



INFORME DEL PROYECTO REF.SV-24-GIJÓN-1-08

Correlación entre ensayos estandarizados y Small Punch Test bajo ambientes de hidrógeno [SPT-H2Steel]

Fechas inicial y final del proyecto:

01 / 09 / 2024 al 31 / 12 / 2024

Investigador/a Principal:

Guillermo Álvarez Díaz

Otros investigadores:

M^a Cristina Rodríguez González

Javier Belzunce Varela

Covadonga Betegón Biempica

Luis Borja Peral Martínez

Victor Arniella Guzman

Miguel Lozano García

Alfredo Zafra García

Personal contratado:

Sabela Sampayo Pena

Fechas inicial y final de contratación:

01 / 09 / 2024 al 31 / 12 / 2024

Empresas o instituciones colaboradoras:

Know-How Innovative Solutions

Redes sociales de investigadores y empresas:

Guillermo Álvarez Díaz: <https://scholar.google.es/citations?user=sYMzdnEAAAAJ&hl=es>



M^a Cristina Rodríguez González: <https://scholar.google.es/citations?user=r8WmKAAAAAJ>

Javier Belzunce Varela: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004078654>

Miguel Lozano García: <https://www.researchgate.net/profile/Miguel-Lozano-Garcia>

Alfredo Zafra García: <https://scholar.google.es/citations?user=W9upL5sAAAAJ&hl=es>

Grupo de investigación: <https://simumecamat.es/>

Know-How Innovative Solutions: <https://khisgroup.com/>

Resumen Gráfico

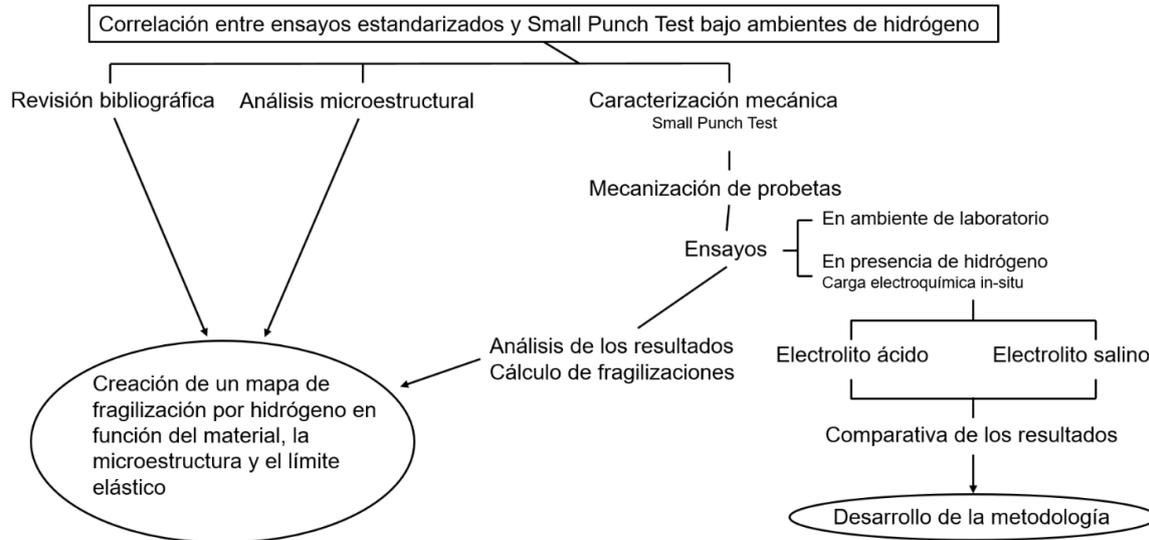


Figura 1. Gráfico resumen del proyecto

Memoria descriptiva del proyecto

1. Resumen ejecutivo

El presente proyecto se centra en la caracterización mecánica de una amplia variedad de aceros frente al fenómeno de fragilización por hidrógeno. Este fenómeno se presenta cuando los aceros están en contacto con ambientes ricos en hidrógeno. Esto genera una interacción hidrógeno-metal que puede llegar deteriorar sus propiedades mecánicas, comprometiendo tanto su integridad estructural como su vida útil. Aunque estas condiciones pueden darse en diversos contextos, uno de los más relevantes, y cuyo interés de estudio ha aumentado considerablemente en los últimos años, es el transporte y almacenamiento de hidrógeno gaseoso a presión. Esto se debe a las estrategias europeas de reutilizar, con dicho fin, gaseoductos y depósitos originalmente diseñados para gas natural.

