



DESARROLLO DE ACEROS EN EL MARCO DE UNA NUEVA SITUACION ENERGETICA BASADA EN EL USO DE HIDROGENO

Javier Belzunce,
Grupo investigación SIMUMECAMAT
E. P. Ingeniería de Gijón, universidad de Oviedo
belzunce@uniovi.es



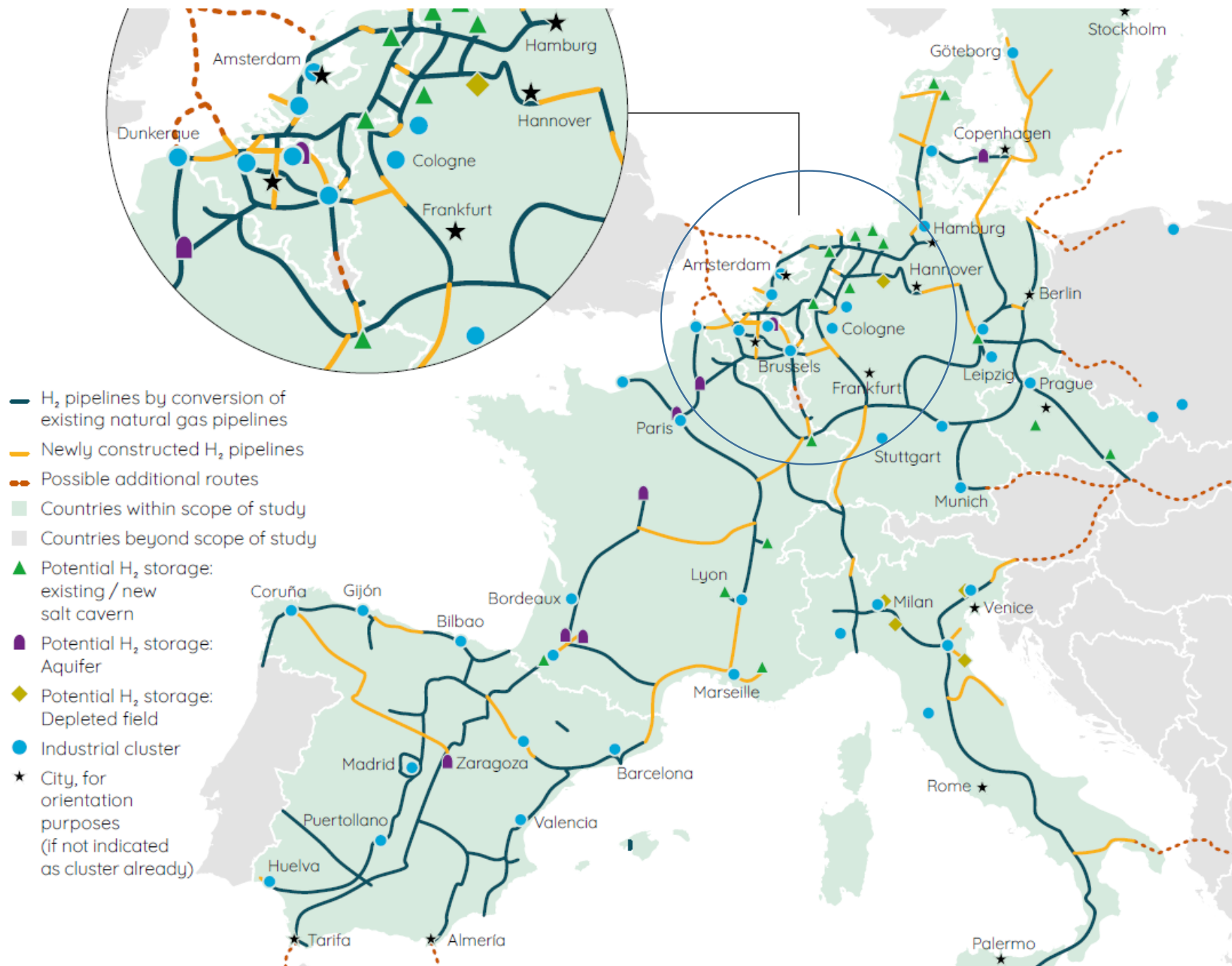
CONTENIDO

1. EMPLEO ENERGETICO DEL HIDROGENO EN UN FUTURO PROXIMO.
2. COMPATIBILIDAD DE LOS ACEROS EN CONTACTO CON HIDROGENO.
3. FENÓMENO DE FRAGILIZACION POR HIDRÓGENO.
4. EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO MECANICO DE ACEROS EN CONTACTO CON HIDROGENO
5. ACEROS, NORMATIVA Y LIMITACIONES.
6. CONCLUSIONES

LUCHA CONTRA EL CAMBIO CLIMÁTICO: TRANSICIÓN HACIA UNA SOCIEDAD/ECONOMÍA DESCARBONIZADA

- . Compromiso europeo de lograr un 30% del consumo eléctrico de fuentes de energía renovables y una disminución del 40% de las emisiones de CO₂ en 2030, para alcanzar la situación de cero emisiones en 2050.
- . Obtención de grandes cantidades de H₂ de fuentes renovables: Hidrógeno verde.

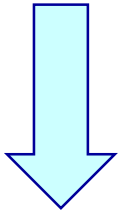




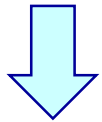
RED DE GASODUCTOS DE HIDRÓGENO PREVISTOS EN EUROPA PARA 2040

USO DEL HIDRÓGENO

- El hidrógeno es una forma efectiva de almacenar y transportar energía.
- El hidrógeno contribuirá al mejor desarrollo de las energías renovables.



- . Construcción de tanques de almacenamiento y tuberías para el transporte de hidrógeno a presión y de todos los componentes necesarios (compresores, válvulas, registros, ...)
- . Utilización de materiales que aseguren la fiabilidad a largo plazo de todos estos componentes.



- . Necesidad de estudiar la compatibilidad de los materiales frente al hidrógeno: FRAGILIZACION POR HIDRÓGENO (HE)



2. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD DE LOS MATERIALES PARA TRABAJOS BAJO PRESIÓN DE HIDROGENO

ENSAYOS MECANICOS BAJO LA PRESION DE HIDRÓGENO DEL SERVICIO

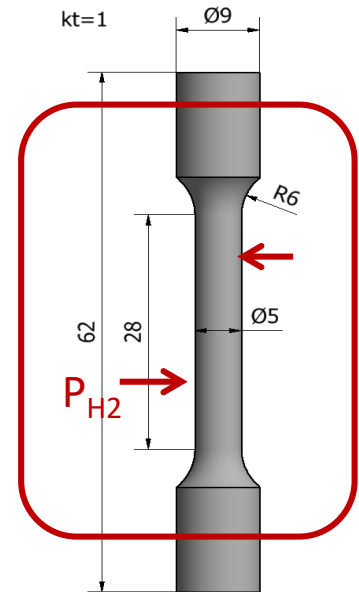
ENSAYO DE TRACCION A BAJA VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO:

. Alargamiento: $A (\%) = 100 (l - l_0)/l$

. Reducción Area (Estricción): $RA (\%) = 100 (S_0 - S)/S_0$

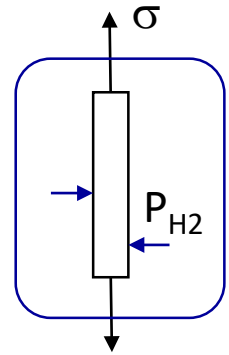
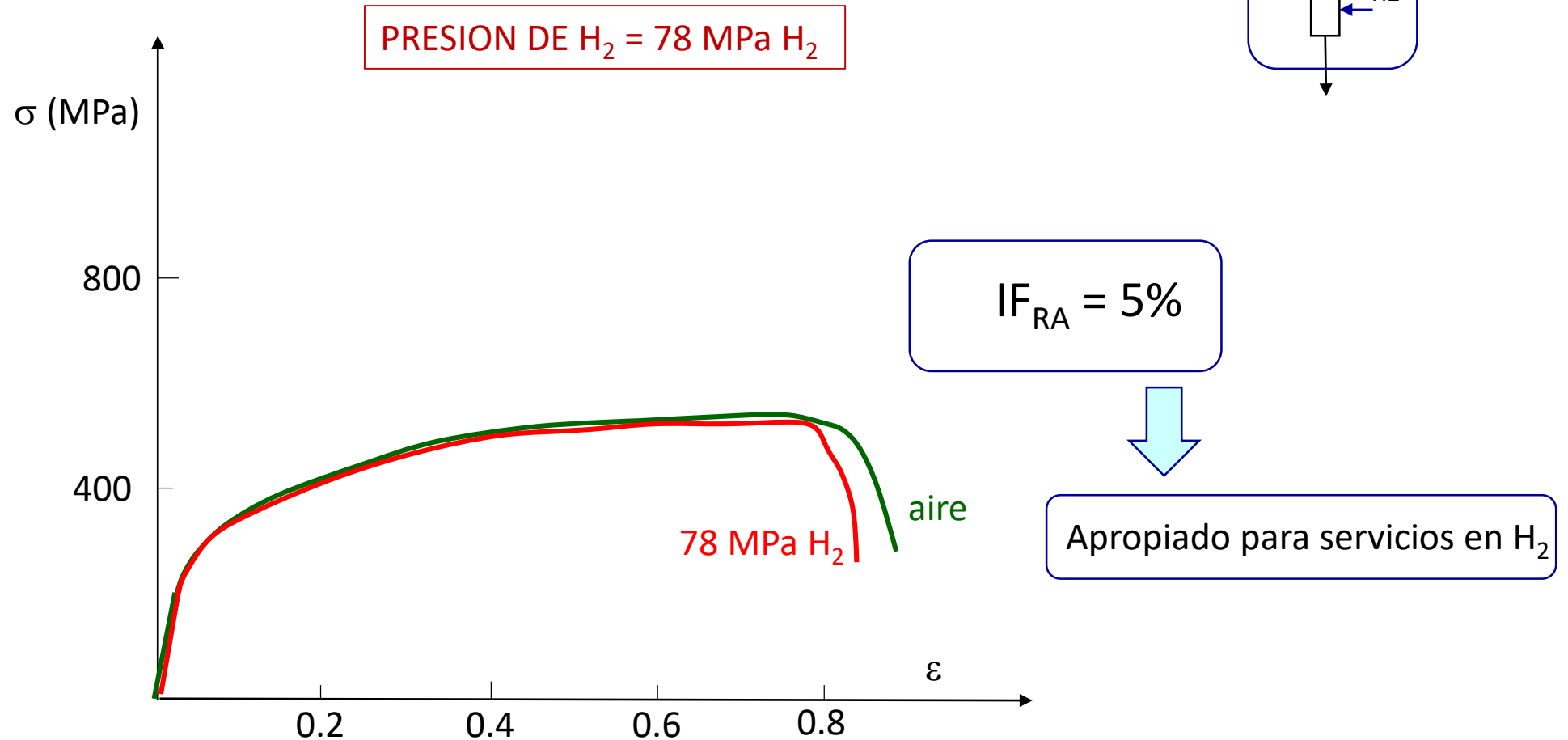
$$IF_{RA} (\%) = 100 (RA_{AIRE} - RA_H)/RA_{AIRE}$$

