fondeo grado R4 y R5 de alto límite elástico, sometidos a distintos niveles de protección catódica [15]: en condición de corrosión libre, con la protección recomendada para los sistemas de fondeo (-850 mV) y con una sobreprotección desaconsejada por la normativa (-1200 mV).
2. Determinar la existencia de fragilización por hidrógeno interno provocada durante el proceso de fabricación de tornillos de acero al Boro de clase 10.9.

3. Determinar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno provocada en tornillos de clase 10.9 por la presencia de un recubrimiento de zinc aplicado por galvanizado en caliente.
4. Desarrollar una estrategia de simulación que permita explicar cualitativamente los comportamientos observados en la parte experimental de la tesis.

Como objetivo adicional del trabajo, se incluye también el desarrollo y la implantación de nuevas capacidades y metodologías experimentales para el estudio de la fragilización por hidrógeno en el Centro Tecnológico Ik4-Azterlan.

Capítulo 2.

Revisión bibliográfica

En este capítulo se profundiza en los conceptos presentados en la introducción, de forma que el lector pueda contextualizar el trabajo que se desarrolla en los capítulos siguientes. Esta sección se ha dividido en cuatro partes:

- En primer lugar se presentan las tipologías de daño por hidrógeno y se distingue el mecanismo concreto denominado “fragilización por hidrógeno”.
- A continuación se presenta el contexto histórico de la fragilización por hidrógeno y se introduce el fenómeno, siguiendo la cronología de su investigación, desde los inicios a principios del s. XIX hasta el día de hoy.
- En tercer lugar, se tratan las particularidades del hidrógeno en solución en el campo de los productos siderúrgicos.
- Y, por último, se revisan los trabajos desarrollados en torno a la modelización de la fragilización ambiental por hidrógeno.

2.1. El daño por hidrógeno en los metales

La denominación “daño por hidrógeno” se utiliza para identificar el conjunto de tipologías de deterioro de las propiedades mecánicas en las que interviene. Siguiendo la clasificación propuesta en los ASM Handbook [16] y adoptada por otros autores [17, 18], se distinguen cinco tipos de daño que serán introducidos brevemente a continuación:

- Ampollado por hidrógeno.
- Precipitación interna de hidrógeno.
- Agrietamiento por precipitación de hidruros.
- Ataque por hidrógeno.
- Fragilización por hidrógeno.

El ampollado por hidrógeno (blistering) se produce por la recombinación del hidrógeno atómico disuelto en el metal para formar H_2 molecular gaseoso tal y como se esquematiza en la Figura 9. En condiciones en las que el material es dúctil y los puntos de acumulación de H_2 son cercanos a la superficie, la presión del gas provoca el inflado de la piel del material.

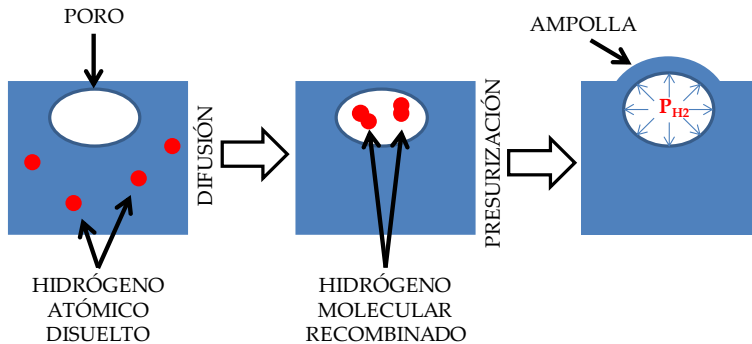


Figura 9. Secuencia de ampollado por hidrógeno.

La Figura 10 permite observar este fenómeno en una muestra de aluminio moldeado A357 (aleación con un 7% y 0.55% nominales en peso de Si y Mg respectivamente). En este caso, la barreta presentaba exceso de hidrógeno acumulado y cierta distribución de microporosidad cerrada interna. Al ser sometido al tratamiento térmico de puesta en solución del Si y el Mg (temperatura de consigna de 540 °C y 8 horas de mantenimiento), la presión

ejercida por el H_2 recombinado en los microporos fue capaz de superar la tensión de fluencia del metal (ablandado por la temperatura) y provocar las ampollas.



Figura 10. Vista macroscópica de la superficie ampollada de una probeta de aluminio [cortesía de ALFA IDEI].

La precipitación interna de hidrógeno gas es similar al caso del ampollado, pero cuando las condiciones de contorno no permiten que el metal ceda y se infle. En estos casos el hidrógeno provoca el desarrollo de zonas frágiles en el entorno de los puntos en los que se concentra (Figura 11). Las zonas fragilizadas presentan una forma circular, conocida como “copo de hidrógeno”, con el punto de concentración de gas en su centro.

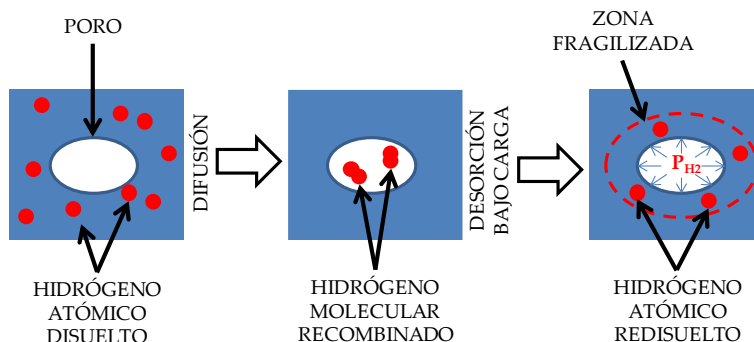


Figura 11. Secuencia de precipitación interna de hidrógeno gas.

La Figura 12 muestra un ejemplo de esta tipología de daño. En el extremo superior derecho de la figura se muestra el aspecto de la superficie de fractura de una probeta de tracción de acero S355 en estado de normalizado. Este material debería romper de forma dúctil y, sin embargo, se observan multitud de zonas circulares con el aspecto brillante propio de las fracturas frágiles. Se trata de copos de hidrógeno. Al microscopio electrónico se puede apreciar que en el centro de estos copos hay, en todos los casos, un micro-rechufe donde ha precipitado el H_2 y se encuentra rodeado de un aro de clivaje.

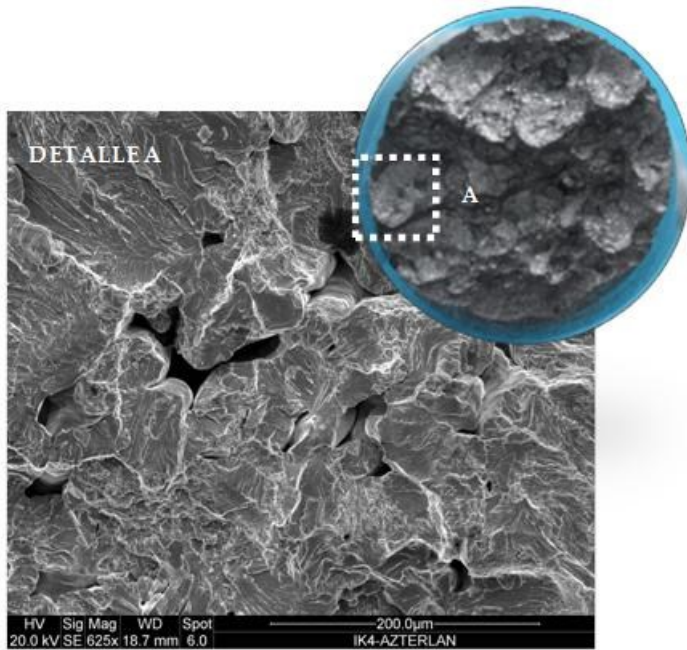


Figura 12. Vista macroscópica de la superficie de fractura de una probeta de tracción con presencia de copos de hidrógeno y detalle del centro del copo, donde un rechupe ha actuado de lugar de recombinación de H_2 .

El agrietamiento por precipitación de hidruros es un mecanismo en el que el hidrógeno facilita la aparición de fases frágiles en una matriz dúctil, lo que da lugar a pequeños crecimientos de grieta para cargas mucho menores a las de diseño. Las etapas involucradas se esquematizan en la Figura 13. Sólo se produce en metales formadores de hidruros, como el titanio, y no afecta a los materiales estudiados en este trabajo.

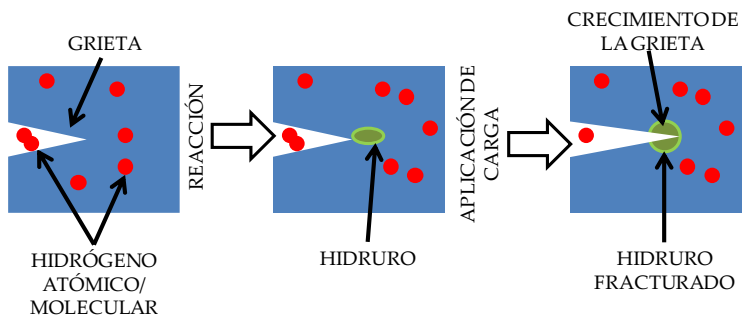
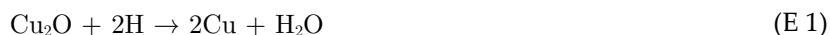


Figura 13. Secuencia de agrietamiento por precipitación de hidruros.

El ataque por hidrógeno es un modo de daño que comparte algunos rasgos con los procesos de presurización interna, con la salvedad de que en este caso el gas no tiene por qué ser hidrógeno. El origen del gas es una reacción con precipitados o inclusiones de la forma indicada en las reacciones (E 1) y (E 2).



El hueco dejado por la reducción de los óxidos o carburos es ocupado por el gas que ejerce una presión interna en el material, de acuerdo con el esquema de la Figura 14. En general, estos deterioros se producen a temperaturas elevadas.

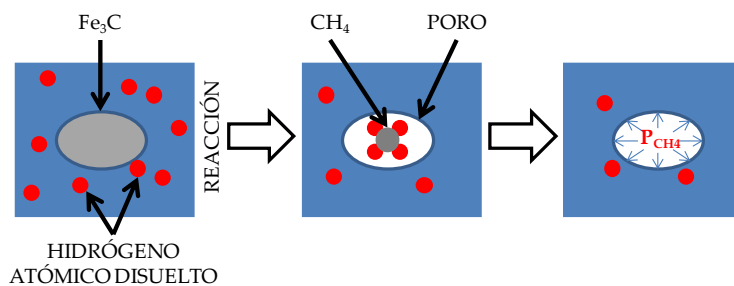


Figura 14. Secuencia de daño por hidrógeno.

Y, por último, queda introducir la fragilización por hidrógeno: el mecanismo de deterioro en el que se centra este trabajo. Se trata de un proceso en el que los átomos de hidrógeno disueltos en el metal interactúan con su microestructura reduciendo su tenacidad (Figura 15). Aunque se trate de un proceso fenomenológicamente sencillo, la correcta descripción de los mecanismos metalúrgicos que dan lugar a la pérdida de tenacidad genera controversia (aún no del todo resuelta) en la comunidad científica [19].

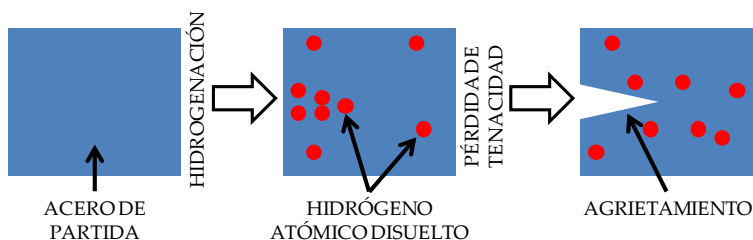


Figura 15. Secuencia de fragilización por hidrógeno.

Esto se debe en parte a que la tipología de fractura puede variar en función del elemento microestructural con el que interaccione el hidrógeno. Por ejemplo, cuando el hidrógeno se concentra en las juntas de grano, se considera que reduce la energía de los enlaces atómicos y facilita la aparición de fracturas intergranulares. La segregación del hidrógeno a precipitados incoherentes con la matriz, sin embargo, puede dar lugar a los tres tipos de rotura: dúctil, intergranular o de tipo clivaje. Evidentemente esto complica asociar a cada rotura su mecanismo íntimo de fragilización, porque no existe una correspondencia unívoca entre el modo de fallo y el estado de disolución del hidrógeno en el material.

Con objeto de evitar entrar a detalle en cada elemento microestructural, la Tabla 1 recoge un esquema de los posibles resultados de la interacción del hidrógeno con distintos componentes de la microestructura. La variedad de la casuística ha motivado el desarrollo de varias teorías para explicar la fragilización por hidrógeno, siendo patente en la actualidad que no existe una teoría unificada, sino que conviene considerar la combinación de mecanismos de fragilización.

Tabla 1. Tipologías de rotura mediando la fragilización por hidrógeno, en función de los puntos de residencia del hidrógeno (adaptado de [20]).

FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO		Localización del hidrógeno					
		Intersticial	Juntas de grano	Precipitados incoherentes	Dislocaciones	Poros y rechupes	Precipitados coherentes
Tipo de rotura	Clivaje	X		X			
	Intergranular		X	X			
	Dúctil			X	X	X	X

Es evidente que la fragilización por hidrógeno no es un fenómeno sencillo de abordar, hasta el punto de que a pesar de utilizarse la palabra “fragilización” para describirlo, ni siquiera tiene por qué implicar el desarrollo de texturas de clivaje o intergranulares. En este sentido, realizar una aproximación cronológica al fenómeno de la fragilización por hidrógeno es ilustrativo y ayuda a entender y contextualizar las teorías desarrolladas para explicarlo. Esta revisión se aborda en el siguiente apartado de este capítulo.

2.2. Breve historia de la fragilización por hidrógeno

La fragilización de los metales por interacción con gases es objeto de estudio de la comunidad científica desde principios del s. XIX. C. Despretz, en su trabajo de 1829 [21], reporta la fragilización que se produce en el hierro en contacto con gas amoniacal a alta temperatura, aunque sin relacionarlo directamente con el hidrógeno debido a que observó un efecto combinado de nitruración-hidrogenación. Se refiere, incluso, a experimentos similares realizados anteriormente por M. Berthollet, a los que no se ha tenido acceso durante la elaboración de esta memoria.

Tuvo que pasar medio siglo para que se asociara la fragilización observada con la presencia de hidrógeno. La vinculación indiscutible entre hidrógeno y fragilidad consta por primera vez en la publicación de W.H. Johnson en 1875 [22], que presenta una batería de ensayos sobre cables de hierro y acero, a raíz de los problemas de roturas inesperadas que sufrían en la industria trefiladora. En este sector era habitual acondicionar la superficie de los cables mediante un decapado ácido antes de proceder a su trefilado. Dependiendo del tipo de baño ácido, el tiempo de decapado y la acritud del material del cable, éste se fragilizaba. Los cables decapados en condiciones equivocadas ni siquiera superaban el control de calidad más rudimentario de la época: se rompían al doblarlos sobre sí mismos (plegado a 180°). En los casos en los que los materiales se fracturaban a pie de línea productiva, seguían empapados por el baño de neutralizado y se observaba un burbujeo en la superficie de fractura húmeda. Esta observación llevó a Johnson a plantear la hipótesis del hidrógeno como origen del problema.

Los experimentos de Johnson para asociar este burbujeo con la presencia de hidrógeno en el metal constaron de una primera etapa, consistente por un lado en sumergir muestras de cable de acero en un baño ácido (HCl , H_2SO_4 o HNO_3) y, por otro, sumergirlas en agua con y sin protección catódica durante un tiempo determinado. Los ácidos HCl y H_2SO_4 permiten la evolución de hidrógeno durante el decapado, mientras que el HNO_3 actúa como condición de control sin evolución de H_2 . De forma análoga, las muestras protegidas catódicamente presentan evolución de burbujas de hidrógeno en su superficie, mientras que sus contrapartes sin protección catódica actúan como condición de control sin burbujeo de hidrógeno.

La segunda parte de los experimentos consistió en ensayar mecánicamente a tracción las muestras, utilizando distintas combinaciones de tiempo y temperatura para acondicionarlas previamente.

Las fracturas provocadas inmediatamente después de la inmersión en ácidos generadores de hidrógeno y en agua con aplicación de potencial catódico presentaron superficies de rotura frágiles de carácter intergranular. Las muestras de control, sin embargo, conservaron su ductilidad original. La disolución de hidrógeno atómico en los aceros se identificó así con la fragilización de los mismos, siendo este punto corroborado poco después por T. V. Hughes [23], pero sin la publicación de resultados experimentales en este caso. Así, el trabajo de Johnson es reconocido como el que da inicio al campo de la fragilización por hidrógeno [24].

Es relevante subrayar que las probetas cargadas con hidrógeno por Johnson recuperaban la ductilidad cuando eran ensayadas a tracción tras a un tiempo de espera suficientemente largo entre la hidrogenación y el ensayo. En consecuencia, los resultados cuantitativos de Johnson demuestran que el proceso de fragilización es reversible.

Tras el trabajo de Johnson, la producción científica en temáticas relacionadas con la interacción del hidrógeno con los metales se disparó, sobre todo a partir de 1925. Tomando como referencia el número de publicaciones por año recogidas en la Figura 16, entre 1925 y 1950 se alcanzaron las 738 publicaciones/año frente a las 3 publicaciones/año entre 1825 y 1925 [25]. Aunque el incremento parece muy fuerte, la investigación en el campo de la interacción del hidrógeno con los metales presenta un crecimiento análogo al crecimiento global de la producción científica en las disciplinas físicas y químicas de la época [26].

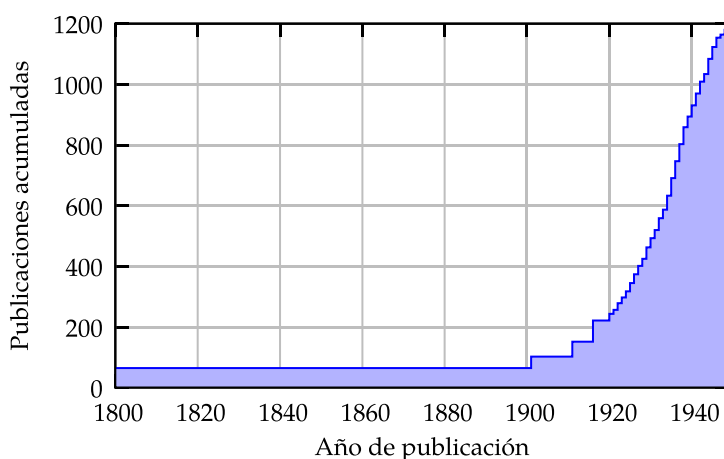


Figura 16. Actividad investigadora en el campo de la fragilización por hidrógeno desde 1800 hasta mediados del S.XX (elaborado a partir de [25]).

A pesar del incremento en el número de científicos dedicados al estudio de la fragilización y del interés de la industria militar debido a las roturas de cañones de artillería forjados en la Primera Guerra Mundial [27], los avances en el campo son limitados hasta mediados de siglo. De acuerdo a la extensa revisión bibliográfica realizada por R.W. Buzzard [25], en 1951 sólo se podía afirmar que existía una clara correlación entre la implantación de buenas prácticas para minimizar la concentración de hidrógeno en los aceros y la ausencia de efectos indeseados atribuidos a la presencia de dicho elemento en el metal. Más allá de esta afirmación, Buzzard reporta una gran confusión y multitud de contradicciones en la bibliografía científica relacionada con la fragilización por hidrógeno de la época. Esta falta de consenso se achaca a que existían grandes dificultades en la identificación y en la medida de las variables de estudio adecuadas.

Sin embargo, no todos los esfuerzos investigadores fueron infructuosos. A la luz de las teorías de fragilización actuales, destacan los trabajos de Pfeil [28] y Zapffe [27], publicados en 1926 y 1941 respectivamente. En su caso, Pfeil utiliza los ensayos de susceptibilidad al hidrógeno a baja velocidad de deformación, precursores de los métodos experimentales utilizados en esta tesis [29]. El interés de su publicación estriba en que demuestra que el hidrógeno no provoca únicamente fracturas intergranulares, tal y como se creía hasta el momento. La gran agresividad de los procesos de fragilización utilizados en los estudios daba lugar siempre a fracturas intergranulares. Sin embargo, ensayando en condiciones análogas un mismo hierro policristalino y monocristalino demostró que el hidrógeno también provoca fragilización de tipo transgranular. Esto enlaza con lo presentado en el apartado 2.1 respecto a la variedad de tipologías de fractura que se agrupan bajo el término “fragilización por hidrógeno”.

Aunque el trabajo de Pfeil fuera realizado sobre hierro de alta pureza (Tabla 2) y las condiciones de hidrogenado disten mucho de las presentadas en el Capítulo 5 de esta memoria, merece la pena destacar dos puntos particularmente interesantes:

- Presta atención a los patrones de agrietamiento, factor al que se han dedicado dos subapartados de resultados en esta memoria.
- Estudia el efecto de la temperatura en la fragilización.

Tabla 2. Composición química (% en peso) de las muestras estudiadas por Pfeil [28].

Si	Mn	P	S	Fe
0.064	0.46	0.02	0.034	Bal.

Graficando la parte correspondiente a su estudio de la influencia de la temperatura sobre la fragilización (Figura 17), se observa que pequeñas variaciones en la temperatura de sus experimentos ($\Delta T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) dieron lugar a cambios relevantes en la pérdida de ductilidad. En este caso Pfeil utilizó como electrolito una disolución acuosa de H_2SO_4 al 10% en volumen, aplicando una corriente catódica de 62 mA/cm^2 . La relevancia de pequeñas variaciones de temperatura en la respuesta a la fragilización por hidrógeno ha sido también constatada en una publicación de esta tesis [30].

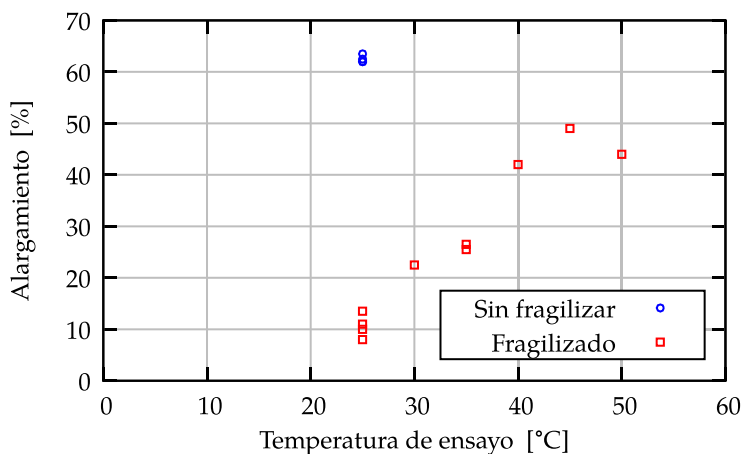


Figura 17. Efecto de la temperatura en el alargamiento de probetas de tracción de hierro puro fragilizadas en 10%vol. de H_2SO_4 durante 1 hora (elaborado a partir de [28]).

En lo que respecta al trabajo de Zapffe, antes mencionado, su interés radica en el desarrollo de los primeros modelos de los mecanismos de fragilización por hidrógeno, que relacionan la resistencia del acero con su concentración de hidrógeno. Su propuesta consiste en un modelo de presurización interna del material por precipitación del hidrógeno molecular en su interior. Este modelo es el precursor de las teorías de ampollado y precipitación de hidrógeno molecular (ver apartado 2.1.). Zapffe descartaba así los modelos cualitativos más populares en la época, que atribuían la fragilización a la formación de hidruros en el interior del metal. Cabe destacar que en aquel entonces no se distinguía entre las distintas tipologías de daño por hidrógeno.

Las hipótesis de precipitación de hidruros y presurización interna eran capaces de explicar ciertos casos de interacción hidrógeno-metal, pero no explicaban toda la casuística planteada. Uno de los puntos de interés en este sentido era la mayor sensibilidad a la fragilización de los aceros de alta resistencia, ya reportada por Hobson y Sykes en 1951 [31]. Aunque se podía

argumentar que la mayor sensibilidad al hidrógeno de los aceros de alta resistencia se debía a una menor ductilidad de partida, los trabajos de Frohberg [32] demostraron que aceros de alta resistencia con una misma ductilidad inicial (medida como reducción de área mediante ensayos de tracción), presentaban diferencias relevantes en su ductilidad al ser hidrogenados. Como se verá en el capítulo experimental, esta observación se repite en este estudio.

Entender este tipo de comportamientos en los aceros de alta resistencia fue una de las motivaciones para el estudio de la fragilización por hidrógeno en la década de 1950. En concreto, el campo militar fue (y sigue siendo, como demuestran tesis doctorales recientes [33]) uno de sus promotores. Su principal interés radica en intensificar el empleo de estos aceros en los cuerpos naval y de aviación. Algunos de los trabajos financiados por el ejército estadounidense presentan interés porque evidencian las limitaciones del modelo de Zapffe [34] y abren camino a nuevas teorías, como el mecanismo de reducción de la energía superficial por adsorción de hidrógeno de Frohberg y Troiano que fue aceptado para la nucleación y el crecimiento de grietas por hidrógeno durante un tiempo [32].

Un artículo posterior de Troiano en 1960 [35], también asociado a un contrato gubernamental con la Fuerza Aérea Americana, recopila en gran medida los resultados más relevantes obtenidos en la época y relaciona los procesos de fragilización con los estados tensionales del material y su interacción con la difusión de hidrógeno. Postula así la existencia de un umbral a partir del cual los aceros son inmunes a la fragilización por hidrógeno, al que denomina “Tensión Crítica Inferior”, que depende de la concentración de hidrógeno en el material. Una evolución de este concepto de “umbral de fragilización” está instaurado en la actualidad incluso a nivel de estándares de ensayo [36, 37].

Merece la pena subrayar que su interpretación de los resultados experimentales contraviene las observaciones de Pfeil antes mencionadas [28] respecto al efecto de la temperatura. Según Troiano, el incremento en la difusividad del hidrógeno a medida que aumenta la temperatura facilita su concentración en zonas del material sometidas a tensiones triaxiales elevadas. En consecuencia, los incrementos de temperatura facilitan una reducción local de la “Tensión Crítica Inferior” en los puntos más solicitados del material, siendo éste por tanto más susceptible al fallo por al hidrógeno.

La aportación de Troiano fue relevante también por su propuesta de modelo de fragilización antes mencionado, en el que se produciría una reducción de la

energía de los enlaces a causa de la presencia del hidrógeno. Este mecanismo se relaciona hoy día con algunas de las roturas por clivaje en materiales fragilizados por hidrógeno.

Esta teoría era, sin embargo, refutada por Beachem en 1972 [38], debido a que sus análisis fractográficos reportaban microcúpulas dúctiles en probetas fragilizadas que habían sido sometidas a factores de intensidad de tensiones elevados y, por tanto, eran susceptibles de comportarse de acuerdo a la mecánica de la fractura elástica lineal (clivaje). De acuerdo a estas observaciones, la fragilidad no provendría de una reducción de la energía de enlace del material. En dicha circunstancia toda la superficie de fractura presentaría una textura de clivaje intergranular o transgranular. La hipótesis de trabajo planteada fue la interferencia del hidrógeno con las dislocaciones. Esta interacción incrementaría la triaxialidad de tensiones en el material, favoreciendo el movimiento de dislocaciones en direcciones concretas e inhibiéndolo en otras.

Esta observación facilitó los posteriores trabajos relacionados con la interpretación de la fragilización por hidrógeno como una interferencia con el comportamiento dúctil del material. Así, tanto Lynch [39] como Birnbaum [40] desarrollaron este concepto para dar lugar a las teorías que explican el fenómeno a través de la interacción entre el hidrógeno adsorbido en la superficie de las grietas (Adsorption-Induced Dislocation Emission, AIDE) o el disuelto en el seno de la matriz (Hydrogen-Enhanced Localised-Plasticity, HELP). Estas dos teorías están aceptadas a día de hoy como las explicaciones fenomenológicas al proceso de fragilización por hidrógeno cuando las superficies de fractura fragilizadas presentan zonas dúctiles [24, 41, 42].

Con la inclusión de la casuística de mecanismos de fallo con comportamiento dúctil, AIDE y HELP, las teorías para explicar metalúrgicamente la fragilización por hidrógeno han sido capaces de cubrir el abanico completo de tipologías de rotura, consideradas de forma aislada. Sin embargo, sigue existiendo controversia en la interpretación de las fracturas en las que interviene la combinación de varios mecanismos fragilización por hidrógeno [19]. La dificultad es mayor si, como ocurre a menudo, la discusión fractográfica se enfrenta a texturas de fallo deterioradas por la presencia de medios corrosivos. En este sentido, el proceso de fabricación de los aceros fragilizados y sus condiciones de servicio son clave para dilucidar en qué estado se encontraba el hidrógeno en el interior del acero durante la fractura y realizar la interpretación

correcta. El apartado siguiente se dedica a este aspecto: cómo se disuelve y difunde el hidrógeno en los aceros.

2.3. El hidrógeno en los aceros

Los procesos de fragilización por hidrógeno de los aceros presentan como condición indispensable la presencia de hidrógeno disuelto en su interior. La cantidad de este elemento que admiten, la forma en la que se ha incorporado al metal, cómo se distribuye y se desplaza, determinan en gran medida el comportamiento mecánico esperado. Por tanto, estos fenómenos despiertan gran interés en los grupos que estudian la fragilización, tanto en trabajos clásicos como recientes (sirvan de ejemplo entre los citados [43, 44, 45] y [46, 47, 48] respectivamente).

A continuación, se aborda la revisión bibliográfica relacionada con la solución y difusión del hidrógeno en los aceros, dedicando un subapartado al origen del hidrógeno y otro a la pareja solubilidad-difusividad.

2.3.1. El origen del hidrógeno: interno y externo

El modo de captación de hidrógeno es un factor determinante para distinguir el tipo de fragilización que pueden llegar a desarrollar los aceros. En este sentido se distinguen el hidrógeno interno y el externo (también denominados intrínseco y extrínseco, respectivamente).

El hidrógeno interno se refiere al presente en el acero debido a su proceso de producción. Este hidrógeno puede provenir de las múltiples etapas de fabricación [49], llegando aguas arriba hasta el metal líquido [48]. Para minimizar la captación de hidrógeno, se recurre al desgasificado del acero líquido aplicando vacío, siendo incluso un requisito de la materia prima en algunos sectores [10]. En el caso de los productos moldeados (fundición), el exceso de hidrógeno puede generar poros cuando es expulsado de la aleación durante el proceso de solidificación y enfriamiento. El hidrógeno así atrapado es muy difícil de eliminar porque se encuentra en estado molecular en el interior de los poros.

Los productos laminados presentan una clara ventaja frente a los moldeados: la laminación en caliente permite cerrar los poros de hidrógeno presentes en las palanquillas y lingotes. Además, cuanto mayor sea la reducción de laminación o forja, mayor será la garantía de minimización del hidrógeno en el producto final. Así, en relación con los materiales utilizados en el apartado experimental de este trabajo (presentados en el Capítulo 3), el riesgo de presentar defectos de hidrógeno interno es menor en el caso de una barra para tornillería de $\varnothing 48$ mm,

que en el caso de un redondo de $\varnothing 160$ mm para cadenas. Esta afirmación es válida si ambos productos provienen de una misma palanquilla.

Tras los procesos de fusión, colada y deformación en caliente, la presencia de hidrógeno interno puede deberse principalmente a dos causas: la captación durante el tratamiento térmico [47, 50] y la absorción desde un electrolito [51], como pueden ser los medios ácidos [52] (limpiezas y decapados) o los medios empleados para depositar recubrimientos para la protección contra la corrosión, como el cincado electrolítico [53].