La principal diferencia entre ambos escenarios radica en la densidad de los gases que se transportan y almacenan (gas natural: 0.737 kg/m^3 ; hidrógeno: 0.0899 kg/m^3). Para transportar una cantidad de hidrógeno, y que su uso sea rentable, es necesario incrementar su densidad aumentando la presión o disminuyendo la temperatura (Figura 1). La disminución de la temperatura a niveles criogénicos es un proceso muy costoso y no podría llevarse a cabo en grandes infraestructuras, como pueden ser gaseoductos, por esto mismo, la alternativa más factible es aumentar la presión de transporte y almacenamiento. Este aumento de presión genera un estado tensional elevado que, combinado con la degradación del acero por interacción con el hidrógeno, resalta la necesidad de evaluar de forma detallada el comportamiento de estos materiales (aceros) frente al este fenómeno de fragilización por hidrógeno.

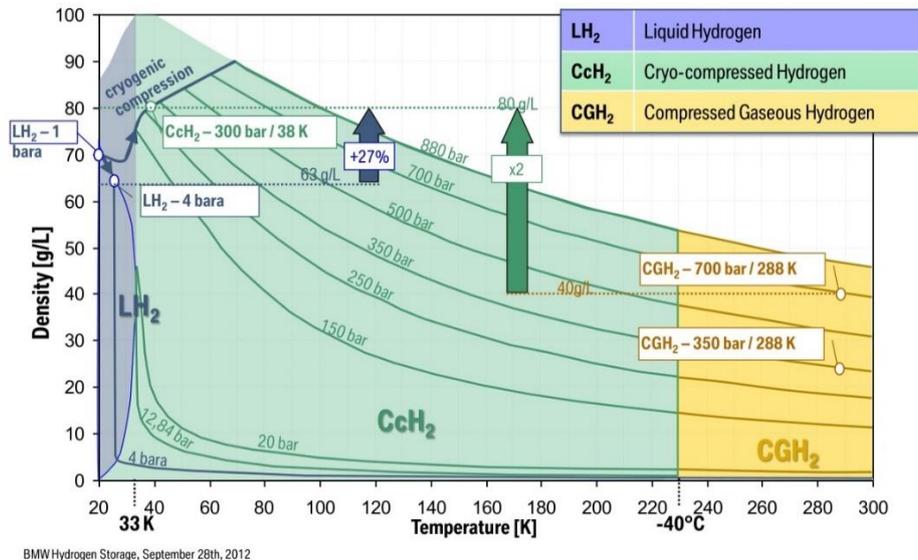


Figura 1. Variación de la densidad del hidrógeno con la temperatura y la presión.

El empleo de gasoductos que han estado en servicio durante décadas plantea un desafío adicional, ya que el material podría haberse degradado con el tiempo, complicando la evaluación de su idoneidad para su reutilización. Por ello, este proyecto tiene como objetivo el uso y desarrollo de técnicas que permitan evaluar componentes en servicio sin comprometer su integridad. Por otro lado, también se analiza el comportamiento de diferentes aceros frente a este fenómeno.

En este proyecto se empleará el ensayo Small Punch Test (SPT). Esta técnica permite evaluar componentes y estructuras utilizando una mínima cantidad de material ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$), resultando especialmente adecuado para analizar zonas de reducido tamaño o cuando no se dispone de una gran cantidad de material (ej. estructuras en servicio). El uso del SPT para la caracterización de este tipo de materiales cuenta con un amplio respaldo y reconocimiento en la comunidad científica [1,2,3]. Sin embargo, aún no se dispone de un procedimiento estandarizado que permita caracterizar de manera precisa el fenómeno de fragilización por hidrógeno, lo que subraya la relevancia de desarrollar investigaciones para avanzar en esta línea.

