

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en Materiales 2023

DISEÑO DE UN SISTEMA IN-SITU DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN UNA MÁQUINA EN ENSAYOS DE FATIGA POR FLEXIÓN ROTATIVA PARA ALTO NÚMERO DE CICLOS

J.E. Muñoz-Manero^{1}, J. Calaf-Chica¹, M. Preciado¹, P.M. Bravo¹*

¹ CIMa Research Group. Universidad de Burgos, Escuela Politécnica Superior. Campus Río Vena. Avda. Cantabria s-n. 09006. Burgos, ciemmat@ubu.es

Resumen: Si bien es verdad que el hidrógeno como vector energético puede ser una solución al problema energético actual, debemos afrontar los retos que supone su producción, almacenamiento y distribución. La mayor dificultad radica en la elección de los materiales utilizados, puesto que deben trabajar en una atmósfera rica en hidrógeno a alta presión. Esta circunstancia genera retos en materiales como el acero, principal componente de las vasijas de almacenamiento de hidrógeno, cuya fragilidad aumenta considerablemente como consecuencia de la difusión del H₂.

Actualmente se carece de ensayos de fatiga por flexión rotativa con fragilización in-situ debido a la ausencia de máquinas que estén adaptadas a dicha capacidad. El objeto de este trabajo es diseñar, fabricar y validar la adaptación de una máquina de fatiga por flexión rotativa integrando una celda electrolítica para la realización de ensayos bajo fragilización in-situ de hidrógeno. El reto radica en establecer la celda en un ensayo dinámico de hasta 5000 rev/min.

Palabras clave: Hidrógeno, fragilización, fatiga, flexión rotativa, celda electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN.

Cuando se habla del futuro en términos energéticos es imposible no hacer referencia al hidrógeno. Numerosos expertos ya hablan de la conocida como “economía del hidrógeno”, esto es, que dicho combustible formará parte del conjunto de vectores que sustituirán a los combustibles fósiles [1]. En la Figura 1 es posible visualizar cómo la previsión de la demanda de energía es creciente mientras que la producción anual de combustibles fósiles está previsto que vaya decayendo.

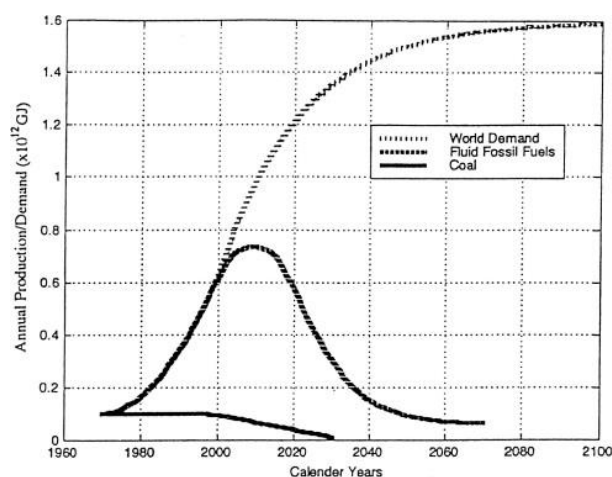


Figura 1. Previsión de producción y demanda de combustibles fósiles a futuro [2].

La Unión Europea es consciente de esta realidad, y está ejecutando un plan de impulso y desarrollo de la industria

del hidrógeno como vector energético en el sector del transporte, entre otros. Prueba de ello fue la sesión parlamentaria del 21 de octubre de 2022, donde se aprobó un objetivo de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero del 20% para 2035 y del 80% para 2050 [3].

Si bien es verdad que el hidrógeno puede ser una solución frente a los combustibles fósiles, también debemos pensar en su almacenamiento, transporte y distribución. Este aspecto podría ser un condicionante a la hora de utilizar el hidrógeno, debido a que el comportamiento de algunos materiales, en especial las aleaciones metálicas en una atmósfera rica en hidrógeno a alta presión, es diferente al que muestra en condiciones normales. El tamaño del átomo de hidrógeno le permite difundirse con relativa facilidad a través del material y acumularse en defectos y límites de grano, y ello acaba motivando un proceso de degradación de su ductilidad.