- . Apenas fragilizan (Al Al, Inox. Aus.): $IF_{RA} < 10\%$ (apropiados para servicios en hidrógeno).
- . Fragilización extrema (HSS, VHSS): $IF_{RA} > 50\%$ (no deben utilizarse en servicios en hidrógeno)
- . Fragilización significativa: $50\% > IF_{RA} > 10\%$ (se exige la realización de ensayos de tenacidad y de fatiga bajo presión de hidrógeno).
(casi todos los aceros estructurales)

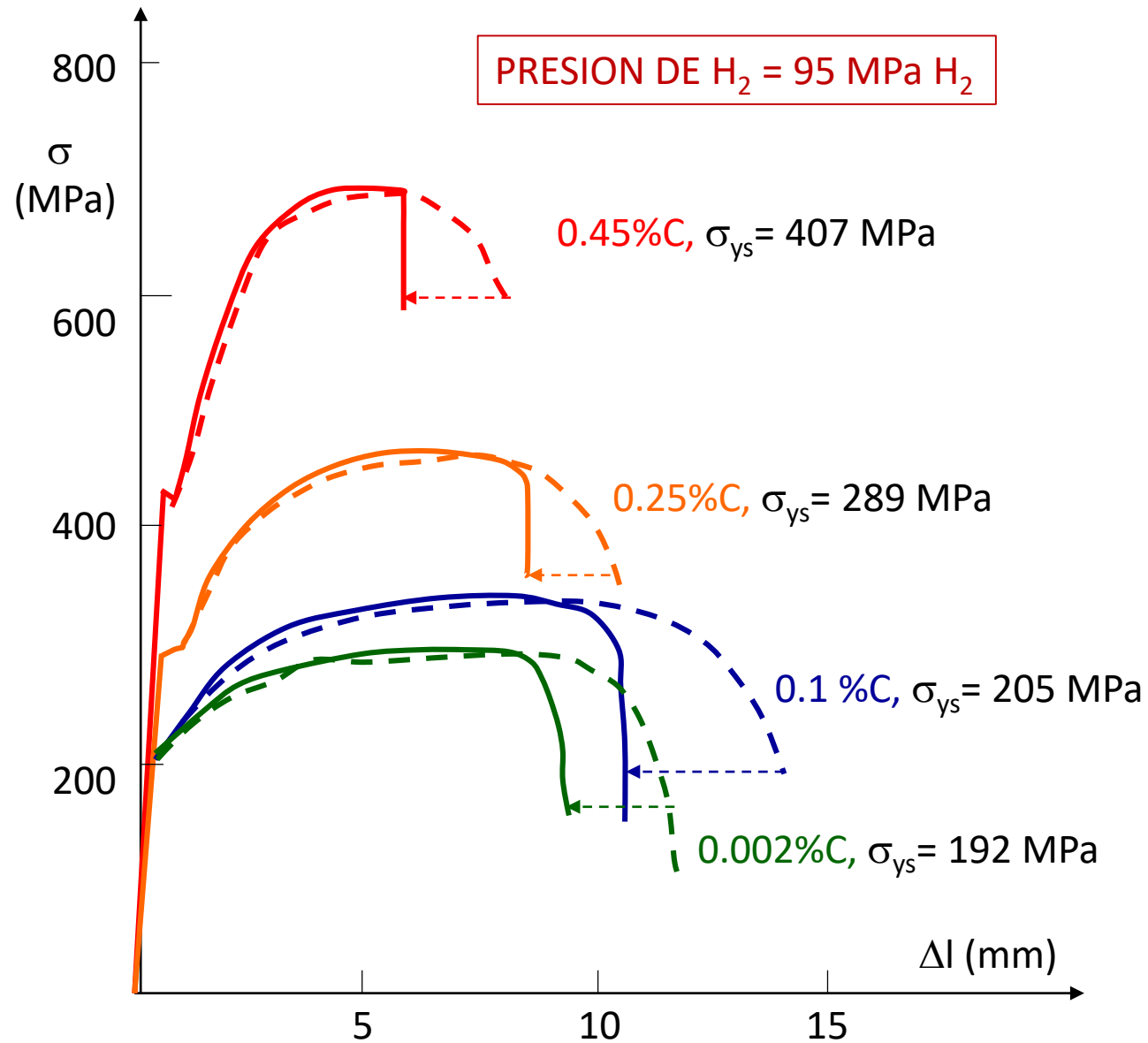


ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO 316L

ENSAYOS DE TRACCIÓN A TA



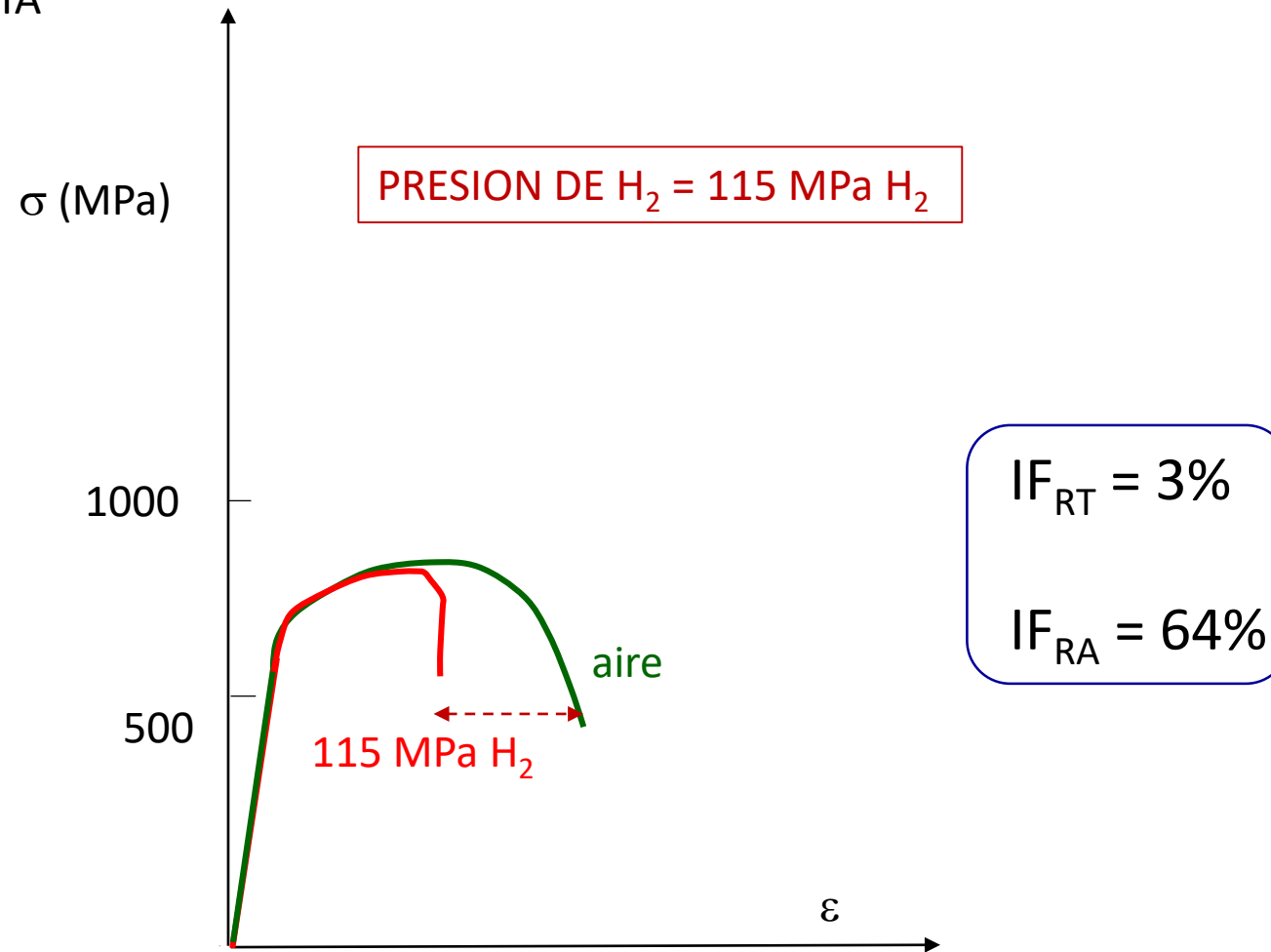
ENSAYOS DE TRACCIÓN DE ACEROS AL CARBONO, AL AIRE Y BAJO 95 MPa H₂



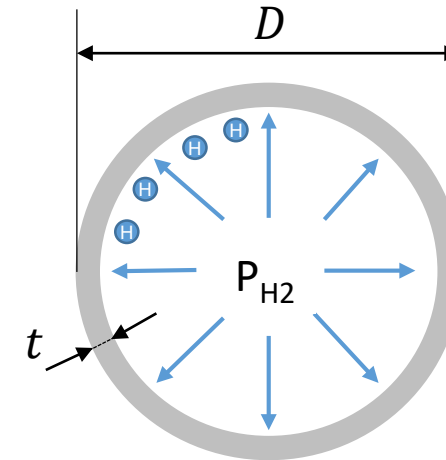
C %	σ_{ys} (MPa)	IF _{RA} (%)
0.002	192	32
0.1	205	40
0.25	289	49
0.45	407	56