El hidrógeno externo se incorpora al acero cuando éste se encuentra ya en servicio. Por una parte puede deberse a que esté trabajando en atmósferas con elevadas presiones parciales de H_2 [54] o en otro tipo de condiciones hidrogenantes, como la presencia de ácidos (entre los que destaca el H_2S [13]). Por otra parte, puede ser la contrapartida de un sistema de protección contra la corrosión, ya sea una protección catódica o un recubrimiento galvánico (electrolítico o por inmersión en caliente) [30, 55, 56]. Los procesos de hidrogenación externa dan lugar a lo que se conoce como fragilización ambiental por hidrógeno o agrietamiento inducido por hidrógeno. En la literatura especializada se utilizan los acrónimos de los términos en inglés: “EAC” (Environmentally Assisted Cracking) y “HIC” (Hydrogen Induced Cracking).

La Figura 18 y la Figura 19 esquematizan los procesos de corrosión-protección que dan lugar a la fragilización ambiental por hidrógeno en el caso de los aceros en contacto con agua. Como se observa en la Figura 18, que recoge la parte relativa a la corrosión del acero, los procesos corrosivos involucran una reacción anódica y otra catódica. La primera consiste en un proceso de disolución del hierro en el electrolito (agua) en forma de ión Fe^{2+} , con la donación de 2 electrones libres al metal de origen. En la región catódica se produce la recombinación de los dos electrones libres, en la que participa el catión H^+ que se forma espontáneamente en el agua por la reacción de equilibrio $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$. En condiciones de exceso de oxígeno, el catión Fe^{2+} forma el óxido característico de las estructuras sumergidas, Fe_2O_3 , sobre la superficie del acero. En este proceso se forma un potencial galvánico entre el ánodo y el cátodo, pero su magnitud no suele ser suficiente para provocar una afluencia significativa del catión H^+ a la superficie del metal.

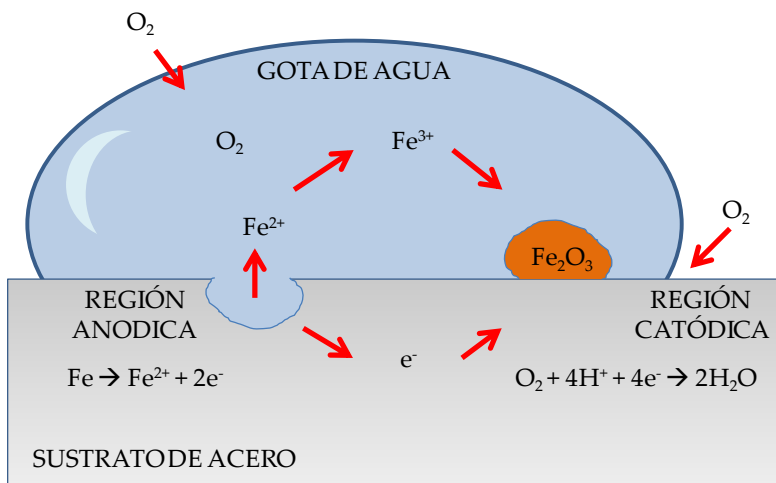


Figura 18. Reacciones producidas en el proceso de corrosión de un acero.

La Figura 19 muestra el cambio provocado por la presencia de un sistema de protección contra la corrosión, en este caso un recubrimiento de zinc. Tal y como se ha puntualizado en la introducción, los recubrimientos ofrecen una doble defensa frente al ambiente: mientras mantienen su continuidad constituyen una barrera física que evita que el acero entre en contacto con el electrolito y, cuando no la mantienen (por ejemplo por la presencia de poros o grietas), forman una celda galvánica en la que el recubrimiento se disuelve y oxida de forma preferente, evitando así la pérdida de material en la superficie del acero.

En este segundo caso, el elevado potencial de equilibrio que se establece entre el ánodo de zinc y el sustrato de acero es capaz de generar una corriente de cationes H⁺ que alcanza la superficie del acero. Una vez allí, se pueden producir tres reacciones: la formación de hidrógeno molecular ($2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$), la combinación con oxígeno o aniones hidroxilo (OH⁻) para formar agua, o la captación de un electrón proveniente del circuito galvánico para formar hidrógeno atómico adsorbido en la superficie del acero.

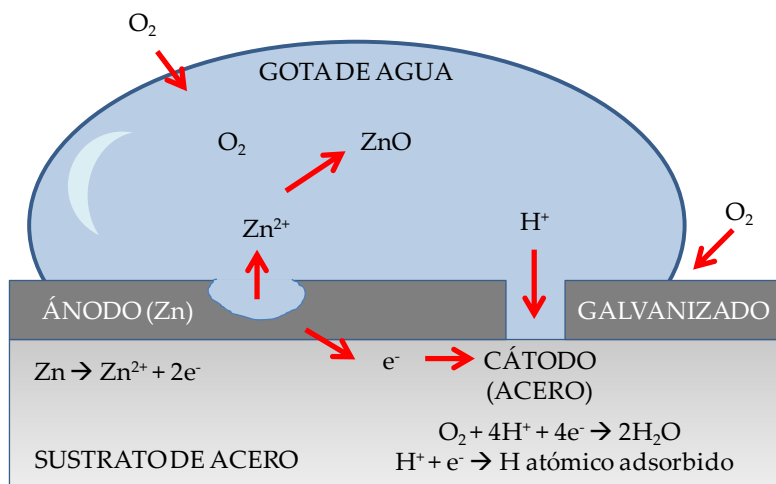


Figura 19. Modificación de las reacciones de corrosión de la Figura 18 por efecto de la protección catódica.

Las dos primeras reacciones son inocuas en términos de la fragilización por hidrógeno, pero la tercera es el primer paso de la captación de este elemento por parte del acero. El hidrógeno en esta condición pasa de encontrarse adsorbido en la superficie del metal, a ser absorbido a su interior y ser parte del hidrógeno disuelto.

2.3.2. La solubilidad y la difusión del hidrógeno en los aceros

Una vez el hidrógeno se encuentra en el interior del material, su distribución en la microestructura es un factor determinante para la fragilización. La concentración de hidrógeno en los aceros presenta dos componentes: una fracción en solución sólida intersticial dentro de la matriz de hierro y otra fracción atrapada en otros elementos microestructurales, como segundas fases, juntas de grano o dislocaciones [41].

La solubilidad intersticial depende de la relación entre el radio atómico del hidrógeno y las dimensiones cristalográficas de la celda unidad de la matriz, como ocurre con el resto de los aleantes intersticiales [57]. El contenido de hidrógeno que aceptan los aceros depende, por tanto, de las fases presentes en su microestructura y de la solubilidad del hidrógeno en cada una de ellas. Así, la solubilidad intersticial del hidrógeno a cada temperatura depende de la estructura cristalina que adopte el hierro (ferrita δ , austenita γ , ferrita α o martensita). Como se observa en la Figura 20, el hidrógeno que admite la ferrita a temperatura ambiente es prácticamente nulo, la austenita es la fase sólida en

la que presenta mayor solubilidad y la capacidad de absorber hidrógeno del hierro líquido es dos órdenes de magnitud mayor que lo que admite la ferrita a temperatura ambiente.

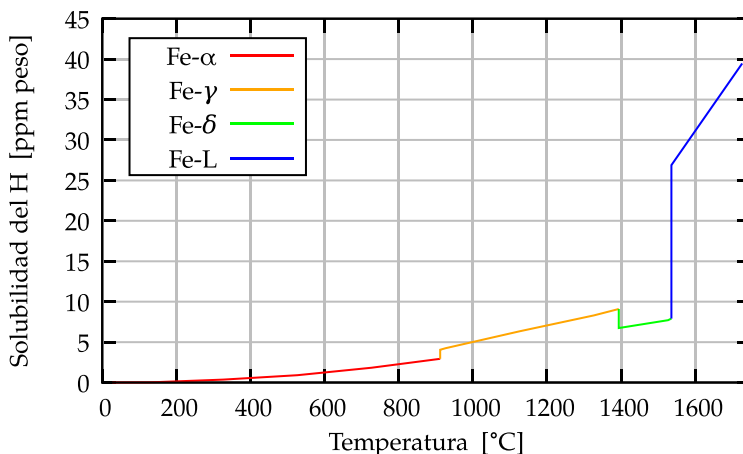


Figura 20. Solubilidad del H en el hierro a P=1 bar (elaborado a partir de [58]).

La diferencia de solubilidades del hidrógeno entre las posibles fases cristalinas del hierro es de importancia capital por dos motivos:

- Mal gestionada, incrementa el riesgo de fragilización. La transformación de austenita rica en hidrógeno a ferrita o martensita, provoca una liberación de hidrógeno superior a la capacidad de absorción de estas dos últimas fases. Esto puede ocurrir durante el tratamiento térmico [47] o al producirse transformaciones inducidas por deformación [59]. Se trata de un factor de riesgo a tener en cuenta ya que la fragilización que provoca el hidrógeno en la ferrita y, sobre todo, en la martensita es muy acusada.
- El empleo de austenita retenida a temperatura ambiente como acumuladora de hidrógeno permite proteger a fases más susceptibles a la fragilización [60]. La austenita tolera mejor la presencia de hidrógeno que el resto de fases del hierro; admite una mayor cantidad en solución y, como se mencionará más adelante, la difusividad de este elemento en la austenita es baja. Así, una correcta gestión de esta fase permite utilizarla como defensa para las estructuras más susceptibles a la fragilización: capta el hidrógeno y lo mantiene en solución, en lugar de transferirlo al resto de fases.

Debe tenerse en cuenta que los valores de solubilidad pueden variar en función de otros factores, como la composición química de la aleación o las condiciones de contorno en las que se encuentra. La solubilidad del hidrógeno se reduce con la presencia de carbono y nitrógeno en composición, ya que estos elementos ocupan parte del total de huecos intersticiales disponibles en el acero. También se puede incrementar, por ejemplo, por efecto de la temperatura y de la aplicación de tensiones tractivas, ya que ambos factores dilatan el parámetro de red. Debe tenerse en cuenta, además, que parte del hidrógeno se acumula fuera de la red del hierro, en posiciones no intersticiales. Así, las mediciones realizadas por desorción térmica sobre muestras de acero hidrogenado muestran valores superiores a los atribuibles exclusivamente a la solubilidad intersticial.

Este aumento en la capacidad de disolución de hidrógeno por parte de los aceros se debe a que la gran variedad de elementos microestructurales presentes en los mismos habilita huecos en los que el hidrógeno se puede acomodar gracias a su reducido radio atómico. Así, las dislocaciones, las juntas de grano, los precipitados, las vacantes y las discontinuidades de material son los puntos de acumulación de hidrógeno no intersticial, que son conocidas como “trampas de hidrógeno” [41, 61, 62].

El empleo de estas trampas es un elemento clave en el diseño de aceros resistentes al hidrógeno externo, como han demostrado los trabajos de Fielding [60] y Yamasaki [63]. Ambos autores utilizan trampas para acumular hidrógeno en elementos microestructurales en los que es inocuo y evitar su presencia en zonas en las que es dañino. Así, Fielding recurre a la austenita retenida y Yamasaki a carburos semi-coherentes con la matriz.

Esto introduce un concepto relevante: no todo el hidrógeno disuelto en el acero es responsable de la fragilización, sino tan sólo el difusible y es habitual que sólo se reporte este último en estudios recientes, como los de Hong y Wang [64, 65]. La comparación entre los aceros empleados por Wang y Yamasaki, revenidos a niveles de resistencia análogos, es ilustrativa de las diferencias que pueden darse entre el hidrógeno atrapado y el difusible. En los aceros estudiados por Wang el contenido crítico de hidrógeno difusible para la fragilización es de 0.5 ppm en peso, mientras que los aceros desarrollados por Yamasaki pueden absorber hasta 10 ppm en peso (un orden de magnitud más) en sus trampas.

El mecanismo que subyace a la aparente inocuidad del hidrógeno atrapado y la peligrosidad del hidrógeno difusible estriba en que éste último puede migrar durante el proceso de fragilización a las zonas de máxima sensibilización. Se sitúa así en las juntas de grano y las dislocaciones de las zonas más tensionadas

del material. De este modo, interfiere en el comportamiento plástico y en la resistencia de las juntas de grano justo en la localización más crítica del material, facilitando la aparición de la fragilización por hidrógeno.

Así, la modelización de la fragilización por hidrógeno en los aceros debe considerar tanto el hidrógeno total, como el difusible y su transporte por difusión a través del material. El estudio de la difusión del hidrógeno en hierro de alta pureza o aceros de microestructura sencilla y homogénea (poca diversidad de fases y precipitados, homogéneamente distribuidos y de morfología regular) fue el primer trabajo en ser abordado y aplicado al crecimiento subcrítico de grietas [43, 44, 45, 66]. El coeficiente de difusión del hidrógeno a temperatura ambiente que se reporta para la ferrita en régimen permanente (considerando que todas las trampas están ocupadas) es aproximadamente de $7 \cdot 10^{-9}$ [cm²/s].

El estudio se complica cuando se introducen fenómenos transitorios (ocupación progresiva de trampas), microestructuras complejas (variedad de solubilidades, trampas y coeficientes de difusión), morfologías intrincadas (camino de percolación), el efecto de la temperatura (variación de la solubilidad total), la tensión aplicada (variación de la solubilidad intersticial) y el progreso del frente de grieta (redefinición de condiciones de contorno). En este trabajo se abordan la solubilidad y la difusión desde una perspectiva simplificada.

2.4. Modelización de la fragilización ambiental por hidrógeno

La complejidad de la modelización de los procesos de fragilización por hidrógeno es inherente a la variedad de mecanismos que intervienen en dicha fragilización. La recopilación de Nagumo [41] ordena la casuística en dos grandes familias: los modelos de comportamiento frágil y los de comportamiento plástico. Entre todos suman ocho teorías con sus correspondientes formulaciones matemáticas que, en esencia, combinan modelos difusivos y mecánicos. A efectos de este trabajo, se consideran de interés los casos orientados a la fragilización ambiental, lo que permite acotar el alcance de la revisión de estrategias de modelización.

La contribución de Toribio [67] en el campo de la fragilización ambiental presupone la existencia de un defecto tipificado como “grieta” y considera que los procesos de fragilización están gobernados por el factor de intensidad de tensiones, K . Esta aproximación ofrece buenos resultados para la evaluación de la integridad estructural de componentes mecánicos [68], siempre y cuando se disponga de una caracterización adecuada de la pareja material-ambiente.

Toribio apunta a la existencia de un régimen de crecimiento estable de grieta dominado por K , siendo la curva $K-v(K)$ una propiedad de cada pareja material-ambiente y $v(K)$ la velocidad de crecimiento de grieta.

Estos modelos de fragilización por hidrógeno consideran tres factores: el mapa de tensión-deformación del material en las zonas susceptibles de agrietamiento, la concentración local de hidrógeno efectivo para la fragilización y la respuesta del material frente a la combinación de los dos factores anteriores.

El primer factor se relaciona con la teoría de mecánica de la fractura y puede ser abordado a través de soluciones analíticas o tabuladas [69, 70], elementos finitos con distintos niveles de sofisticación [71, 72] o mediante métodos más exóticos [73].

El segundo factor, la concentración de hidrógeno efectivo para la fragilización (el difusible), depende del estado de partida del material y su evolución, causada por la interacción con el ambiente. El esquema de esta interacción se representa en la Figura 21, que refleja la punta de una grieta inmersa en un medio fragilizador con dos características diferenciadas: las remotas y las locales en la punta de la grieta. P , pH y Ev son respectivamente la presión parcial de hidrógeno en el medio, menos el logaritmo decimal de la concentración de iones H^+ en el ambiente y la presencia de un potencial eléctrico. Los índices CT indican las condiciones ambientales locales de la punta de la grieta (“Crack Tip”).

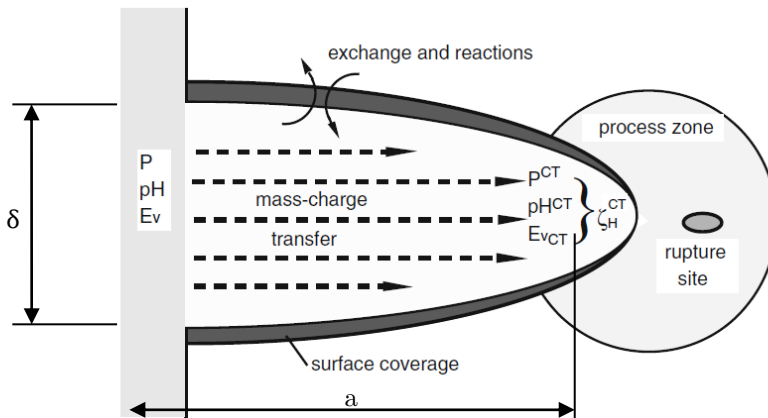


Figura 21. Esquema de cinéticas de intercambio de masa y carga en una grieta en la que se produce fragilización por hidrógeno [67].

En general, se tiene acceso a las características del ambiente “remotas” y es posible medirlas experimentalmente, pero se desconocen las condiciones en la

punta de grieta. Ambas se relacionan a través de las cinéticas de intercambio de carga y masa entre el ambiente que rodea el material y el trayecto de grieta que deben recorrer las especies involucradas en la hidrogenación para acceder a la zona de fractura. Esto incluye las reacciones químicas que se producen con las superficies interiores de las grietas y los defectos del material. En términos funcionales, esto se puede relacionar con la geometría de la grieta, descrita por su longitud “ a ” y su apertura “ δ ” como se indica en (E 3) y (E 4).

$$pH^{CT}=f(pH,Ev,a,\delta,t) \quad (E\ 3)$$

$$Ev^{CT}=g(pH,Ev,a,\delta,t) \quad (E\ 4)$$

La aproximación empleada por Turnbull [74] coincide con la necesidad de considerar las condiciones locales de hidrogenación, a través de una relación funcional entre las características exteriores e interiores a la zona de desarrollo de la fragilización. En concreto, las enumera en la siguiente lista de factores a tener en cuenta:

- Las reacciones electroquímicas transitorias en la punta de la grieta.
- La absorción desde las superficies libres.
- La difusión a través de la matriz.
- El atrape de hidrógeno en trampas.

Turnbull acota la modelización en el ámbito de la mecánica de la fractura y las combina con los fenómenos de difusión atómica.

Esta componente de atomística ha motivado múltiples estudios, no sólo sobre la difusión del hidrógeno, sino también sobre su interacción con la red [46, 75, 76, 77]. Sin embargo, la aplicabilidad de estos resultados es limitada y a efectos prácticos se tiende a formular la componente difusiva mediante Métodos de Elementos Finitos (MEF) [78, 79], incluyendo efectos complejos como la presencia de trampas [80].

En términos generales, la modelización por MEF requiere integrar la difusión intersticial del hidrógeno dentro la matriz. Ésta viene gobernada por el gradiente de potencial químico, $\nabla\mu_H$, que a su vez depende de la microestructura y la tensión mecánica aplicada al material. Entre las expresiones de complejidad variable que existen para describirlo, la expresión (E 5) sirve de ejemplo ilustrativo.

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \bar{V}_H \sigma_H \quad (\text{E } 5)$$

Los términos, μ_H^0 , R , T y \bar{V}_H , son el potencial químico del hidrógeno en condiciones estándar, la constante de los gases, la temperatura y volumen parcial molar de hidrógeno introducido en el material, respectivamente. El efecto microestructural y tensional se incluye en θ y σ_H , que representan el nivel de ocupación de huecos disponibles para el hidrógeno en el material (trampas, juntas de grano y posiciones intersticiales) y la componente hidrostática de la tensión aplicada. El hecho de que tanto θ como σ_H varíen a medida que una grieta ambiental progrese dificulta en gran medida la simulación.

El flujo de átomos de hidrógeno se relaciona con el potencial a través de la expresión (E 6), donde D_H es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la red y C_H su concentración.

$$\vec{J}_H = \frac{D_H}{RT} C_H \nabla \left[\mu_H^0 + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \bar{V}_H \sigma_H \right] \quad (\text{E } 6)$$

Si se omite la entrada de hidrógeno desde la superficie de la grieta en un determinado instante de tiempo, se puede utilizar la expresión anterior para construir el modelo de difusión a través del principio de conservación de la masa (E 7) y el teorema de la divergencia (E 8):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V C_H dV + \int_S \vec{n} \vec{J}_H dS = 0 \quad (\text{E } 7)$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} + \nabla \vec{J}_H = 0 \quad (\text{E } 8)$$

La integración de este tipo de ecuaciones por MEF es laboriosa y no suele estar integrada en los softwares comerciales. Afortunadamente, es posible beneficiarse de las analogías existentes con los procesos de transferencia de calor [81].

Una vez descritas las aproximaciones relativas a la modelización de las sollicitaciones mecánicas y de la concentración de hidrógeno, los modelos requieren integrar ambos conceptos e introducir los criterios de fragilización. La simulación de la interacción difusión-tensión-fragilización puede realizarse mediante una simple superposición de modelos. Se trata de un fenómeno discreto que implica la redefinición de las condiciones de contorno a cada avance de grieta.

La publicación de Toribio antes mencionada [67] explica esta problemática de forma muy ilustrativa. Sea la Figura 22 la representación de una etapa de crecimiento de grieta en la que interviene la fragilización por hidrógeno. La superficie libre de la grieta se considera saturada a su concentración de adsorción máxima C_r . En un instante de tiempo $t_0 = 0$, el material está cargado con una cantidad de hidrógeno $C_{t0} = 0$. La triaxialidad de tensiones es máxima en el punto de abscisa X_{C1} , por lo que el hidrógeno se acumula preferencialmente en dicha posición con el paso del tiempo. Esto está motivado por el incremento del parámetro de red intersticial en la zona de máxima triaxialidad. Al cabo de un tiempo Δt_1 , la concentración de hidrógeno alcanza el valor crítico C_{cr} que provoca la rotura del material y el avance de la punta de la grieta hasta X_{C1} . El proceso vuelve entonces a empezar, pero esta vez el hidrógeno inicial en el punto de máxima triaxialidad es C_{t1} y el estado tensional ha cambiado debido al crecimiento de la grieta.

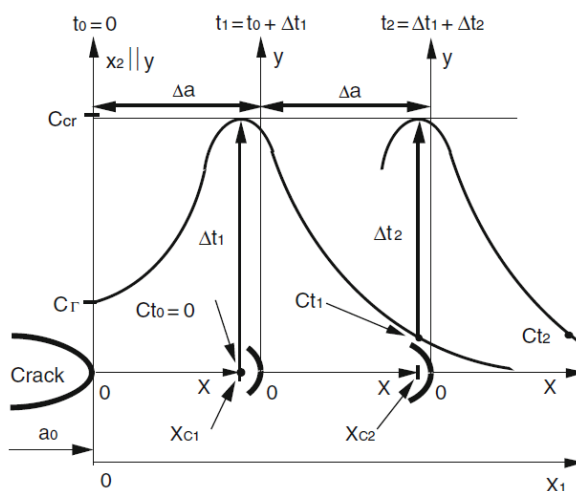


Figura 22. Esquema de la interacción entre crecimiento de grieta y acumulación de hidrógeno [67].

Este ejemplo ilustra la necesidad de reconfigurar las condiciones de contorno y mallado para MEF a cada incremento de longitud de grieta cuando interviene el proceso de fragilización por hidrógeno ambiental. Aunque la aplicación de técnicas de MEF tiene capacidad de ofrecer resultados satisfactorios [82, 83], no es una labor sencilla.

Para terminar con el apartado de revisión bibliográfica, merece la pena recuperar la mención realizada al inicio del apartado 2.4. a la existencia de

“métodos más exóticos” como respuesta a las dificultades que se plantea en MEF. Este apunte se refería a los trabajos basados en cálculo variacional (phase field modelling) para abordar la mecánica de la fractura. Trabajos recientes [84] han aplicado este tipo de formulaciones matemáticas al crecimiento de grietas con fragilización por hidrógeno y prometen resultados efectivos con metodologías relativamente simples.

La estrategia de modelizado aplicada en el Capítulo 6 se ha inspirado en esta misma filosofía de simplicidad. Como se ha explicado en este apartado, los desarrollos por elementos finitos ya cubren una parte extensa de las necesidades y se ha decidido explorar un planteamiento basado en diferencias finitas con objeto de evaluar las capacidades de una técnica computacionalmente mucho más sencilla.

Capítulo 3.

Materiales

A continuación se recoge la información más relevante acerca de los materiales utilizados para la componente experimental de esta tesis: tres aceros de cadena (dos de grado R4 y uno de grado R5) y un acero de tornillería (acero al Boro 30MnB5 tratado para tornillos de clase 10.9). Se presentan estos materiales en su contexto normativo e industrial y se detalla su caracterización en términos de propiedades mecánicas, composición química y microestructura.

Como complemento, se presentan también aspectos relacionados con la selección de los materiales auxiliares necesarios para la batería de ensayos. Se detallan las pruebas realizadas para la selección de electrodos, las características del recubrimiento galvánico depositado sobre las probetas de acero de tornillería y las características del electrolito empleado (sustituto sintético de agua mar).

3.1. Acero de cadenas

De acuerdo a la normativa vigente [10], los aceros para cadenas de fondeo se dividen en seis grados en función de su resistencia mecánica: R3, R3S, R4, R4S, R5 y R6. Las propiedades mecánicas especificadas para cada grado se recogen en la Tabla 3, donde Rp02, Rm y E son, respectivamente, el límite elástico, la resistencia mecánica y el alargamiento a rotura mostrados en la Figura 23. RA corresponde a la reducción de área en la estricción. E y RA se identifican con los parámetros A (E 9) y Z (E 10) de la metodología estándar de ensayos de tracción UNE EN ISO 6892-1 [85], siendo l_0 y l_f la longitud inicial y final de la zona calibrada, mientras que S_0 y S_f son el área de transversal inicial y final en la sección de rotura.

$$E = A = \frac{l_f - l_0}{l_0} \quad (\text{E 9})$$

$$RA = Z = \frac{S_0 - S_f}{S_0} \quad (\text{E 10})$$

El trabajo experimental se ha centrado en tres componentes de cadenas terminadas extraídos de tres lotes de producción:

- Un eslabón de grado R4.
- Un accesorio de grado R4.
- Un eslabón de grado R5.

Por motivos de secreto industrial, no se ha tenido acceso a detalles relativos al proceso de fabricación de los mismos. Sólo consta que el material fue desgasificado mediante aplicación de vacío en el proceso de acería y que la condición de tratamiento térmico de todos los materiales es de temple y revenido.

Tabla 3. Clasificación de los aceros de cadena en base a sus propiedades mecánicas.

Grado	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
R3	>410	>690	>17	>50
R3S	>490	>770	>15	>50
R4	>580	>860	>12	>50
R4S	>700	>960	>12	>50
R5	>760	>1000	>12	>50
R6	>900	>1100	>12	>50

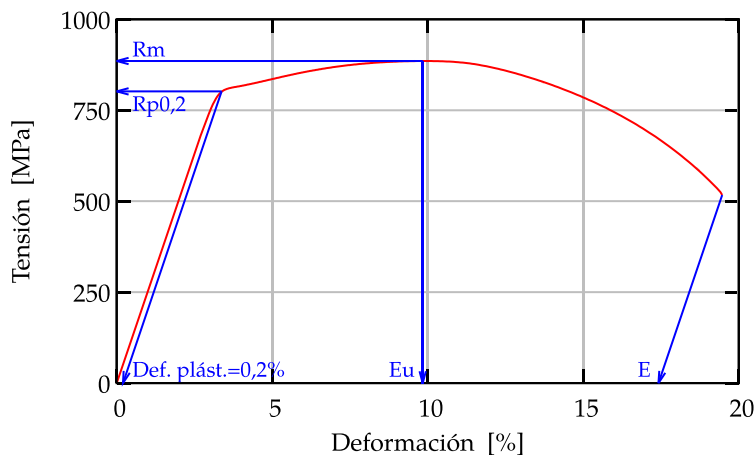


Figura 23. Nomenclatura utilizada para las propiedades mecánicas, indicada sobre la curva tensión-deformación ingenieril del acero R4 de eslabón empleado en este trabajo.

La muestra de eslabón de acero R4 corresponde a un componente sin concreto de $\varnothing 160$ mm. En la Figura 24 se presentan los dos medios eslabones utilizados en el estudio. Los codos de ambas mitades fueron despuntados y sólo se utilizaron las secciones rectas de metal base. Los resultados referidos a este material serán denominados en adelante por la letra “A”.



Figura 24. Eslabón “A” de acero R4 de $\varnothing 160$ mm utilizado para los ensayos.

El material empleado como muestra de accesorios de cadena en acero de grado R4 corresponde a un bulón de $\varnothing 200$ mm y se identifica en adelante con la letra “B”. La Figura 25 presenta el accesorio a su recepción en el taller de mecanizado encargado de fabricar las probetas utilizadas en este estudio.



Figura 25. Accesorio “B” de cadena de acero R4 de $\text{Ø}200$ mm utilizado para los ensayos.

La muestra de acero R5 consiste en un eslabón sin concreto de $\text{Ø}160$ mm y se asocia en adelante la letra “C”. Al igual que el eslabón de material A, fue recibido en forma de dos mitades (Figura 26). Los codos fueron despuntados y sólo se trabajó con el metal base de los tramos rectos.



Figura 26. Eslabón “C” de acero R5 de $\text{Ø}160$ mm utilizado para los ensayos.

Como control de recepción, las muestras A, B y C fueron analizadas para verificar que cumplieran los requisitos mecánicos exigidos a sus respectivos grados R4 y R5. La Tabla 4 recoge los resultados obtenidos de sendos ensayos de tracción uniaxial según UNE EN ISO 6892-1 [85] sobre cada material. Los ensayos se realizan sobre probetas proporcionales de $\text{Ø}10$ mm en la zona

calibrada. Los valores de desviación registrados en la tabla se refieren a la incertidumbre expandida de medida ($K=2$).

Tabla 4. Verificación de las propiedades mecánicas de las muestras.

Muestra	Grado	Componente	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
A	R4	Eslabón	810±9	890±9	18±1.5	71±1
B	R4	Accesorio	810±9	905±9	19±1.5	67±1
C	R5	Eslabón	980±10	1035±10	15±1.5	59±1
Especificaciones	R4	--	>580	>860	>12	>50
	R5	--	>760	>1000	>12	>50

Se observa que las muestras cumplen las expectativas para los grados de acero citados. Conviene señalar que los límites elásticos de los tres materiales superan en un 30% el valor mínimo de la especificación (580 MPa para los A y B y 760 MPa para C). Este hecho es una práctica habitual en el sector y por este motivo, en ocasiones se hace referencia a estos materiales como R4 y R5 de muy alto límite elástico.

El control de entrada se complementó con el análisis de composición química correspondiente, realizado por espectrometría de chispa (Tabla 5). El contenido en Cr, Ni y Mo se ha agregado debido a que ciertos aspectos de la composición química de los aceros estudiados están sujetos a un acuerdo de confidencialidad y el carbono equivalente, calculado según la expresión (E 11), se ha incluido para reflejar la elevada templeabilidad de las muestras.

$$C_{eq} = \%C + \left(\frac{\%Mn + \%Si}{6}\right) + \left(\frac{\%Cr + \%Mo}{5}\right) + \left(\frac{\%Ni}{15}\right) \quad (E 11)$$

Se observa que los materiales A, B y C son aceros para temple y revenido con un nivel de aleación concebido para templar de forma completa el gran espesor de los componentes de partida utilizados en este estudio.

Tabla 5. Composición química de las muestras de acero de cadena en % en peso.