La expansión del mercado del hidrógeno, y la expectativa de un incremento exponencial de su producción, abre un escenario de interés a cualquier innovación que redujera la sensibilidad a la fragilización de las aleaciones metálicas económicamente más competitivas para la fabricación de hidroductos y depósitos.

Dado que la principal característica de la fragilización por hidrógeno es la pérdida de ductilidad, el nivel de alteración de la curva S-N sería un fiel reflejo de la capacidad de un material a verse afectado ante ambientes de este tipo. Dentro de las múltiples configuraciones de ensayo para estimar estas curvas S-N, se encuentra el ensayo de fatiga por flexión rotativa (ensayo FxFR), que

se caracteriza por ser uno de los métodos de ensayo más óptimo desde un punto de vista de tiempos y coste del ensayo. En la actualidad no existen ensayos FxFR con fragilización in-situ de hidrógeno debido a la ausencia de máquinas que estén adaptadas a dicha capacidad. Sin embargo, los reducidos costes que suponen los ensayos de fatiga en máquinas de FxFR aunados a la rapidez con la que éstos pueden ser efectuados, han generado la motivación de este trabajo de investigación: el diseño de un sistema in-situ de fragilización por hidrógeno en una máquina de fatiga por flexión rotativa para alto número de ciclos.

2. METODOLOGÍA.

2.1. Generación de hidrógeno.

La dificultad en el uso de hidrógeno (H_2) radica en que se trata de un vector energético que debe ser producido. Este problema está presente al emplearse como combustible, pero también lo vamos a encontrar al realizar ensayos de fragilización por hidrógeno.

Un ensayo de fragilización por hidrógeno consiste en estudiar el comportamiento de un material bajo atmósferas ricas en hidrógeno. Existen dos métodos para lograr la difusión de este elemento en el interior de la probeta:

- i. Difusión de hidrógeno a alta presión. Este método es el más fiel con el escenario real. El material a cargar se pone en contacto con una atmósfera de hidrógeno a alta presión.
- ii. Difusión del hidrógeno por carga catódica. El método se basa en el montaje de una celda electrolítica, en la que la probeta actúa como cátodo (electrodo de trabajo) y, usualmente, un electrodo de platino hace de ánodo (electrodo auxiliar), con ambos sumergidos en un electrolito conductor. La aplicación de una diferencia de potencial entre ambos electrodos hace que la solución electroquímica se descomponga y los iones de hidrógeno (protones) liberados sean atraídos electrostáticamente por el cátodo. El aumento de concentración de protones en la superficie de la probeta o electrodo de trabajo hace que se inicie un proceso de difusión del hidrógeno atómico H al interior de la probeta, logrando la carga buscada.

Existen ventajas e inconvenientes para cada método de carga. La carga por alta presión requiere una instalación más compleja y unos equipos más costosos que exigen importantes controles de seguridad. A cambio, es el método más fiel al escenario real. Por otro lado, la carga catódica se aleja del escenario real, pero refleja una sencillez y adaptabilidad del sistema muy superior. La versatilidad propia de este segundo método hace mucho más sencillo aunar el método de carga con la opción *in situ* de ensayo, que es el objetivo principal de este proyecto.