ACERO CR-MO TEMPLADO Y REVENIDO, $\sigma_{ys} = 700$ MPa

ENSAYOS DE TRACCIÓN A TA



DEPOSITOS, GASODUCTOS

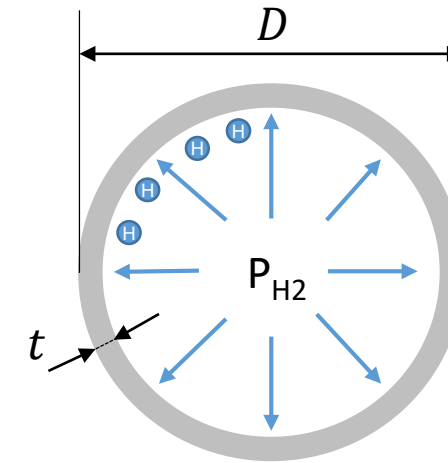


$$t = S P_H D / 2 \sigma_{ys}$$





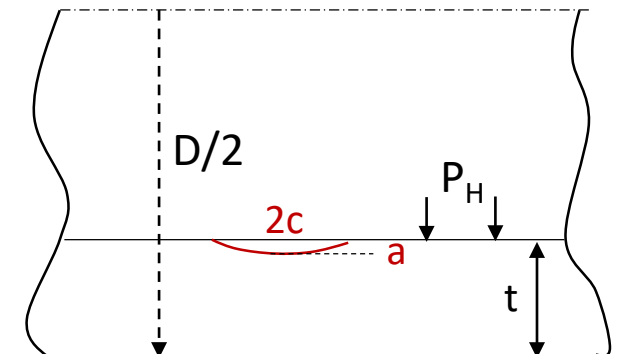
DEPOSITOS, GASODUCTOS



$$t = S P_H D / 2 \sigma_{ys}$$



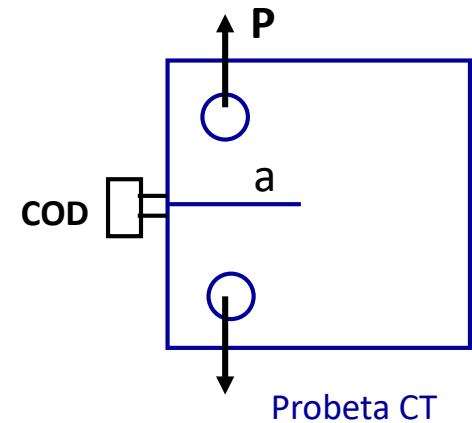
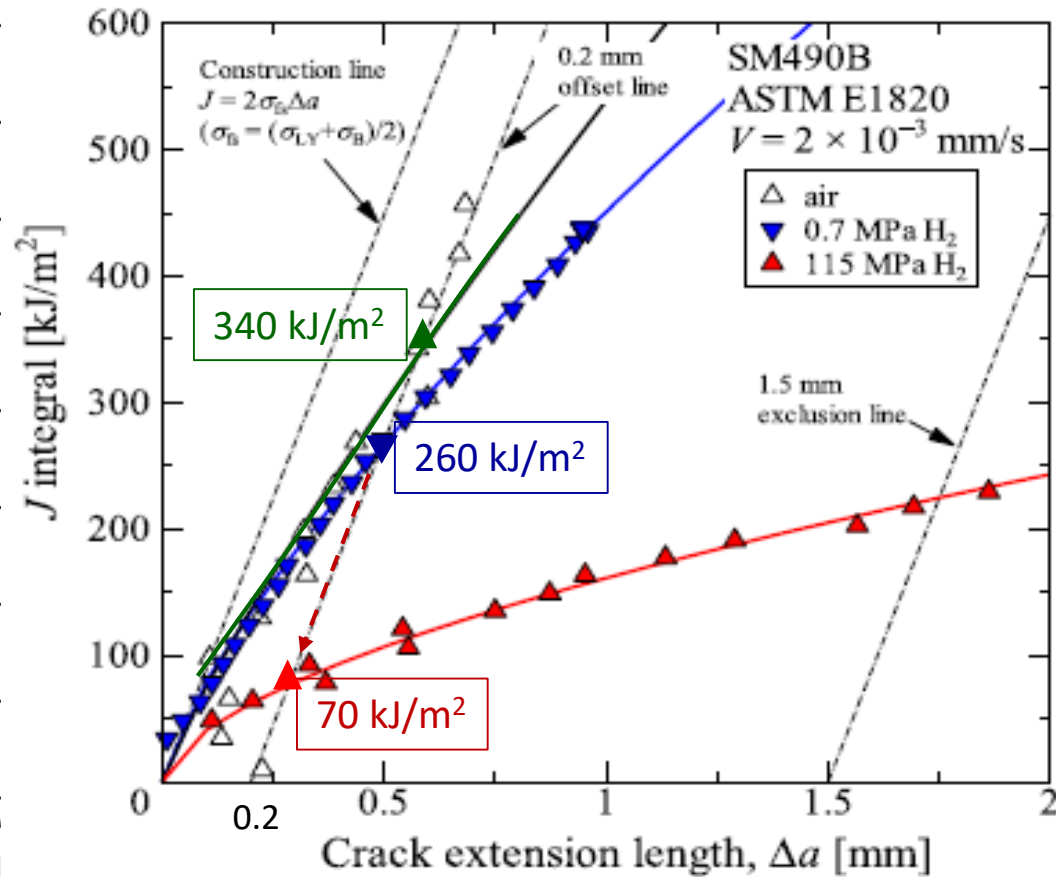
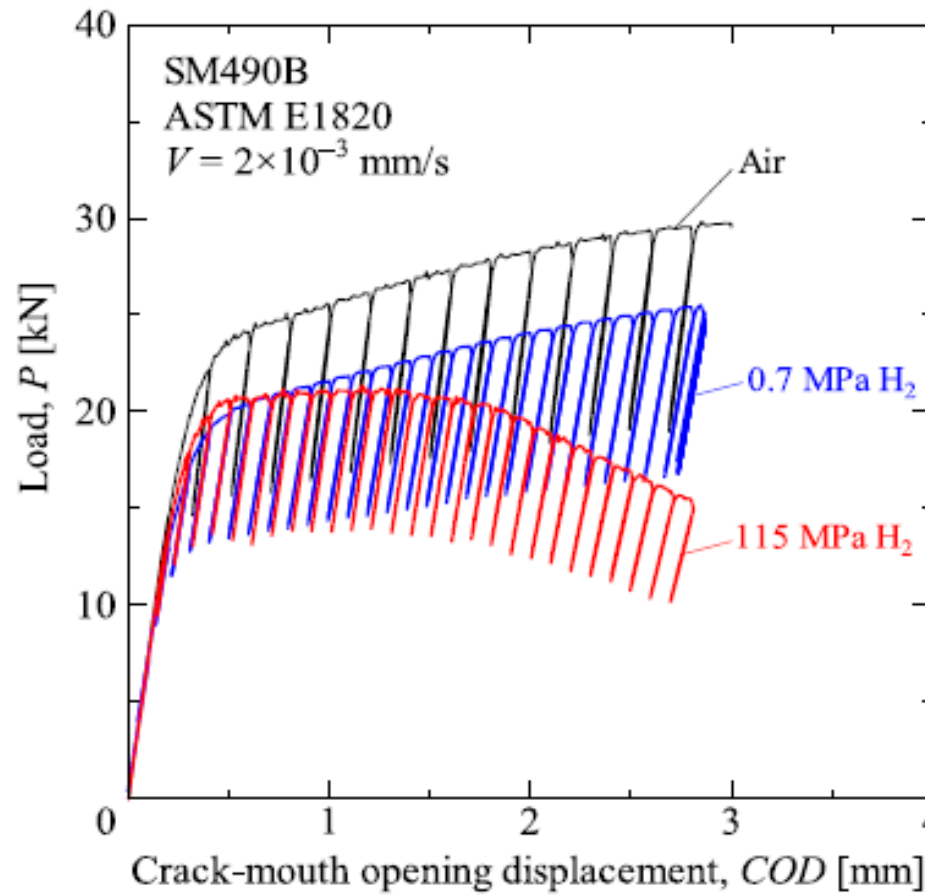
$$S K = S [1.12 P_H (1 + D/2t) \sqrt{\pi a}] / \Phi = K_{Ic}$$