Por todo lo descrito, en este proyecto se caracterizará mecánicamente diferentes aceros mediante el uso del ensayo SPT en una atmósfera de laboratorio y controlada de hidrógeno. Además, se desarrollará un procedimiento de ensayo SPT adecuado para evaluar este fenómeno. Como resultado, no solo se establecerá un procedimiento de ensayo fiable para evaluar la fragilización por hidrógeno con el SPT, sino que también se obtendrá una caracterización detallada de distintos tipos de aceros susceptibles de ser utilizados en la fabricación de estas infraestructuras. Esto permitirá seleccionar el material más adecuado para cada aplicación específica, optimizando la seguridad y el rendimiento de los sistemas de transporte y almacenamiento.

Para desarrollar el presente proyecto es necesario desarrollar las siguientes fases del mismo:

1. Coordinación y gestión del proyecto
2. Revisión bibliográfica
3. Planificación y mecanización de probetas
4. Determinación del comportamiento mecánico sin interacción con hidrógeno
5. Determinación del comportamiento mecánico con interacción con hidrógeno
6. Análisis global de los resultados e informe
7. Divulgación de resultados

2. Objetivos iniciales del proyecto y grado de consecución

Tipo	Objetivo	Imagen	Grado de consecución
Principal	Determinar la susceptibilidad de un amplio rango de aceros a la fragilización por hidrógeno mediante el uso del SPT.		100 - 100%
Secundario/ Específico	Analizar la susceptibilidad de aceros que se utilicen en ambientes en presencia de hidrógeno de acuerdo con otros estudios y ensayos normalizados.		100 - 100%
Secundario/ Específico	Determinar los mejores parámetros del ensayo SPT para cuantificar el porcentaje de fragilización.		80 - 100%
Secundario/ Específico	Analizar el efecto del hidrógeno en cada uno de los aceros desde un punto de vista microestructural.		80 - 100%
Secundario/ Específico	Realizar una interpretación exhaustiva de los resultados y extraer conclusiones.		100 - 100%
Secundario/ Específico	Elaborar un mapa donde se pueda seleccionar de manera sencilla cual es el acero idóneo en función de su familia y condiciones de servicio requeridas.		100 - 100%

3. Tareas realizadas:

ID	Descripción	MESES			
		1	2	3	4
Fase 1	Coordinación y gestión del proyecto				
Tarea 1.1	Coordinación del proyecto				
Tarea 1.2	Gestión del proyecto				
Fase 2	Revisión bibliográfica				
Tarea 2.1	Revisión sobre los aceros objeto de estudio				
Tarea 2.2	Revisión sobre la fragilización por hidrógeno				
Tarea 2.3	Revisión sobre la fragilización por hidrógeno en los aceros objeto de estudio				
Tarea 2.4	Revisión sobre del ensayo SPT con y sin hidrógeno				
Fase 3	Planificación y mecanización de probetas				
Tarea 3.1	Realización de los planos para la mecanización de probetas para análisis de microestructura y SPT				
Tarea 3.2	Mecanización en empresa externa				
Fase 4	Determinación del comportamiento mecánico sin interacción con hidrógeno				
Tarea 4.1	Caracterización microestructural				
Tarea 4.3	Realización de ensayos sin hidrógeno				
Fase 5	Determinación del comportamiento mecánico con interacción con hidrógeno				
Tarea 5.1	Análisis de las condiciones de ensayo óptimas				
Tarea 5.2	Realización de ensayos en condiciones de hidrógeno				

Fase 6	Análisis de los resultados e informe				
Tarea 6.1	Análisis de resultados				
Tarea 6.2	Informe				
Fase 7	Divulgación de resultados				
Tarea 7.1	Congresos científicos				
Tarea 7.2	Revistas JCR				
Tarea 7.3	Visitas a Institutos				

Figura 2. Planificación del proyecto.