Muestra	C	Si	Mn	P	S	Cr+Ni+Mo	Ceq
A	0.24	0.30	1.03	<0.015	<0.005	2.28	>0.80
B	0.23	0.19	1.25	<0.015	<0.005	2.68	>0.80
C	0.22	0.30	1.23	<0.015	<0.005	2.67	>0.80

La incertidumbre expandida de medida ($K=2$) es menor que $\pm 0.03\%$ para todos los elementos de la tabla

Atendiendo a la comparación entre las tres composiciones químicas, destaca que las muestras B y C presentan una gran similitud entre sí, a pesar de la pequeña variabilidad en el %Si. La muestra A se diferencia por su menor contenido en Mn y en el agregado Cr+Ni+Mo. Estos dos factores participan del endurecimiento por solución sólida, por lo que los aceros B y C ofrecen el potencial de alcanzar resistencias mecánicas mayores que el material A.

Este aspecto es relevante ya que A y B son aceros de un mismo grado (R4) y, sin embargo, se trata de productos diferentes tanto en términos de proceso productivo como de diseño de la aleación. Esta reflexión será recuperada más adelante a la hora de interpretar diferencias en su comportamiento frente a la fragilización por hidrógeno.

Por último, la recepción de material se completó con una inspección metalográfica convencional. La preparación consistió en un lijado y pulido hasta 3 micras, seguido de un ataque con Nital 3%. En los tres casos se observa una microestructura similar compuesta por martensita revenida y una distribución de carburos muy fina (Figura 27, Figura 28 y Figura 29).

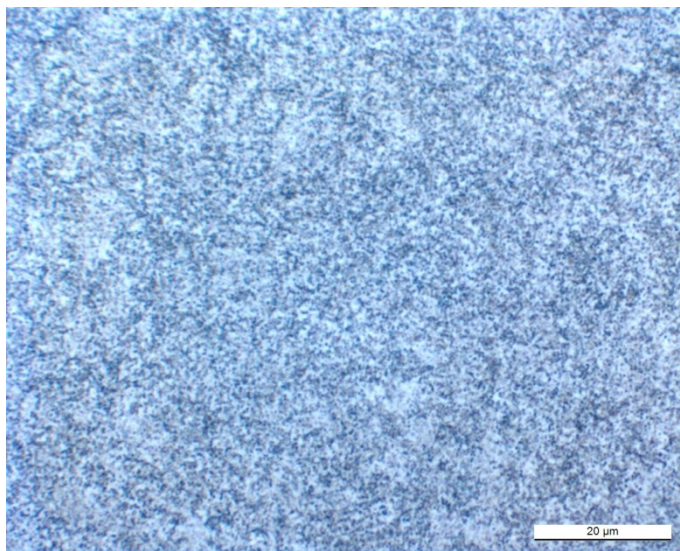


Figura 27. Microestructura de la muestra A.

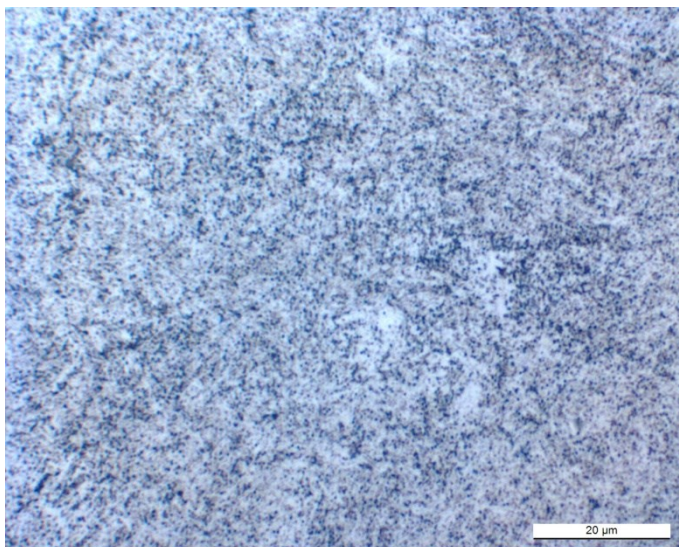


Figura 28. Microestructura de la muestra B.

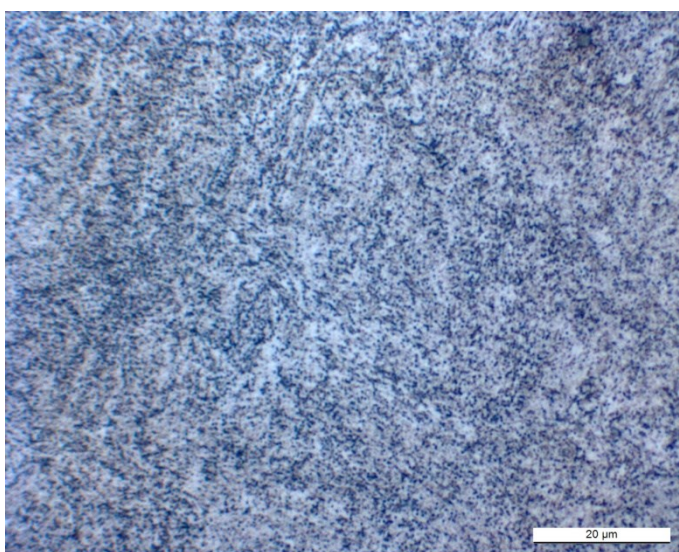


Figura 29. Microestructura de la muestra C.

3.2. Acero de tornillería

El material seleccionado para el estudio de la fragilización en aplicaciones de tornillería es el acero 30MnB5 según la norma UNE-EN 10083-3 [86] en formato de barra descortezada según UNE-EN 10263-4 [87]. El material se acopió en formato de tramos de $\text{Ø}48 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$ (Figura 30) y en la condición de bonificado habitual de la materia prima para la fabricación de tornillos. Para continuar con la nomenclatura empleada para los aceros de cadena, se denominará a este material con la letra “D”.

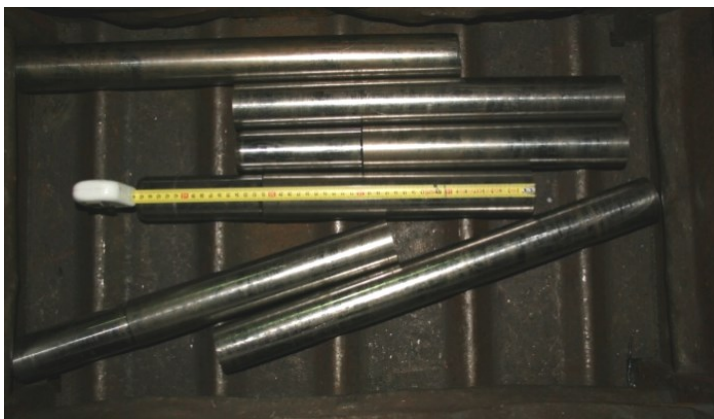


Figura 30. Barras descortezadas del material D (30MnB5) acopiadas para el estudio.

Se decidió no partir del material para tornillería en condición de producto terminado, para poder estudiar la potencial captación de hidrógeno interno durante el proceso productivo de tornillos de clase 10.9. Esta terminología de “clases” es análoga a la clasificación en “grados” de los aceros de cadena vista en la Tabla 3 y corresponde a una segmentación de los materiales de tornillo por las propiedades mecánicas que ofrecen (Tabla 6).

Tabla 6. Valores nominales de las propiedades mecánicas para las clases de tornillería de alta resistencia [88].

Clase	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
8.8	>640	>800	>12	>52
9.8	>720	>900	>10	>48
10.9	>900	>1000	>9	>48
12.9	>1080	>1200	>8	>44

El material objeto de estudio fue verificado a su recepción mediante ensayo de tracción convencional, análisis de composición química e inspección microestructural, de forma análoga a la presentada en el apartado anterior.

Para el estudio de la captación de hidrógeno interno durante el proceso productivo se prepararon 21 probetas que fueron divididas en tres juegos de siete probetas, uno para cada etapa de producción (Figura 31):

- Siete probetas fueron utilizadas para estudiar la condición de entrega.
- Catorce fueron sometidas a un tratamiento térmico de temple y revenido en instalaciones industriales acompañando a una orden de fabricación de tornillos de 30MnB5 y clase 10.9. Siete de estas catorce fueron utilizadas para estudiar la captación de hidrógeno interno durante el tratamiento térmico.
- Las siete probetas tratadas restantes fueron galvanizadas en caliente en instalaciones industriales acompañando a una orden de fabricación de tornillos de 30MnB5 y clase 10.9. Se utilizaron para estudiar la captación de hidrógeno interno en el proceso de galvanizado.

Con objeto de poder reproducir los resultados en futuros trabajos, se reporta a continuación la secuencia de temple y revenido aplicada:

- Austenización en un horno continuo a 875 °C de consigna con un tiempo de mantenimiento de 30 minutos acompañando a una carga de producción de tornillos M32, también de 30MnB5. Atmósfera controlada para evitar la decarburación.
- Temple en aceite.
- Revenido en horno continuo a 540 °C con un mantenimiento de 120 minutos con enfriamiento al aire, acompañando a la misma carga. Atmósfera controlada para evitar la decarburación.

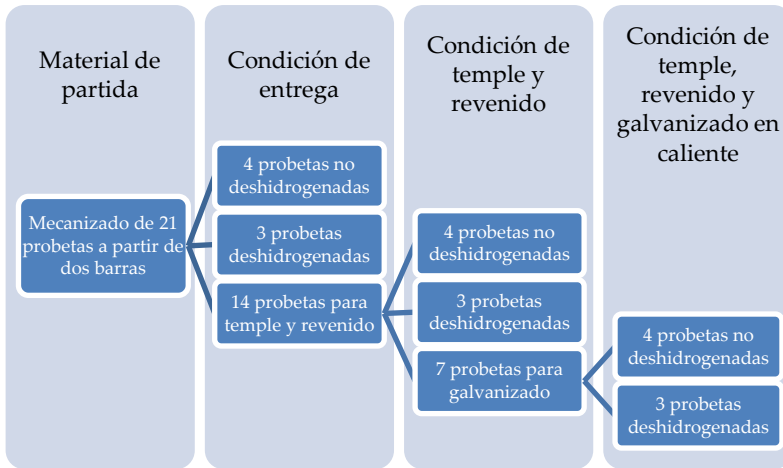


Figura 31. Materiales para el estudio de la hidrogenación interna en el proceso de fabricación para tornillería de clase 10.9 con el material D.

Tres probetas de cada juego fueron ensayadas a tracción con baja velocidad de deformación (ver Capítulo 4 para más detalles respecto a este tipo de ensayo) en aire sin ningún tipo de acondicionamiento especial, mientras que otras tres fueron deshidrogenadas en una estufa a 250 °C durante 2 horas antes de ser ensayadas en las mismas condiciones.

Este proceso de horneado a 250 °C se considera suficiente para eliminar el hidrógeno difusible del material [10], si lo hubiera. Una pérdida de ductilidad de las muestras no acondicionadas respecto a las hidrogenadas indicaría la presencia de hidrógeno difusible intrínseco, incorporado al material durante el proceso de producción. Los resultados de estas pruebas se recogen en el Capítulo 5. La probeta que falta para consumir las siete de cada juego se utilizó para la verificación de propiedades mecánicas a tracción convencional [85] en la condición de entrega y tras el tratamiento térmico. Los resultados de estos últimos ensayos se presentan en la Tabla 7.

Se observa que las barras en condición de entrega podrían utilizarse directamente para fabricar tornillos de clase 8.8 y, aunque por poco, su combinación de resistencia y alargamiento no encajaría en ninguno de los grados de cadenas (ver Tabla 3). Sin embargo, tras el tratamiento térmico de temple y revenido, el acero 30MnB5 empleado cumpliría con los requisitos mecánicos para tornillos de clase 10.9 y cadenas de Grado R5. Esto permite realizar la comparativa de la clase 10.9 frente al grado R5 en el Capítulo 5, que recoge los resultados y su discusión.

Tabla 7. Verificación de las propiedades mecánicas de las muestras de 30MnB5.

Muestra	Condición	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
D	Entrega	734±7	847±9	13.9±1.5	54±1
	Temple y revenido	1038±10	1100±11	15.1±1.5	67±1
	Temple, revenido y galvanizado	1037±10	1097±11	12.4±1.5	55±1
Especificación	Clase 8.8	>640	>800	>12	>52
	Clase 10.9	>900	>1000	>9	>48

Es importante subrayar que los tratamientos térmicos se realizaron en todos los casos sobre probetas ya mecanizadas y no sobre barras, para que la detección de efectos superficiales causados por el proceso no fuera ocultada y se verificó que el control de la atmósfera protectora del horno había sido correcto (ausencia de capa carburada o decarburada).

En lo que respecta a la composición química del material, la Tabla 8 muestra el resultado de los análisis realizados por espectrometría por chispa, con una incertidumbre expandida de medida ($K=2$) menor al $\pm 0.03\%$ para todos los elementos de la tabla. Se observa que el material D cumple con las especificaciones establecidas para aceros aleados de temple y revenido tipo 30MnB5, salvo por un ligero exceso en el contenido en Mn. La adición de Cr que se observa tiene por objeto mejorar la templabilidad y está de acuerdo con los límites impuestos por la normativa vigente [86], que permite mantener la nomenclatura 30MnB5.

Tabla 8. Verificación de composición química (% en peso) de las barras de 30MnB5.

Muestra		C	Si	Mn	P	S	Cr	B
D		0.29	0.24	1.49	<0.015	<0.005	0.50	0.0026
Especificación 30MnB5	mín.	0.27	-	1.15	-	-	-	0.0008
	máx.	0.33	0.40	1.45	0.025	0.035	*	0.0050
Requisitos para clases 8.8/9.8/10.9	mín.	0.20	-	-	-	-	-	-
	máx.	0.55	-	-	0.025	0.025	-	0.003

* Adiciones hasta un 2% de Cr admisibles por norma [86] para mejora de la templabilidad.

Se verifica, además, que el material cumple con los requisitos de composición química establecidos para los productos de tornillería de Clase 8.8 a 10.9 [88]. Conviene recordar que las clases de tornillería, al igual que los grados de cadenas de fondeo, vienen determinados sobre todo por los niveles de resistencia como se muestra en la Tabla 6.

En lo que respecta a la microestructura del material, está compuesta de martensita revenida en todos los casos (Figura 32).



Figura 32. Microestructura de la muestra D.

3.3. Ánodos y recubrimiento galvánico

La aplicación de la protección contra la corrosión que provoca la hidrogenación del acero se realizó de forma distinta para los aceros de cadena (A, B y C) y el acero de tornillería (D):

- Los aceros de cadena de fondeo se protegieron mediante la aplicación de un potencial catódico con una fuente de alimentación y un ánodo de grafito. En concreto, se utilizó un electrodo fabricado en calidad FH82Y5 suministrada por Schunk Ibérica, S.A.
- El acero de tornillería se protegió mediante el empleo de una capa de zinc aplicada por galvanizado en caliente en las instalaciones industriales de Galvanizados Izurza, S.A.

Como parte de la puesta a punto de los ensayos de hidrogenación, conviene señalar que se probaron otras soluciones con distintos grados de éxito:

- El empleo de electrodos de zinc y aluminio (Figura 33) resultó en la deposición masiva de residuos de electrodo y sales del agua de mar sintética.



Figura 33. Probeta completamente recubierta de residuos de un electrodo de aluminio combinado con sales tras una de las pruebas de puesta a punto de los ensayos.

- Las pruebas con crisoles de platino ofrecieron resultados excelentes, pero se descartó la preparación de electrodos a medida para el proyecto por su elevado coste (Figura 34).



Figura 34. Probeta con la superficie impoluta tras una prueba de carga de hidrógeno con un crisol de platino como electrodo.

- Se consideró utilizar acero inoxidable austenítico (AISI 316L), pero el ánodo sufría una corrosión por pitting muy agresiva, lo que indicaba que el electrolito se contaminaba durante el transcurso del ensayo.

3.4. Electrolito

El agua marina es un electrolito cuyas propiedades dependen de múltiples factores, tanto físico-químicos como biológicos. Con objeto de homogeneizar el agua de mar utilizada en ensayos de laboratorio, la agencia de normalización ASTM ofrece trabajar con un sustituto de agua de mar, también denominado “agua marina sintética”. La norma ASTM D1141 [89] plantea dos alternativas en función de si se desea utilizar metales pesados o no para la elaboración del agua de mar sintética.

Todos los electrolitos utilizados para la parte experimental de este trabajo han sido elaborados de acuerdo con esta norma en la versión con metales pesados y con la composición indicada en la Tabla 9. La base de agua destilada empleada como base de la mezcla ha cumplido en todas las preparaciones el nivel de pureza exigido por la norma ASTM D1193 [90], Tipo II. El pH del electrolito se ajustó en todos los casos a 8.2 ± 0.1 mediante adiciones de NaOH 0.1N una vez finalizado el proceso de mezcla de compuestos.

Tabla 9. Composición química de agua marina sintética empleada.

Compuesto	Concentración [g/l]
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003
Ba(NO ₃) ₂	0.0000994
Mn(NO ₂) ₂	0.0000340
Cu(NO ₃) ₂	0.0000308
Zn(NO ₃) ₂	0.0000096
Pb(NO ₃) ₂	0.0000066
AgNO ₃	0.00000049

Capítulo 4.

Método experimental

En este capítulo se presentan las metodologías de ensayo mecánico más extendidas en el campo de la fragilización por hidrógeno. Se distinguen y exponen las ventajas e inconvenientes de las siguientes aproximaciones experimentales:

- Los métodos orientados a resultados comparativos, que se denominan en adelante indirectos.
- Los métodos orientados a medir propiedades del material, que se denominan en adelante directos.

Una vez contextualizadas las posibles opciones de ensayo, se detalla la adaptación de dos de las soluciones exploradas para este estudio, aportando la información necesaria para su reproducibilidad en caso de futuras ampliaciones por parte de otros equipos de trabajo:

- La metodología de ensayo a carga constante con anillos de tensión, para niveles tensionales en la cercanía del límite elástico del material ensayado.
- La metodología de ensayo de tracción a baja velocidad de deformación, para el estudio de materiales sumergidos en un medio corrosivo, adaptada para estudiar el efecto de la temperatura del medio.

4.1. Métodos de ensayo para la fragilización por hidrógeno

Las metodologías de ensayo relacionadas con la medida de la fragilización por hidrógeno presentan una casuística similar a los ensayos que valoran la tenacidad de los materiales. En el caso de la tenacidad, existen dos aproximaciones:

- Los ensayos de flexión por choque (impacto) sobre probeta Charpy (UNE EN-ISO 148-1:2017 y ASTM E23-16b).
- Los ensayos de tenacidad a la fractura (ISO 12135:2016, BS7448-1 y ASTM E1820-17).

Los ensayos de impacto tipo Charpy permiten realizar una valoración indirecta de la tenacidad de los materiales, que presenta utilidad para, por ejemplo, detectar lotes defectuosos de material. Se trata de ensayos rápidos y de coste asequible, muy adecuados para ser empleados como control de calidad “pasa - no pasa”. Presentan, además, una gran utilidad para valoraciones comparativas y la detección de temperaturas de transición dúctil-frágil.

Sin embargo, los resultados de los ensayos de impacto presentan un valor limitado en términos diseño, ya que son una medida de la absorción de energía en un impacto en presencia de una entalla y no una medida de la tenacidad del material en sí misma. Un caso ilustrativo es el empleo de ensayos de impacto sobre fundición dúctil bainítica [91]. Para este tipo de materiales, los ensayos de impacto no son capaces siquiera de discriminar un material correcto de uno defectuoso, por lo que es imprescindible utilizar los ensayos específicos de tenacidad a la fractura. Estos ensayos, que miden de forma directa la tenacidad, se ven penalizados respecto a los de impacto en términos de plazo, complejidad de los medios y procedimientos de laboratorio empleados y coste total.

Utilizando la analogía existente con los ensayos de fragilización por hidrógeno, se recopilan a continuación los estándares de ensayo más extendidos agrupados bajo los epígrafes “Métodos indirectos” y “Métodos directos”.

4.1.1. Métodos indirectos

Las metodologías de medida indirecta para evaluar la fragilización por hidrógeno, de gran aplicabilidad para realizar ensayos comparativos entre distintos materiales y ambientes de trabajo, se dividen en dos familias: los ensayos a tensión constante y los ensayos a tensión creciente.

La normativa de referencia para los ensayos de fragilización a tensión constante viene suministrada por las asociaciones NACE y ASTM, en concreto,

las normas NACE TM0177 y ASTM F519-17 [92, 93]. Ambas técnicas están concebidas como ensayos de control y son utilizadas en el ámbito de investigación [5, 94] con o sin variaciones para aumentar su alcance.

Estos métodos consisten en someter al material a una tensión constante en presencia del ambiente fragilizador de interés y registrar el tiempo que tarda la probeta en agrietarse. A mayor tiempo, menor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Se contemplan cuatro métodos para aplicar una carga constante al material que se quiere ensayar, el cuarto de los cuales constituye un ensayo de medida directa y no será tratado en este apartado:

- Método A: utilizando anillos de tensión, pesos muertos, o una máquina universal de ensayos para cargar probetas análogas a las de tracción convencional, a las que se puede practicar una entalla para localizar el efecto de la combinación hidrógeno-tensión.
- Método B: aplicando un momento flector fijo a una barreta de sección rectangular, con una horquilla de flexión en cuatro puntos.
- Método C: es análogo al Método B, pero está pensado para ensayar geometrías tubulares, por lo que la flexión se aplica comprimiendo una sección de tubo mediante un tornillo.
- Método D: este método es de medida directa y será tratado en el subapartado siguiente (4.1.2.).

En este trabajo se ha explorado la aplicación de una variante del Método A utilizando anillos de tensión, detectándose que existen limitaciones en los equipamientos de ensayo en caso de querer trabajar a tensiones cercanas al límite elástico del material. El método de control de aplicación de fuerza de los anillos previsto por el fabricante, basado en la lectura de un reloj comparador y apriete manual (Figura 35), deja de ser efectivo al acercarse al 80% del límite elástico de las probetas. Las muestras se rompen durante el tensado, antes de iniciar los ensayos. Para superar este inconveniente se ha elaborado una metodología alternativa de control de fuerza.

Aunque finalmente los resultados experimentales que se presentan en el Capítulo 5 se han centrado en los ensayos de baja velocidad de deformación (descritos en el Apartado 4.3.), se considera relevante recoger la adaptación realizada sobre el método de anillos de tensión para facilitar su utilización en futuros estudios a niveles de tensión cercanos al límite elástico de los materiales. El Apartado 4.2. se ha dedicado a este aspecto.



Figura 35. Tensionado de una de las probetas utilizadas en el estudio en un anillo de tensión.

En cuanto a las técnicas de ensayo empleando cargas crecientes, se distinguen:

- Los métodos destinados al estudio de la interacción con hidrógeno gas, como el descrito en la norma ASTM F1459-06 [95].
- Los métodos destinados al estudio de la interacción con electrolitos y la valoración de hidrogenaciones previas, como se recoge en la norma ASTM G129-00 [29].

El método citado en primer lugar (ASTM F1459) se utiliza para la valoración semicuantitativa del efecto fragilizador del hidrógeno gas sobre una lámina de material. Para ello, se instala una membrana fina de Ø58 mm y espesor entre 0.25 mm y 1 mm delimitando dos cámaras. En una de las cámaras se introduce presión de helio hasta la rotura de la membrana. El experimento se repite con una membrana idéntica, pero en este caso el gas utilizado es hidrógeno. La ratio de presiones $P_{\text{He}}/P_{\text{H}_2}$ es el índice que se utiliza para cuantificar la sensibilidad del material a la pérdida de tenacidad por efecto del hidrógeno. A mayor $P_{\text{He}}/P_{\text{H}_2}$ menor es la susceptibilidad a la fragilización.

El segundo método citado (ASTM G129), utilizado en el estudio de la interacción de los metales con distintos ambientes fragilizadores y la valoración de hidrogenaciones previas, sustenta el trabajo experimental presentado en el Capítulo 5. La configuración específica utilizada se describe en el Apartado 4.3. Los motivos para la elección de este método han sido tres:

- Su coste asequible comparado con los métodos directos.
- La disponibilidad de equipamientos capaces de realizar el ensayo (dos máquinas disponibles en Ik4-Azterlan).
- El tiempo de ensayo, que es inferior a seis horas por probeta.

Entrando en detalle, este método consiste en realizar un ensayo análogo al de tracción uniaxial, pero a una velocidad de deformación muy reducida y aplicando las condiciones de hidrogenación de interés sobre la probeta. Por ejemplo mediante su inmersión en un electrolito y la aplicación de un potencial catódico. Estos dos factores, la baja velocidad de deformación y la hidrogenación, permiten que se desarrollen las condiciones necesarias para la fragilización de forma progresiva.

El emplear una velocidad de deformación reducida (e.g. 10^{-5} s^{-1}) es un elemento clave en caso de estudiar los procesos de fragilización externa como en este trabajo, ya que permiten al hidrógeno generado por la condición ambiental penetrar en el material y deteriorar sus propiedades mecánicas en el transcurso del ensayo. En general, las velocidades de los ensayos de tracción convencionales son al menos un orden de magnitud más rápidas [85] que en los ensayos a baja velocidad de deformación. En estas condiciones, las cinéticas de absorción de hidrógeno en las superficies libres y las puntas de grieta no son capaces de modificar el comportamiento del material y no permiten, por tanto, valorar la fragilización por hidrógeno.

Es importante subrayar que los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación son de carácter comparativo, es decir, determinan si un material se comporta mejor que otro en unas mismas condiciones de fragilización, o si un mismo material presenta distinta susceptibilidad a la fragilización en dos ambientes de hidrogenación dispares. Por este motivo, los resultados de los ensayos a baja velocidad de deformación se suelen aportar como ratio entre las condiciones ambientales o de material que se quieren comparar.

4.1.2. Métodos directos

El epígrafe “Métodos directos” se refiere a ensayos que miden directamente el umbral del factor de intensidad de tensiones, $K_{\text{Ith-EAC}}$, es decir, el valor a partir del cual no existe susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Los subíndices “th” y “EAC” se refieren a los términos “threshold” y “Environmentally Assisted Cracking”. El $K_{\text{Ith-EAC}}$ es una propiedad de cada pareja material-ambiente y presenta una aplicabilidad mucho más directa al

diseño que los “Métodos indirectos” mencionados anteriormente, ya que permite utilizar la mecánica de la fractura al cálculo mecánico. Se pueden determinar así las condiciones en las que un componente estructural es indiferente a la fragilización por hidrógeno.

La contrapartida a las ventajas en términos de diseño, radica en su precio, ya que se trata de metodologías de ensayo de elevado coste. Sin embargo, debido al gran interés que presenta el poder disponer de los valores de $K_{Ith-EAC}$, se ha explorado esta vía de ensayo en la tesis, quedando la implementación de la norma ASTM F1624 [36] abierta como trabajo futuro (ver Capítulo 8). De ahí la conveniencia de presentar las metodologías de ensayo para $K_{Ith-EAC}$.

Los ensayos de factor de intensidad de tensiones umbral de fragilización a carga fija o desplazamiento fijo ASTM E1681 y NACE TM0177 Método D [37, 92], han sido la técnica empleada para determinar la influencia del hidrógeno en la tenacidad del material hasta la aparición de la norma ASTM F1624 en el año 2006. Conceptualmente son ensayos análogos a los ensayos de medida indirecta, con la salvedad de que requieren emplear probetas entalladas y preagrietadas de forma controlada, propias de los ensayos de mecánica de la fractura, y desplegar una batería de ensayos que involucra un elevado número de repeticiones (>12).

Básicamente se trata de tensionar un conjunto de probetas a varios valores de K_I controlados en el ambiente fragilizador de interés y registrar los tiempos hasta el inicio de crecimiento de grieta. El valor umbral es aquel para el que no existe progreso de la grieta pasado un tiempo representativo de la vida útil del material que se esté estudiando. Estos ensayos requieren un número elevado de ensayos y tiempos muy largos para obtener resultados.

Los métodos directos de carga escalonada que utilizan los conceptos de mecánica de la fractura están también dirigidos a medir el $K_{Ith-EAC}$ y, en concreto el método ASTM F1624-12 [36], permite reducir de forma significativa el número de probetas y el tiempo requerido para determinar el umbral de fragilización. Este método de ensayo permite, en el mejor de los casos, utilizar tres probetas e invertir una sola semana, disponiendo de una única máquina. Si se compara con normas de ensayo estático, como la ASTM E1681 que requiere entre 12 y 14 probetas, varias máquinas de elevado tonelaje y tiempos de ensayo de 5000 horas para aceros de alta resistencia, presenta clara ventajas en términos de velocidad de ensayo y dedicación de recursos. Esto se traduce en una reducción en coste de probetas del 75% y un ahorro en tiempo de ensayo del 98%.

El método F1624-12 sirve para cuantificar tanto la fragilización por hidrógeno capturado por el material durante el proceso de fabricación ($K_{Ith-IHE}$), como la fragilización debida a la captura de hidrógeno realizada por contacto con un electrolito ($K_{Ith-EHE}$), y, por extensión, la pérdida de tenacidad por cualquier fenómeno de corrosión bajo tensión ($K_{Ith-SCC}$). El término " K_{Ith} " designa cada valor umbral del factor de intensidad de tensiones por debajo del cual el material estudiado es inmune al hidrógeno en las condiciones de ensayo. De este modo, conviene utilizar probetas de tenacidad análogas a las indicadas en la norma ASTM E399 [96].

Los subíndices "th", "IHE", "EHE" y "SCC" se deben a la terminología inglesa de "threshold", "Internal Hydrogen Embrittlement", "External Hydrogen Embrittlement" y "Stress Corrosion Cracking". Esta variedad se debe a que la normativa utiliza varias denominaciones para los factores de intensidad de tensiones umbral de fragilización, en función del fenómeno que se quiera estudiar.

El procedimiento de ensayo consiste en aplicar a las probetas un programa de carga incremental, registrando en todo momento la carga y el desplazamiento. La secuencia de carga viene determinada por la terna ($\#, \%P, h$), donde " $\#$ " identifica el número total de incrementos de carga de la secuencia, " $\%P$ " es el incremento de carga aplicado y " h " el tiempo de espera entre cada incremento. El programa responde a la siguiente secuencia:

- En primer lugar, se debe obtener el valor de carga máximo inicial del programa de ensayos empleando una probeta libre de fragilización. Este valor de carga se denomina P_{max} .
- A continuación, se comienza ensayando la primera probeta afectada por hidrógeno.
- Se aplica un incremento de carga a la probeta de valor, " $\%P$ ", donde $\%P = \frac{P_{max}}{\#}$.
- Se mantiene el desplazamiento fijo durante un tiempo " h ".
- Si se detecta crecimiento subcrítico de grieta (Figura 36, Type A), es decir, si la fuerza medida por la celda de carga cae mientras se mantiene la probeta con una consigna de desplazamiento constante durante un tiempo h , el ensayo se da por terminado, existen dos posibles escenarios:
 - o Si la carga de fin de ensayo difiere menos de un 5% de la carga máxima de la probeta anterior, se utiliza el valor obtenido para

calcular el factor de intensidad de tensiones umbral de fragilización.

- o Si la carga de fin de ensayo difiere más de un 5% de la carga máxima de la probeta anterior, se toma una nueva probeta y se repite el programa de ensayo, utilizando esta vez como carga máxima del programa el valor correspondiente a 1.1 veces la carga máxima de la probeta inmediatamente anterior (Figura 37).
- Si no se detecta crecimiento subcrítico de grieta, se aplica un nuevo incremento de carga.

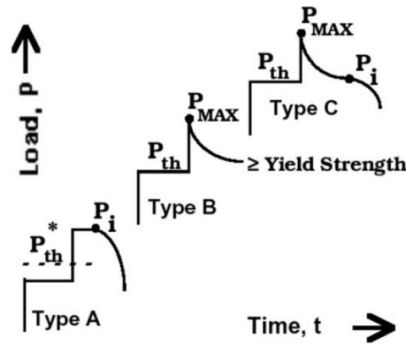


Figura 36. Identificación del crecimiento subcrítico de grieta (Type A) [36].