TENACIDAD A FRACTURA: ACERO AL CARBONO DE 0.16%C

$$\sigma_{ys} = 360 \text{ MPa}$$

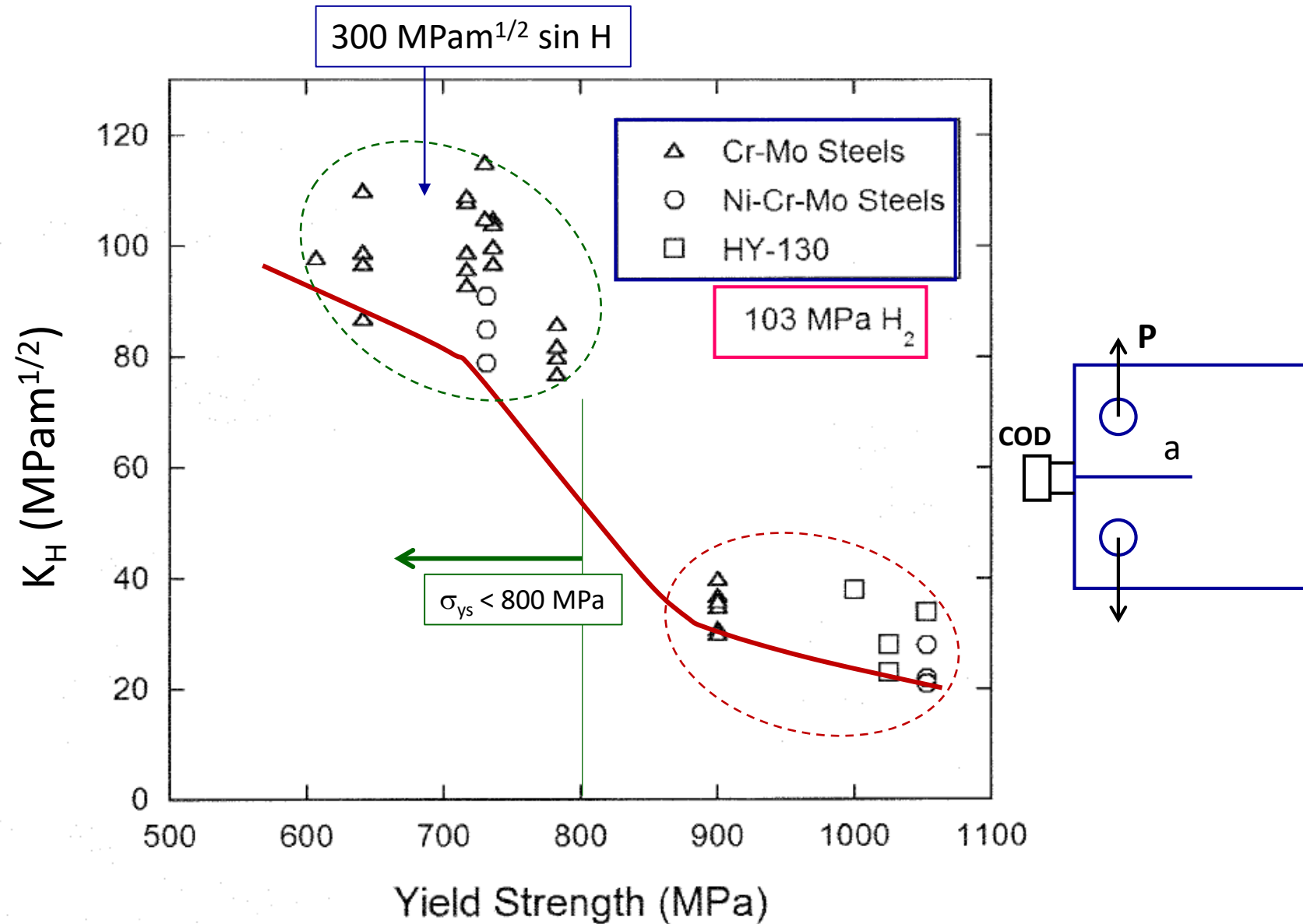
PRESION DE $H_2 = 0.7$ y 115 MPa H_2



$$IF_{J0.2} = 24\% (0.7 \text{ MPa})$$

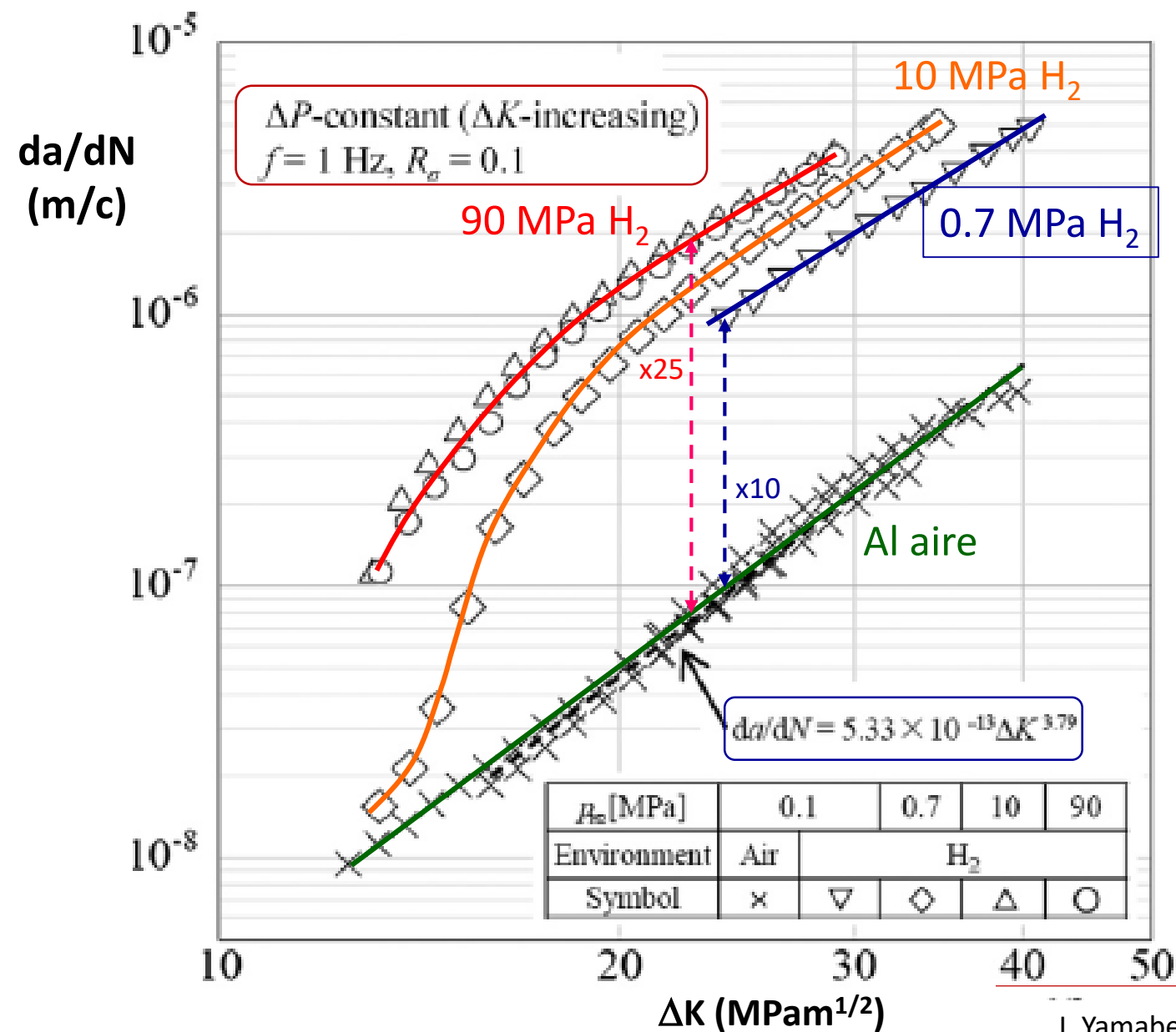
$$IF_{J0.2} = 80\% (115 \text{ MPa})$$

K_H PARA EL INICIO DEL CRECIMIENTO DE GRIETA (BAJO 103 MPa DE HIDRÓGENO)