4. Resultados obtenidos:

Materiales

En primer lugar, se seleccionaron los aceros que se han utilizado en este proyecto. Con dicho fin se realizó una revisión bibliográfica clasificando los mismos en función de sus microestructuras y propiedades mecánicas. Los materiales seleccionados engloban un amplio rango de microestructuras (austenita, ferrita, ferrita y perlita, ferrita y austenita, martensita, bainita etc.) y propiedades mecánicas (límites elásticos entre 223 y 1023 MPa, tensiones últimas entre 472 y 1120 MPa y tenacidades a la fractura entre 22 y 1400 kJ/m²).

Ensayos SPT al aire

El presente trabajo es la continuación del proyecto SV-23-Gijón-1-04 subvencionado en 2023 por el IUTA, durante el cual se obtuvieron resultados necesarios para llevar a cabo el actual. En este caso se han realizado un mayor número de ensayos con el fin de obtener valores más fidedignos. En el conjunto de ambos proyectos se han realizado más de 45 ensayos SPT al aire para caracterizar mecánicamente los 15 aceros. Dichos datos se han utilizado para retroalimentar una base de datos del grupo de investigación con el fin de conseguir una correlación entre los resultados proporcionados por el SPT y los ensayos de tracción uniaxiales. En la Figura 3 se muestra dicha correlación donde los círculos rojos indican los ensayos realizados durante estos proyectos mientras que los vacíos se corresponden con otros datos previos del grupo de investigación SIMUMECAMAT.

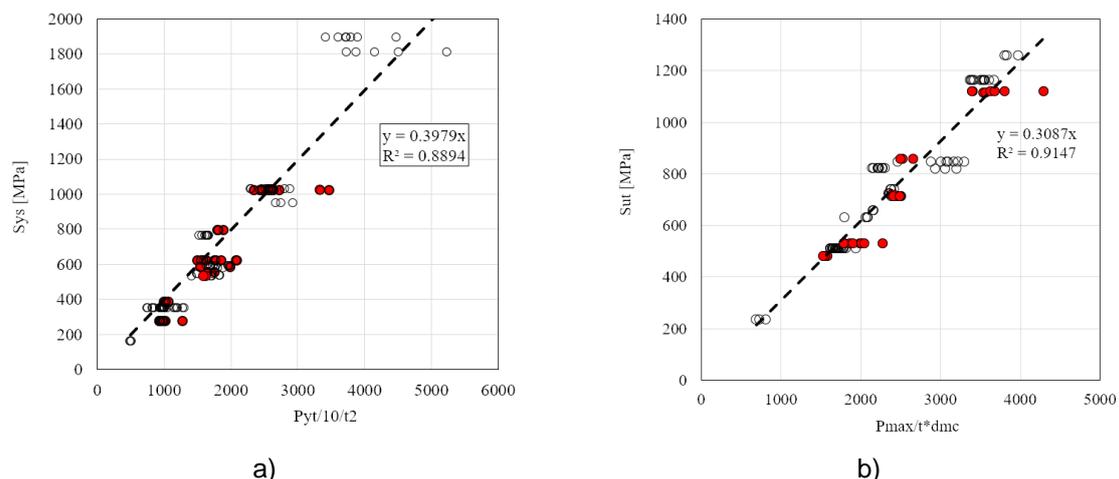


Figura 3. Correlación entre parámetros obtenidos con el SPT y las propiedades mecánicas de los materiales; a) Límite elástico; b) Tensión última.

