

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DEL  
TERRENO Y DE LOS MATERIALES**

**TESIS DOCTORAL**

**FISURACION INDUCIDA POR HIDROGENO DE ACEROS  
SOLDABLES MICROALEADOS: CARACTERIZACION Y  
MODELO DE COMPORTAMIENTO**

**JOSE ALBERTO ALVAREZ LASO**

**Santander, Mayo 1998**

## Nota de fuentes

Figura 2.4. (Capítulo 2, p. 25) “Algunos ejemplos de ensayos cualitativos de caracterización de procesos de fisuración influida por el ambiente” en *Metals handbook ninth edition, volumen 13 corrosion*, ASM International, v.1, p. 248, Fig. 7; p. 249, Fig. 10, p. 250, Fig.13; p. 253, Fig. 19.

## CAPITULO 2

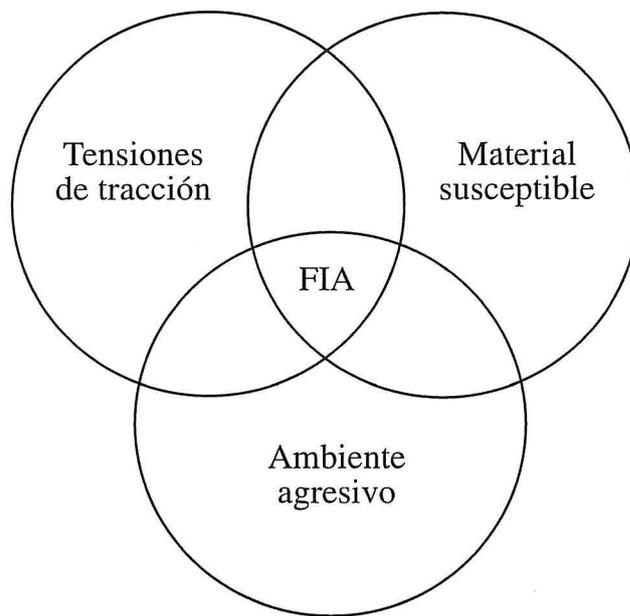
### **ESTADO DEL ARTE: LA FISURACION INDUCIDA POR HIDROGENO Y SU CARACTERIZACION**

#### **1. PROCESOS DE FISURACION INDUCIDA POR AMBIENTE**

El término fisuración asistida por ambiente (EIC, de la notación inglesa *environmentally induced cracking*) acoge todos los procesos de fisuración subcrítica con apariencia, en general, frágil que resultan de la acción combinada de tensiones de tracción, aplicadas o residuales, y de la degradación, general o local, producida por el ambiente en materiales susceptibles a ello [27-28]. Aun cuando los procesos de degradación de un material debidos a la agresividad del ambiente presenten cinéticas muy lentas y las tensiones de trabajo no superen el límite elástico, la acción combinada, sinérgica, de ambos fenómenos puede provocar procesos de fisuración creciente que conducen a roturas bruscas inesperadas, siendo estos procesos los de fisuración inducida por ambiente. La Figura 2.1 muestra esquemáticamente las condiciones necesarias para que se produzcan.

Cualquier material, del tipo que sea, es susceptible de presentar estos fenómenos si se encuentra en el ambiente adecuado, por agresivo, solicitado por encima de una tensión umbral. Los mecanismos, tanto a escala macro como

microestructural, son enormemente diferenciados de unos casos a otros en atención a la diferencia en la dualidad material-ambiente, por lo que no hay modelizaciones genéricas de estos procesos que abarquen algo más de las características hasta aquí enunciadas [29]. Por ello cada caso particular de fisuración inducida, material-ambiente, debe ser abordado de forma individual.



**Figura 2.1.** Condiciones requeridas para la existencia de Fisuración Inducida por Ambiente (FIA)

Los fenómenos de fisuración inducida por ambiente sobre materiales metálicos incluyen los de corrosión bajo tensión (CBT) y corrosión fatiga (CF), diferenciados inicialmente por la naturaleza estática (CBT) o dinámicamente variable (CF) de las cargas aplicadas sobre el material. Algunos autores [27] clasifican de forma separada a estos anteriores de los fenómenos de fisuración inducida por hidrógeno (FIH), aun cuando en gran número de veces es el hidrógeno el factor ambiental que fomenta aquéllos y, en consecuencia, se podría también considerar que hay procesos, tanto de corrosión bajo tensión como de corrosión fatiga, en los que la fisuración está inducida por la presencia de hidrógeno, siendo así la FIH un caso particular, o uno de los pasos, de la CBT o de la CF.