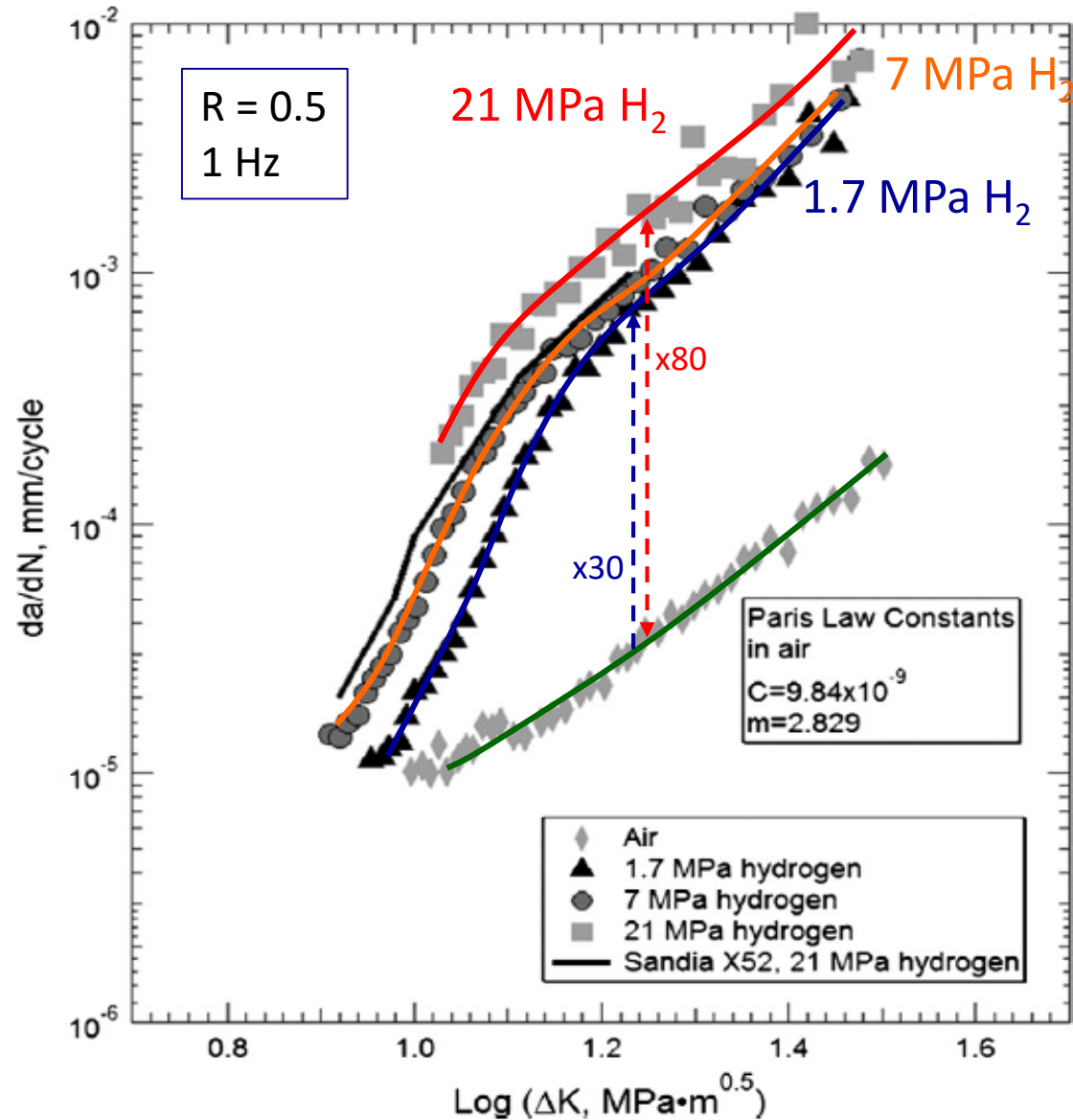


CRECIMIENTO DE GRIETA POR FATIGA: ACERO AL CARBONO, 0.16%C-1.43%Mn

$\sigma_{ys} = 360 \text{ MPa}$

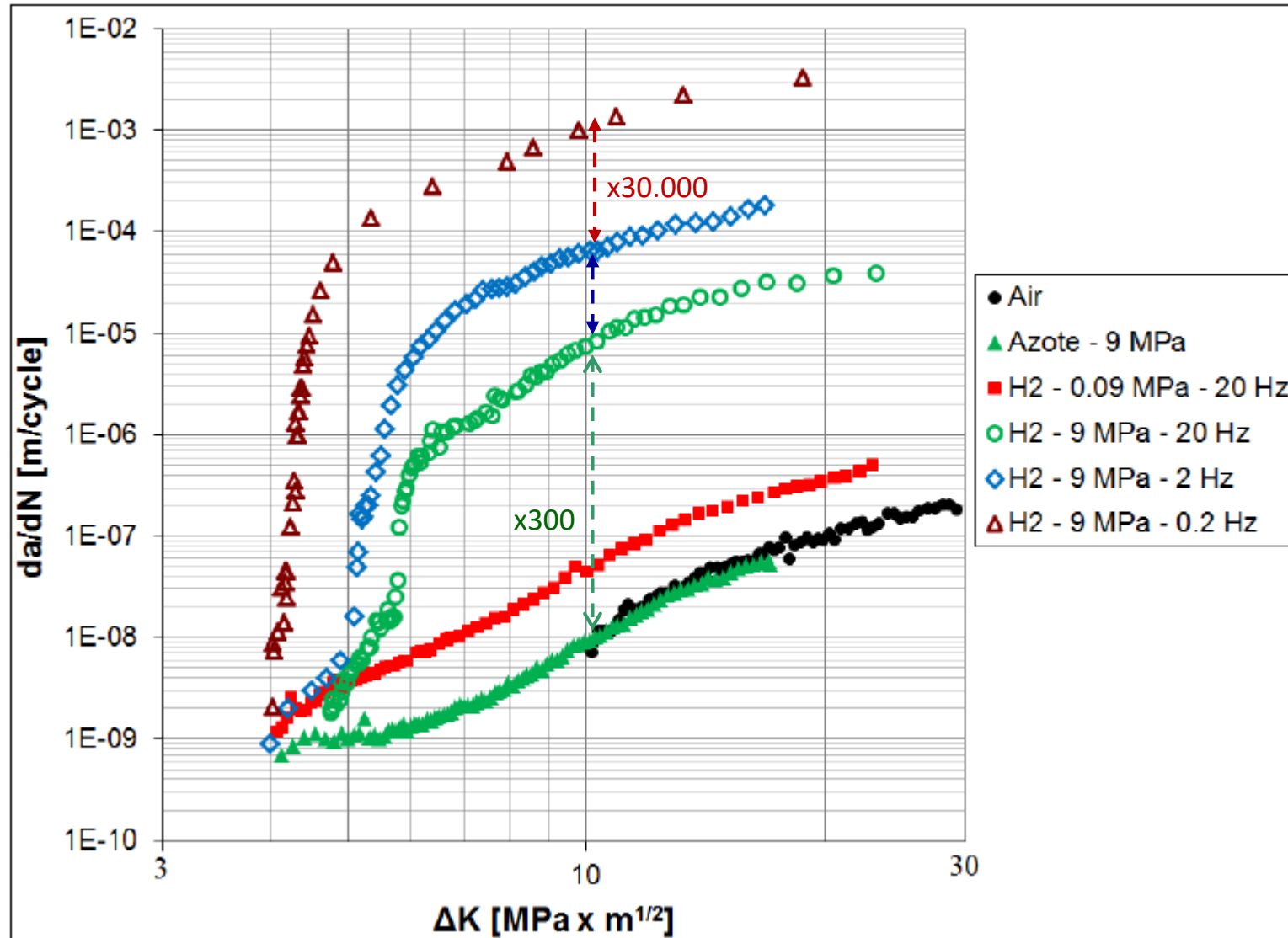


ACERO FERRÍTICO PARA GASODUCTOS X-100, $\sigma_{ys} = 705$ MPa



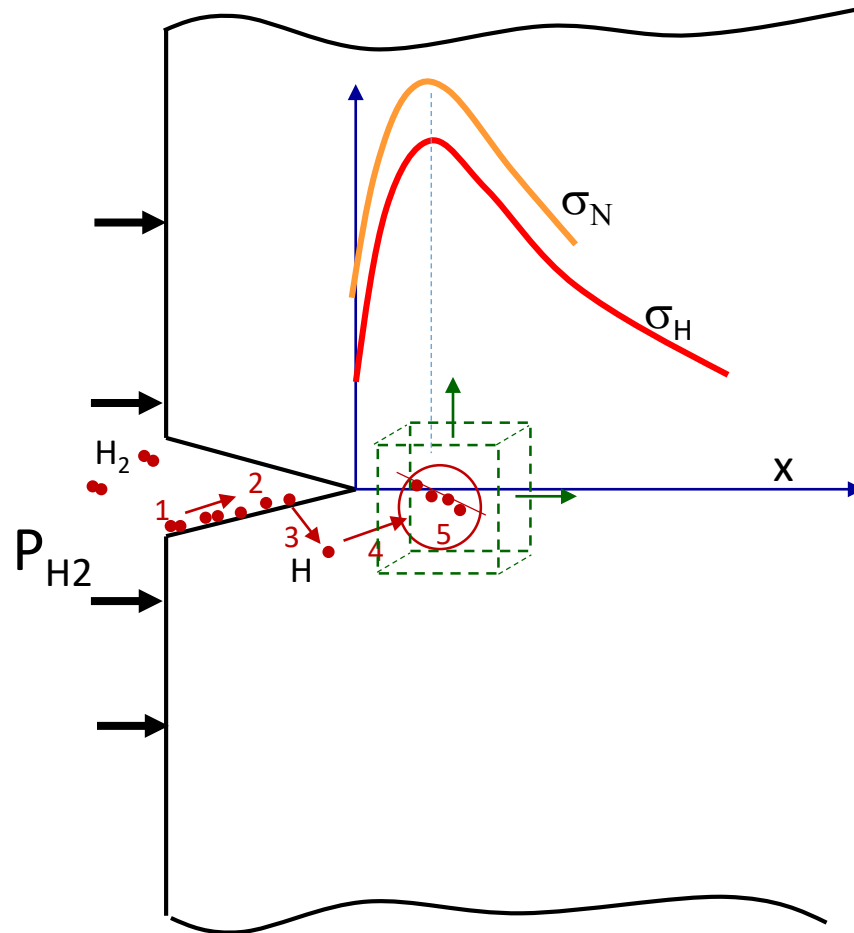
ACERO INOXIDABLE MARTENSITICO ENDURECIDO POR PRECIPITACION

$$\sigma_{ys} = 750 \text{ MPa})$$



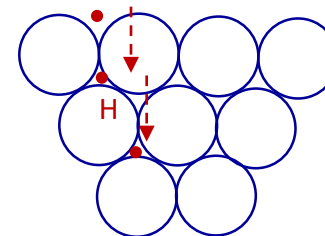
3. FENOMENO DE FRAGILIZACION POR HIDRÓGENO