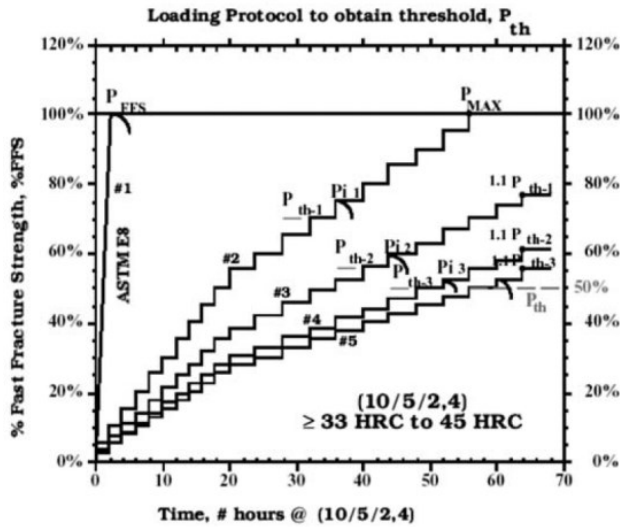


Figura 37. Ejemplo de programa de carga incremental para un acero de dureza menor que 45 HRC [36].

Es evidente que el resultado de los ensayos depende del programa de carga, de modo que la norma F1624-12 establece tres patrones diferentes (#, %P, h) para distintos rangos de dureza de material base:

- Dureza en HRC: [33,45) - Programa = (10/5/2,4): 10 escalones de carga de 2 horas de duración seguidos de 10 escalones de carga de 4 horas de duración, todos ellos de amplitud igual al 5% de la carga máxima objetivo. Tiempo máximo de ensayo: 60 horas.
- Dureza en HRC: [46,54) - Programa = (10/5/1,2): 10 escalones de carga de 1 hora de duración seguidos de 10 escalones de carga de 2 horas de duración, todos ellos de amplitud igual al 5% de la carga máxima objetivo. Tiempo máximo de ensayo: 30 horas.
- Dureza en HRC: ≥ 54 - Programa = (20/5/1): 20 escalones de amplitud igual al 5% de la carga máxima objetivo, todos ellos de una hora de duración. Tiempo máximo de ensayo: 20 horas.

Debido a que, en general, los aceros de mayor resistencia son más susceptibles a la fragilización por hidrógeno, la duración de los ensayos difiere en 40 horas si se comparan aceros de dureza mayor de 54 HRC (20 horas de duración) con aceros de dureza menor que 45 HRC (60 horas de duración). Los aceros estudiados en este trabajo, que han sido utilizados para implementar esta metodología de ensayo, se sitúan en el intervalo entre 33 HRC y 45 HRC. El trabajo experimental centrado en la explotación de esta técnica está previsto como trabajo futuro, tal y como se recoge en el Capítulo 8.

4.2. Metodología de ensayo con anillos de tensión

Tal y como se ha adelantado en el apartado anterior, el empleo de anillos de tensión fue considerado entre las potenciales técnicas de ensayo aplicables en este estudio. Sin embargo, su aplicación directa resultó inviable debido a que el método de ensayo convencional es incapaz de regular la tensión aplicada cuando el material comienza a mostrar comportamiento plástico. Aunque finalmente se descartó utilizar los anillos de tensión, su metodología de uso fue adaptada de forma satisfactoria para resolver este problema de regulación. A continuación se presenta una breve reseña de la mecánica del ensayo, las limitaciones que se encontraron y la adaptación realizada, con objeto de que sea de utilidad para futuros estudios.

El concepto de aplicación de carga en los anillos de tensión es análogo al empleo de un muelle. Como muestra la Figura 38, los anillos constan de un tren

de carga integrado por dos puntos de amarre, la probeta (omitida en la figura para poder marcar claramente las fuerzas generadas en la posición deformada), un rodamiento axial, un vástago de apriete y una tuerca de apriete.

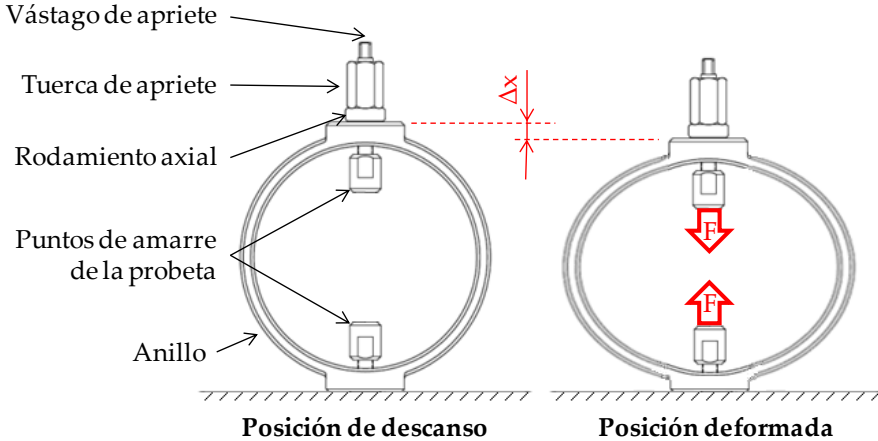


Figura 38. Esquema de funcionamiento de los anillos de tensión.

El vástago de apriete está unido de forma solidaria con el punto de amarre superior a través de un agujero pasante practicado en la zona de apoyo superior del anillo. La tuerca de apriete se rosca sobre el diámetro exterior del vástago, de modo que al apretarla se obliga al anillo a comprimirse una distancia Δx . La reacción elástica generada por el anillo frente a este desplazamiento se utiliza como fuerza de ensayo. El rodamiento axial evita que el par aplicado a la tuerca se pierda por el rozamiento entre la propia tuerca y la zona de apoyo del anillo.

El control de la fuerza aplicada se realiza instalando un reloj comparador, de forma que su punta se apoye en la zona plana superior del anillo y mida el valor de Δx . Este valor se correlaciona con la fuerza a través de una tabla de calibración suministrada por el fabricante, que sugiere ajustarla por regresión a un polinomio de grado 3 (Figura 39).

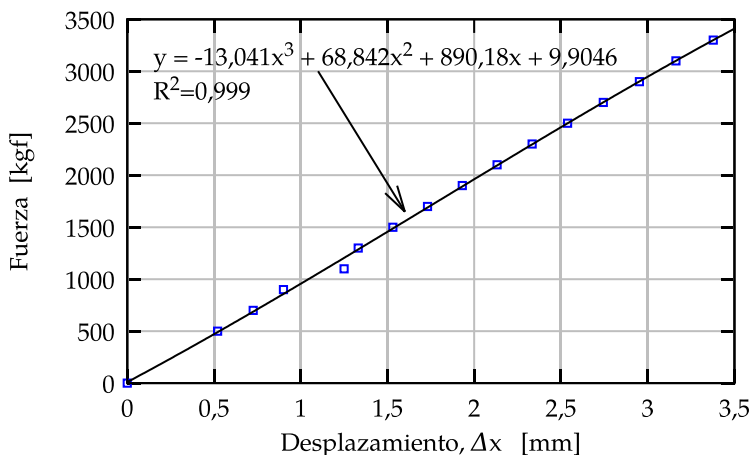


Figura 39. Relación Fuerza-Desplazamiento para el anillo ID 6332 utilizado en el estudio.

Conceptualmente, esta estrategia para aplicar fuerzas de tracción sobre la probeta debería funcionar de forma satisfactoria independientemente de que el material ensayado esté respondiendo de forma elástica o haya entrado en plasticidad. Sin embargo, durante las pruebas realizadas para la definición de la metodología de ensayo de este estudio se observó lo contrario. Las probetas se rompían en el proceso de apriete, en distintos puntos del intervalo entre el 80% y el 90% del límite elástico, siendo $0.9 \cdot R_{p0.2}$ una de las consignas previstas para el estudio.

Con objeto de resolver este problema, se tomaron inicialmente las siguientes medidas:

- Se midió la dispersión en las propiedades mecánicas de las probetas y se utilizó como consigna de apriete el valor $\sigma_{consigna} = \sigma_{promedio} - 2 \cdot S_v$, siendo S_v la desviación típica muestral. Esto se corresponde con minorar siempre el apriete al valor de la resistencia mínima estadísticamente esperable en el 95% de los casos. El resultado no fue satisfactorio, dejando patente que las roturas no se debían a una dispersión excesiva en la resistencia de las muestras.
- Se verificaron las calibraciones de los anillos por si hubieran sufrido algún tipo de deterioro debido a su uso anterior. Se constató que no existían desviaciones respecto a la curva original, descartando una descalibración o un error en la trazabilidad calibración-anillo.

- Se contactó con el servicio técnico del fabricante de los anillos (Cortest) para recibir asesoramiento [97] y que verificaran que la operativa aplicada hasta el momento era correcta. La respuesta recibida fue que la operativa era correcta y desconocían la causa raíz del problema. Se recomendaba reducir las cargas aplicadas en estos casos.

El hecho de que el propio fabricante del equipo desconozca la solución, supone un aliciente para estudiar en mayor detalle el método de ensayo en las proximidades del límite elástico de la probeta. A este efecto, la disposición de un segundo reloj comparador para medir de forma simultánea los desplazamientos en el vástago y en el anillo permite identificar la fuente del problema. La Figura 40 muestra que, cuando la probeta entra en plasticidad durante la puesta en carga del ensayo, se produce un desacople entre la deformación del anillo (medida a través de Δx) y la deformación de la probeta (medida a través de Δl). En consecuencia, el método de ajuste de los anillos de tensión debe ser modificado en las cercanías del límite elástico de la probeta y debe controlarse mediante el desplazamiento del vástago.

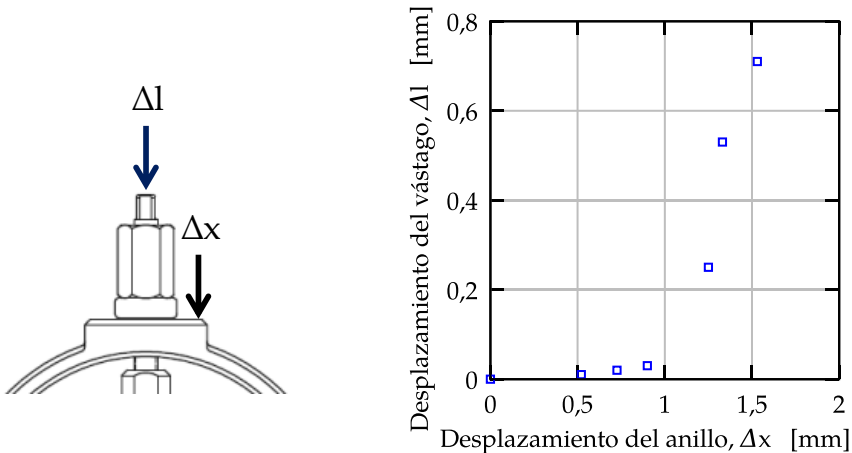


Figura 40. Desacople medido entre los desplazamientos del anillo y el vástago. Las flechas indican el punto de medición de los relojes comparadores.

La implementación de la medida de desplazamiento del vástago como variable de control en la puesta en carga de la probeta permite mejorar en un orden magnitud la sensibilidad de la regulación. Utilizando esta metodología es factible emplear los anillos de tensión por encima del 80% del límite elástico de la probeta. Aunque en última instancia la componente experimental de esta tesis se ha articulado en torno al método de ensayo de tracción a baja velocidad

de deformación descrito en el apartado siguiente, la adaptación exitosa del empleo de los anillos a condiciones no previstas en su diseño original constituye un resultado que se alinea con uno de los objetivos expuestos en el Capítulo 1: desarrollar capacidades especiales para el estudio de la fragilización por hidrógeno.

4.3. Tracción a baja velocidad de deformación

4.3.1. Procedimiento de trabajo

Los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación se realizaron en una máquina universal de Zwick Roell Modelo 1475 con capacidad máxima de carga de 100 kN. Se emplearon probetas de sección transversal circular de $\varnothing 10$ mm según la norma UNE EN-ISO 6892-1:2017 (Figura 41).

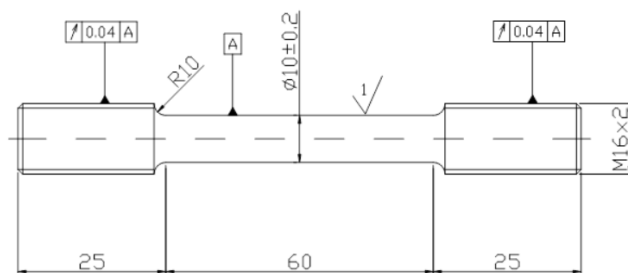


Figura 41. Croquis de fabricación de las probetas empleadas en los ensayos a baja velocidad de deformación. Dimensiones en mm.

En el caso de los eslabones y los accesorios de cadena de fondeo se han mecanizado de la piel de los componentes, a una distancia menor que 30 mm de la superficie. En el caso de las probetas de acero 30MnB5, se obtuvieron de barras de $\varnothing 48$ mm según indica la Figura 42 y los tratamientos térmicos y el galvanizado previos al ensayo fueron aplicados directamente sobre las probetas. De esta manera, la piel del material ensayado reproduce fielmente la condición de trabajo de interés: igual que la de los tornillos comerciales que fueron procesados junto a las probetas (ver Capítulo 3).

Los ensayos se realizaron en todos los casos con un avance de la cruceta de 0.03 mm/min. Se corresponde con una velocidad de deformación de 10^{-5} s⁻¹. Este valor se ha elegido de acuerdo a las indicaciones de los estándares correspondientes a las cadenas de fondeo [10, 11]. También es refrendado por [98] como una velocidad de ensayo a la que se manifiesta claramente la fragilización por hidrógeno en estructuras martensíticas con un contenido

nominal de carbono del 0.2%, que es el porcentaje de carbono que presentan los aceros de cadena estudiados en esta tesis (ver los análisis de composición química en el Capítulo 3).

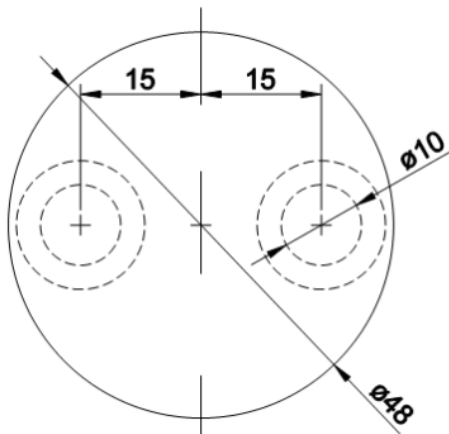


Figura 42. Croquis de fabricación de extracción de las probetas de acero de tornillería.
Dimensiones en mm.

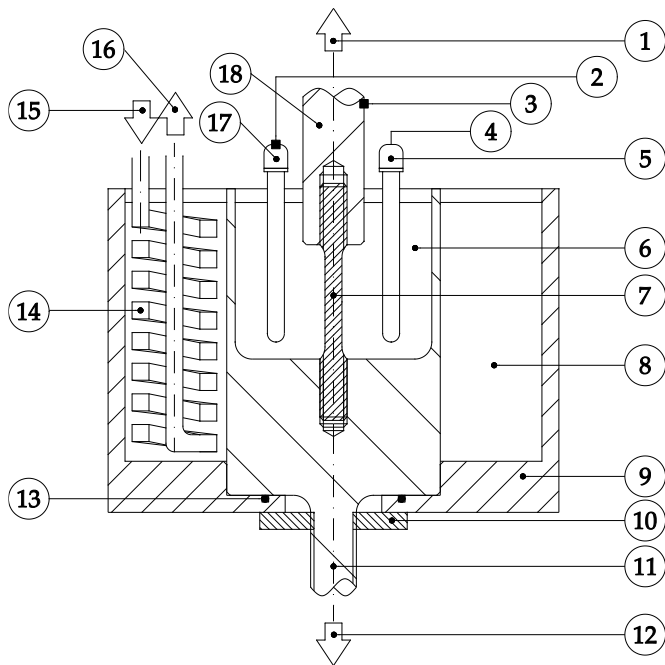
Tal y como se apunta en el Capítulo 1, uno de los objetivos del estudio es determinar la influencia de la temperatura del mar en aceros de grados R4 y R5 para líneas de fondeo. Debido a la necesidad de realizar los ensayos con las probetas sumergidas en agua de temperatura controlada y aplicando un potencial de protección catódica, se diseñó y fabricó el montaje mostrado en la Figura 43 en el transcurso de esta tesis. Las temperaturas seleccionadas se basan en el estudio de Nevshupa [99] y corresponden a las temperaturas del agua esperadas en plataformas de extracción de petróleo situadas en el mar de norte (3 °C) y el Golfo de México (23 °C).

El volumen de agua marina sintética empleado fue en todos los casos de 600 ml y su regulación de temperatura se realizó mediante un baño María en el que se sumergió el serpentín de un atemperador Frigorifer-reg del fabricante JP Selecta. Los potenciales catódicos fueron aplicados con una fuente de alimentación de corriente continua Agilent U8002A y se controlaron utilizando un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata Modelo 52 40 de la marca Crison.

En estas condiciones se consiguió mantener las lecturas de temperatura del agua marina dentro de ± 2 °C y las lecturas de potencial catódico dentro de ± 25 mV. Los valores nominales de protección seleccionados para el estudio experimental son:

- Corrosión Libre: ensayo sin aplicación de voltaje alguno.
- Protección Catódica: aplicación de -850 mV de potencial, utilizando la fuente de alimentación y un electrodo de grafito.
- Sobreprotección Catódica: aplicación de -1200 mV de potencial, utilizando la fuente de alimentación y un electrodo de grafito.

Con objeto de facilitar la visualización del alcance de la batería de ensayos de tracción a baja velocidad de deformación, se han recopilado en la Tabla 10 los materiales y las condiciones de ensayo empleadas en este estudio, cuyos resultados se presentan y discuten en el Capítulo 5.



- | | |
|--|--|
| 1. Amarre al bastidor. | 10. Tuerca de fijación baño María. |
| 2. Conexión al multímetro. | 11. Útil inferior y depósito de agua marina. |
| 3. Conexión a fuente de alimentación y multímetro. | 12. Amarre al travesaño. |
| 4. Conexión a fuente de alimentación. | 13. Junta tórica. |
| 5. Electrodo de grafito. | 14. Serpentín del atemperador. |
| 6. Agua marina. | 15. Entrada de refrigerante. |
| 7. Probeta. | 16. Salida de refrigerante. |
| 8. Baño María. | 17. Electrodo de referencia Ag/AgCl. |
| 9. Depósito del baño María. | 18. Útil superior. |

Figura 43. Montaje empleado para los ensayos a baja velocidad de deformación a temperatura controlada y aplicando un potencial de protección catódica.

Tabla 10. Tabla resumen de los materiales y las condiciones de ensayo de tracción a baja velocidad de deformación estudiadas en este trabajo.

Muestra	Grado o clase	Código completo de ensayo	Ensayos sin protección		Ensayos con protección contra la corrosión			Temperatura		Pretratamiento	
			Aire	Corrosión Libre en Agua Marina	Protección Catódica (-850 mV)	SobreProtección (-1200 mV)	Recubrimiento Galvánico	Fría: 3 °C	Templada: 23 °C	No Deshidrogenado	DesHidrogenado
A	Eslabón R4	A-AI	X					X			
		A-CL-F		X				X			
		A-CL-T		X				X			
		A-PC-F			X			X			
		A-PC-T			X			X			
		A-SP-F				X		X			
		A-SP-T					X		X		
B	Accesorio R4	B-AI	X					X			
		B-CL-F		X				X			
		B-CL-T		X				X			
		B-PC-F			X			X			
		B-PC-T			X			X			
		B-SP-F				X		X			
		B-SP-T					X		X		
C	Eslabón R5	C-AI	X					X			
		C-CL-F		X				X			
		C-CL-T		X				X			
		C-PC-F			X			X			
		C-PC-T			X			X			
		C-SP-F				X		X			
		C-SP-T					X		X		
D	Tornillo 10.9	D-CE-ND	X					X	X		
		D-CE-DH	X					X		X	
		D-TR-ND	X					X	X		
		D-TR-DH	X					X		X	
		D-TR-AM		X				X		X	
		D-GA-ND	X					X	X		
		D-GA-DH	X					X		X	
		D-GA-AM					X		X		X

4.3.2. Incidencias y ajustes

De cara a futuras reproducciones de esta configuración de ensayo, cabe mencionar que las tracciones a 3 °C dieron lugar a un nivel elevado de condensación en el exterior del baño María. Se recomienda prever la instalación de un sistema para recoger la condensación y evitar que gotee en el travesaño produciendo oxidaciones en elementos de la máquina.

También se recomienda prever una tapa para evitar las salpicaduras de agua producidas cuando la probeta se rompe y libera la energía elástica acumulada.

Capítulo 5.

Resultados experimentales y discusión

En este capítulo se presentan en primer lugar los resultados relativos a los estudios experimentales de la respuesta de los aceros de cadena de fondeo de grados R4 y R5 sumergidos en agua marina sintética a distintas temperaturas y protegidos con diferentes niveles de protección catódica. Las temperaturas utilizadas se corresponden con las propias de mares templados (23 °C) y fríos (3 °C), mientras que los potenciales catódicos escogidos han sido el de corrosión libre, el potencial de protección recomendado por normativa (-850 mV) y un valor de sobreprotección desaconsejado en el sector offshore (-1200 mV).

A continuación se abordan los resultados del estudio de la fragilización interna del acero 30MnB5 durante su proceso de transformación para fabricar tornillos de clase 10.9, así como del efecto de su inmersión en agua marina en la condición de temple y revenido, y de temple y revenido + galvanizado.

Los resultados se acompañan de su discusión. Se ha decidido proceder de esta forma a fin de que facilitar que la interpretación de los resultados se encuentre a pocas páginas de los mismos.

5.1. Susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en aceros de grado R4 y R5 para cadenas de fondeo

La batería de ensayos realizada sobre cada uno de los aceros de cadena A (eslabón de R4), B (accesorio de R4) y C (eslabón de R5), se resume en la Tabla 11.

Tabla 11. Resumen de ensayos de tracción a baja velocidad de deformación realizados sobre los aceros de cadena.

Condición	Descripción	Medio	Temp [°C]	Protección [mV]
AI	Aire	Aire	23	--
CL-F	Corrosión Libre-Frío	Agua marina	3	--
CL-T	Corrosión Libre-Templado	Agua marina	23	--
PC-F	Protección Catódica-Frío	Agua marina	3	-850
PC-T	Protección Catódica-Templado	Agua marina	23	-850
SP-F	SobreProtección-Frío	Agua marina	3	-1200
SP-T	SobreProtección-Templado	Agua marina	23	-1200

Tal y como se observa en la Figura 44, la simple inspección visual de los materiales tras el ensayo demuestra la efectividad de la metodología aplicada para forzar los procesos de fragilización. Las probetas fragilizadas muestran un diámetro mayor en la zona última de rotura apreciable a simple vista (baja estricción), una textura macroscópica de fractura mixta (frágil cerca de la superficie y dúctil en el núcleo) y un patrón de grietas superficiales distribuido en el entorno de la zona de estricción. Los materiales sin fragilizar presentan, en cambio, una mayor reducción del diámetro de la estricción y un aspecto dúctil en la superficie de fractura. No se observan agrietamientos en su superficie.

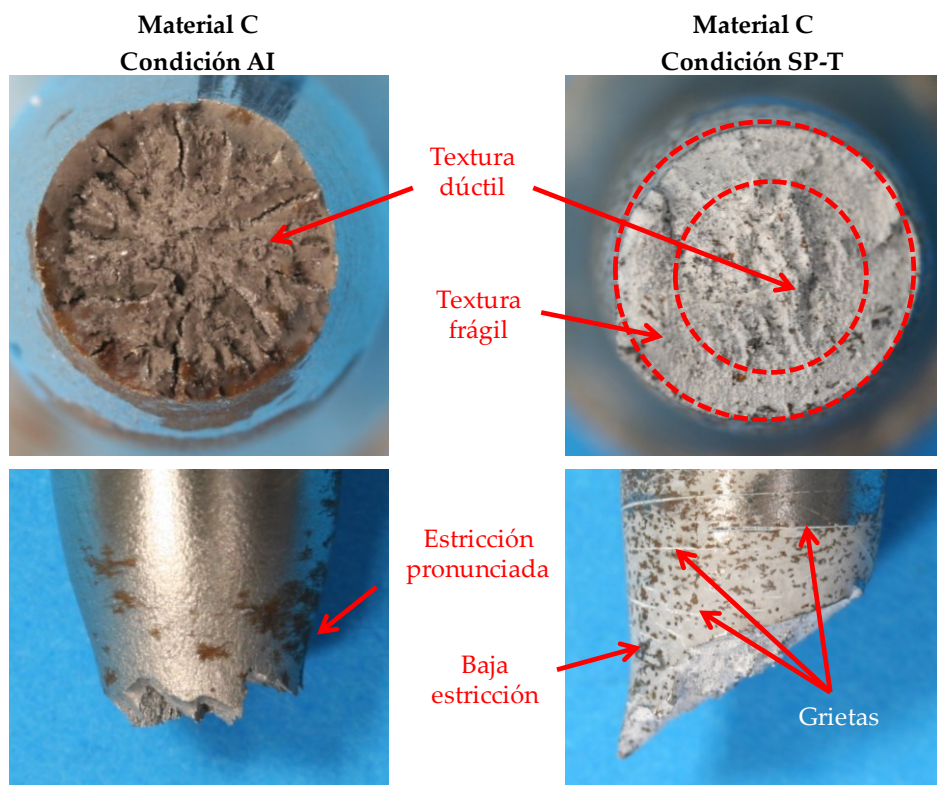


Figura 44. Aspecto macroscópico de dos probetas de material C. El depósito blanco de la muestra ensayada con sobreprotección se corresponde con sales de Na, Ca y Mg provenientes del electrolito.

Los valores medios de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación (10^{-5} s^{-1}), para las condiciones indicadas en la Tabla 11, se presentan en la Tabla 12. Debe tenerse en cuenta que se trata de medias calculadas sobre tres probetas. Para evitar generar una sensación de falsa precisión, se han incluido las desviaciones experimentales correspondientes al intervalo de confianza del 95% utilizando la expresión (E 12).

$$IC95 = \pm \sqrt{(U(K=2))^2 + \left(\frac{t_{\alpha=0.05,2} S_v}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (\text{E } 12)$$

Donde $U(K=2)$ es la incertidumbre expandida de cada medida individual, $t_{\alpha=0.05,2}$ es el valor de la t de Student para un valor de significancia de 0.05% en distribución de dos colas y dos grados de libertad y S_v es la cuasidesviación típica de cada terna de ensayos.

Tabla 12. Valores medios de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación sobre aceros de cadena en las diferentes condiciones de ensayo de la Tabla 11.

Muestra	Condición	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
Material A	Tracción convencional	810±9	890±9	18.0±1.5	71.0±1.0
	AI	800±13	878±12	18.3±1.7	71.3±1.6
	CL-F	815±32	887±17	18.2±3.0	72.0±1.0
	CL-T	803±16	884±27	17.7±2.2	69.7±3.9
	PC-F	793±60	883±13	17.4±2.1	53.0±10.9
	PC-T	809±16	878±10	14.8±3.2	45.3±3.9
	SP-F	812±33	892±13	14.4±5.0	43.3±15.2
	SP-T	800±10	883±10	11.5±1.5	32.0±10.1
Material B	Tracción convencional	810±9	905±9	19.0±1.5	67.0±1.0
	AI	804±77	903±68	19.1±2.2	68.0±4.4
	CL-F	798±85	897±45	18.2±2.0	67.3±3.9
	CL-T	816±52	914±47	18.7±2.3	65.0±1.7
	PC-F	784±35	884±17	16.3±5.4	54.0±13.9
	PC-T	809±37	903±13	17.0±4.1	54.0±17.4
	SP-F	809±93	911±74	15.6±1.7	41.0±6.6
	SP-T	797±65	894±36	15.2±4.5	42.3±18.7
Material C	Tracción convencional	980±10	1035±10	15.0±1.5	59.0±1.0
	AI	971±61	1026±14	16.0±4.4	59.7±1.7
	CL-F	985±109	1035±25	15.3±2.9	59.7±7.2
	CL-T	963±80	1025±20	14.6±3.6	59.0±2.7
	PC-F	1020±23	1044±10	14.1±1.5	48.0±7.5
	PC-T	968±43	1022±14	13.5±2.5	40.0±19.4
	SP-F	1017±17	1044±10	9.7±3.6	29.3±14.4
	SP-T	993±20	1027±16	7.3±3.5	24.0±12.5

La Tabla 12 permite realizar dos valoraciones directas. La primera se relaciona con los resultados de límite elástico y resistencia mecánica. Los valores obtenidos para cada una de estas dos propiedades físicas presentan un elevado grado de solape para cada uno de los tres materiales estudiados, independientemente de las condiciones ambientales utilizadas. Esto limita la capacidad de discriminación que aportan estas dos propiedades físicas respecto a la intensidad de los fenómenos de fragilización. Así, tomando por ejemplo los dos valores medios más distantes de la Tabla 12 en términos de tensión, concretamente los Rp0.2 para C-CL-T (963 MPa)

y C-PC-F (1020 MPa), podría parecer que existe una influencia de la condición ambiental en el límite elástico del material. Es decir, podría interpretarse que la aplicación de un potencial catódico en agua marina fría incrementa el límite elástico.

Sin embargo, atendiendo a los valores de incertidumbre que acompañan a ambas medias, ± 80 MPa y ± 23 MPa respectivamente, resulta que los valores para la condición C-PC-F están completamente contenidos en la distribución de valores probables para C-CL-T. La Figura 45 respalda de forma gráfica esta afirmación recurriendo a modelar los límites elásticos para C-PC-F y C-CL-T en términos probabilísticos como dos distribuciones normales $N(963,40)$ y $N(1020,11.5)$. Nótese que la incertidumbre se divide por 2 para compensar la operación realizada al calcular la incertidumbre expandida ($K=2$).

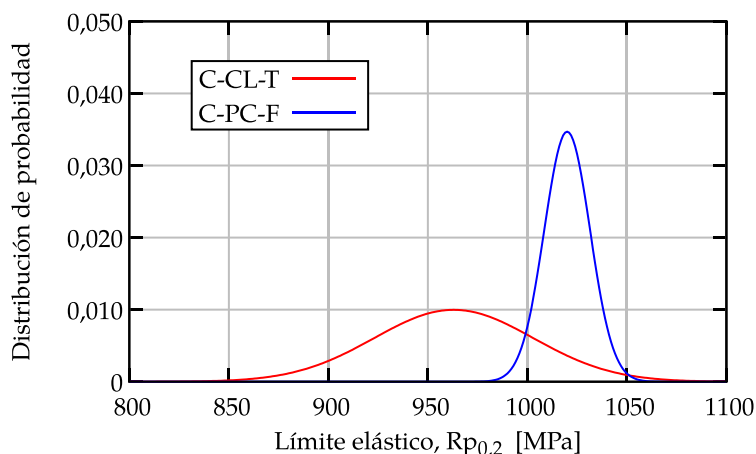


Figura 45. Distribución de probabilidad para dos normales con medias iguales a los promedios de C-CL-T y C-PC-F y desviaciones típicas iguales a la mitad de la incertidumbre.

La situación opuesta, correspondiente al mínimo solape de resultados, se muestra en la Figura 46. Ocurre también para el límite elástico del material C, en concreto para las condiciones C-PC-T (968 ± 43 MPa) y C-SP-F (1017 ± 17 MPa). En este caso se observa un solape menor, pero prácticamente toda la distribución de probabilidad de $R_{p0.2}$ para C-SP-F, asimilada a una normal $N(1017,8.5)$, queda contenida en la cola de la normal $N(968,21.5)$ que representa a la condición C-PC-T.