Aunque la metodología desarrollada y propuesta por el grupo SIMUMECAMAT está aceptada por la comunidad científica, otros investigadores siguen proponiendo metodologías o análisis de gran interés. Es por ello que haciendo uso de los resultados obtenidos de los diferentes aceros se han analizado otras dos metodologías [4,5]. En la Figura 4a se puede observar como la correlación para la obtención del límite elástico en ambos casos es bastante buena excepto en dos materiales que muestran cierta dispersión. Estos materiales se corresponden con aceros inoxidable austeníticos donde los propios autores comentan la baja correlación que puede existir para este tipo de acero [4]. Por otro lado, en la Figura 4b se puede observar la correlación con el límite último del material. En este último caso los resultados son ligeramente peores donde una de las metodologías sobrestima el valor [4] mientras que la otra lo subestima [5]. Desde el punto de vista de aplicación de ambos procedimientos para el análisis

de los ensayos en ambiente de hidrógeno no podrían ser utilizadas. Esto se debe a la baja influencia del hidrógeno en el límite elástico. En el caso del límite último o la ductilidad del material es conocida la posible influencia del mismo, sin embargo, en el caso del límite último no se tiene una buena correlación por lo que no sería fiable su utilización para dicho análisis. Por otro lado, en ninguno de ambos casos pueden calcularse parámetros de ductilidad por lo que no podrían reflejar la susceptibilidad de los aceros objeto de estudio en este sentido.

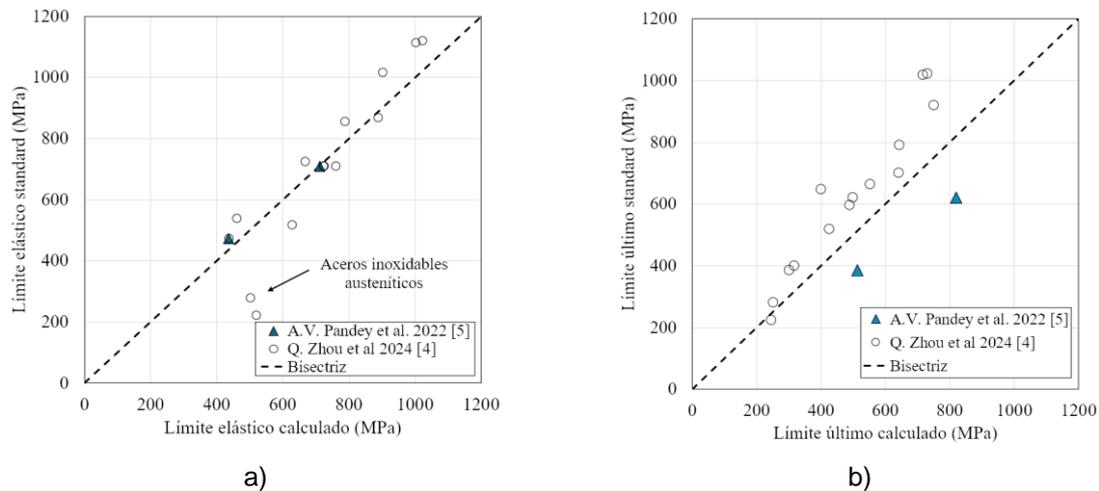


Figura 4. Correlación entre parámetros obtenidos con el SPT y las propiedades mecánicas de los materiales mediante otros procedimientos [4,5]. a) Límite elástico; b) Límite último.

Independientemente de la imposibilidad de utilizar estas metodologías para el análisis de la fragilización por hidrógeno se ha comprobado la buena correlación que existe a la hora de calcular el límite elástico del material por ambas técnicas mediante el uso del SPT.

Ensayos SPT en hidrógeno

Los ensayos SPT en presencia de hidrógeno se han realizado in-situ por medios electroquímicos. Esto da lugar a que sea necesario tener en cuenta diferentes variables y parámetros de ensayo. Tras una exhaustiva revisión bibliografía y con la experiencia del grupo de investigación, se ha determinado la densidad de corriente necesaria para generar una atmósfera de hidrógeno y seleccionar una velocidad de ensayo adecuadas [6,7]. Durante el proyecto SV-23-Gijón-1-04 se consiguió caracterizar, bajo condiciones de hidrógeno agresivas, la mayoría de los materiales mostrados en el apartado anterior. Para ello se utilizó un electrolito ácido 1M $H_2SO_4 + 0.25g/l As_2O_3$. Sin embargo, en este trabajo se estudió la respuesta de los aceros en una atmósfera de hidrógeno menos agresiva utilizando un electrolito salino 3.5% NaCl. Por tanto, fue necesario realizar los ensayos SPT de los materiales mencionados, pero en dichas condiciones. El resto de variables de ensayo se mantuvieron con el fin de poder comparar la diferencia existente entre ambos medios, es decir, el nivel de influencia de la concentración de hidrógeno en cada uno de los aceros.