## 2. PROCESOS DE CORROSION BAJO TENSION

El término CBT se emplea generalmente para describir procesos de fisuración subcrítica propios de aleaciones metálicas bajo estados de sollicitación estática en ambientes corrosivos. La acción combinada de los tres factores característicos de estos procesos de fisuración, mostrados en la Figura 2.1, provoca condiciones adecuadas a la CBT con tensiones menores que el límite elástico del material e incluso menores que las de diseño. En tales condiciones son frecuentes las roturas inesperadas y catastróficas después de un crecimiento estable y a menudo imperceptible de las fisuras.

Los procesos de corrosión bajo tensión, como otros procesos de fisuración subcrítica, presentan dos fases: iniciación y propagación de fisuras. La primera de las cuales puede no ser necesaria si el material presenta un estado de fisuración inicial suficiente para sustentar las condiciones locales que establecen la propagación en CBT. Ni una ni otra, iniciación y propagación, están asociadas a un mecanismo único que explique su fenomenología. Los mecanismos que operan bajo distintas condiciones y materiales son diversos, ya que no hay reglas generales que se puedan aplicar a un material o ambiente específicos. Un mismo material puede exhibir formas de roturas diferentes dependiendo del ambiente, o incluso para un mismo ambiente tras distintos tratamientos térmicos.

La fisuración propia de CBT es generalmente de aspecto frágil a escala macroestructural, sin embargo a escala local puede estar asociada a diferentes mecanismos de rotura, tanto frágiles, intergranulares o transgranulares por cuasiclivajes, como dúctiles, coalescencia de microhuecos o desgarro plástico, aún para la misma dualidad material-ambiente, ante modificaciones microestructurales o de concentración de agentes agresivos [25-26,30-32].

Los ambientes que causan CBT en los materiales metálicos son generalmente acuosos y presentan determinadas sustancias químicas específicas, que aún en proporciones muy pequeñas, en órdenes de ppm o ppb de concentración, pueden ser el origen de la fisuración resultante. Estos ambientes se presentan generalmente como solución o como capa húmeda sobre el material. Un determinado ambiente, inicialmente inerte para originar problemas de CBT en un

determinado material, puede cambiar su carácter al modificarse ciertos factores tanto físicos como químicos, tales como variaciones de temperatura, grado de aireación y concentración de las especies agresivas en el medio. En términos generales se puede considerar que los procesos de CBT se establecen en intervalos acotados de las condiciones electroquímicas existentes entre material y medio [33-34], quedando por tanto incluso afectados por la presencia o contacto con otros materiales. En ocasiones, los mecanismos de iniciación o propagación de las fisuras en CBT son consecuencia de la generación de hidrógeno en los procesos de corrosión o por disociación a partir de otras sustancias disueltas u otros mecanismos. De esta manera muchos procesos de corrosión bajo tensión clásicos pueden ser analizados a través de conceptos propios de los procesos de fisuración inducida por hidrógeno.

Las tensiones requeridas para originar CBT son de naturaleza estática, deben ser de tracción, pudiendo ser externas o internas, residuales de procesado, o de uniones soldadas o tratamientos térmicos. Para cada combinación material-ambiente, en condiciones ambientales y microestructurales fijas, existe un valor umbral de tensiones por debajo del cual el proceso de fisuración no se produce [35]. Como todos los procesos de fisuración subcrítica, la fisuración es debida a mecanismos controlados por condiciones críticas de los estados tensional o de deformaciones a escala local en la zona de proceso en el frente de la fisura. Por tanto, son estas condiciones locales las que establecen el verdadero umbral que limita la existencia del proceso, de forma que las condiciones de sollicitación macroscópica pueden ser variables con la geometría del componente, con su estado de fisuración o con otros aspectos, bajo los cuales se alcanzan las mismas condiciones locales. La Mecánica de Fractura juega un papel preponderante en la caracterización de estos procesos en atención a su capacidad de establecer las condiciones propias del fondo de fisura en función del estado de cargas, de la geometría, del estado de fisuración y de las propiedades del material.