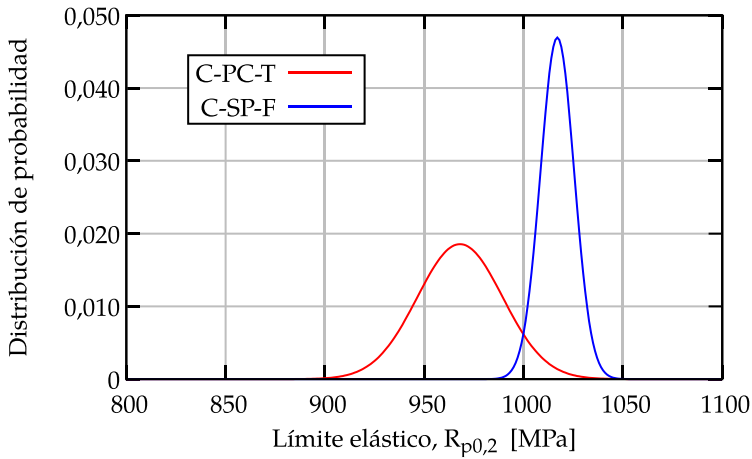


Figura 46. Distribución de probabilidad para dos normales con medias iguales a los promedios de C-PC-T y C-SP-F y desviaciones típicas iguales a la mitad de la incertidumbre.

En consecuencia, los valores de $R_{p0,2}$ y R_m serán obviados en el análisis posterior. Esta decisión contrasta con otros trabajos basados en ensayos de baja velocidad de deformación, como los publicados por Wang y Akiyama [65, 100] que utilizan estas dos tensiones como elemento de estudio. Conviene señalar que esta diferencia se debe, en esencia, a la tipología de probeta utilizada y la condición de hidrogenación del material. Ambos autores utilizan probetas entalladas en lugar de las probetas sin entalla empleadas en el presente trabajo y fragilizan todo el volumen de material antes de ensayarlo, en lugar de provocar una fragilización progresiva durante el proceso de deformación. Así, la comparativa entre materiales y condiciones se centrará en los valores de alargamiento, E, y reducción de área en la estricción, RA, a lo largo del resto del capítulo.

La segunda valoración directa referida a la Tabla 12 se centra en los ensayos realizados en aire (AI) y corrosión libre, tanto a temperaturas frías (CL-F) como templadas (CL-T). Estos ensayos ofrecen valores muy similares a los obtenidos en las tracciones convencionales realizadas durante la recepción de los materiales. Esta observación se confirma estadísticamente utilizando como herramienta el contraste de hipótesis para la diferencia de medias de dos poblaciones normales independientes. A este efecto se han comparado dos a dos los resultados de los ensayos de las condiciones AI, CL-F y CL-T para cada material. La igualdad de varianzas, verificación necesaria para proceder al contraste sobre las medias, se ha comprobado mediante la variable aleatoria VAR mostrada en (E 13) que se distribuye como una F de Snedecor de parámetros (2,2). Los valores de S_x y S_y se

corresponden con las cuasidesviaciones típicas de los conjuntos de resultados comparados en cada caso. Para los tres materiales A, B y C y todas las tres comparaciones dos a dos (AI, CL-F y CL-T) se ha confirmado la igualdad de varianzas con una representatividad estadística igual a $\alpha = 0.01$.

$$VAR = \frac{S_x^2}{S_y^2} \rightarrow F_{2,2} \quad (E 13)$$

Esta igualdad de varianzas permite calcular la variable aleatoria *MED* de ecuación (E 14), que se distribuye según una distribución *t* de Student de cuatro grados de libertad, y se utiliza para el contraste de hipótesis sobre las medias. Los valores de \bar{x} e \bar{y} se corresponden con las medias muestrales de cada terna de ensayos. Para este contraste se ha utilizado también una representatividad $\alpha = 0.01$.

$$MED = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{S_x^2 + S_y^2}{2}} \sqrt{\frac{2}{3}}} \rightarrow t_4 \quad (E 14)$$

Todos los contrastes realizados indican que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados de los ensayos en condiciones AI, CL-F y CL-T. El análisis estadístico confirma, por tanto, que no se detecta una fragilización significativa en los aceros de cadena por el mero hecho de utilizar velocidades de deformación bajas en aire o sumergiéndolos en agua marina, ya sea en aguas frías o templadas. En consecuencia, no se considerará la condición CL en los siguientes análisis de resultados.

A continuación el análisis se centra en la valoración de la fragilización por hidrógeno producida en cada caso a través de las ratios de fragilización [29] sobre las condiciones de protección y sobre protección catódica (PC y SP). Se han utilizado la Ratio de Alargamiento Plástico ($RE_{COND/CONT}$) y la Ratio de Reducción de Área ($RRA_{COND/CONT}$) que se calculan según lo indicado en las ecuaciones (E 15) y (E 16).

$$RE_{COND/CONT} = E_{COND}/E_{CONT} \quad (E 15)$$

$$RRA_{COND/CONT} = RA_{COND}/RA_{CONT} \quad (E 16)$$

Se ha preferido utilizar estas dos ratios en lugar las ratios de tiempo de ensayo modificadas utilizadas por otros autores como Figueroa [55], debido a que la aplicación industrial de las ratios RE y RRA es más directa, ya que sigue las

prescripciones de normativa internacional para los aceros utilizados en este caso [10, 11].

Donde E_{COND} y RA_{COND} son los valores promedio de alargamiento y reducción en área de los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación, mientras que E_{CONT} y RA_{CONT} son los valores promedio de la condición de ensayo utilizada como control. Esto permite determinar la pérdida porcentual de ductilidad, medida en términos de reducción de alargamiento y de estricción, respecto a la ductilidad que presenta cada material en las condiciones de control. Las ratios calculadas utilizando la condición AI como control se recogen en la Tabla 13 y en la Figura 47, que confirman la existencia de fenómenos de fragilización para las condiciones PC-F, PC-T, SP-F y SP-T. En efecto, las ratios de la tabla son inferiores al 95% en todos los casos (se obtienen resultados similares utilizando las condiciones CL-F o CL-T, lo que reafirma las conclusiones obtenidas mediante los contrastes de hipótesis).

Tabla 13. Ratios de fragilización de las muestras de acero de cadena calculadas sobre los ensayos con aplicación de potencial catódico respecto a la condición AI.

Muestra	Condición	$RE_{COND/AI}$	$RRA_{COND/AI}$
A	PC-F	95%	74%
	PC-T	81%	64%
	SP-F	79%	61%
	SP-T	63%	45%
B	PC-F	83%	76%
	PC-T	89%	79%
	SP-F	80%	60%
	SP-T	83%	62%
C	PC-F	88%	80%
	PC-T	84%	67%
	SP-F	61%	49%
	SP-T	45%	40%

En términos del efecto de la temperatura sobre la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, se observa que para las muestras A y C, las ratios de fragilización empeoran en agua templada, mientras que la temperatura apenas afecta a la muestra B. Por tanto, la temperatura del agua afecta a las medidas de susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en los aceros de alta resistencia empleados. La mejora constatada en aguas frías no puede achacarse a la influencia

de la temperatura sobre las propiedades físicas de las muestras, ya que se detectan cambios mínimos al ensayar los materiales bajo corrosión libre a 3 °C y a 23 °C.

De acuerdo a las indicaciones de Nagumo [41], la solubilidad y la difusividad del hidrógeno en la tipología de aceros estudiados no varía de forma drástica en el rango entre 3 °C y 23 °C. Sin embargo, las propiedades físicas del agua de mar sí varían con la temperatura, aunque su relación con el comportamiento electrolytico aún no está del todo esclarecida.

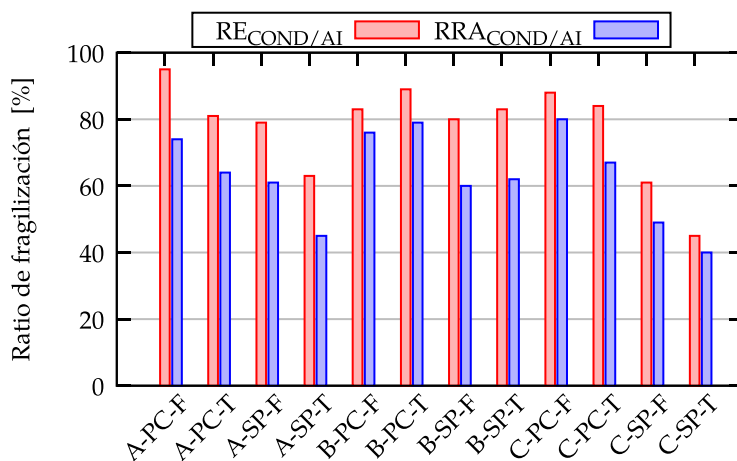


Figura 47. Ratios de fragilización relativas a la condición de ensayo en aire para los aceros de cadena en las condiciones PC y SP.

Las publicaciones relacionadas con esta temática y los modelos termodinámicos del agua marina [101], apuntan que la temperatura influye en el desplazamiento de las constantes de equilibrio de las disociaciones de los electrolitos. La disponibilidad de oxígeno disuelto aumenta en aguas frías [99, 102], lo que influye en el equilibrio de los iones H^+ . Así, el pH aumenta al reducirse la temperatura [103]. Los incrementos de pH implican una reducción en las concentraciones de iones H^+ , ya que $pH = -\log[H^+]$. Las constantes dieléctricas del agua se ven también afectadas [104], lo que reduce la velocidad de los iones en el medio de ensayo a bajas temperaturas.

Esta dependencia del comportamiento del electrolito respecto a la temperatura introduce un factor de peso a la hora de interpretar las discrepancias entre distintos autores (como el caso Pfeil [28] y Troiano [35] cuyos resultados indican que un incremento de temperatura produce una menor fragilización y lo contrario, respectivamente). En consecuencia, el estudio de la dependencia entre la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y la temperatura debe realizarse

para parejas material-ambiente y las conclusiones no son generalizables a priori a otros ambientes para un material dado.

En lo que respecta al efecto de la protección catódica, el incremento de la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno a medida que se incrementa el potencial aplicado es un hecho reconocido [41]. Este comportamiento se corrobora con los resultados de obtenidos: los tres materiales estudiados han visto degradadas de forma severa sus ratios de ductilidad RE y RRA al pasar de aplicar un voltaje -850 mV a un voltaje de -1200 mV. Se corrobora también la agresividad de la sobreprotección, que puede llegar a mermar los valores de ductilidad prácticamente a la mitad de los nominales que fueron medidos en los ensayos de tracción convencionales.

De forma más específica, los aceros A y C pierden en promedio 17 y 31 puntos porcentuales respectivamente en las ratios RE y RRA de la Tabla 13, al pasar de una protección de -850 mV a una sobreprotección de -1200 mV. El comportamiento de estas mismas ratios al pasar de condiciones de protección a sobreprotección se disocia, sin embargo, para el acero B: su RE sólo cae 4 puntos porcentuales, mientras que su RRA cae 16 puntos. El acero B es, por tanto, el menos sensible a la fragilización en las condiciones estudiadas.

Al considerar el efecto combinado de la temperatura y la protección catódica, destaca el caso del acero A, eslabón de R4. Al comparar entre sí las condiciones de A-PC-T y A-SP-C (-850 mV en agua templada frente a -1200 mV en agua fría), se observa que tanto la ratio RRA como la RE se ven afectadas en la misma medida por el incremento de temperatura que por el incremento de potencial catódico. Es decir, en función del acero empleado, el efecto ambiental de un mar templado con protección catódica normal puede llegar a ser tan fuerte como emplear sobreprotección catódica en un mar frío.

Las ratios calculadas para interpretar los resultados en los párrafos precedentes utilizan siempre como condición de control la respuesta de cada acero en los ensayos realizados al aire. Son, por tanto, ratios que permiten valorar la respuesta de un mismo material frente a distintas condiciones ambientales. Los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación permiten, además, realizar comparaciones entre materiales sometidos a unas mismas condiciones ambientales si se utiliza como condición de control uno de ellos.

Dado que el acero B muestra el mejor comportamiento general frente a la fragilización por hidrógeno y propiedades convencionales a temperatura ambiente similares a las del acero A, se ha escogido como material de control para realizar las comparativas entre las tres muestras de acero estudiadas. Sin embargo, las

diferencias de partida en E y RA entre grados introducirían un efecto de fragilización inexistente incluso para las ratios en aire, en las que de facto no existe hidrogenación durante el ensayo. Estas dificultades ya fueron observadas por Hobson [31] y Frohberg [32] cuyos trabajos evidencian que, la mayor susceptibilidad a la fragilización de los aceros de mayor resistencia no está necesariamente ligada a su menor ductilidad de partida.

En consecuencia, el criterio de cálculo de las ratios requiere una modificación que normalice los cocientes utilizando las ratios respecto a B en aire según se muestra en las ecuaciones (E 17) y (E 18) para el material C. El resultado se recoge en la Figura 48.

$$RE_{C-COND/B-COND} = (E_{C-COND}/E_{B-COND}) / (E_{C-AI}/E_{B-AI}) \quad (E 17)$$

$$RRA_{C-COND/B-COND} = (RA_{C-COND}/RA_{B-COND}) / (RA_{C-AI}/RA_{B-AI}) \quad (E 18)$$

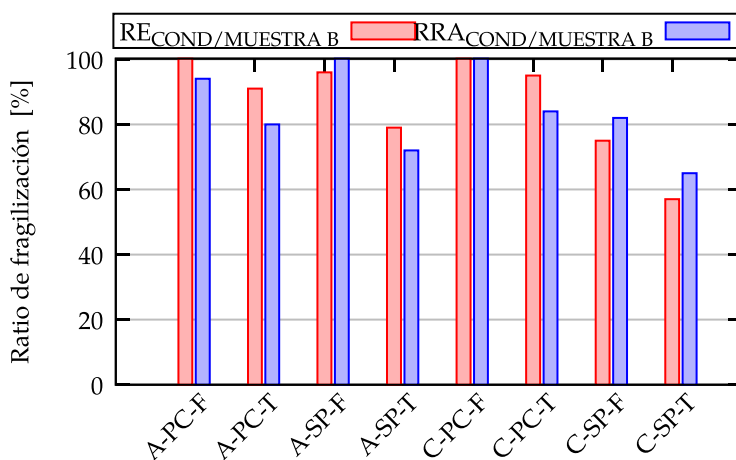


Figura 48. Ratios de fragilización de los aceros A y C relativas al acero B según las ecuaciones de normalización (E 17) y (E 18).

Se observa de nuevo que los ensayos en agua fría ofrecen una mejor respuesta a la fragilización a pesar del cambio en la condición de control respecto a la Figura 47. Al prestar atención a la comparación entre aceros, la muestra A se comporta de forma muy similar a la B en aguas frías, independientemente del potencial catódico aplicado, -850 mV o -1200 mV. Los ensayos en aguas templadas por el contrario, dan lugar a una ratio de fragilización inferior al 80%. El acero R4 de eslabón es, por tanto, más susceptible a la fragilización por hidrógeno que el acero R4 de accesorios en aguas templadas y en presencia de protección/sobreprotección catódica.

A la hora de realizar la comparación con el acero C, destaca que en agua fría y con una protección de -850 mV no se aprecien diferencias significativas respecto al comportamiento de las muestras A y B. Aunque en teoría, la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno es mayor a medida que aumenta la resistencia del acero, el R5 de eslabón es capaz de soportar unas condiciones de fragilización normales en el Mar del Norte en igualdad de condiciones que aceros de menor grado. Incluso en aguas templadas, se comportaría cualitativamente de forma similar al R4 de eslabón.

El escenario cambia cuando el potencial aplicado excede las recomendaciones del sector (no proteger por encima de los -850 mV [15]). De acuerdo a los resultados obtenidos con el acero C, las estructuras sobreprotegidas del grado R5 estudiado ($R_m=1035$ MPa) se comportan en todos los casos peor que los aceros de menor grado (muestras de R4 A y B, de $R_m=890$ MPa y 905 MPa respectivamente).

5.1.1. Patrones de agrietamiento

La inspección visual de las zonas de estricción de las probetas en los ensayos a baja velocidad de deformación evidencia que el acero A (Figura 49) desarrolla la hidrogenación de forma distinta a los aceros B y C (Figura 51 y Figura 53), que ofrecen un comportamiento análogo. Esta diferencia se aprecia de forma más clara en las condiciones de sobreprotección catódica:

- La muestra A desarrolla múltiples grietas de pequeña longitud en torno a la zona de estricción. La sección metalográfica A-A realizada por el eje de simetría axial de la probeta (Figura 50) confirma la acumulación de múltiples grietas cortas, cercanas las unas a las otras en la proximidad del punto de estricción. Este comportamiento puede ser interpretado como una hidrogenación generalizada en dicha zona, previa a la concentración del daño en grietas que alcanzaron una velocidad de crecimiento crítica, que desemboca en la rotura de la probeta.
- Las muestras B y C (R4 de accesorios y R5 de eslabón), sin embargo, presentan pocas de grietas, pero son en general de mayor tamaño que las observadas en la muestra A. Las secciones metalográficas B-B y C-C de la Figura 52 y la Figura 54 confirman la menor densidad de grietas y su mayor longitud en comparación con el acero A.

Material A

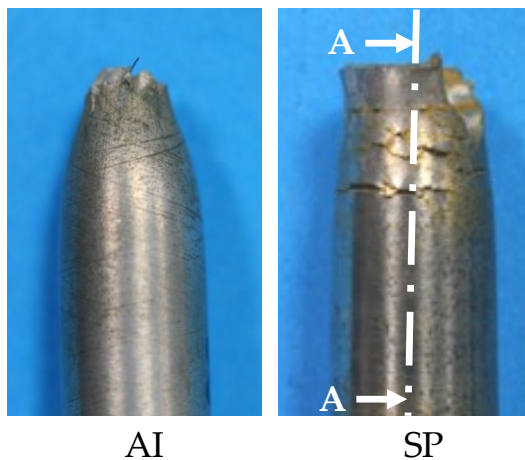


Figura 49. Detalle de las zonas de estricción del acero A (R4 de eslabón) para los ensayos en aire (izda.) y con sobreprotección catódica (dcha.).

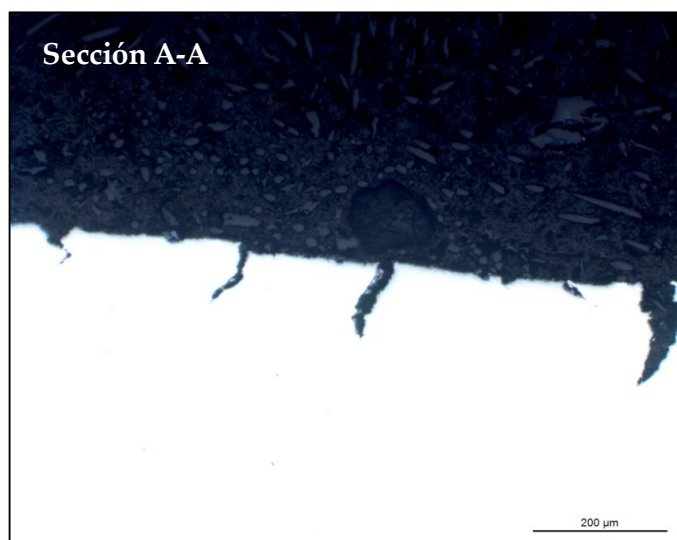


Figura 50. Sección metalográfica A-A indicada en la Figura 49 donde se observa el patrón de agrietamiento superficial en el material A. Muestra engastada en baquelita, pulida hasta $Ra < 0.2 \mu\text{m}$ y sin atacar.

Material B

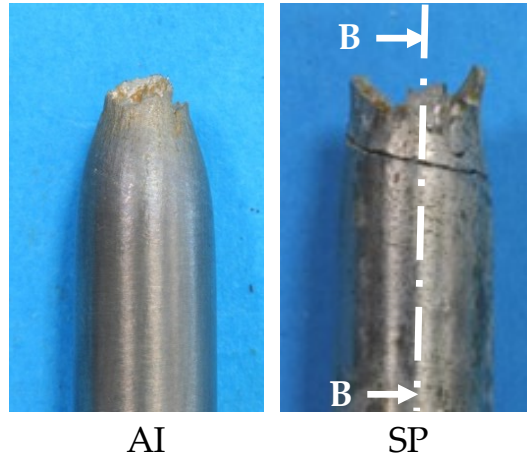


Figura 51. Detalle de las zonas de estricción del acero B (R4 de accesorio) para los ensayos en aire (izda.) y con sobreprotección catódica (dcha.).

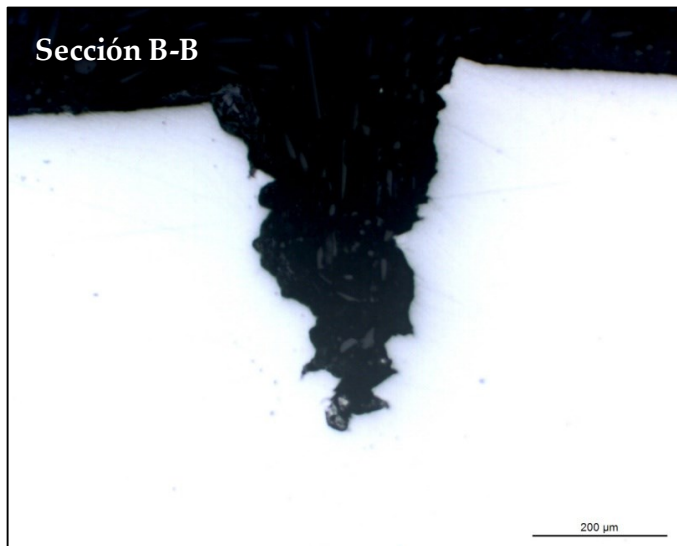


Figura 52. Sección metalográfica B-B indicada en la Figura 51 donde se observa el patrón de agrietamiento superficial en el material B. Muestra engastada en baquelita, pulida hasta $Ra < 0.2 \mu\text{m}$ y sin atacar.

Material C

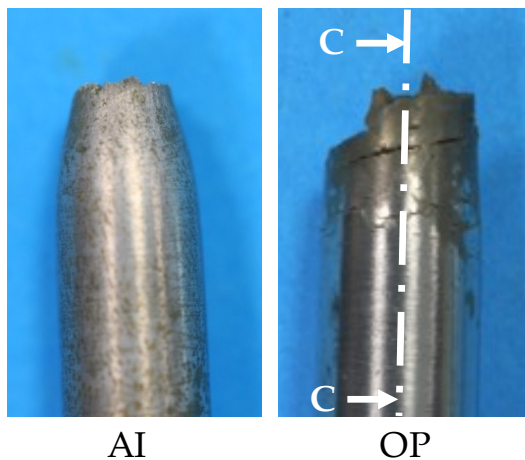


Figura 53. Detalle de las zonas de estricción del acero C (R5 de eslabón) para los ensayos en aire (izda.) y con sobreprotección catódica (dcha.).

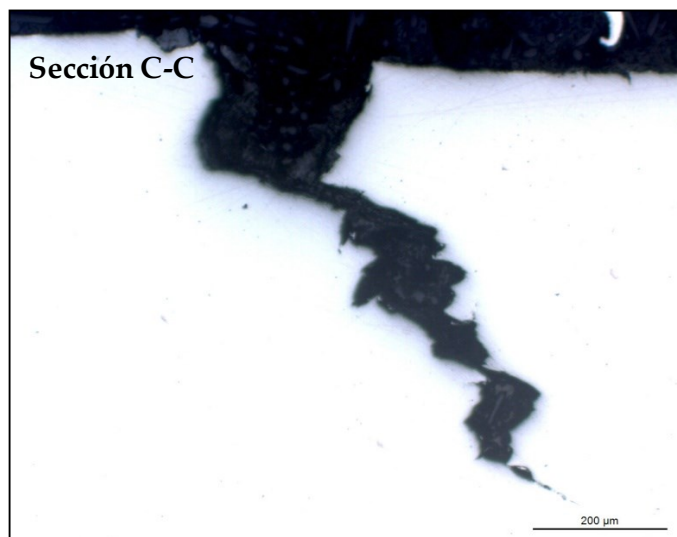


Figura 54. Sección metalográfica C-C indicada en la Figura 53 donde se observa el patrón de agrietamiento superficial en el material C. Muestra engastada en baquelita, pulida hasta $Ra < 0.2 \mu\text{m}$ y sin atacar.

A la hora de valorar por qué los materiales B y C presentan patrones de agrietamiento similares, debe recordarse que se trata de aceros de composición química casi idéntica. Esto justificaría un comportamiento análogo en las cinéticas de evolución del hidrógeno difusible, lo que refuerza la hipótesis de hidrogenación diferencial entre el material A y los materiales B y C.

Estas observaciones son relevantes a la hora de implementar la utilización de técnicas de inspección no destructiva para evaluar la integridad estructural de las líneas de fondeo. Las dos técnicas más empleadas en la inspección submarina (inspección visual y por partículas magnéticas) [105], así como las menos habituales (e.g. las basadas en ultrasonidos y emisión acústica) [106], son más efectivas cuando se conoce la morfología de defecto esperada. Esto es aplicable tanto en los casos en los que se cuenta con un inspector cualificado para detectar las grietas, como cuando se recurre a la automatización de la detección mediante el empleo de algoritmos capaces de combinar información de técnicas de inspección complementarias [107]. Así, la detección prematura de grietas de fragilización por hidrógeno durante las inspecciones periódicas de los sistemas de fondeo debería ser más probable en los aceros B y C que en el acero A ya que, a pesar de desarrollar una menor cantidad de grietas, éstas serán de mayor tamaño y alcanzarán antes el umbral de detección de las técnicas de inspección no destructiva.

Por último, conviene destacar un aspecto significativo de los patrones de agrietamiento de los materiales B y C, relacionado con el valor de deformación uniforme máxima (E_{u1}) para la condición de sobreprotección catódica. En la Figura 55 se comparan las curvas de ensayo obtenidas para probetas en las condiciones B-CL-T, B-SP-T, C-CL-T y C-SP-T. Al prestar atención a los valores de E_{u1} de las curvas del acero C, se observa que la aplicación de una sobreprotección catódica desplaza hacia la izquierda el alargamiento para el que ocurre la estricción, $E_{u1} < E_{u2}$. Sin embargo, la curva B-CL-T presenta un valor E_{u3} similar al obtenido en B-SP-T. Esto indica que, bajo sobreprotección catódica, el agrietamiento en el acero B se manifiesta en el entorno del punto de estricción habitual del material, mientras que el acero C presenta una estricción temprana. Es decir, a pesar de que el aspecto macroscópico de las grietas es similar para B-SP-T y C-SP-T, la secuencia de agrietamiento que presentan es distinta. La fragilización por hidrógeno facilita la aparición de la estricción del acero C, mientras que para el acero B corre a la inversa: el inicio de la estricción favorece la proliferación de las grietas por hidrógeno.

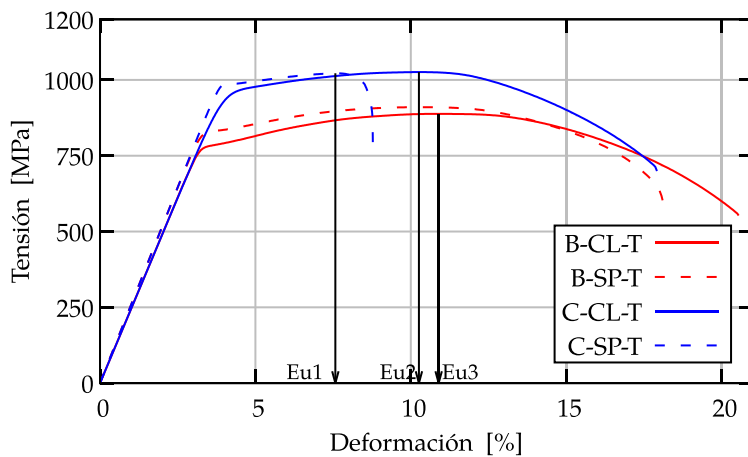


Figura 55. Comparativa de curvas de tracción-deformación ingenieril a baja velocidad de deformación para probetas de las condiciones B-CL-T, B-SP-T, C-CL-T y C-SP-T.

5.2. Fragilización por hidrógeno interno y externo del acero 30MnB5 para tornillería de clase 10.9

5.2.1. Estudio de la fragilización interna

La batería de ensayos para determinar la influencia del proceso productivo industrial de acero 30MnB5 galvanizado para tornillos clase 10.9, muestra D, se recoge en la Tabla 14. Todos los ensayos de este subapartado se han realizado al aire y a temperatura ambiente (23 °C).

Tabla 14. Resumen de ensayos de tracción a baja velocidad de deformación realizados en distintas etapas de producción del acero para tornillería. Ensayos realizados al aire.

Identificador	Descripción	Acondicionado
CE-ND	Condición de Entrega	No Deshidrogenado
CE-DH	Condición de Entrega	DesHidrogenado
TR-ND	Temple y Revenido	No Deshidrogenado
TR-DH	Temple y Revenido	DesHidrogenado
GA-ND	GAlvanizado en caliente	No Deshidrogenado
GA-DH	GAlvanizado en caliente	DesHidrogenado

Los valores medios de las propiedades mecánicas obtenidos en los ensayos se presentan en la Tabla 15. Al igual que en el estudio de los aceros de cadena, el tamaño muestral es de tres probetas por condición. Se han incluido las desviaciones experimentales correspondientes al intervalo de confianza del 95% utilizando la expresión (E 12).

Por observación directa se puede concluir que las diferencias entre los resultados con los materiales no deshidrogenados y deshidrogenados son mínimas. Esta afirmación se ha verificado mediante verificación del solape de las distribuciones normales de probabilidad correspondientes y por contraste de hipótesis para la media de dos distribuciones normales, siguiendo la metodología de análisis presentada en el Apartado 5.1. Por tanto, no es necesario recurrir al cálculo de los ratios de fragilización para atestiguar que el proceso productivo no ha provocado la presencia de hidrógeno difusible en las muestras.

Como es de esperar, el material en condición de entrega es fácilmente distinguible por inspección directa de las superficies de fractura (Figura 56). No se producen variaciones en la respuesta mecánica por el mero hecho de galvanizar las probetas.

Tabla 15. Valores medios de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación en distintos momentos del proceso productivo de tornillos clase 10.9 con acero 30MnB5.

Condición	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
CE-ND-Tracción convencional	734±7	847±9	13.9±1.5	54.0±1.0
CE-ND	720±25	841±19	13.7±1.7	51.4±7.9
CE-DH	756±27	850±25	12.9±1.8	52.2±9.6
TR-ND-Tracción convencional	1038±10	1100±11	15.1±1.5	67.0±1.0
TR-ND	1022±31	1091±23	14.0±2.5	62.9±6.4
TR-DH	1013±19	1085±18	14.0±1.7	62.5±3.9
GA-ND	1016±36	1087±19	13.4±3.3	58.4±5.4
GA-DH	1007±17	1069±52	13.3±1.6	60.7±1.3

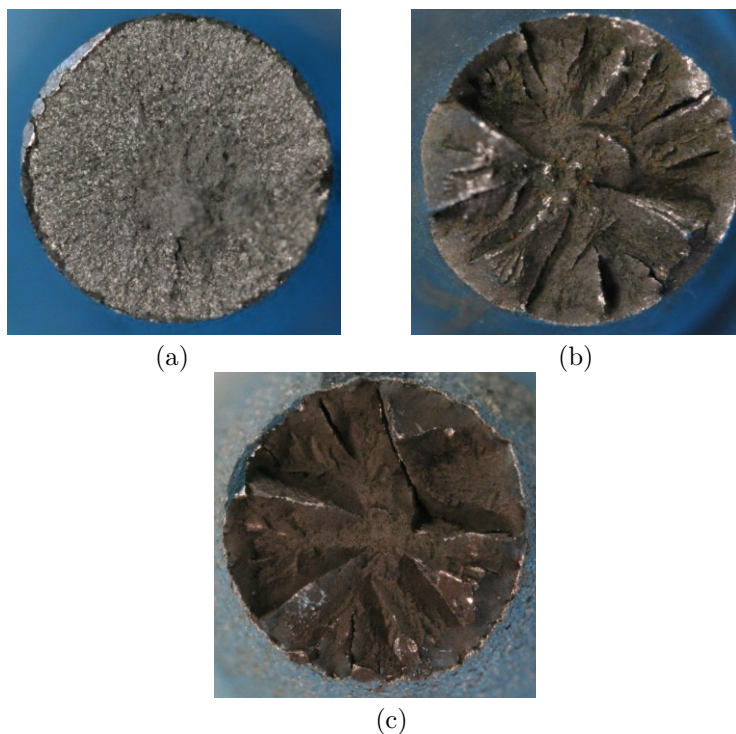


Figura 56. Superficies de fractura representativas de las probetas empleadas para estudiar la hidrogenación causada por el proceso productivo; (a) materia prima en condición de entrega; (b) condición de temple y revenido sin galvanizar; (c) condición de temple y revenido con galvanizado posterior.