Para el análisis de la fragilización por hidrógeno se comparan los resultados obtenidos al aire con los dados en hidrógeno. En este caso el parámetro seleccionado para este análisis ha sido la energía de fractura normalizada por el espesor de la muestra al cuadrado W_{SPT}/t^2 ya que muestra ser un buen indicador (6) La Figura 5a muestra los resultados medios obtenidos en los ensayos realizados con el electrolito ácido, representados en un mapa de fragilización por hidrógeno en función del material y el límite elástico. De la misma forma, la Figura 5b muestra los resultados obtenidos en los ensayos realizados con electrolito salino.

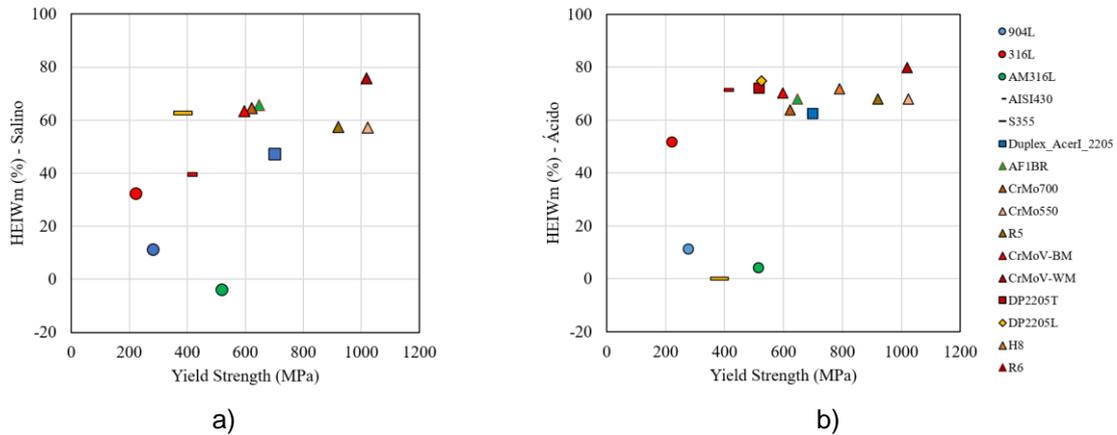


Figura 5. Relación entre la fragilización por hidrógeno y el límite elástico bajo condiciones de hidrógeno utilizando diferentes electrolitos: a) Salino; b) Ácido

En ambos casos se puede ver una tendencia de mayor fragilización al aumentar el límite elástico del material como ya se ha reportado en diferentes investigaciones [8]. En el caso del uso del electrolito salino, se puede observar una menor fragilización en comparación con el electrolito ácido para los mismos materiales. Cabe destacar el buen comportamiento de los aceros inoxidable austeníticos donde la fragilización es mínima. Por otro lado, el acero estructural S355 muestra una fragilización nula en el electrolito ácido mientras que en el salino si se observa una gran fragilización. En este sentido se repetirán los ensayos en ambiente ácido ya que tras una revisión bibliográfica este material debería ser considerablemente susceptible a este fenómeno y los resultados con mayor sentido serían los de electrolito salino. A la vista de los resultados se ha realizado una comparativa entre las fragilizaciones obtenidas utilizando el electrolito ácido y aquellas en las que se utilizó un electrolito salino. La Figura 6 muestra la tendencia de esta variación. Se aprecia como el electrolito ácido genera mayores fragilizaciones frente al salino (10% superiores), como era lo esperado al estar introduciendo una mayor cantidad de hidrógeno.