La elección de un sistema in situ o ex situ ha de basarse en el tipo de ensayo que se pretende realizar. En los casos en los que los tiempos de ausencia de carga de hidrógeno hasta la finalización del ensayo sean lo suficientemente cortos, la opción ex situ será la más adecuada, por su mayor sencillez y bajo coste. Pero en los casos de ensayos de larga duración, este sistema con ausencia de carga durante el ensayo, no es una opción viable, ya que el hidrógeno se iría difundiendo al exterior alterándose su concentración durante el ensayo. Por ende, los ensayos de fatiga de alto número de ciclos descartan la opción ex situ. Llegados a este punto, ante la disyuntiva de elegir entre un sistema de carga por alta presión o un sistema de carga catódica, la segunda opción es la óptima. Esto se debe a que la adaptación de un sistema de alta presión de hidrógeno que contuviera a la probeta de fatiga sería una instalación sumamente costosa y con amplios retos de seguridad. Si se pretende realizar ensayos de fatiga de alto número de ciclos, la opción más recomendable, por su bajo coste, es la fatiga por flexión rotativa. En este tipo de sistemas, existe una mordaza que no se encuentra anclada en la máquina y que cede cuando la probeta alcanza el fallo. Con ello, se producen movimientos relativos y aplicaciones de pares de fuerza que hacen imposible adaptar un contenedor de alta presión en la zona de la probeta donde acontece el proceso de fatiga. Esto llevaría a que la adaptación de un sistema de carga de alta presión en una máquina de fatiga por flexión rotativa, requeriría cubrir también las propias mordazas, aspecto que introduciría nuevas dificultades. Este análisis lleva a dejar clara la elección más pertinente para los ensayos de fatiga por flexión rotativa: carga de hidrógeno in situ por carga catódica. Éste es el sentido del actual proyecto: diseñar la adaptación de una máquina de fatiga por flexión rotativa para la carga in situ de hidrógeno por medio de carga catódica en una celda electrolítica.

2.2. Electrolito-electrodos empleados y esquema conceptual del sistema.

La difusión de hidrógeno por carga catódica se lleva a cabo por la electrólisis del agua. Para reducir la resistividad del electrolito existen múltiples opciones. Para el presente caso se eligió una disolución ácida de ácido sulfúrico (0.5 M de H_2SO_4) junto a tiourea CH_4N_2S (4 g/l) como facilitador del proceso de difusión, en base a investigaciones precedentes [4,5].

La liberación de hidrógeno se produce en la superficie de la muestra, al estar sumergida o en contacto con la solución ácida y utilizando un potencial adecuado y controlado por medio de un potencióstato para garantizar una densidad de corriente constante de 3 mA/cm². La probeta a ensayar actúa de cátodo (electrodo negativo de trabajo), y como ánodo (electrodo positivo auxiliar) se escogió acero inoxidable AISI 316 con la finalidad de reducir al máximo la oxidación de este electrodo y cuyos iones pudieran entrar en conflicto con la generación y difusión de hidrógeno en el electrodo de trabajo. Teniendo en cuenta que el electrodo de trabajo es una probeta que se encuentra en movimiento rotativo, la celda debía crear un espacio que contuviera el electrolito, mojara ambos electrodos y, a su vez, lograra todo esto sin

estar en contacto directo con la probeta en movimiento. Para lograr este objetivo se diseñó un sistema de bombeo de fluido que mantuviera de forma dinámica un volumen continuo de electrolito entre electrodo auxiliar y probeta, y fuera a la vez evacuado para verterse en un depósito que de nuevo alimentara al sistema cerrando el circuito del electrolito.

Para poder cerrar el circuito eléctrico en torno al potencióstato, se diseñó un montaje rotor-estator en el eje de la mordaza fija de la máquina. Ello obligaba a aislar eléctricamente ambos herrajes, fijo y móvil, al resto de la máquina. El uso de placas de polietileno para el aislamiento del herraje, así como arandelas poliméricas de alta resistencia para el aislamiento de sus correspondientes tornillos de amarre, fue la solución adoptada para el aislamiento eléctrico del circuito de la celda electrolítica.

La Figura 2 muestra un esquema conceptual de la celda electrolítica, y la Figura 3 representa la celda electrolítica utilizada en la máquina de fatiga para la fragilización in-situ de hidrógeno.

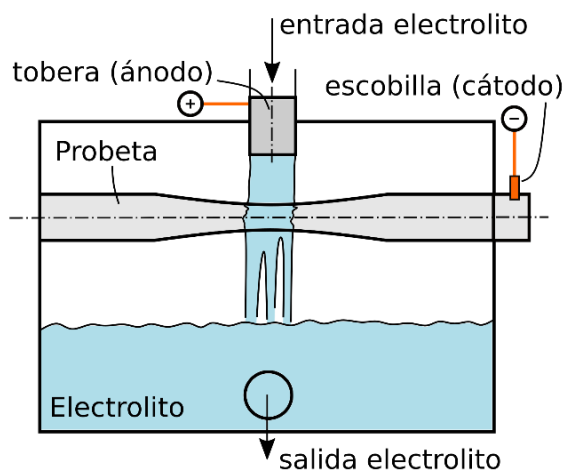


Figura 2. Esquema conceptual de la adaptación para fragilización in-situ de hidrógeno.