5.2.2. Susceptibilidad la fragilización por hidrógeno externo del acero 30MnB5 para tornillos galvanizados clase 10.9

La Tabla 16 muestra la batería de ensayos utilizada para estudiar la fragilización por hidrógeno del acero 30MnB5 templado y revenido (muestra D) causada por la combinación de la inmersión en agua marina a temperatura ambiente (23 °C) y la presencia de un recubrimiento galvánico. Las condiciones de ensayo TR-DH y GA-DH de la tabla se corresponden con los ensayos presentados en el apartado anterior.

Tabla 16. Resumen de ensayos de tracción a baja velocidad de deformación en aire y agua marina para el estudio del efecto fragilizante del galvanizado, realizados sobre el acero D (30MnB5 para tornillería clase 10.9).

Identificador	Descripción	Medio
TR-DH	Temple y revenido	Aire
TR-AM	Temple y revenido	Agua marina
GA-DH	Galvanizado en caliente	Aire
GA-AM	Galvanizado en caliente	Agua marina

Los valores promedio obtenidos para tres probetas se recogen en la Tabla 17, donde los valores de tolerancia indican incertidumbre combinada de la desviación típica muestral con la incertidumbre expandida de medida, como se indica en la ecuación (E 12).

Tabla 17. Valores medios de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación para el estudio de la fragilización por inmersión en agua marina del acero D (30MnB5 para tornillería de clase 10.9).

Condición	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	E [%]	RA [%]
TR-DH	1013±19	1085±18	14.0±1.7	62.5±3.9
TR-AM	1014±10	1087±23	13.8±2.6	61.7±4.2
GA-DH	1007±17	1069±52	13.3±1.6	60.7±1.3
GA-AM	1018±20	1090±26	11.3±3.8	43.6±6.8

Al igual que en el capítulo relativo a los aceros de cadena de fondeo, las variaciones en las propiedades Rp0.2 y Rm son mínimas y los contrastes de hipótesis estadísticos confirman que es posible dejar ambos parámetros fuera del estudio. En consecuencia, se han calculado y analizado en mayor detalle exclusivamente las ratios de fragilización RE y RRA respecto a la condición de

ensayo en aire como referencia. Estas ratios se muestran en la Tabla 18 junto con las correspondientes al acero C protegido con -850 mV a 23 °C (C-PC-T), ya presentadas en el Apartado 5.1. Esta condición C-PC-T equivaldría al caso de tornillería de clase 10.9 (según sus propiedades de tracción convencionales), pero con un acero al Cr-Ni-Mo en lugar de un acero al B.

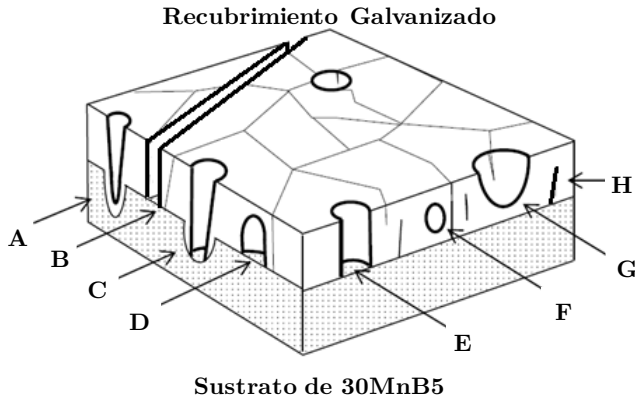
El interés de reproducir aquí los resultados de C-PC-T se debe a que los aceros al Boro presentan una ventaja en términos de costes de aleación, acompañada por una contrapartida en templabilidad (la sección máxima del componente queda limitada hasta el entorno de los 50 mm), mientras que los aceros al Cr-Ni-Mo ofrecen el escenario opuesto: su coste es mayor pero presentan una mejor templabilidad (superan los 220 mm de sección templable). Una ventaja respecto a la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno podría decantar la elección de aceros de tornillería de métrica menor que M52 hacia los aceros Cr-Ni-Mo a pesar del incremento en coste, en aplicaciones sujetas a riesgo de fragilización.

Tabla 18. Ratios de fragilización del acero D (30MnB5 clase 10.9) calculadas para ensayos en agua sobre probetas con y sin galvanizado con la condición de ensayo al aire como referencia en todos los casos. Comparativa con los resultados del acero C sobreprotegido a 23 °C (C-PC-T).

Muestra	Condición	RE _{COND/AI}	RRA _{COND/AI}
D	TR-AM	100%	100%
D	GA-AM	85%	72%
C	PC-T	84%	67%

Para las ratios de TR-AM se ha utilizado TR-DH como control, mientras que para GA-AM se ha utilizado GA-DH como control.

Se observa que la mera inmersión en agua de mar sintética no produce ningún efecto fragilizador sobre el material desnudo, mientras que la presencia del galvanizado en este medio provoca una susceptibilidad significativa a la fragilización por hidrógeno. Esta fragilización ambiental provocada por el recubrimiento galvánico sólo se puede producir si existe alguna discontinuidad en el mismo (ver Figura 19 del Capítulo 2). La Figura 57 presenta los posibles tipos de discontinuidad que se identifican con la causa de la fragilización durante los ensayos [18, 55].



- | | |
|--|---------------------------|
| A. Poro superficial ciego sobre una huella del sustrato. | E. Poro pasante. |
| B. Grieta pasante hasta el sustrato. | F. Poro interior aislado. |
| C. Poro abierto sobre una huella del sustrato. | G. Poro ciego. |
| D. Poro interno sobre el sustrato. | H. Grieta cerrada. |

Figura 57. Tipologías de defecto en un recubrimiento galvánico (adaptado de [18, 55]).

En concreto la secuencia de fragilización propuesta para los ensayos D-GA-AM se identifica con la presencia de defectos Tipo B, por discontinuidades que se producen en el recubrimiento de Zn durante el progreso de los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación. Tal y como se presenta en [56] seguiría los siguientes pasos:

1. Al comienzo del ensayo la probeta se comporta de forma normal.
2. A medida que el material va acumulando deformación, el recubrimiento de Zn comienza a agrietarse en distintas zonas y el sustrato de acero se ve expuesto al electrolito.
3. Cuando el electrolito entra en contacto con el acero base se genera un par galvánico con el Zn.
4. Los iones H^+ del electrolito son atraídos hacia cada zona expuesta por atracción electrostática.
5. Los iones se combinan con un electrón proveniente del acero, se adsorben sobre la superficie y comienza la difusión de hidrógeno atómico que fragiliza el acero de forma muy local.

La rotura final se produce, en todos los casos, cuando existe un anillo prácticamente continuo de grietas en la piel del material.

Graficando los resultados de la Tabla 18 en la Figura 58, se observa que el efecto fragilizador del galvanizado en el acero al Boro (acero D) es análogo al que provoca una protección catódica de -850 mV en el acero al Cr-Ni-Mo (acero C). Esta observación es relevante en términos de costes, ya que recurrir a los aceros Cr-Ni-Mo y al empleo de protección contra la corrosión por aplicación de potenciales externos implica una mayor inversión. Así, el empleo de la condición C-PC-T en lugar de la D-GA-AM no presenta ventajas en términos de susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y sólo estaría justificado para métricas superiores a M52, ya que los aceros al Boro presentan problemas de templeabilidad a partir de esta medida que se solventan utilizando aceros al Cr-Ni-Mo.

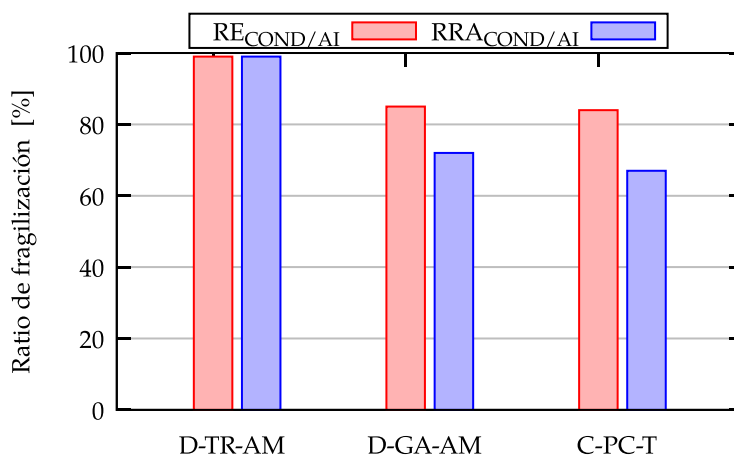


Figura 58. Ratios de fragilización del acero 30MnB5 para tornillería clase 10.9, con la condición sin galvanizar como condición de control.

5.2.3. Patrones de agrietamiento

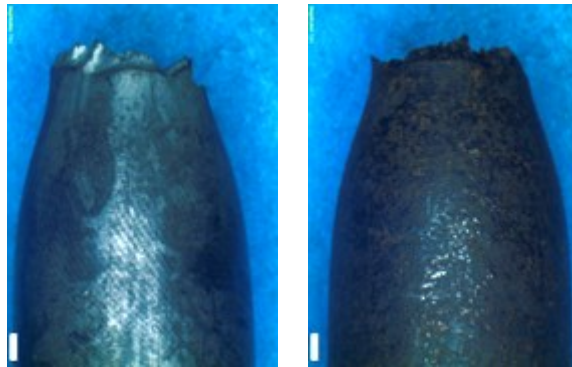
Durante la inspección visual de las zonas de estricción de las probetas sin galvanizar no se encuentran síntomas de agrietamiento por fragilización ambiental (Figura 59). En las dos condiciones de la figura (aire y agua), TR-DH y TR-AM respectivamente, la estricción es limpia y no se observan grietas laterales. La elección de TR-DH en lugar de TR-ND para la comparativa es arbitraria, ya que ambas condiciones presentan resultados idénticos.

Las probetas galvanizadas ensayadas en aire, GA-DH, no presentan agrietamiento lateral alguno. Sin embargo, las muestras galvanizadas ensayadas en agua, GA-AM, (Figura 60) presentan el patrón característico de agrietamiento lateral observado también en las probetas protegidas con aplicación de un potencial catódico. En este caso, las probetas muestran múltiples agrietamientos similares a

los encontrados en las probetas del material A (Figura 61). Esto apunta a una cinética de hidrogenación análoga en ambos casos:

1. Inicialmente se produce una fragilización generalizada en la piel que produce múltiples grietas.
2. A continuación una fracción de las grietas crece de forma preferente, dejando atrás un conjunto de grietas cortas.
3. Por último, una de las grietas mayores acaba por concentrar todo el daño mecánico y crece a mayor velocidad hasta la rotura de la probeta.

Material D

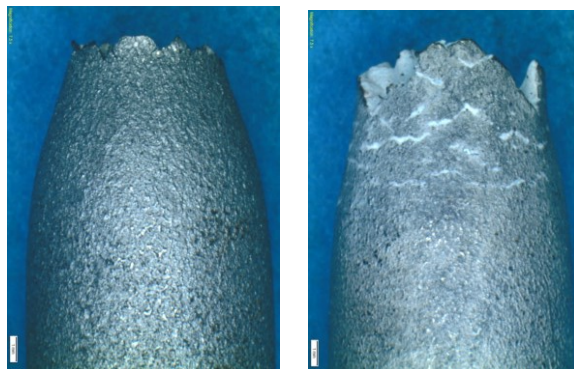


TR-DH

TR-AM

Figura 59. Aspecto macroscópico de las zonas de estricción de los ensayos de baja velocidad de deformación del material D en condición de temple y revenido sin galvanizar. Izda. Ensayo al aire; Dcha. Ensayo en agua.

Material D



GA-DH

GA-AM

Figura 60. Aspecto macroscópico de las zonas de estricción de los ensayos de baja velocidad de deformación del material D en condición de temple y revenido galvanizadas. Izda. Ensayo al aire; Dcha. Ensayo en agua.

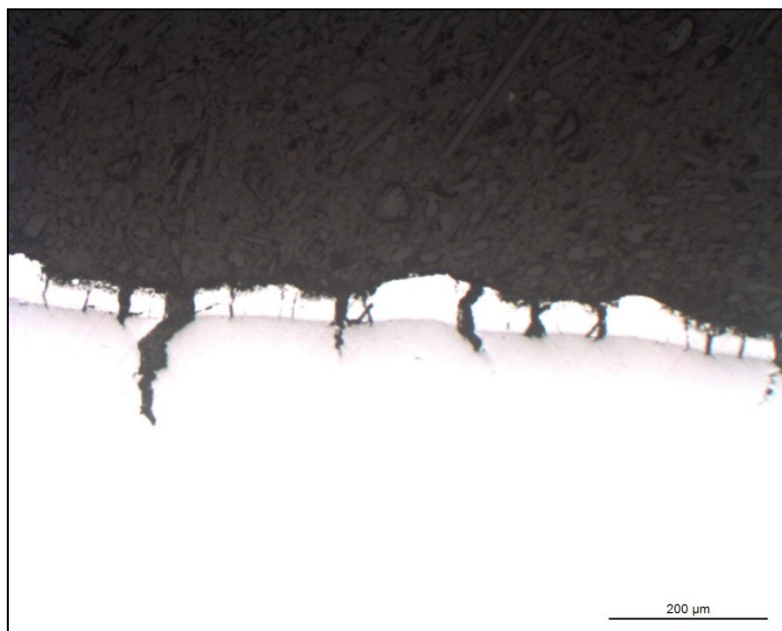


Figura 61. Ejemplo de múltiples grietas superficiales de poca profundidad en la sección axial de una de las probetas GA-AM. Muestra engastada en baquelita, pulida hasta $Ra < 0.2 \mu\text{m}$ y sin atacar.

Capítulo 6.

Modelización

Tal y como se ha introducido en el capítulo de Revisión Bibliográfica, la modelización de los procesos de crecimiento de grieta por fragilización ambiental presenta varias componentes: el estado de tensiones y deformaciones en el material, los requisitos que se deben cumplir para que se produzcan la nucleación y el crecimiento de grietas, la concentración de hidrógeno en cada punto del material y la composición de los tres anteriores, teniendo en cuenta la influencia de la concentración de hidrógeno difusible sobre la resistencia.

En este trabajo se ha decidido apostar por la sencillez e implementar estos factores mediante una estrategia de cálculo iterativo por diferencias finitas. Para ello, se ha introducido un artificio que se denominará “norma” que permite realizar una aproximación cualitativa al campo de tensiones que aparecen en materiales sometidos a deformaciones. En todo momento se ha considerado la simplificación bidimensional.

El capítulo se divide en cuatro apartados. El primero se dedica al empleo de la “norma” para obtener una estimación del estado de deformación y tensión del material. El segundo se centra en la modelización de las grietas. El tercero trata la distribución del hidrógeno y, por último, el cuarto combina los anteriores con la resistencia del material para modelizar los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación.

6.1. Modelo de desplazamientos

La componente de solicitaciones mecánicas se ha abordado desde la perspectiva de los desplazamientos. Para ello se ha discretizado el dominio de interés en una red homogénea y regular de $M \times N$ puntos, o píxeles. A continuación se ha asignado a cada nodo un escalar denominado “norma”, u , que representa el estado de desplazamiento de cada elemento respecto a su posición inicial.

Esto se materializa en una matriz $\mathbf{U}_{M \times N}$, cuyos elementos valen inicialmente $u_{i,j} = 0$. Para reproducir la deformación aplicada en los ensayos reales (ver Capítulo 5), se han impuesto condiciones de contorno sobre la cara superior e inferior del dominio. En la cara inferior, se ha fijado el valor de las normas durante todas las simulaciones como 0, para reproducir la fijación de la probeta. Para un cierto nivel de deformación, se ha impuesto en la cara superior un valor positivo fijo de la norma, equivalente al desplazamiento macroscópico que se quiere simular.

Una vez aplicadas las condiciones de partida, se deduce el equilibrio del sistema mediante un algoritmo que equilibra el reparto de la norma en todo el dominio. Este equilibrio se produce en las condiciones en las que el gradiente de la norma es mínimo en cada punto. La resolución de este equilibrio se ha implementado utilizando el algoritmo iterativo de diferencias finitas presentado en la expresión (E 19).

$$u_{i,j}^{s+1} = u_{i,j}^s + \beta(u_{i+1,j}^s + u_{i-1,j}^s + u_{i,j+1}^s + u_{i,j-1}^s - nu_{i,j}^s) \quad (\text{E } 19)$$

Mediante esta ecuación se calcula la evolución de la norma en cada elemento i,j de la matriz en la iteración $S+1$, a partir de los valores de las normas propia y de los n vecinos más cercanos en la etapa anterior, S . En el caso de que alguno de los vecinos no exista, como ocurre en los nodos adyacentes a superficies libres o grietas, su norma no es considerada y la cantidad de norma transferida a dicho vecino es nula.

El parámetro β , coeficiente de equilibrado de normas, determina la magnitud de la intensidad de transferencia de norma en cada etapa de cálculo. Existe una limitación respecto al valor de β : el algoritmo será estable siempre y cuando se asegure que el equilibrado de normas no comienza a cambiar de dirección entre una etapa de equilibrado y la siguiente (salvo que cambien las condiciones de contorno por un evento como el crecimiento de grieta). Esto se traduce en que se debe respetar la desigualdad $\beta \leq 0,20$.

Como criterio de convergencia, se considera que se llega al equilibrio cuando no se produce ninguna transferencia de norma entre elementos de valor superior a un valor prefijado. La Figura 62 representa el resultado de este equilibrado de normas en una muestra material a la que se ha practicado un agujero. La cara superior del dominio, coloreada de rojo, corresponde a la posición donde el desplazamiento, o norma, se ha impuesto como condición de contorno, mientras que la inferior, coloreada de azul, reproduce la condición de contorno de desplazamiento cero.

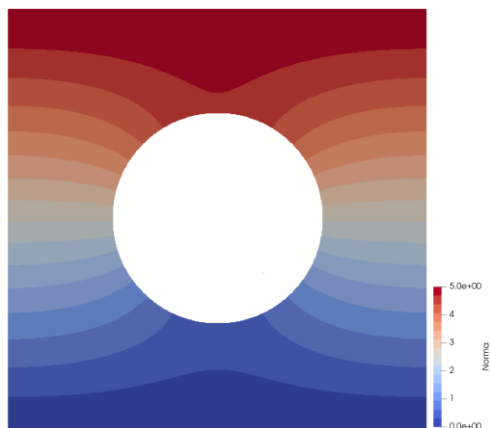


Figura 62. Distribución de normas alrededor de un agujero circular.

Al observar la Figura 62 de distribución de normas, se detecta que el desplazamiento no se ha repartido homogéneamente en cada línea horizontal de la matriz \mathbf{U} . Durante el equilibrado, se generan gradientes de desplazamiento en las direcciones horizontal y vertical por efecto del agujero, cuyas matrices de gradiente horizontal y vertical, $\mathbf{H}_{M \times N}$ y $\mathbf{V}_{M \times N}$ respectivamente, se calculan según las expresiones (E 20) y (E 21).

$$h_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2} \quad (\text{E } 20)$$

$$v_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2} \quad (\text{E } 21)$$

Ambas expresiones se deben corregir ligeramente en las posiciones contiguas a las superficies libres, en cuyo caso se toma sólo la diferencia entre el valor $u_{i,j}$ de interés y el elemento contiguo del lado opuesto a la superficie libre.

La Figura 63 recoge la representación de estos gradientes calculados sobre los elementos de \mathbf{U} de la condición de equilibrio de la Figura 62. Se observa que la matriz \mathbf{V} presenta un aspecto similar a un diagrama de concentración de

tensiones. Esto se corresponde con el hecho de que las expresiones (E 20) y (E 21) sean una magnitud de tipo deformación (gradiente de desplazamientos).

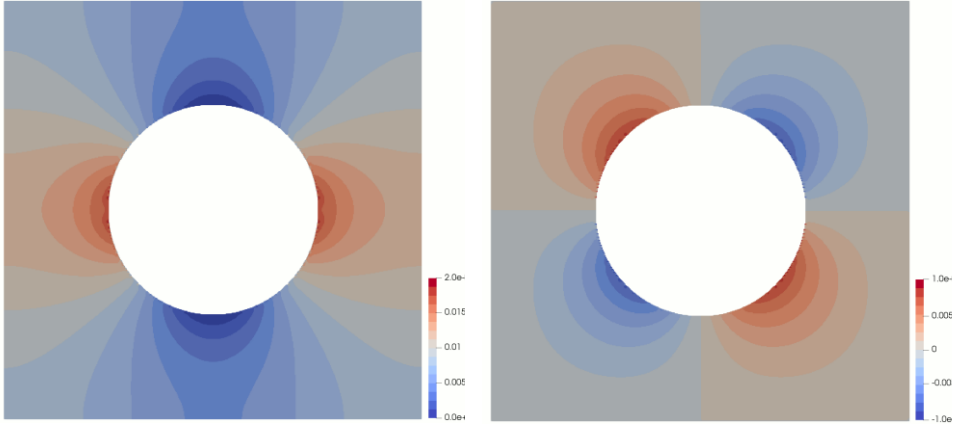


Figura 63. Representación de los gradientes de norma en las direcciones vertical (izda.) y horizontal (dcha.) para la condición de equilibrio de la Figura 62.

A partir de las matrices de gradiente horizontal y vertical, \mathbf{H} y \mathbf{V} , operando término a término como se indica en (E 22) se introduce el escalar “deformación”.

$$def_{i,j} = \sqrt{v_{i,j}^2 + h_{i,j}^2} \quad (\text{E 22})$$

La matriz $\mathbf{DEF}_{M \times N}$ cuyos elementos son $def_{i,j}$, se interpreta como la deformación máxima soportada en cada punto, sin atender a su dirección. La representación gráfica de esta matriz (Figura 64) muestra una estimación del reparto de estas deformaciones en el material.

A partir de la matriz de deformaciones, y suponiendo un material elástico lineal, se puede deducir una tensión elástica aproximada existente en cada punto del sistema simulado. En lo que resta de capítulo, se denomina a esta tensión elástica aproximada simplemente “tensión”. Para conocer la fuerza, o tensión, que sufre una probeta simulada se han considerado las tensiones de los elementos en toda una fila horizontal. La fila considerada es la adyacente a la de aplicación de las condiciones de contorno.

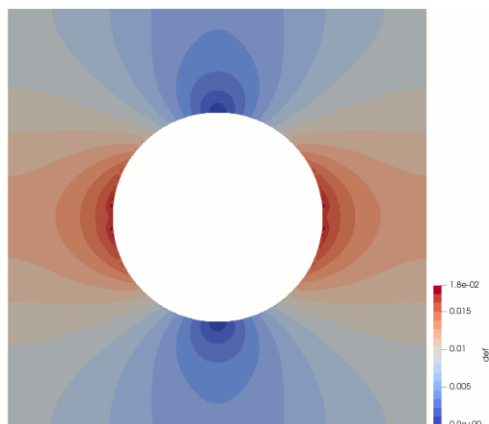


Figura 64. Representación gráfica de la matriz **DEF** construida con los valores de **V** y **H** de la Figura 63.

Durante la puesta punto de este modelo se han realizado varias comprobaciones. En primer lugar, se ha estudiado la evolución de la variación máxima de la norma con el número de etapas de equilibrado utilizadas. Este estudio se ha realizado para cuatro tamaños de dominio diferentes: 64×64 , 128×128 , 256×256 y 512×512 elementos, y para tres geometrías distintas: una sin defectos, otra con un agujero circular centrado y otra con una grieta centrada en altura y de profundidad un tercio de M .

Tal y como se observa en la Figura 65 el método de cálculo empieza a converger más rápidamente a partir de que la variación máxima de norma sea menor que 10^{-4} , alcanzando en 10^{-6} una pendiente casi recta (en ejes doble logarítmicos). Se ha tomado este último valor de variación de norma máxima como criterio para considerar el sistema equilibrado. En esta figura se observa también que no existen diferencias significativas por cambios en la geometría de cálculo, más allá del ligero efecto de realizar menos operaciones en los casos con agujero y grieta, ya que las posiciones de **U** coincidentes con estos dos elementos no transmiten norma. A la vista de que la influencia de la geometría no es un factor de peso, el resto de la puesta a punto se describe a continuación sobre el caso plano.

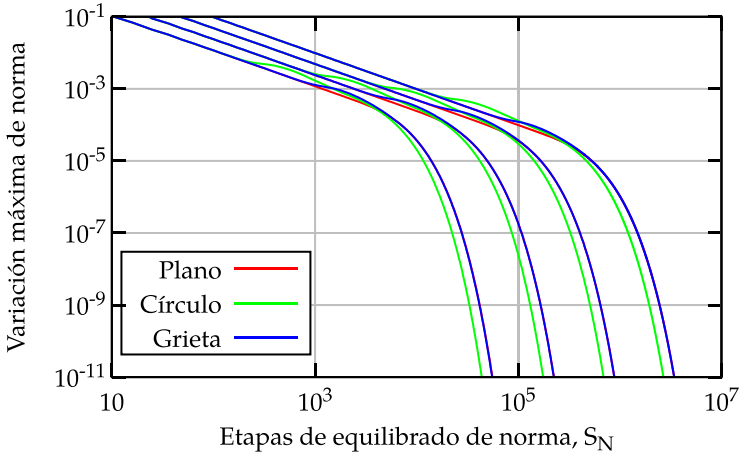


Figura 65. Relación entre la variación máxima de las normas en cada iteración de cálculo para distintas geometrías de prueba y tamaños de matriz (desde 64×64 para el conjunto de curvas más a la izquierda hasta 512×512 para el conjunto de curvas más a la derecha).

La Figura 66 muestra el detalle de la influencia del número de elementos para el caso plano, con objeto de aclarar a qué dimensiones de matriz U corresponde cada conjunto de curvas de la figura anterior.

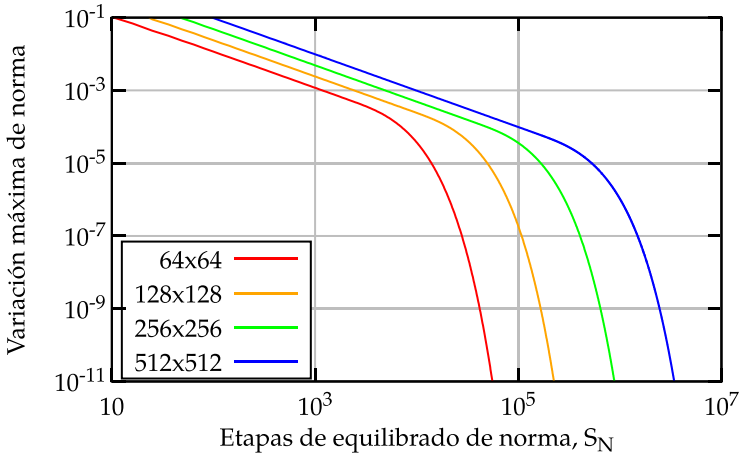


Figura 66. Efecto del tamaño de la matriz U en el número de etapas de cálculo para alcanzar un determinado nivel de norma máxima.

A efectos de valorar la influencia del número de elementos en el número de etapas de cálculo necesarias, se ha elaborado la Figura 67 a partir de la Figura 66 considerando el criterio de equilibrio para variación máxima de norma igual a

10^{-6} . Esto permite observar que, al multiplicar por 8 la dimensión lateral de la matriz \mathbf{U} (pasar de 64×64 a 512×512), el número de iteraciones necesarias para alcanzar el equilibrio aumenta dos órdenes de magnitud. Éste es un factor relevante a la hora de escoger la solución de compromiso entre la resolución de la matriz y el tiempo de cálculo, como se observa en la Figura 68.

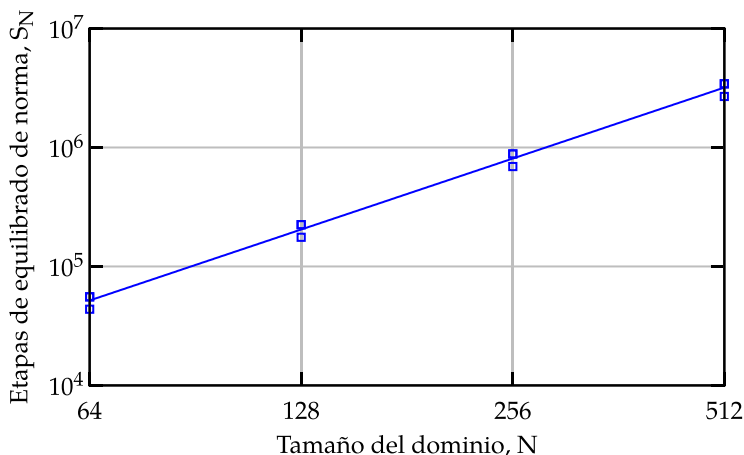


Figura 67. Número de iteraciones para alcanzar una variación máxima de norma de 10^{-6} en función del tamaño de \mathbf{U} .

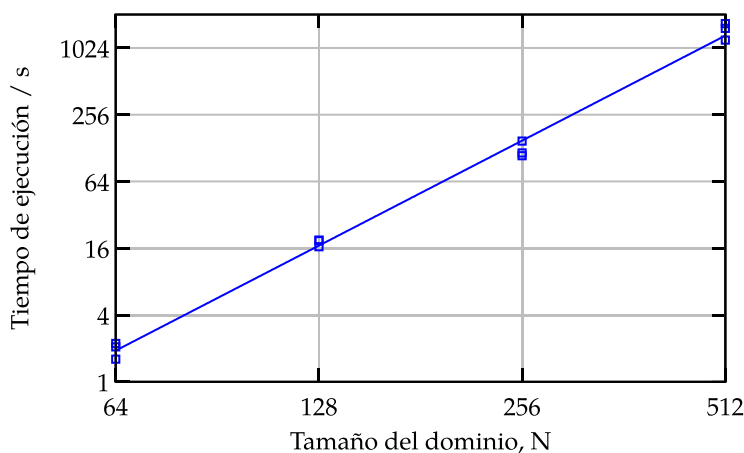


Figura 68. Tiempo de cálculo necesario para el equilibrado para distintos niveles de discretización.

De cara a optimizar este tiempo de cálculo, el programa informático desarrollado en esta tesis ha paralelizado para cada iteración en varios procesadores. Para determinar la eficacia de esta paralelización se ha medido la

pérdida de eficiencia causada por la división del trabajo. Estas medidas se han realizado en el nodo11 del cluster de la Universidad de Navarra, que dispone de 112 hilos de ejecución y 384 GB de memoria principal. Como se aprecia en la Figura 69, la mejora en velocidad de resolución del problema presenta un máximo en 32 procesadores, siendo éste el número escogido para realizar las simulaciones.