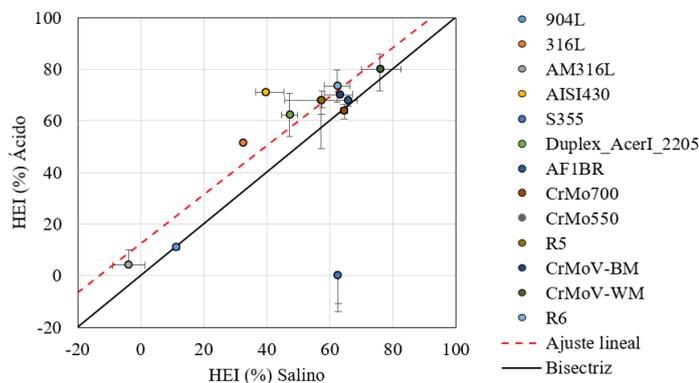


Figura 6. Comparativa entre las fragilizaciones obtenidas utilizando electrolito ácido y salino

En conclusión, se ha logrado caracterizar mecánicamente 15 aceros, obteniendo sus propiedades mecánicas mediante ensayo SPT en ambiente de laboratorio y en ambiente de hidrógeno. Con los datos obtenidas se ha conocido como afecta el hidrógeno a cada microestructura y la influencia del límite elástico en este parámetro. También se ha avanzado en el desarrollo de la metodología utilizada al comparar el empleo de dos electrolitos diferentes para la realización de ensayos in-situ. Tanto esta comparación como los datos obtenidos de los diferentes aceros pueden ser de utilidad para apoyar futuras investigaciones y para la selección de aceros para usos industriales.

5. Trabajos o necesidades futuras

Como trabajos y necesidades futuras se plantean diferentes retos:

1. Determinación del contenido de hidrógeno durante los ensayos bajo las condiciones descritas anteriormente.
2. Realización de ensayos SPT con otros grados para poder obtener una ley de fragilización en función de contenido de hidrógeno.
3. Estudio en mayor detalle de la microestructura de los materiales y su interacción con el hidrógeno mediante la obtención de energías de atrape o coeficientes de difusión.
4. Realización de ensayos SPT in situ en ambiente de hidrógeno gaseoso. Este punto será el más interesante ya que permitirá obtener resultados similares a condiciones reales de servicio. Además, se estudiará la posible correlación entre atmósferas de hidrógeno electroquímico y gaseoso pudiendo crear un nuevo procedimiento de ensayo mucho más sencillo y barato en comparación con el gaseoso.