### 3. PROCESOS DE FISURACION INDUCIDA POR HIDROGENO

La fisuración inducida por hidrógeno en aleaciones metálicas corresponde a aquellos procesos de fisuración subcrítica debidos a mecanismos de rotura local causados por la presencia de hidrógeno, que ha penetrado en el material desde el ambiente exterior, difundido por su estructura y concentrado de forma diferencial en los diferentes elementos microestructurales del material, y por la existencia de un estado tensional apropiado.

Aun cuando sus características de propagación encajan en los aspectos genéricos de los procesos de corrosión bajo tensión descritos en el apartado anterior, y podría considerarse como un tipo más de ellos, la fisuración inducida por hidrógeno ofrece un alto interés de estudio propio debido tanto a la importancia de los efectos que produce como a su particularidad y al desconocimiento o incertidumbre que aún se tiene del fenómeno.

El deterioro que ejerce el hidrógeno sobre las propiedades de los materiales metálicos fue por primera vez descrito en un trabajo que Johnson publicara en 1875 bajo el título "*On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids*" [36]. Desde esa fecha son numerosos los estudios en los que se analiza la influencia de la presencia de hidrógeno en el comportamiento de numerosos sistemas de aleación, especialmente en aceros ferríticos por su estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC) que limita su capacidad de deslizamiento y ofrece una mejor difusividad al hidrógeno con referencia a los austeníticos de estructura centrada en las caras (FCC). Aun así, tanto aceros inoxidables austeníticos como aleaciones de níquel, aluminio y cobre son también susceptibles al efecto fragilizante del hidrógeno que conduce a procesos de fisuración [37]. De esta manera, los problemas de fisuración inducida por hidrógeno afectan a gran cantidad de procesos y componentes industriales, particularmente a aquéllos relacionados con las industrias energética y petroquímica.

El hidrógeno es un soluto que deteriora gran número de sistemas metálicos en los que puede introducirse, bien durante el proceso de fabricación o posteriormente durante el servicio del material. El hidrógeno presente en el ambiente que rodea el

material, tanto en estado gaseoso como en forma de cationes, sean éstos producto de la disociación de soluciones ácidas o de una semirreacción de corrosión, se adsorbe al mismo, se absorbe como hidrógeno atómico y, una vez dentro del material, se difunde en su seno con preferencia hacia zonas de mayor estado triaxial, como es la zona plástica del frente de la fisura en un sistema fisurado mecánicamente solicitado en tracción, y se concentra de forma diferente en los distintos elementos microestructurales del material en función de la energía de atrapamiento que tengan hacia él [38-40]. Donde se concentra el hidrógeno origina una fragilización del material por diferentes mecanismos, disminuyendo localmente su capacidad de deformación, lo que puede conllevar un proceso de fisuración bajo tipologías de rotura local diferentes a las propias de la rotura del material sin su presencia, o cuando menos con menor deformación que éstas, siendo en cualquiera de los casos más frágiles.

La presencia de hidrógeno en una red cristalina metálica da lugar a un deterioro notorio de prácticamente todas las propiedades mecánicas del material. Bajo consideraciones macroscópicas disminuye apreciablemente la ductilidad del material y consecuentemente la tensión de rotura de aquellos materiales con endurecimiento por deformación. Asimismo penaliza la resistencia a la fisuración por acción local en el frente de fisura, reduciendo su tenacidad y activando los procesos de fisuración inducida.

Para justificar este efecto de fragilización, global o local, se han establecido diferentes modelos, recopilados de forma magistral por Hirth [41] y posteriormente resumidos en otros trabajos [42-43], a partir de los siguientes conceptos:

- Presión interna del hidrógeno, que alcanza valores muy elevados, superiores incluso a  $10^5$  atmósferas, por su concentración en huecos, intercaras u otros tipos de defectos, lo que genera la fisuración o el crecimiento de los propios defectos [44-45]. Para justificar el aporte de hidrógeno capaz de generar tales presiones es necesario basarse en procesos de transporte asociados al movimiento de las dislocaciones [46-47].
- Reducción de energía superficial debida al hidrógeno adsorbido [48], lo que justifica, a través de las teorías de Griffith [49], un descenso en la resistencia a la fisuración. Aunque no se puede aplicar el concepto para justificar

directamente el proceso de fisuración, sí es aplicable a escala local en la justificación de un aumento de la facilidad de decohesión de los aspectos microestructurales responsables de la nucleación de los avances de la fisura [42], lo que liga con el modelo siguiente.