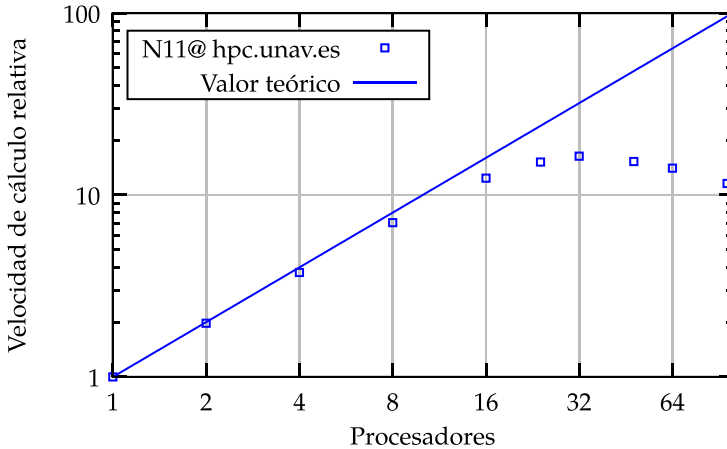


Figura 69. Tiempo de cálculo necesario para el equilibrado para distintos niveles de discretización.

Es evidente que el tiempo de cálculo también se puede reducir empleando un criterio de convergencia menos restrictivo que el valor de 10^{-6} . Es importante subrayar en este punto que el valor de los elementos de **DEF** es utilizado para estimar la tensión, y por tanto para determinar el crecimiento de grieta. Con objeto de soportar la decisión tomada respecto al límite de convergencia, la Figura 70 muestra el valor máximo de la matriz de deformaciones **DEF**, para el caso agrietado, frente al criterio de convergencia. Se observa que para $\Delta u_{\max} = 10^{-6}$ se alcanza un valor asintótico, es decir, es el valor que más permite acercarse al valor de convergencia de las normas máximas relativas del sistema sin que el esfuerzo de cálculo se despilfarre. Esta norma máxima relativa equivaldría a una concentración de tensiones en una geometría agrietada.

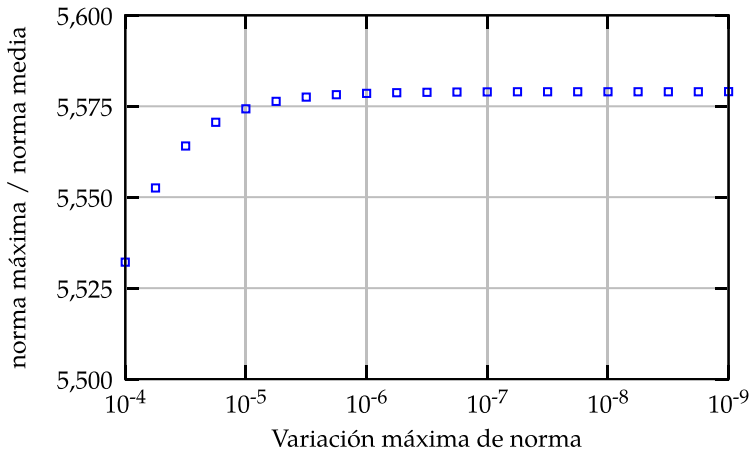


Figura 70. Comportamiento asintótico de la deformación máxima en una geometría agrietada en función del valor de variación máxima de norma.

La última labor de validación se recoge en la Figura 71 que presenta el efecto de discontinuidades tipo grieta para distintas anchuras de muestra (256×256 , 512×256 y 1024×256). Se observa que existe un efecto tamaño, al igual que ocurre en la teoría de concentración de tensiones.

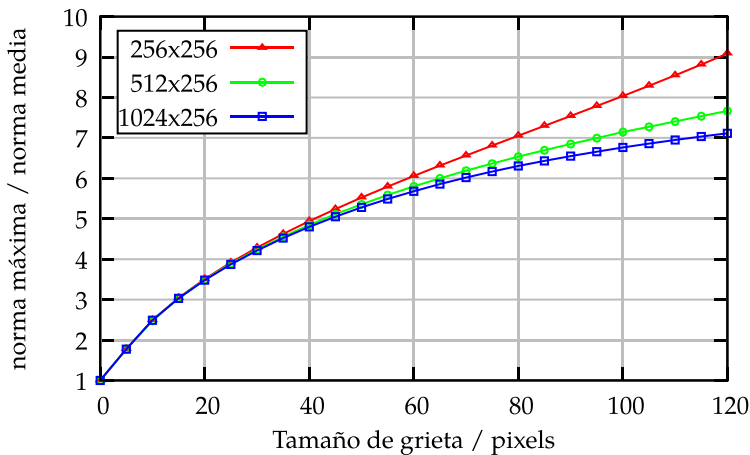


Figura 71. Efecto de la ratio altura-anchura del dominio en la deformación máxima.

6.2. Modelo de crecimiento de grietas

Tal y como se ha adelantado en el apartado anterior, el criterio de crecimiento de grieta para el modelo se ha establecido en base a valores de tensión crítica. Para determinar si se produce una rotura en algún punto del dominio, se asigna a cada elemento un valor de resistencia $r_{i,j}$ en términos del

valor de tensión máxima que soporta antes de romperse, lo que constituye la matriz de resistencia \mathbf{R} , y se compara con el valor de $def_{i,j}$ en cada elemento de la matriz. En aquellos puntos en los que el valor de resistencia es menor que el valor de tensión estimada a partir de la deformación (siempre en la condición de norma equilibrada), se cumple el criterio principal para el crecimiento de grieta.

Sin embargo, la forma de integrar el modelo requiere la incorporación de algunos criterios operativos adicionales en el algoritmo, tanto para el proceso de nucleación de grietas, como para su crecimiento. Estos criterios se basan en la consideración de un entorno de tipo Moore, es decir, considerando los elementos vecinos de arista y vértice. Así, para iniciar una grieta se han de cumplir, además, las siguientes condiciones:

- Dos elementos contiguos (horizontal-vertical o en diagonal) han de superar simultáneamente la tensión de rotura.
- Sólo uno de dichos elementos ha de estar en contacto con una superficie libre, es decir, la grieta ha de nuclear hacia el interior del material.
- El número de vecinos sólidos del que está en contacto con la superficie ha de ser 4 o 5.

El crecimiento de grieta una vez nucleada se desarrolla de elemento en elemento, utilizando como criterio de rotura la superación de la tensión de rotura y las siguientes condiciones:

- El número de vecinos sólidos del elemento que ha superado la condición de tensión crítica debe ser 7.
- Las grietas no pueden crecer realizando giros de 90 o más grados.

En estas condiciones, se han realizado los cálculos que han dado lugar a los resultados mostrados en la Figura 72 y la Figura 73, pertenecientes a la secuencia de deformaciones de la simulación de aplicación de desplazamiento creciente sobre un material preagrietado con un agujero centrado. En la Figura 72 se recogen tres momentos del crecimiento de grieta. La Figura 72.a constituye la situación de partida, en la que se observa la pregrieta introducida de forma inicial. El color azul indica la ausencia de tensión. A medida que se incrementa el desplazamiento en la cara superior del material, la grieta comienza a crecer y la distribución de tensiones empieza a orientarla hacia el agujero central (Figura 72.b). El tercer paso de la secuencia presenta cómo la grieta que ha girado para orientarse perpendicularmente a la dirección de mayor tensión, como ocurre en la práctica (Figura 72.c).

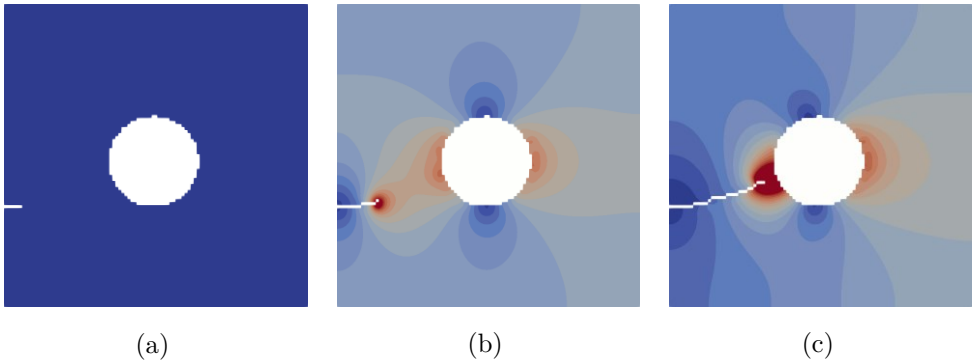


Figura 72. Secuencia de crecimiento de una grieta siguiendo la dirección de máxima tensión.

La secuencia de la Figura 73 presenta tres estados posteriores a la Figura 72.c, en los que se observa la nucleación de la grieta en el diámetro opuesto a la llegada de la grieta inicial. En la primera imagen (Figura 73.a) se muestra cómo se incrementan las tensiones en la zona de nucleación de grieta a causa del desplazamiento progresivo de la cara superior del dominio. Se observa también que el lado agrietado se ha relajado completamente, como es de esperar. El segundo paso de la secuencia muestra la nueva grieta nucleada (Figura 73.b) y el tercero la progresión posterior de la misma (Figura 73.c).

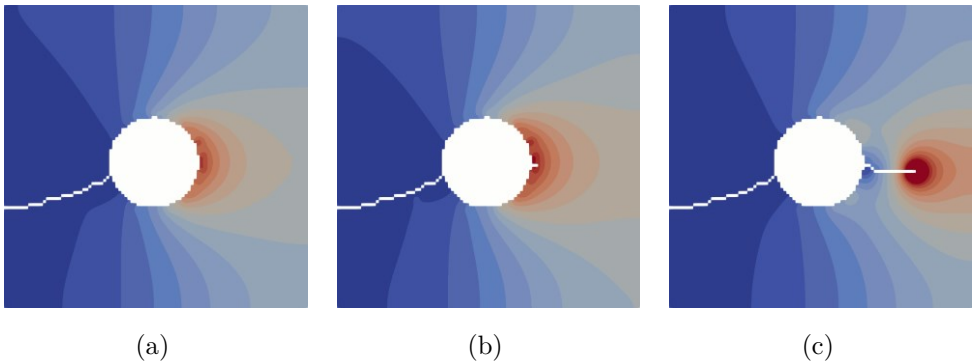


Figura 73. Secuencia de incremento de deformación, nucleación de grieta y progresión de la misma.

Tal y como se ha mostrado, los resultados de simulación responden de forma análoga al comportamiento real de los materiales, de modo que el modelo es capaz de reproducir cualitativamente secuencias de crecimiento de grieta.

6.3. Modelo de difusión

El modelo de difusión elegido se basa en la ley de Fick, aunque ha sido necesario introducir una modificación para contemplar la distinción entre el hidrógeno soluble o difusible, y el acumulado en las trampas de hidrógeno. Se toma de partida la versión de (E 19) con la nomenclatura acorde con la difusión como recogen las ecuaciones (E 23) y (E 24).

$$c_{i,j}^{t+1} = c_{i,j}^t + \alpha (c_{i+1,j}^t + c_{i-1,j}^t + c_{i,j+1}^t + c_{i,j-1}^t - 4c_{i,j}^t) \quad (\text{E } 23)$$

Con:

$$\alpha = D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (\text{E } 24)$$

Esta ecuación se utiliza para determinar la matriz de concentración de hidrógeno $\mathbf{C}_{M \times N}$ en el instante $t+1$, en función de la concentración en el instante anterior, t . El elemento $c_{i,j}^{t+1}$ responde a la concentración de hidrógeno difusible en el elemento posición (i,j) en el momento $t+1$ y D representa el coeficiente de difusión intersticial. Como en el caso anterior, la condición de convergencia $\alpha \leq 0.20$ se mantiene.

La Figura 74 muestra el resultado de los perfiles de concentraciones de hidrógeno en el material tras aplicar varias veces el algoritmo (E 23). Estos perfiles se han obtenido fijando una concentración de valor 1, sobre el lateral izquierdo del dominio simulado. Los resultados presentan el aspecto típico de los perfiles de difusión convencionales obtenidos para los frentes planos que se han simulado. Queda, por tanto, modificar este modelo introduciendo el efecto de las trampas de hidrógeno.

La modificación para incluir el efecto del atrape de hidrógeno consiste en operar sobre los elementos de la matriz \mathbf{C} tras calcular la iteración $t+1$ y restar de cada elemento todo el hidrógeno que entre en las trampas, que se define como un porcentaje de la solubilidad total. Así, antes de difundir a través de una sección, el hidrógeno debe llenar completamente las trampas. La Figura 75 muestra el resultado en el caso en que se atrapa un 0.5 de la concentración de saturación. Los resultados reflejan un retardo en el avance del hidrógeno, cumpliendo con el objetivo buscado.

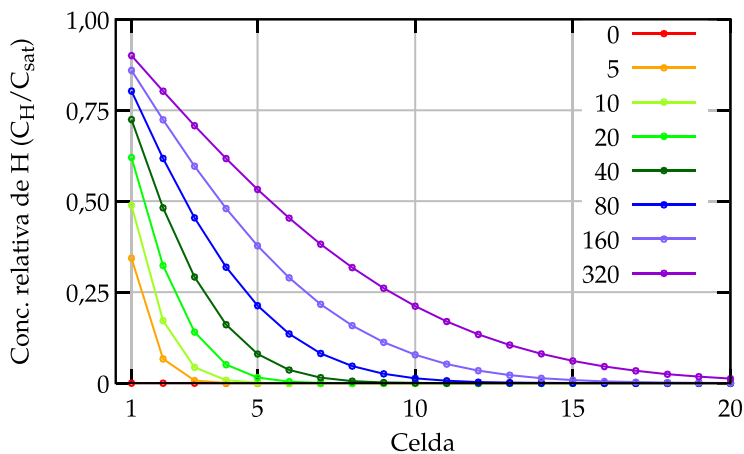


Figura 74. Perfiles de difusión sin trampas obtenidos con el algoritmo (E 23) para un dominio continuo de dimensiones 50×50 y condición de saturación de hidrógeno en la cara izquierda del material.

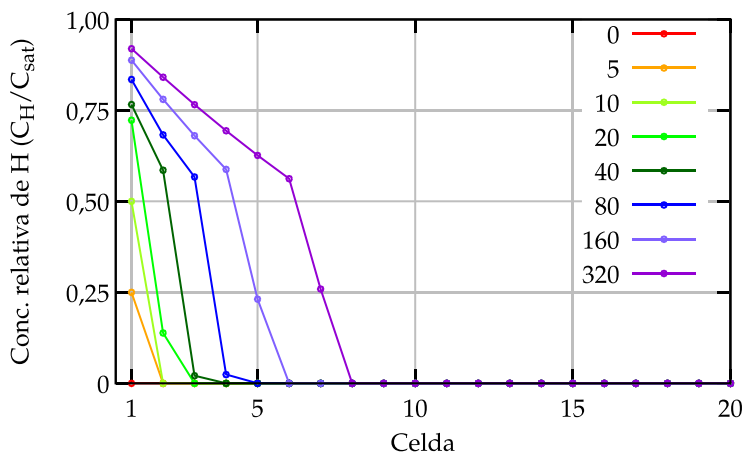


Figura 75. Introducción del efecto de las trampas para el cálculo de los mismos perfiles presentados en la Figura 74.

A efectos del reparto de hidrógeno total entre la fracción difusible y la atrapada en cada elemento, el criterio de utilizar una capacidad fija de atrape en cada elemento modifica el comportamiento del hidrógeno difusible y linealiza su perfil (Figura 76).

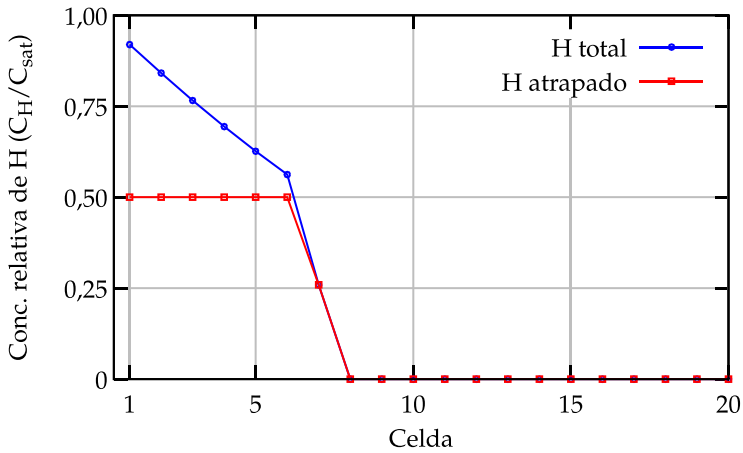


Figura 76. Relación entre hidrógeno total y atrapado en el paso 320 de la Figura 75.

Para poner a prueba este modelo de difusión con la misma secuencia presentada para el crecimiento de grieta en la geometría con un agujero centrado, se ha modificado la condición de contorno. Todas las superficies libres a excepción de la cara derecha del material (que vendría a ser el eje de simetría de la probeta en el modelo completo y sin agujero) se han saturado de hidrógeno. De este modo, el hidrógeno comienza a difundir en la punta de la grieta a medida que ésta crece, como se propone en los modelos presentados en el Capítulo 2. El resultado se muestra en la Figura 77 y la Figura 78. Antes de explicar ambas figuras es importante subrayar que en estas pruebas no se han modificado los términos de la matriz de resistencia \mathbf{R} , es decir, en este punto aún no se ha incluido el efecto de fragilización de hidrógeno, sino sólo su difusión sincronizada con el progreso de grieta, como si el hidrógeno fuera inocuo.

La secuencia de la Figura 77 presenta la concentración de hidrógeno atrapado (fila superior) y libre (fila inferior) en tres pasos de la secuencia de crecimiento de grieta. La saturación progresiva de trampas siguiendo el camino de la grieta y el retraso del perfil de concentración de hidrógeno difusible se corresponden con lo esperado.

En cuanto a la Figura 78, confirma el correcto progreso de la hidrogenación a lo largo de toda la simulación. Con estos resultados, se considera que la estrategia de modelización de la concentración de hidrógeno responde a lo esperado.

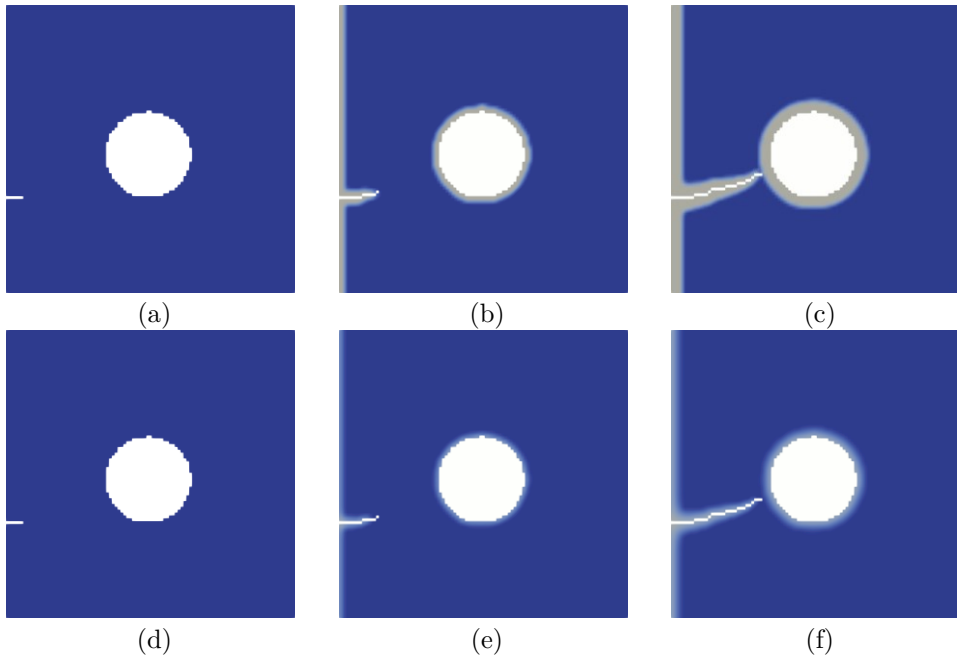


Figura 77. Concentración de hidrógeno atrapado (a), (b) y (c) y difusible (d), (e) y (f) para la secuencia de propagación de grieta de la Figura 72.

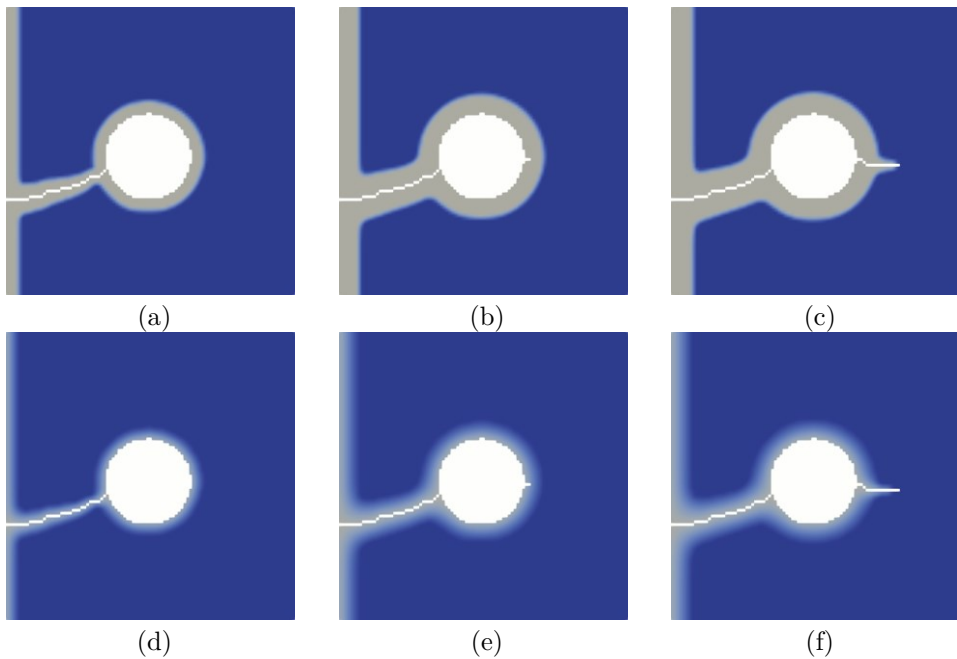


Figura 78. Concentración de hidrógeno atrapado (a), (b) y (c) y difusible (d), (e) y (f) para la secuencia de agrietamiento de la Figura 73.

6.4. Integración de la fragilización y la simulación de los patrones de agrietamiento a baja velocidad de deformación

La introducción de los procesos de fragilización en el modelo se ha realizado modificando la matriz de resistencias \mathbf{R} en función de la concentración de hidrógeno libre (difusible). La reducción de resistencia de cada nodo en función de la concentración de hidrógeno libre se realiza de forma lineal entre las siguientes condiciones extremas:

- Cuando todo el hidrógeno en solución saturada es hidrógeno libre, se considera que la resistencia del material cae al 50% de su resistencia original.
- Cuando todo del hidrógeno en solución saturada es hidrógeno atrapado, se considera que la resistencia original del material permanece intacta.

Por ejemplo, la condición de saturación de hidrógeno para una capacidad de atrape de hidrógeno en trampas del 50%, implica una pérdida de resistencia del 25% respecto a la original. Esta resistencia inicial se ha definido en cada punto mediante dos componentes, una fija y otra aleatoria. Las simulaciones presentadas en este apartado se han realizado con un valor promedio de resistencia de 0.00105 (parte fija) y una componente aleatoria de ± 0.0005 (parte variable), que se reparte según una distribución de probabilidad uniforme.

Así, la corrección de los valores de resistencia se realiza tras cada cálculo de difusión, de modo que cada etapa de simulación de los patrones de agrietamiento a baja velocidad de deformación comprende los siguientes pasos:

1. Aplicación del incremento de norma en el contorno superior del dominio.
2. Cálculo de la situación de equilibrio de normas y la matriz de deformaciones correspondiente.
3. Aplicación del modelo de difusión sobre el dominio.
4. Corrección de la matriz de resistencia en función del hidrógeno libre.
5. Verificación, elemento a elemento, de la condición de crecimiento de grieta utilizando la matriz de resistencias de la etapa anterior.

Esta secuencia de trabajo permite definir en cada iteración todos los mapas de propiedades que definen el modelo. En la Figura 79 se muestran estos mapas para un ejemplo que se corresponde con la etapa de simulación número 325, en un material con una capacidad de atrape en trampas del 75%, para un dominio de dimensiones 400×100 . En lo que respecta a la componente de

desplazamientos, la Figura 79.a muestra el reparto de norma y la Figura 79.b permite observar la concentración de deformaciones (y por tanto tensiones) en las puntas de las grietas. Sobre esta condición, se aplican las dos componentes de difusión, que se corresponden con el hidrógeno atrapado en la Figura 79.c y el libre en la Figura 79.d. Por último, la Figura 79.e representa la condición final de resistencia del material.

Se observa que la simulación reproduce el comportamiento esperado: las zonas de máxima deformación se concentran en las puntas de las grietas, a través de las cuales el hidrógeno continúa penetrando. En consecuencia, las zonas tensionadas pasan a ser también las más frágiles.

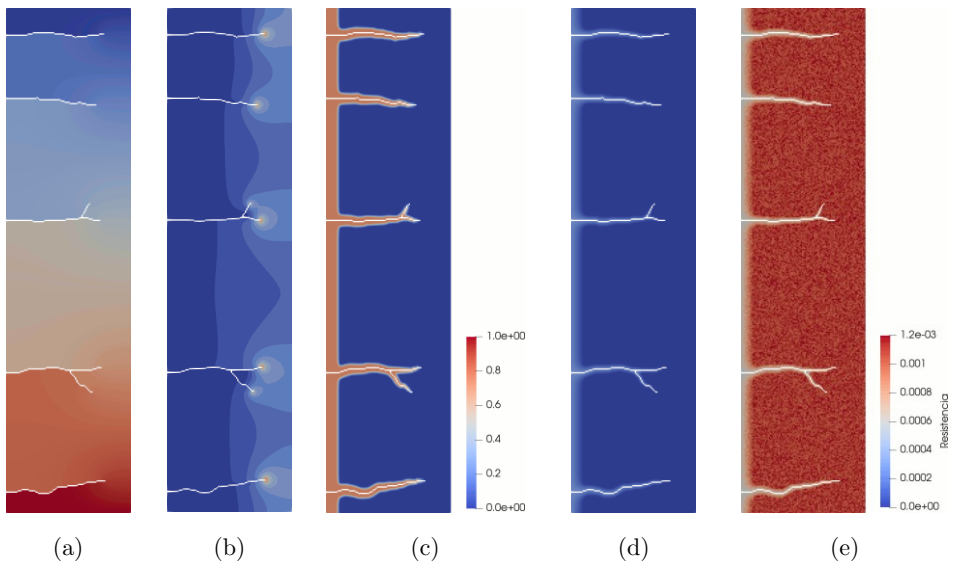


Figura 79. Etapa 325 de crecimiento de grietas en la simulación del patrón de agrietamiento para el caso de 75% de capacidad de atrape de hidrógeno en trampas; (a) Reparto de normas, (b) Perfil de deformaciones; (c) Distribución de hidrógeno atrapado; (d) Distribución de hidrógeno libre y (e) Distribución de resistencias del material.

Con objeto de estudiar en qué medida el atrape de hidrógeno influye en el patrón de agrietamiento, se han realizado cuatro simulaciones para cada una de las densidades de trampas consideradas. Las geometrías simuladas han correspondido a secciones rectangulares de 300×800 elementos, en los que se ha permitido la difusión de hidrógeno desde los bordes izquierdos y derechos. En ambos laterales se ha impuesto una concentración de hidrógeno fija de 1. Para simular la tracción progresiva del material, la norma se ha aplicado a una

velocidad de 0.0008 por etapa, lo que equivale a un incremento de deformación de 10^{-6} por etapa. La difusión del hidrógeno se ha simulado aplicando 5 veces el algoritmo de difusión con un valor de $\alpha = 0,05$ por cada etapa de incremento de deformación.

La Figura 80 presenta tres instantes de crecimiento de grieta para probetas con capacidades de atrapar hidrógeno del 0% 25%, 50% y 75% respectivamente, para tres niveles de tensión (100%, caída de tensión al 80% y caída de tensión al 50% de la tensión máxima alcanzada en cada simulación). En los casos en los que se observa baja capacidad de atrape, 0% y 25%, algunas de las grietas iniciales se quedan atrás. Esto se interpreta como un comportamiento similar a los materiales A y D estudiados experimentalmente en esta tesis. Los otros dos casos, 50% y 75%, muestran unos frentes de grieta homogéneos, avanzando a la misma profundidad. Esto se interpreta como un comportamiento similar a los materiales B y C anteriormente estudiados.

La Figura 81 muestra el número de grietas que han aparecido para cada valor de hidrógeno atrapado. Los puntos de la gráfica corresponden a las medias de las 4 simulaciones realizadas para cada condición y las barras de error corresponden a la dispersión de dichos valores.

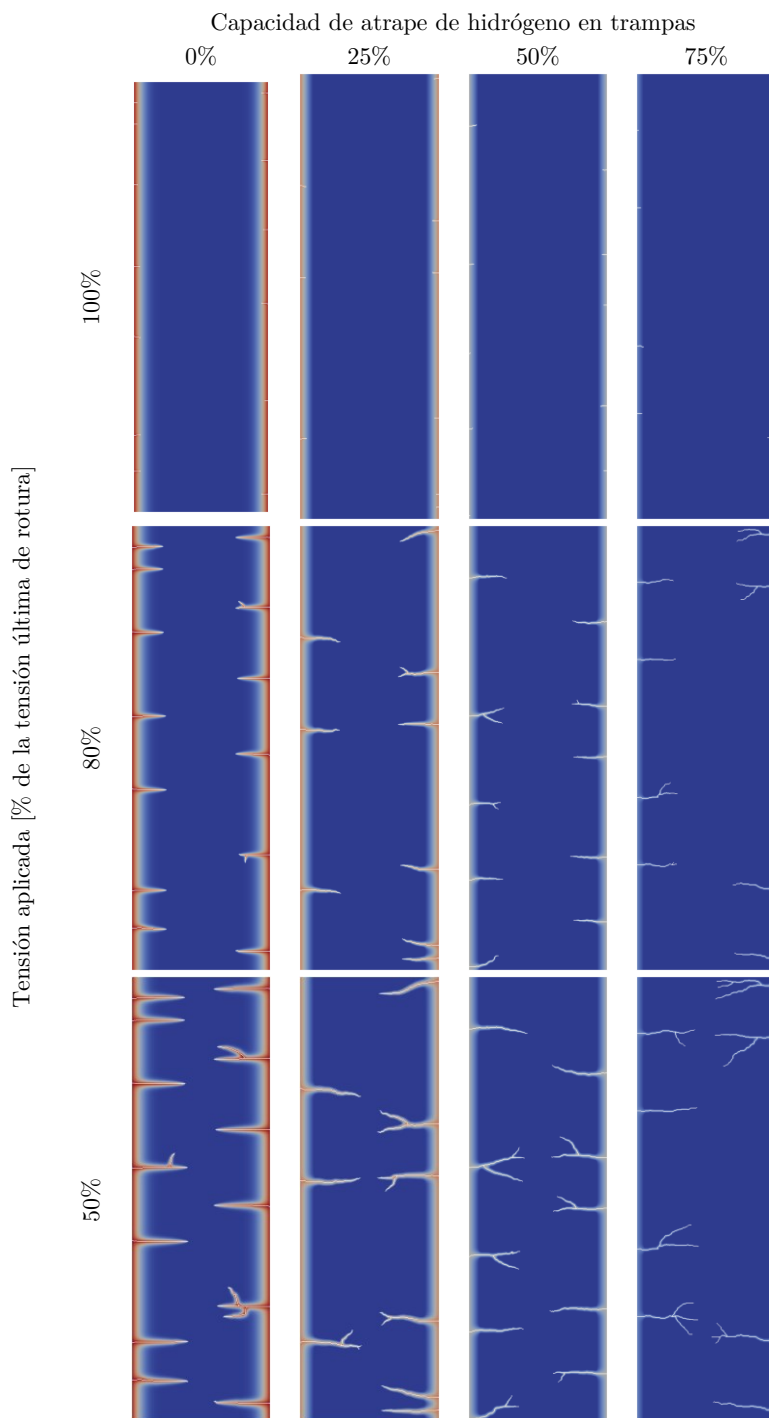


Figura 80. Propagación de grieta para distintos contenidos en trampas de hidrógeno.