COMPONENTE CON UN DEFECTO/GRIETA CARGADO BAJO PRESION DE H_2

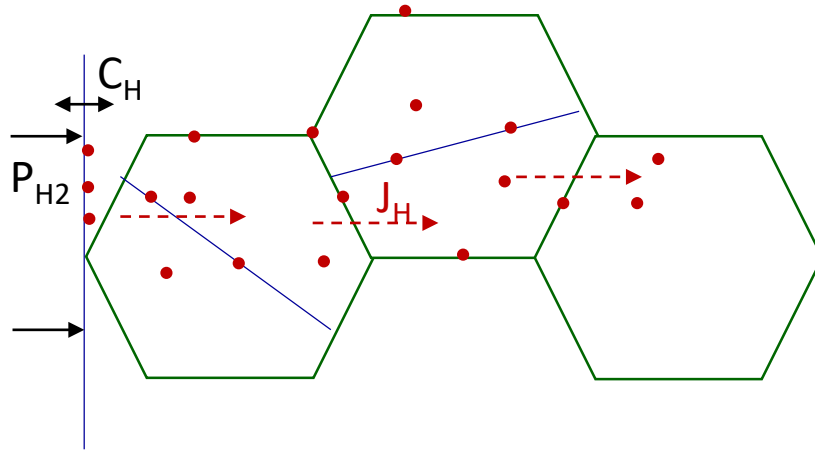


ETAPAS EN LA FRAGILIZACION

1. Adsorción física de la molécula H_2 .
2. Disociación y adsorción de los átomos de H: $H_2 \rightarrow H + H$
3. Entrada del H en la estructura cristalina: $H_{ad} \rightarrow H_{ab}$
4. Difusión de H hasta la zona de fragilización (Max. σ_H).
5. Mecanismo de fragilización local (descohesión intercaras internas)

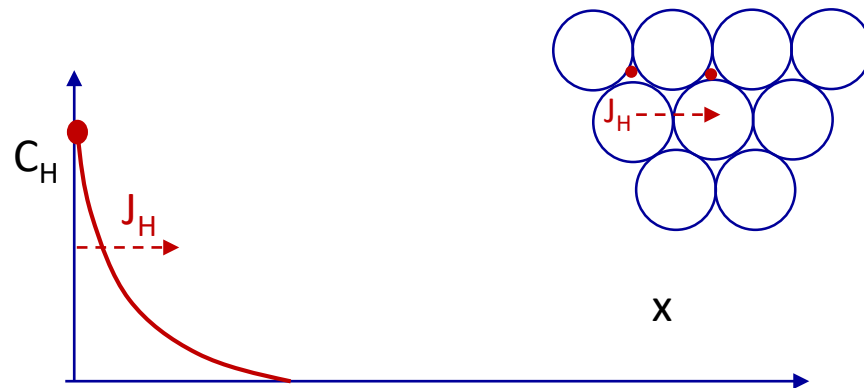


ENTRADA Y DIFUSION DE HIDRÓGENO



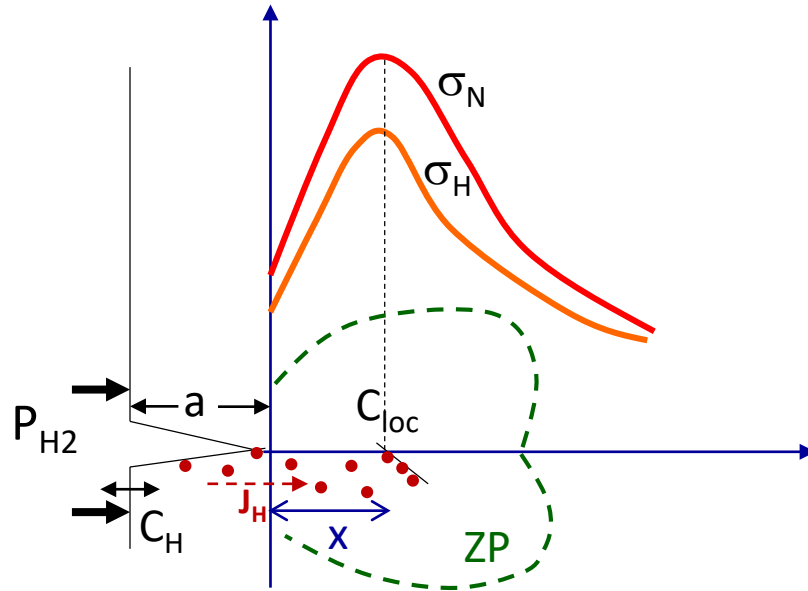
Ley de Sievert: $C_H = S (P_{H_2})^{1/2}$

$$H_{int} \longleftrightarrow H_{JG} \longleftrightarrow H_{II}$$



Leyes de Fick: $J_H = D_H (dC_H/dx)$

FRAGILIZACION POR HIDRÓGENO

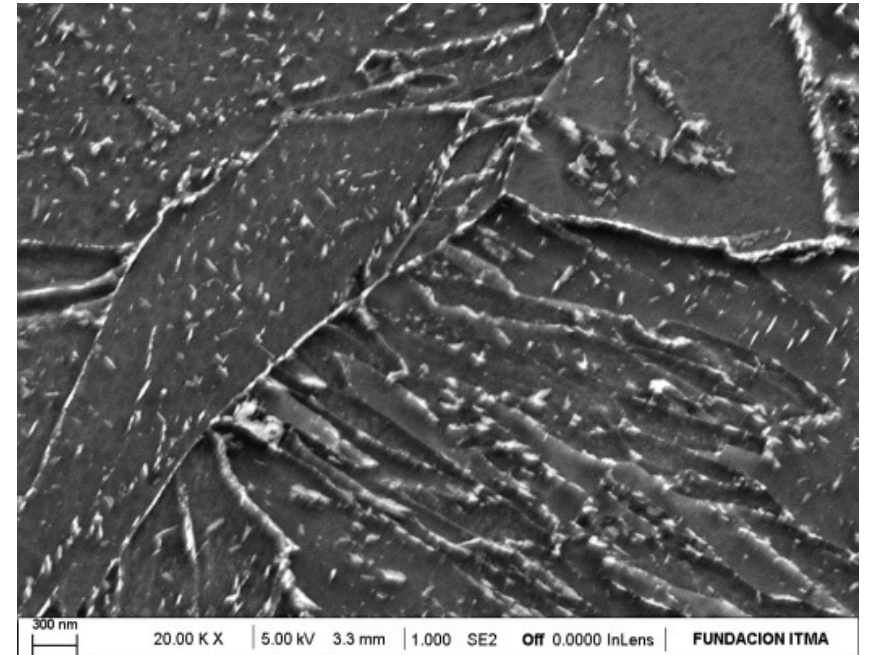


Componente con defectos (concentrador de tensión)

$$C_{loc} = C_H \exp(V_H \sigma_H / RT)$$

$$\sigma_{H \text{ Max}} = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3 \approx 2.5 \sigma_{ys}$$

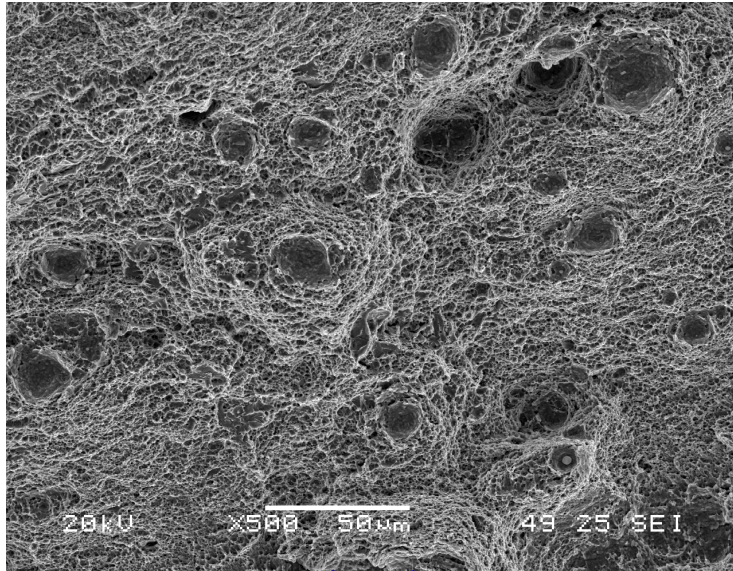
$$\sigma_{N \text{ Max}} \approx 3.5 \sigma_{ys}$$



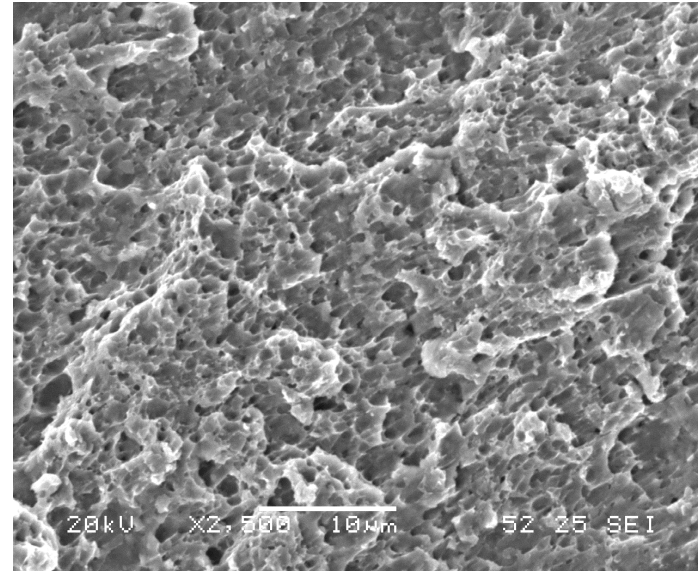
Acero templado y revenido

- . Influencia de la resistencia del material.
- . Acumulaciones de H en las regiones de máxima triaxialidad, σ_H , y descohesión de las intercaras internas.
- . Influencia del tiempo (frecuencia).