6. Divulgación de los resultados

Título	Autores	PTT	Congreso	Lugar y fecha
<i>Fragilización por hidrógeno mediante ensayos SPT: Evolución del procedimiento experimental y aplicaciones</i>	Guillermo Álvarez Díaz Cristina Rodríguez González	Com. Oral (Ponencia invitada)	CIEMAT / ZwickRoell Hydrogen Day	Madrid (España), Junio 2024
<i>Use of in-situ electrochemical hydrogen charging to determine the mechanical properties of steels</i>	Guillermo Álvarez Díaz Victor Arniella Guzmán Javier Belzunce Varela Cristina Rodríguez González	Com. Oral	EPRI Workshop Hydrogen embrittlement	Oxford (Reino Unido), Junio 2024
<i>Assessment of hydrogen embrittlement susceptibility in structural steels through the small punch test</i>	Guillermo Álvarez Díaz Marcos Manuel Llera Prida Sara Otero Vega Andrés Diaz Portugal Javier Belzunce Varela Cristina Rodríguez González	Com. Oral	European Conference on Fracture 2024	Zagreb (Croacia), Agosto 2024
<i>Comportamiento en servicio de componentes de acero para el transporte y almacenamiento de hidrógeno</i>	Grupo de Investigación SIMUMECAMAT	Com. Oral	Jornada Técnica	Parque tecnológico de Gijón (España), Mayo 2024.
<i>Análisis del comportamiento de aceros estructurales mediante el ensayo SPT en ambiente de hidrógeno</i>	Sara Otero Vega Sabela Sampayo Pena Guillermo Álvarez Díaz Marcos Manuel Llera Prida Cristina Rodríguez González	Com. Oral	Grupo Español de Fractura 2025	Vitoria (España), Marzo 2025
<i>Análisis de la fragilización por hidrógeno de aceros estructurales mediante SPT: carga electroquímica versus hidrógeno a presión</i>	Sabela Sampayo Pena Sara Otero Vega Marcos Manuel Llera Prida Guillermo Álvarez Díaz Cristina Rodríguez González	Com. Oral	Grupo Español de Fractura 2025	Vitoria (España), Marzo 2025
<i>Efecto del tratamiento térmico post-soldadura en la fragilización por hidrógeno de una unión soldada de acero CrMoV</i>	Marcos Manuel Llera Prida Guillermo Álvarez Díaz Sara Otero Vega Cristina Rodríguez González	Com. Oral	24as Jornadas técnicas de Soldadura	Sevilla (España), Junio 2025
<i>Correlación entre ensayos estandarizados y Small Punch Test bajo ambientes de hidrógeno [SPT-H2Steel]</i>	Sabela Sampayo Pena Guillermo Álvarez Díaz	Charla Invitada	Jornadas de Proyectos IUTA	Gijón (España), Mayo 2025

Figura 7. Divulgación de los resultados.

Memoria económica:

1. Gastos:

Concepto	Gasto
Personal (IUTA)	2900 €
Fungibles	1000 €
Amortización	100 €
Otros (Desplazamientos, Inscripciones a Congresos, etc)	2500 €
TOTAL GASTOS	7000 €

2. Ingresos:

Entidad/Empresa financiadora Ref. Proyecto/Contrato	Concepto	Ingreso
IUTA	Ayuda IUTA: Contratación de personal	2900€
Otras entidades / empresas financiadoras		0 €
Financiación propia		0 €
TOTAL INGRESOS		2900 €

Bibliografía:

- (1) Álvarez, G., Zafra, A., Belzunce, F. J., & Rodríguez, C. (2021). Hydrogen embrittlement testing procedure for the analysis of structural steels with Small Punch Tests using notched specimens. *Engineering Fracture Mechanics*, 253(107906), 107906. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2021.107906>
- (2) García, T. E., Rodríguez, C., Belzunce, F. J., & Suárez, C. (2014). Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test. *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 708–717. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.009>
- (3) Nguyen, T. T., Park, J. S., Kim, W. S., Nahm, S. H., & Beak, U. B. (2020). Environment hydrogen embrittlement of pipeline steel X70 under various gas mixture conditions with in situ small punch tests. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties,*

Microstructure and Processing, 781(139114), 139114.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139114>

- (4) Zhou, Q., Kan, Y., Yu, F., Sun, M., & Li, Y. (2024). A new small punch test method to predict tensile properties of steels: Representative stress–strain method. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 133(104587), 104587. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2024.104587>
- (5) A.V. Pandey, V. Karthik, A.R. Shaik, A. K.olhatkar, R. Divakar (2022). Estimation of UTS from small punch test using an improved method. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 200(104818), <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104818>
- (6) Álvarez, G., Arniella, V., Belzunce, F. J., & Rodríguez, C. (2023). Study of the influence of current density and displacement rate on hydrogen embrittlement using small punch tests. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 125(103838), 103838. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2023.103838>
- (7) Arniella, V., Zafra, A., Álvarez, G., Belzunce, J., & Rodríguez, C. (2022). Comparative study of embrittlement of quenched and tempered steels in hydrogen environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(38), 17056–17068. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.203>
- (8) Álvarez, G., Peral, L. B., Rodríguez, C., García, T. E., & Belzunce, F. J. (2019). Hydrogen embrittlement of structural steels: Effect of the displacement rate on the fracture toughness of high-pressure hydrogen pre-charged samples. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15634–15643. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.279>