Para la verificación experimental se fabricaron 32 probetas de fatiga según ISO 1143, obtenidas de barra de diámetro 30 mm en acero calidad 42CrMo4 en estado normalizado (dureza 93.7 HRBW, equivalente a una resistencia a la tracción de 675 MPa). Se llevaron a cabo ensayos con distintos niveles de carga y tensión equivalente (ver Tabla 1) sin fragilización (ensayos codificados con el sufijo indicador *-x) y con fragilización por hidrógeno bajo la configuración de difusión por carga catódica indicada en párrafos anteriores (ensayos codificados con el sufijo indicador *-H2). Para los casos *-H2 se estableció un periodo de precarga de hidrógeno de 2 horas sin carga flectora y bajo las mismas condiciones de montaje del ensayo. Una vez alcanzado el tiempo de precarga se aplicaba la carga establecida en cada caso y se efectuaba el ensayo a una velocidad de giro de 2000 rpm.

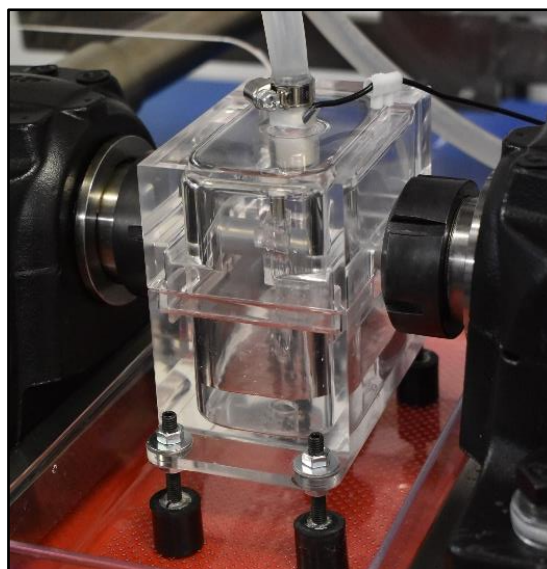


Figura 3. Celda electrolítica para carga catódica de hidrógeno.

Tabla 1. Masa y tensión máxima aplicada en las probetas de fatiga.

ID	masa (kg)	S (MPa)
S0	1.56	359.8
S1	1.82	420.5
S2	2.00	462.1
S3	2.84	656.9

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La figura 4 muestra el potencial eléctrico registrado por el potencióstato durante la fase de precarga (120 min) y el ensayo de fatiga. Los saltos observados en los tiempos 60 min y 100 min corresponden con el movimiento manual del eje de la mordaza fija. El sistema rotor-estator genera una diferencia de potencial de aproximadamente 0.8 V, que cambia al rotar el eje. El salto de potencial a los 120 min corresponde con el inicio del ensayo de fatiga, y el último salto de potencial al final del ensayo se debe a la rotura de la probeta y al cambio que ello provoca en la resistencia del conjunto del circuito. La intensidad que debía controlar el potencióstato, establecida en 20 mA, mostró un registro con una media a lo largo de toda la precarga y ensayo de $20.009 \text{ mA} \pm 0.76 \mu\text{A}$.

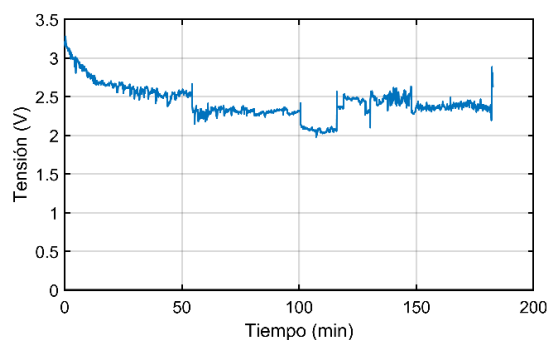


Figura 4. Tensión registrada por el potencióstato durante la fase de precarga y el ensayo de fatiga de la probeta S1.