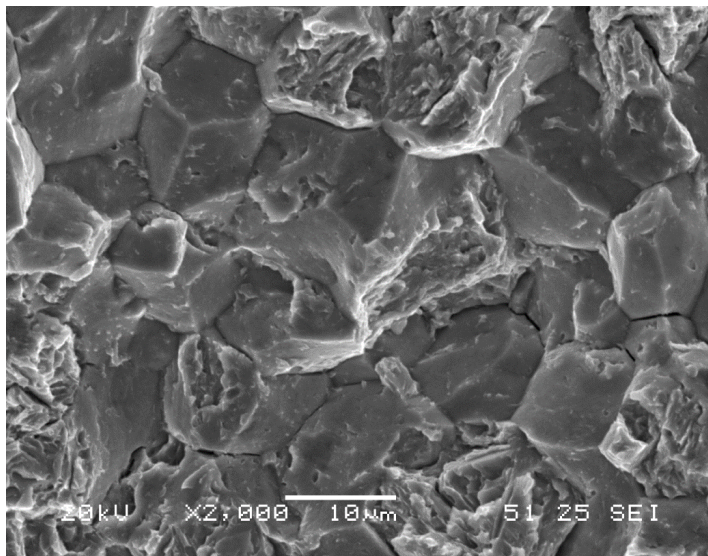
MICROMECHANISMOS DE FRACTURA



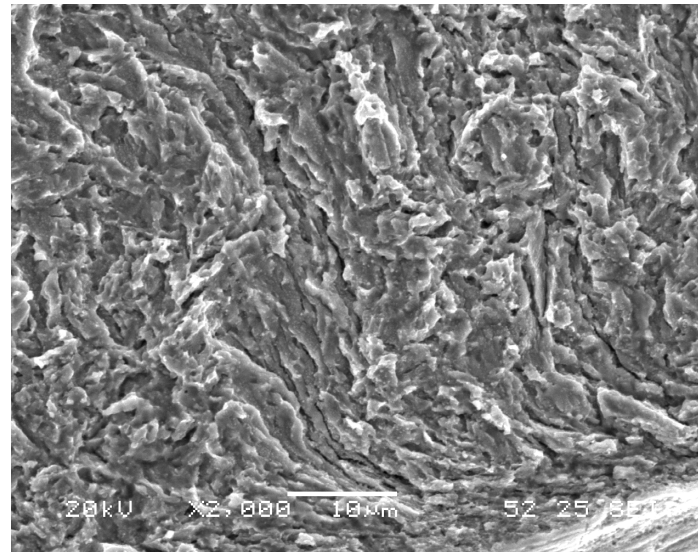
Aire (MVC)



CMD (IF bajo/medio)

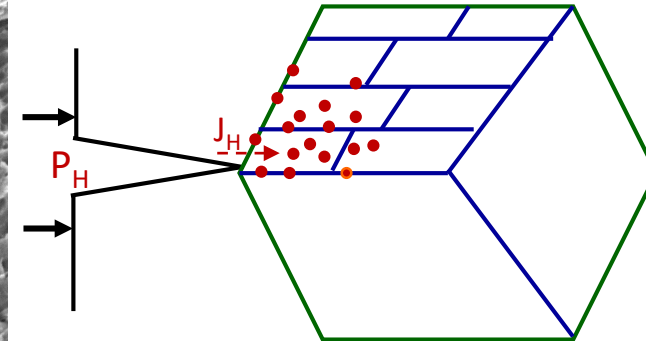


IG (IF muy alto)

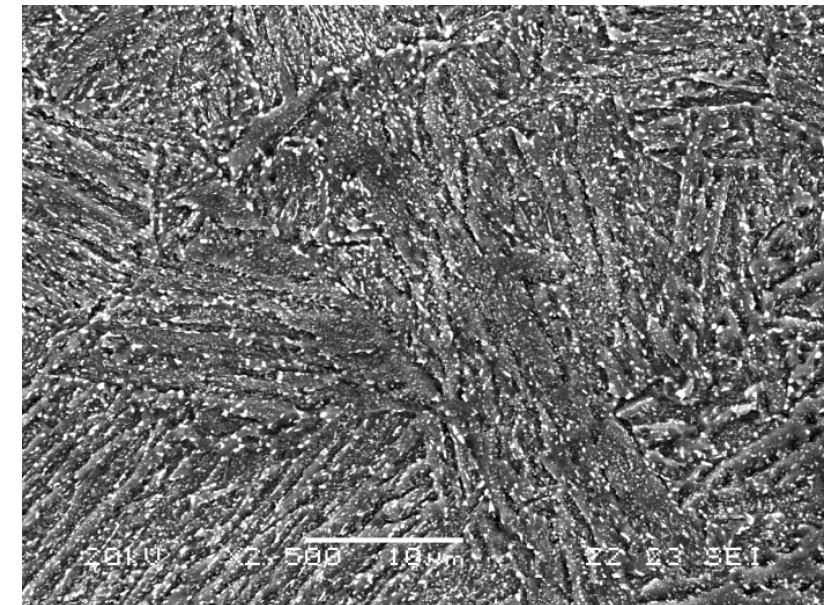


MLD (IF alto)

DESCOHESION DE INTERCARAS INTERNAS

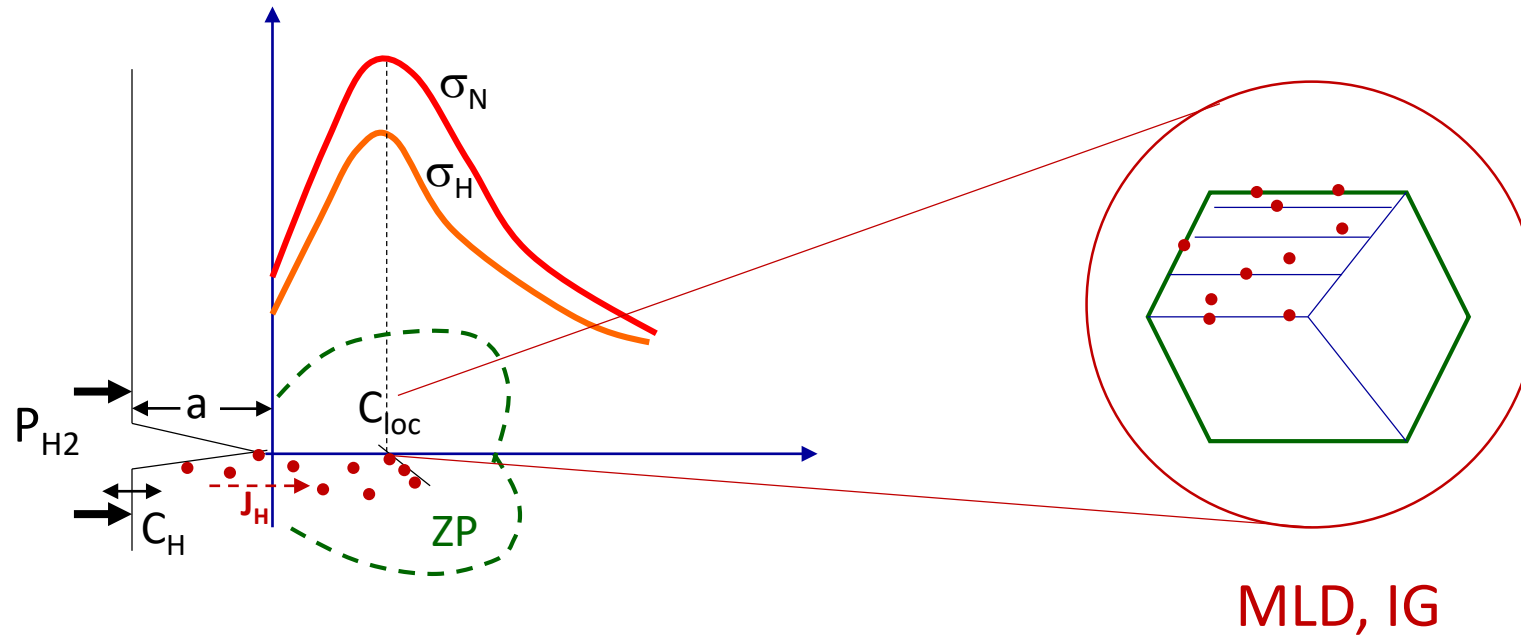


Acero T+R



42CrMo4 (T+R700)

FRAGILIZACION POR HIDRÓGENO



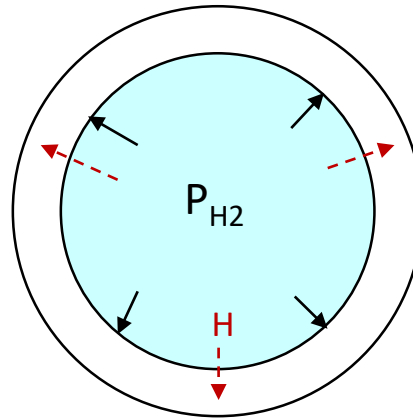
$$C_{loc} = C_H \exp(V_H \sigma_H / RT)$$

$$\sigma_{H \text{ Max}} = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3 \approx 2.5 \sigma_{ys}$$

$$\sigma_{N \text{ Max}} \approx 3.5 \sigma_{ys}$$

4. EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO MECANICO DE MATERIALES EN CONTACTO CON HIDROGENO A PRESION

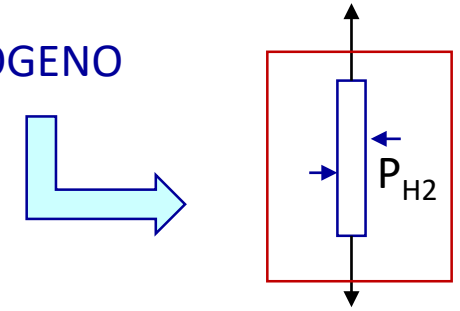
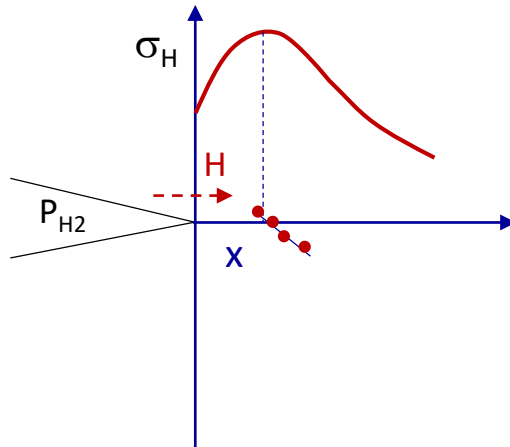
1. ENSAYOS CON CARGA DE HIDROGENO SIMULTANEA A LA CARGA MECANICA (H EXTERNO)
2. ENSAYOS REALIZADOS SOBRE PROBETAS PRE-CARGADAS CON HIDROGENO (H INTERNO)