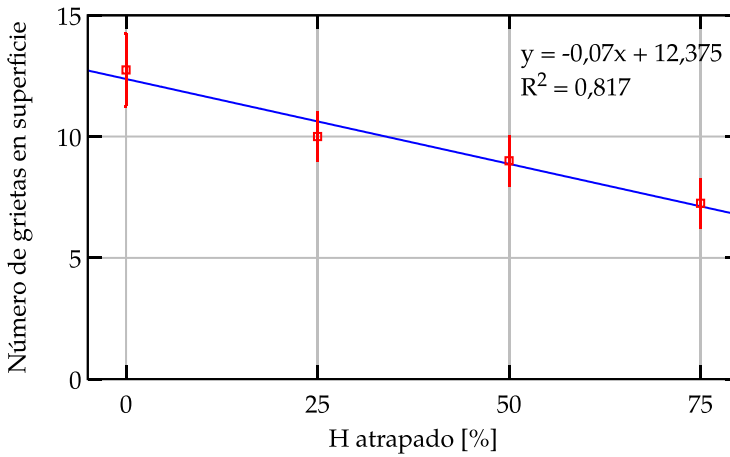


Figura 81. Número de grietas generadas en la simulación del proceso de agrietamiento en función del porcentaje de hidrógeno atrapado.

La Figura 82 muestra la distancia entre grietas normalizada, es decir, la distancia entre las grietas simuladas dividida entre la anchura de la geometría simulada. Estos resultados confirman numéricamente la interpretación de la influencia de las condiciones de difusión y solubilidad del hidrógeno en el patrón de agrietamiento. Los patrones experimentales tipo A y D (elevada densidad de grietas) responden a modelos con baja capacidad de atrape de hidrógeno, mientras que los patrones tipo B y C (baja densidad de grietas) se corresponden con modelos de material de muy alta capacidad de atrape de hidrógeno.

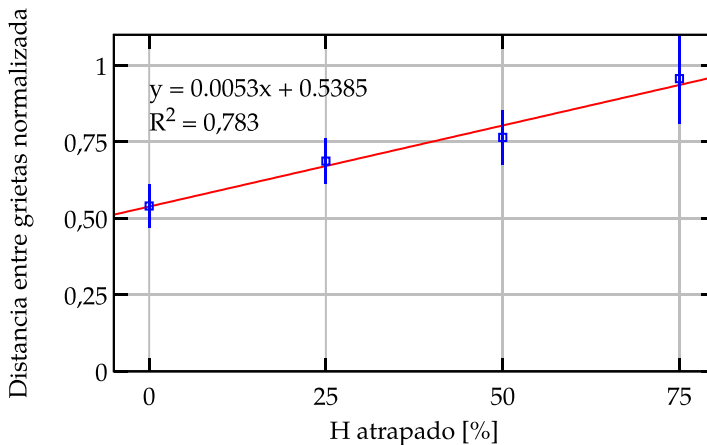


Figura 82. Distancia normalizada entre grietas predichas en la simulación para distintos porcentajes de atrapamiento de hidrógeno.

De cara a cerrar la valoración de los resultados de simulación, es muy interesante construir la curva Tensión-Deformación de cada simulación realizada. Al tratarse de una curva análoga a la curva de tracción-deformación que se ha aplicado en los ensayos de baja velocidad de deformación, debería reproducir las observaciones realizadas en el capítulo experimental. A este efecto se ha elaborado la Figura 83, que presenta esta evolución para las simulaciones de la Figura 80. En esta gráfica se observa que el punto equivalente a la estricción se desplaza hacia la izquierda y la resistencia máxima del ensayo cae, a medida que se reduce el número de trampas. Esta observación encaja perfectamente con la teoría y responde a la interpretación realizada en la parte experimental: a mayor capacidad de atrape de hidrógeno, menor es la fragilización.

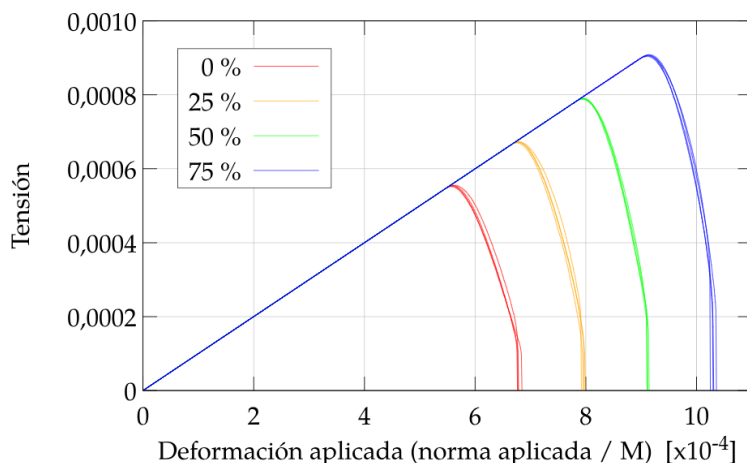


Figura 83. Curvas tensión-deformación para distintas capacidades de hidrógeno en trampas.

Capítulo 7.

Conclusiones

Las conclusiones del trabajo presentado en los capítulos anteriores se articulan en torno a tres ejes: la fragilización por hidrógeno de aceros de cadena, el efecto de los recubrimientos galvánicos en aceros de tornillería y la potencialidad de los modelos basados en diferencias finitas para simular la propagación de grietas.

En lo que respecta a la investigación de la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de los tres aceros de fundición de alta resistencia escogidos, dos de grado R4 y uno de grado R5, las principales conclusiones relativas al efecto de la protección catódica y la temperatura del agua son las siguientes:

- Los tres aceros probados mostraron variaciones menores en las pruebas llevadas a cabo en condiciones de corrosión libre, tanto en agua fría como templada, en comparación con los ensayos al aire.
- Los eslabones de cadena R4 y R5 muestran una mejora en los ratios de susceptibilidad a la fragilización RE y RRA para los ensayos en agua de mar fría, y con protección o sobreprotección catódica.
- Las diferencias de los ratios fragilización entre las pruebas en agua de mar fría y templada bajo protección y sobreprotección catódica no están relacionadas con variaciones en propiedades de los aceros causadas por la temperatura, sino con el efecto de ésta en el comportamiento del medio.

- En términos de riesgo de rotura por fragilización debida a la sobreprotección catódica y considerando exclusivamente la variable “temperatura”, los mares fríos son intrínsecamente menos agresivos que los mares tropicales para los materiales de cadena de fondeo estudiados. Este hecho subraya la importancia de desarrollar soluciones ad hoc para cada ubicación de amarre. En concreto, la temperatura local de la zona de fondeo debe ser uno de los parámetros a tener en cuenta.
- La afirmación anterior no es aplicable si se utiliza acero de baja sensibilidad a la fragilización (como la muestra B del accesorio R4) para la línea de fondeo. En este caso, se ha deducido que el efecto de la temperatura del agua de mar no es significativo.
- Las muestras A y C de eslabón de cadena de grados R4 y R5 mostraron ratios de fragilización RE y RRA comparables en los ensayos de protección catódica a -850 mV, cuando las referencias de cálculo tomadas son el alargamiento y la reducción de área relativas al material B, accesorio de grado R4. Esto respalda que la susceptibilidad al hidrógeno de los grados de mayor resistencia en condiciones de protección catódica, no debe necesariamente aumentar en comparación con los grados de resistencia más baja.

En resumen, la mejora de competitividad de los sistemas de fondeo en mar abierto que emplean aceros de cadena de alta resistencia requiere del estudio de las diferencias en el comportamiento en servicio entre las diversas ubicaciones marinas de interés industrial que se pueden encontrar en todo el mundo. La temperatura del agua de mar debe incluirse en estos estudios de cadenas de acero, no sólo por su influencia en el crecimiento bacteriano y las tasas de corrosión, sino también por su contribución a la cinética de fragilización por hidrógeno cuando se aplica protección catódica.

En lo que respecta al empleo de protecciones frente a la corrosión por recubrimiento galvánico en aceros de tornillería de clase 10.9, se concluyen los siguientes puntos:

- Ha quedado patente que el proceso productivo industrial utilizado es robusto frente a la fragilización por hidrógeno interno en los pasos estudiados:
 - o La condición de suministro de la materia prima.
 - o La condición de tratamiento térmico de temple y revenido.

- La condición de galvanizado en caliente tras el tratamiento térmico.
- Los productos procesados según la ruta de producción estudiada no requieren de procesos de deshidrogenación posteriores.
- No se ha identificado susceptibilidad a la fragilización por contacto directo con el agua de mar en el acero 30MnB5 para tornillería de clase 10.9 estudiado en condición de temple y revenido (sin galvanizar).
- La presencia de un recubrimiento galvánico para proteger de la corrosión al acero 30MnB5 provoca una pérdida notable de ductilidad en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación sumergidos de agua marina. Los tornillos galvanizados de clase 10.9 fabricados en acero 30MnB5 son, por tanto, susceptibles a la fragilización ambiental por hidrógeno.
- La intensidad de la fragilización provocada en agua marina por el galvanizado es similar a la que sufre el acero Cr-Ni-Mo de resistencia análoga bajo protección catódica de -850 mV. En este sentido, la elección de una solución u otra dependerá de la templabilidad requerida por la aplicación, el coste y la accesibilidad para la instalación del sistema de protección.

Respecto a la propuesta de estrategia de simulación del proceso de fragilización por hidrógeno, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La aproximación basada en diferencias finitas para simular la transmisión de desplazamientos ofrece resultados cualitativamente análogos a otras estrategias de simulación y ha permitido reproducir los comportamientos observados en la parte experimental del trabajo.
- Las diferencias finitas presentan la ventaja de permitir la programación directa de los modelos. Sin las restricciones que introducen los paquetes de MEF comerciales es posible adaptar los algoritmos de cálculo de forma muy flexible.
- Debe destacarse, sin embargo, que se trata de un modelo de carácter descriptivo, en cuyas bases físicas es necesario profundizar para poder desarrollar sus capacidades de predicción cuantitativa.

Por último, se consideran satisfechos los objetivos de capacitación de los laboratorios involucrados en el campo de la caracterización de la fragilización por hidrógeno: se han dispuesto los medios y procedimientos para realizar ensayos de tracción a baja velocidad de deformación de distintas temperaturas y se ha desarrollado un método de control para poder utilizar los anillos de tensión en condiciones de tensión cercana al límite elástico del material ensayado.

Capítulo 8.

Líneas de trabajo futuro

El estudio desarrollado ha permitido abrir una línea de trabajo centrada en el fenómeno de fragilización por hidrógeno desde la perspectiva de los factores de intensidad de tensiones umbral. El método de ensayo utilizado para esta línea de trabajo (ASTM F1624) es un resultado directo de esta tesis ya que ha sido implementado en el transcurso de la misma.

La Figura 84 muestra uno de los montajes utilizados para explorar la influencia de la aplicación de potenciales catódicos en los aceros de alta resistencia. Estos mismos montajes se están utilizando para estudiar los procesos de fatiga durante los preagrietamiento de las probetas destinadas a los ensayos ASTM F1624.



Figura 84. Montaje de ensayo utilizado para la caracterización de $K_{Ith-EAC}$.

En paralelo, se siguen ampliando los trabajos de tracción a baja velocidad de deformación. En concreto, en el segmento de los aceros para líneas de fondeo se ha trabajado sobre eslabones de grado R3S a temperatura ambiente y se tiene previsto trabajar también con accesorios de grado R4S. En el segmento de la tornillería se prevé estudiar el acero 32CrB5 para tornillería clase 12.9. Una particularidad de los ensayos previstos es la introducción de una capa exterior de muy poca profundidad revenida por láser, con objeto de estudiar en qué medida la mayor ductilidad de esta capa retrasa la nucleación de las primeras grietas de fragilización por hidrógeno.

En lo que respecta a los modelos de simulación del proceso de fragilización por hidrógeno, los próximos pasos están orientados a incluir un comportamiento más realista del material:

- Incorporación del módulo de Poisson.
- Modelización del comportamiento plástico.
- Ampliación del modelo al caso tridimensional.

En paralelo, se plantea explorar la forma de ligar el modelo desarrollado con los trabajos de Francfort y Marigo [73].

Capítulo 9.

Referencias

- [1] K. Mori, P. Bariani, B.-A. Behrens, A. Brosius, S. Bruschi, T. Maeno, M. Merklein y J. Yanagimoto, «Hot stamping of ultra-high strength steel parts,» *CIRP Annals of Manufacturing Technologies*, vol. 66, pp. 755-77, 2017.
- [2] Ö. Necati y M. Koc, «Promises and problems of ultra/advanced high strength steel (U/AHSS) utilization in automotive industry,» de *7. Otomotiv Teknolojileri Kongresi*, Bursa, 2017.
- [3] J. Billingham, J. Sharp, J. Spurrier y P. Kilgallon, Review of the performance of high strength steels used offshore, Sudbury: HSE Books, 2003.
- [4] Vicinay Cadenas, S.A., <http://www.vicinaycadenas.net/mooring-chain/offshore-mooring-chain.asp>.
- [5] N. Uno, M. Kubota, M. Nagata, T. Tarui, H. Kanisawa, K. Azuma y T. Miyagawa, «Super-high-strength bolt "SHBT(R)",» *Nippon Steel Technical Report*, vol. 97, pp. 95-104, 2008.

- [6] P. Milella, *Fatigue and corrosion in metals*, Springer-Verlag Italia, 2013, pp. 689-729.
- [7] T. Anderson, *Fracture mechanics: fundamentals and applications*, CRC Press, 2005.
- [8] ASTM International, *F1940-07a Standard test method for process control verification to prevent hydrogen embrittlement in plated or coated fasteners*, 2014.
- [9] Y. Chung y L. Fulton, «Environmental hydrogen embrittlement of G4140 and G4340 steel bolting in atmospheric versus immersion services,» *Journal of Failure Analysis*, vol. 17, pp. 330-339, 2017.
- [10] DNV-GL, *DNVGL-OS-E302, Offshore Mooring Chain, Offshore Standard*, Julio 2018.
- [11] DNV-GL, *DNVGL-CP-0237 Offshore Mooring Chain and Accessories, Class Programme, Approval for Manufacturers*, 2018.
- [12] J. Sharp, J. Billingham y M. Robinson, «The risk management of high-strength steels in jack-ups in seawater,» *Marine Structures*, vol. 139, pp. 537-551, 2001.
- [13] International Organization for Standardization, *ISO 15156-1:2015 Petroleum and natural gas industries -- Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas industries -- Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials*, 2015.
- [14] International Organization for Standardization, *ISO 15156-2:2015 Petroleum and natural gas industries -- Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas industries -- Part 2: Cracking resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast iron*, 2015.
- [15] DNV-GL, *DNVGL-RP-B401 Cathodic protection design, Recommended practice*, 2017.

- [16] W. Becker y R. Shipley, de *ASM Handbook - Volume 11 - Failure Analysis and Prevention*, Materials Park, ASM International, 2002.
- [17] M. Louthan, «Hydrogen embrittlement of metals: a primer for the failure analyst,» *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 8, pp. 289-307, 2008.
- [18] D. Figueroa, *Hydrogen re-embrittlement susceptibility of ultra-high strength steels*, Cranfield University - School of Industrial and Manufacturing Science, 2005.
- [19] S. Lynch, «Mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking: current status, issues and suggestions for further work,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44A, pp. 1209-1229, 2013.
- [20] I. Bernstein, «The role of hydrogen: is the history any clearer?,» de *Hydrogen Effect in Materials*, 1996.
- [21] C. Despretz, «Observations sur les modifications que subissent les métaux dans leurs propriétés physiques, par l'action combinée du gaz ammoniacal et le chaleur,» *Annales de Chimie et de Physique*, nº 42, pp. 122-130, 1829.
- [22] W. Johnson, «On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids,» *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 23, pp. 168-179, 1875.
- [23] T. Hughes, «Molecular changes in iron,» *American scientific*, vol. 42, p. 362, 1880.
- [24] I. Roberston, P. Sofronis, A. Nagao, M. Martin, S. Wang, D. Gross y K. Nygre, «Hydrogen embrittlement understood,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46A, pp. 2323-2341, 2015.
- [25] R. Buzzard y H. Cleaves, *Hydrogen embrittlement of steel - Review of the literature*, Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1951.

- [26] P. Larsen y M. von Ins, «The rate of growth in scientific publication and the decline in coverage provided by Science Citation Index,» *Scientometrics*, n° 84, pp. 575-603, 2010.
- [27] C. Zapffe y C. Sims, «Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel,» *Metals Technology*, n° Technical Publication No. 1307, pp. 1-37, 1941.
- [28] L. Pfeil, «The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron,» *Royal Society Proceedings A*, vol. 112, pp. 182-195, 1926.
- [29] ASTM, *G129-00(2013) Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*, 2013.
- [30] G. Artola, A. Arredondo, A. Fernández-Calvo y J. Aldazabal, «Hydrogen embrittlement susceptibility of R4 and R5 high strength mooring steels in cold and warm seawater,» *Metals*, vol. 8, n° 700, pp. 1-11, 2018.
- [31] J. Hobson y C. Sykes, «Effect of hydrogen on the properties of low alloy steels,» *Journal of Iron and Steel Institute*, vol. 159, n° 209-220, 1951.
- [32] R. Frohberg, W. Barnett y A. Troiano, *Delayed fracture and hydrogen embrittlement*, Springfield: Armed Services Technical Information Agency, 1954.
- [33] B. Steffens, *Hydrogen assisted cracking of UHSS for military aerospace applications*, Hamburgo: Fakultät für Maschinenbau der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg, 2018.
- [34] J. Brown y W. Baldwin, *The effects of stress concentration and triaxiality of the plastic flow of metals-Hydrogen embrittlement of steels*, Cleveland: Case Institute of Technology, 1953.
- [35] A. Troiano, «The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals,» *Transactions of American Society for Metals*, vol. 52, pp. 54-80, 1960.

- [36] ASTM International, *ASTM F1624-12 Standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique*, 2012.
- [37] ASTM International, *ASTM E1681-03(2013) Standard test method for determining threshold stress intensity factor for environment-assisted cracking of metallic materials*, 2013.
- [38] C. Beachem, «A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"),» *Metallurgical Transactions*, vol. 3, pp. 437-451, 1972.
- [39] S. Lynch, «Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process,» *Acta Metallurgica*, vol. 36, n° 10, pp. 2639-2661, 1988.
- [40] H. Birnbaum y P. Sofronis, «Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen related fracture,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 176, pp. 191-202, 1994.
- [41] M. Nagumo, *Fundamentals of hydrogen embrittlement*, Singapore: Springer Science+Business Media, 2016.
- [42] S. Lynch, «A brief history of fractography,» *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 6, pp. 54-69, 2006.
- [43] H. Hagi, Y. Hayashi y N. Ohtani, «Diffusion coefficient of hydrogen in pure iron between 230 and 300 K,» *JIM Transactions*, vol. 20, pp. 349-357, 1979.
- [44] H. Nelson y J. Stein, «Gas-phase hydrogen permeation through alpha iron, 4130 steel and 304 stainless steel from less than 100°C to near 600°C,» National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., 1973.
- [45] H. Birnbaum y C. Wert, «Diffusion of hydrogen in metals,» *Berichte der Bunsen Gesellschaft*, vol. 76, n° 8, pp. 806-816, 1972.
- [46] J. Sanchez, J. Fullera, C. Andrade y P. de Andres, «Hydrogen in alpha

- iron: stress and diffusion,» *Physical Review B*, vol. 78, pp. 014113-1/0144113-7, 2008.
- [47] M. Zhang, M. Wang y H. Dong, «Hydrogen absorption and desorption during heat treatment of AISI 4140 steel,» *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 21, n° 10, pp. 951-955, 2014.
- [48] D. Ravinchandar, T. Balasamy, R. Gobinath y G. Balanchandran, «Behavior of hydrogen in industrial scale steel melts,» *Transactions of the Indian Institute of Metallurgy*, 2018.
- [49] V. Bigeev, A. Nikolaev y A. Sychkov, «Effect of the production factors on the hydrogen saturation of steel,» *Manufacture of Ferrous Metals*, vol. 6, pp. 15-21, 2013.
- [50] L. Cho, D. Sulistiyo, E. Seo, K. R. Jo, S. Kim, K. Oh, Y. Cho y B. De Cooman, «Hydrogen absorption and embrittlement of ultra-high strength aluminized press hardening steel,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 734, pp. 416-426, 2018.
- [51] A. El-Yazgi y D. Hardie, «The embrittlement of a duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments,» *Corrosion Science*, vol. 38, n° 5, pp. 735-744, 1996.
- [52] A. Elhoud, N. Renton y W. Deans, «Hydrogen embrittlement of superduplex stainless steel in acid solution,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 6455-6464, 2010.
- [53] D. Hardie, E. Charles y A. Lopez, «Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels,» *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 4378-4385, 2006.
- [54] Y. Murakami, «The effect of hydrogen on fatigue properties of metals used for fuel cell systems,» *International Journal of Fracture*, vol. 138, pp. 167-195, 2006.
- [55] D. Figueroa y M. Robinson, «The effects of sacrificial coating on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra-high strength steels,» *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 1066-1079, 2008.

- [56] G. Artola y J. Aldazabal, «Estudio de agrietamiento en el ensayo SSRT de probetas galvanizadas,» *Anales de Mecánica de la Fractura*, vol. 33, pp. 183-187, 2016.
- [57] P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, 2009.
- [58] R. Pasadani, D. Strauch y J. Wienkelman, Landölt-Borstein: Numerical data and functional relationships in science and technology - Group IV Physical Chemistry, vol. 5, 2017.
- [59] D. Park, I. Maroef, A. Landau y D. Olson, «Retained austenite as a hydrogen trap in steel welds,» *Welding Journal - Research Supplement*, n^o Feb., pp. 27-35, 2002.
- [60] L. Fielding, E. Song, D. Han, H. Bhadeshia y D.-W. Suh, «Hydrogen diffusion and the percolation of austenite in nanostructured bainitic steel,» *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 470, pp. 20140108-1-17, 2014.
- [61] B. Poound, «Hydrogen trapping in high-strength steels,» *Acta Materialia*, vol. 46, n^o 16, pp. 5733-5743, 1998.
- [62] Y. Liu, M. Wang y L. G., «Hydrogen trapping in high strength martensitic steel after austenitized at different temperatures,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 14364-14368, 2013.
- [63] S. Yamasaki y H. Bhadeshia, «M₄C₃ precipitation in Fe-C-Mo-V steels and relationship to hydrogen trapping,» *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 462, pp. 2315-2330, 2006.
- [64] X. Hong, X. Xianming, H. Li, S. Yan y D. Yulin, «Evaluation of hydrogen embrittlement susceptibility of temper embrittled 2.25Cr-1Mo steel by SSRT method,» *Engineering Failure Analysis*, vol. 19, pp. 43-50, 2012.
- [65] K. Wang, E. Akiyama y K. Tsuzaki, «Hydrogen degradation of a boron bearing steel with 1050 and 1300 MPa strength levels,» *Scripta Materialia*, vol. 52, pp. 403-408, 2005.

- [66] J. Thomas y C. Chopin, Modelling of hydrogen transport in cracking metal systems, A. Thomson y N. Moody, Edits., The Minerals, Metals and Materials Society, 1996, pp. 233-242.
- [67] J. Toribio, «Fracture mechanics approach to stress corrosion cracking of pipeline steels: when hydrogen is the circumstance,» de *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security - Integrity of Pipelines Transporting Hydrocarbons*, Springer Science+Business Media B.V., 2011, pp. 51-73.
- [68] W. Dietzel, «Hydrogen embrittlement of steels-Testing and modelling as a joint effort,» de *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, Springer Science+Business Media B.V., 2011, pp. 115-126.
- [69] T. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook*, Pergamon, 1986.
- [70] T. Fett, *Stress Intensity Factors and Weight Functions for Special Crack Problems*, Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe, GmbH, 1998.
- [71] A. Bergara, J. Dorado, A. Martín-Meizoso y J. Martínez-Esnaola, «Fatigue crack propagation in complex stress fields: experiments and numerical simulations using the Extended Finite Element Method (XFEM),» *International Journal of Fatigue*, vol. 103, pp. 112-121, 2017.
- [72] M. Hove, *Growth of Fatigue Cracks in Mooring Line Chains*, Norwegian University of Science and Technology, 2016.
- [73] B. Bourdin, G. Francfort y J. Marigo, «The Variational Approach to Fracture,» *Journal of Elasticity*, vol. 91, pp. 5-148, 2008.
- [74] A. Turnbull, «Testing and modelling for prediction of hydrogen embrittlement,» de *Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001, pp. 397-414.
- [75] S. Daw y M. Baskes, «Application of the embedded atom method to hydrogen embrittlement,» de *Chemistry and Physics of Fracture*,

- Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers, 1987, pp. 196-218.
- [76] M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi y H. Kaburaki, «First principles study on the grain boundary embrittlement of metals by solute segregation: Part II. Metal (Fe, Al, Cu)-Hydrogen (H) systems,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42A, pp. 330-339, 2011.
- [77] I. Telitchev y O. Vinogradov, «Modelling of hydrogen-assisted cracking in iron crystal using a quasi-Newton method,» *Journal of Molecular Modelling*, vol. 14, pp. 621-630, 2008.
- [78] T. Cui, P. Liu, J. Zheng y C. Gu, «Finite element analysis of hydrogen transport in steel pressure vessels at high temperature,» *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 16, pp. 770-782, 2016.
- [79] C. Ya, C. Liu y G. Zhang, «Simulation of hydrogen diffusion in weld joint of X80 pipeline steel,» *Journal of Central South University*, vol. 21, pp. 4432-4437, 2014.
- [80] A. Díaz, J. Alegre y I. Cuesta, «Análisis mediante simulación numérica del efecto de las trampas microestructurales en la concentración de hidrógeno en punta de grieta,» *Anales de Mecánica de la Fractura*, vol. 33, pp. 176-181, 2016.
- [81] C. Oh, Y. Kim y K. Yoon, «On coupled analysis of hydrogen transport using ABAQUS,» de *Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics*, Yokohama, 2009.
- [82] N. Kim, C. Oh, Y. Kim, K. Yoon y Y. Ma, «Hydrogen-assisted stress corrosion cracking simulation using the stress-modified fracture strain model,» *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 26, nº 8, pp. 2631-2638, 2012.
- [83] D. Ahn, P. Sofronis y R. Dodds, «Modelling of hydrogen-assisted ductile crack propagation in metals and alloys,» *International Journal of Fracture*, vol. 145, pp. 135-157, 2007.
- [84] T. Takaishi, «Phase field crack growth model with hydrogen

- embrittlement,» de *Mathematical Analysis of Continuum Mechanics and Industrial Applications*, H. I. e. al., Ed., Springer Nature Singapore Pte. Ltd., 2017, pp. 27-34.
- [85] Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE-EN ISO 6892-1:2017 Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente*, Madrid: AENOR, 2017.
- [86] Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 10083-3:2008 Aceros para temple y revenido - Parte : Condiciones técnicas de suministro de aceros de calidad aleados*, Madrid: AENOR, 2008.
- [87] Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE-EN 10263-4 Barras, alambroón y alambre para deformación y extrusión en frío. Parte 4: Condiciones técnicas de suministro de los aceros para temple y revenido*, Madrid: AENOR, 2018.
- [88] Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE-EN ISO 898-1 Características mecánicas de elementos de fijación de acero al carbono y acero aleado - Parte 1: Pernos, tornillos y bulones con clases de calidad especificadas*, Madrid: AENOR, 2015.
- [89] ASTM International, «ASTM D1141-98 Standard practice for the preparation of substitute ocean water,» Reapproved 2013.
- [90] ASTM International, «ASTM D1193-06(20018) Standard Specification for Reagent Water,» Reapproved 2018.
- [91] G. Artola, I. Gallastegi, J. Izaga, M. Barreña y A. Rimmer, «Austempered ductile iron (ADI) alternative material for high-performance applications,» *International Journal of Metalcasting*, vol. 11, nº 1, pp. 131-135, 2017.
- [92] NACE International, *ANSI/NACE TM0177 Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments*, Houston, 2016.
- [93] ASTM International, *ASTM F519-97 Standard test method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating processes and service*

environment.

- [94] P. Ellis, S. Srinivasan y K. Russel, «HPHT NACE TM0177 Method A testing in autoclaves using spring-loaded, sustained load window-box fixtures,» de *NACE International Corrosion Conference Proceedings*, Houston, 2016.
- [95] ASTM International, *Standard test method for determination of the susceptibility of metallic materials to gaseous hydrogen embrittlement*, ASTM International, 2006.
- [96] A. International, «ASTM E399-17 Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{IC} of Metallic Materials,» 2017.
- [97] *e-mail del servicio técnico del proveedor de los anillos tensión (Cortest)*, 2014.
- [98] Y. Momotani, S. Akinobu, T. Daisuke y N. T., «Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 3371-3379, 2017.
- [99] R. Nevshupa, I. Martinez, S. Ramos y A. Arredondo, «The effect of environmental variables on early corrosion of high-strength low-alloy mooring steel immersed in seawater,» *Marine Structures*, vol. 60, pp. 226-240, 2018.
- [100] E. Akiyama, M. Wang, S. Li, Z. Zhang, Y. Kimura, N. Uno y K. Tsuzaki, «Studies of evaluation of hydrogen embrittlement property of high strength steel with consideration of the effect of atmospheric corrosion,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44A, pp. 1290-1300, 2013.
- [101] T. McDougall y P. Barker, *Getting started with TEOS-10 and the Gibbs seawater (GSW) Oceanographic Toolbox*, SCOR/IAPSO, 2011.
- [102] D. Tromeans, «Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis,» *Hydrometallurgy*, vol. 1998, pp. 327-342, 1998.

- [103] K. Hunter, «The temperature dependence of pH in surface seawater,» *Deep Sea Research*, vol. 45, pp. 1919-1930, 1998.
- [104] A. Ulfsbo, Z. Abbas y D. Turner, «Activity coefficients of a simplified seawater electrolyte at varying salinity (5-40) and temperature (0 and 25°C) using Monte-Carlo simulations,» *Marine Chemistry*, vol. 171, pp. 78-86, 2015.
- [105] P. Riizo, «NDE/SHM of underwater structures: a review,» *Advances in Science and Technology*, vol. 83, pp. 208-216, 2013.
- [106] A. Angulo, J. Allwright, C. Mares, T. Gan y S. Soua, «Finite element analysis of crack growth for structural health monitoring of mooring chains using ultrasonic guided waves and acoustic emission,» *Procedia Structural Integrity*, vol. 5, pp. 217-224, 2017.
- [107] A. Shukla y H. Karki, «Application of robotics in offshore oil and gas industry-A review. Part II,» *Robotics and Autonomous Systems*, vol. 75, pp. 508-524, 2016.



tecnun
Universidad
de Navarra

Pº Manuel Lardizabal, 13.

20018 Donostia-San Sebastián, Spain

Tel. 943 219 877

Fax 943 311 442

www.tecnun.es

VNIVERSITAS STVDIORVM
NAVARRENSIS VNIVERSITA
S STVDIORVM NAVARRENS