La figura 5 muestra los resultados de los ensayos de fatiga efectuados según las indicaciones del apartado anterior. Se observó una clara disminución de los ciclos a rotura en los cuatro casos de carga estudiados, lo que confirmó el funcionamiento correcto de la celda electrolítica y su capacidad de cargar con hidrógeno a la probeta. La figura 5 incluye los intervalos de confianza de la regresión de cada familia de datos al 95%.

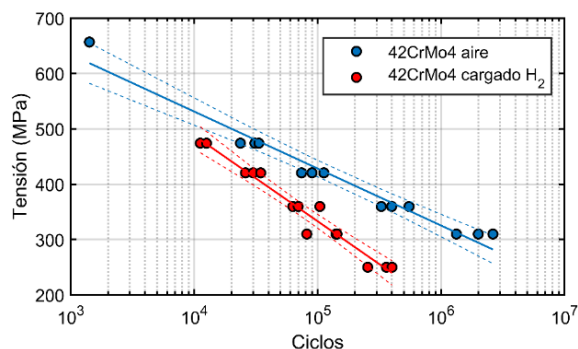


Figura 5. Curvas S-N (azul: sin carga H₂; rojo: con carga H₂) e intervalos de confianza de la regresión al 95%.

La figura 6 representa las superficies de fractura de las probetas S1-x y S1-H2, que confirman el incremento de fragilidad estimado por el registro de ciclos del ensayo de fatiga. La figura 6a, correspondiente a la probeta S1-x muestra una amplia superficie de crecimiento de grieta por fatiga, con una pequeña zona de fractura final (destacada en rojo). En cambio, la figura 6b, correspondiente a la probeta S1-H2, refleja una superficie de fractura final mucho más amplia y brillante. Todo ello, confirma el correcto funcionamiento de la celda de fragilización por carga catódica de hidrógeno.

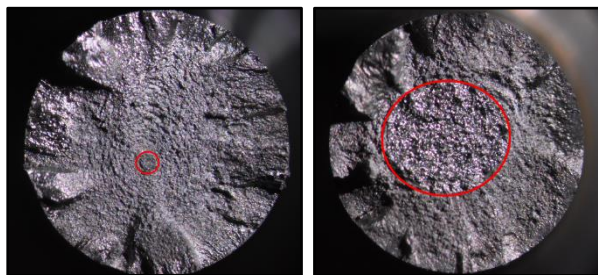


Figura 6. (a) Superficie de fractura de la probeta S1-x, (b) Superficie de fractura de la probeta S1-H2.

4. CONCLUSIONES.

Este trabajo pretendía diseñar y fabricar la adaptación de una máquina de fatiga por flexión rotativa para la realización de ensayos bajo carga de hidrógeno. De los resultados obtenidos se puede concluir que el sistema de celda electrolítica de chorro de electrolito es lo suficientemente estable y fiable como para generar una fragilización por hidrógeno controlada en probetas de fatiga. Con ello, se ha adaptado un sistema de fragilización por hidrógeno a una de las configuraciones de máquina de ensayos de fatiga de coste más competitivo del mercado.

5. REFERENCIAS.

- [1] Hortal, M. A. & Barreras, A. L. M. (2007). El hidrógeno: Fundamento de un futuro equilibrado. Díaz de Santos.
- [2] Veziroğlu, T. N. & Şahin, S. (2008). 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, 49(7), 1820-1831.
- [3] Members of The European Parliament Have Decided to Support a Hydrogen Based Green Transition in The Transport Sector. (2022, 21 octubre). Hydrogen Central.
- [4] Cauwels, M., et al. (2022). Influence of electrochemical hydrogenation parameters on microstructures prone to hydrogen-induced cracking. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 101, 104533.
- [5] Li, X., et al. (2015). Effect of cathodic hydrogen-charging current density on mechanical properties of prestrained high strength steels. *Materials Science and Engineering: A*, 641, 45-53.