HIDROGENO EXTERNO

1. INSTALACIONES QUE PERMITEN ENSAYAR LOS MATERIALES BAJO ALTAS PRESIONES DE HIDROGENO

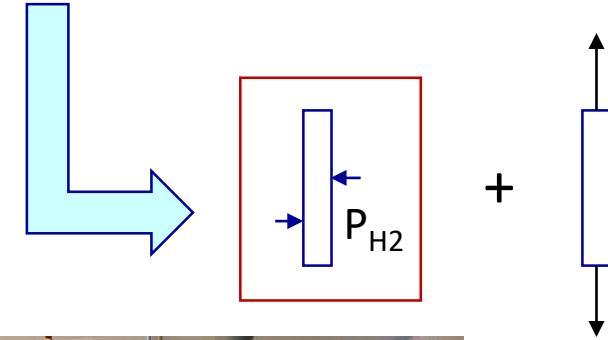
- . Instalaciones muy costosas, baja disponibilidad y dotadas de estrictas medidas de seguridad.
- . Parecería la mejor forma de estudiar el comportamiento de los materiales
- . En tiempos normales de ensayo, el H solo penetra una pequeña distancia.
- . Necesidad de controlar la duración del ensayo (velocidad de desplazamiento, frecuencia)



HIDROGENO INTERNO

2. INSTALACIONES DE ENSAYO CONVENCIONALES UTILIZANDO PROBETAS PRE-CARGADAS BAJO PRESIÓN DE HIDRÓGENO

- . Facilidad de ensayo y disponibilidad más asequible.
- . Pérdida de hidrógeno desde la carga hasta el final del ensayo.
- . Resultados no trasladables a la condición real de servicio.
- . Permiten comparar el comportamiento de diferentes materiales



5. NORMATIVA Y MATERIALES

ACEROS UTILIZADOS PARA EL MANEJO SEGURO DE HIDROGENO A PRESION (tuberías, depósitos, compresores, válvulas, registros, etc.)

Uso de aceros que no fragilizan en contacto con hidrógeno: inoxidable austenítico 316 L

- . Bajo límite elástico (aprox. 250 MPa).
- . Alto coste.

Acero habitualmente utilizado para el manejo de pequeños volúmenes de hidrógeno y en componentes de bajo espesor

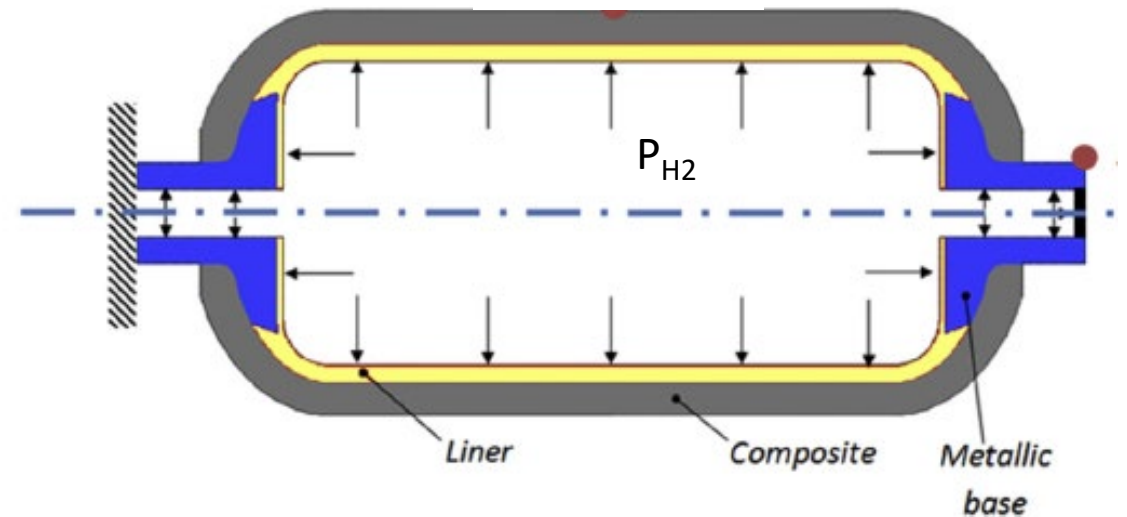
RECIPIENTES PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO A ALTA PRESION

PEQUEÑOS DEPOSITOS EN AUTOMÓVILES: $V \approx 125 - 150$ litros

. $P = 700$ bares

. $5 - 6 \text{ kg H}_2$ --- 40 g/l —→ $125 - 150$ litros

Min. Peso: Mat. Compuesto epoxi - fibra de C (50% FC).



RECIPIENTES PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO A ALTA PRESION

V = 150 - 3.000 LITROS (normalmente a 200-300 bar; hoy día hasta 700 bar)



- Aceros Cr-Mo, Ni-Cr-Mo, templados y revenidos (34CrMo4, AISI 4340).
- Resistencia a tracción < 950 MPa, con temperatura de revenido superior a 540°C.
- No se admiten soldaduras, ni tan siquiera para la reparación de defectos.
- Depósitos fabricados a partir de tubos forjados sin soldadura con los dos extremos conformados en caliente mediante forja o spinning.
- Depósitos con capacidades entre 150 y 3000 l (p.e., depósitos cilíndricos de 700 mm ϕ y 6 m de longitud).

GRANDES RECIPIENTES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO A PRESION

$V > 100 \text{ m}^3$ (normalmente entre 25 y 100 bares)



- Depósitos soldados de más de 3 m de diámetro y 20 m de longitud ($> 100 \text{ m}^3$)
- Se usan aceros al carbono en condición de normalizado (grano fino)
- $\text{CE} < 0.45\%$ y HV_{max} en ZAT < 250
- **Límite elástico $< 420 \text{ MPa}$** y resistencia a tracción $< 630 \text{ MPa}$

GRANDES RECIPIENTES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO A PRESION

$V > 100 \text{ m}^3$ (normalmente entre 25 y 100 bares)



- Depósitos soldados de más de 3 m de diámetro y 20 m de longitud ($> 100 \text{ m}^3$)
- Se usan aceros al carbono en condición de normalizado (grano fino)
- $\text{CE} < 0.45\%$ y HV_{max} en ZAT < 250
- **Límite elástico $< 420 \text{ MPa}$ y resistencia a tracción $< 630 \text{ MPa}$**

$$t = \text{SPD}/2 \sigma_{ys} = 1.3 (20) (4000)/2 (400) = 130 \text{ mm}$$

$$t = 455 \text{ mm para } P = 700 \text{ bares}$$

DEPOSITOS DE ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO A GRAN ESCALA

GRANDES DEPOSITOS: $V = 5.000 - 20.000 \text{ m}^3$ (normalmente en barcos)

- Almacenamiento de hidrógeno líquido. Densidad = 70 g/l (a 20 K, - 253°C)
- **Acero inoxidable austenítico 316 L (para uso criogénico)**
- Depósito con doble pared separadas por una cámara de vacío rellena de material aislante

6. CONCLUSIONES

- . Necesidad de construir y utilizar depósitos y gasoductos para almacenar y transportar hidrógeno a presión (verde) para cumplir con los compromisos de descarbonización que nos hemos impuesto.
- . Para que estas infraestructuras puedan prestar un servicio seguro durante toda su vida útil es preciso entender el fenómeno de fragilización por hidrógeno en los materiales y elegir éstos del modo más conveniente, en términos técnicos y económicos.
- . Casi todos los aceros estructurales son susceptibles de fragilización bajo presión de hidrógeno, siendo esta fragilización tanto mayor cuanto mayor es el límite elástico del acero.
- . La calidad de acero óptima a utilizar en cada situación depende de la presión de hidrógeno en el servicio: cuanto mayor sea la presión de trabajo menor debe ser la resistencia del acero a emplear.
- . Parece necesario actualizar la normativa disponible en términos de revisar el uso de uniones soldadas y las limitaciones actuales en la resistencia mecánica de los aceros.
- . El uso de construcciones soldadas de aceros de grano fino con límites elásticos inferiores a 750 MPa parece a día de hoy la opción mejor para fabricar estas infraestructuras, incluyendo a las de mayor tamaño.
- . Se necesita desarrollar modelos fiables y completos que tengan en cuenta los fenómenos físicos de absorción, difusión y fragilización por hidrógeno, así como su interacción con la microestructura de los materiales.



DESARROLLO DE ACEROS EN EL MARCO DE UNA NUEVA SITUACION ENERGETICA BASADA EN EL USO DE HIDROGENO

Javier Belzunce,
Grupo investigación SIMUMECAMAT
E. P. Ingeniería de Gijón, universidad de Oviedo
belzunce@uniovi.es