- Reducción de las fuerzas de cohesión a escala interatómica motivada por la gran concentración de hidrógeno en la zona de alta triaxialidad del frente de fisura [50-51] o, a escala microestructural, en interfases o bordes de grano [52-55].
- Fragilización del frente de fisura, bien relacionada con los anteriores modelos o bien debida a otros mecanismos asociados a la pérdida de la capacidad de deslizamiento plástico [56]. Así se establece que las fisuras propagan nucleándose en microfisuras frágiles formadas en su frente [57].
- Impulso del flujo plástico debido a la interacción existente entre el hidrógeno y las dislocaciones, que favorece la movilidad de éstas. Al potenciarse el flujo plástico se reduce la capacidad de endurecimiento del material [58]. Basándose en esta interacción también se han establecido otros modelos que justifican la fisuración mediante mecanismos diferentes, incluso a veces contrapuestos [59-61].
- Formación de hidruros en el frente de fisura, fisuración de éstos y parada, como mecanismo repetido que justifica el avance de la fisura [62-63].

Ninguno de estos modelos o teorías justifica por sí mismos la gran complejidad de fenómenos observados en la fisuración inducida por la acción del hidrógeno en las aleaciones metálicas. Por el contrario, una combinación de todos ellos contribuiría mejor a la definición de un mecanismo único de fragilización. El desconocimiento de los micromecanismos reales completos de la fragilización debida al hidrógeno y la consiguiente fisuración inducida, genera una cierta debilidad en los análisis del fenómeno y en el establecimiento de criterios para la mejora de la resistencia a fisuración. Ello también justifica el continuo esfuerzo de investigación que se realiza para disminuir estas incertidumbres. En este sentido debe hacerse un importante esfuerzo en vencer la dificultad de localizar y evaluar cuantitativamente la presencia de hidrógeno en la microestructura de

las regiones locales que, de acuerdo con las teorías anteriores, resultan ser la clave de los procesos de fisuración.

Así, la fisuración inducida por hidrógeno tiene de particular, frente a otros procesos de corrosión bajo tensión, que su efecto corresponde a su actividad en el seno interno del material, siendo independiente del ambiente externo capaz de generarlo, por lo que su análisis en un determinado material se puede aplicar a diferentes situaciones material-ambiente externo [64]. De este modo, como procesos de fisuración inducida por hidrógeno, pueden estudiarse los problemas de fisuración en presencia de sulfuros o la corrosión bajo tensión en agua de mar en aceros microaleados de aplicación en conducciones o componentes estructurales, como los que se estudian en esta tesis, o los debidos a la presencia de hidrógeno molecular gaseoso a presión en recipientes de almacenamiento o conducciones [65].

De esta forma, una vez establecido un ambiente capaz de generar hidrógeno, es la microestructura del material el elemento clave en la resistencia a la fisuración inducida por su presencia. La microestructura interviene tanto en los procesos de transporte de hidrógeno desde el ambiente generador a la zona de procesado de la fisura: adsorción, absorción, difusión y concentración [38,46,66-80], como en los de fragilización del hidrógeno sobre ella [44,48,50,56,80-95]. Al incluir el efecto microestructural en los procesos de fragilización local cobran especial relevancia las teorías sobre las trampas de hidrógeno [4,90,96-98], lugares de atrapamiento diferencial del hidrógeno, que establecen una concentración no uniforme del mismo y una acción diferencial de éste. La existencia de trampas de fácil decohesión, generadoras por tanto de fisuración, debe evitarse, potenciándose las que almacenan hidrógeno sin sufrir daño y evitan simultáneamente la acción de este elemento en otras zonas. La Figura 2.2 resume todas las posibles líneas de influencia microestructural y del ambiente en los procesos de fisuración inducida por hidrógeno, teniendo en cuenta la teoría de trampas, que se concretan en el establecimiento de un criterio de propagación cuando la concentración de hidrógeno acumulado en el elemento estructural más susceptible alcanza un valor crítico para su decohesión e inicio del proceso de fisuración [4,90].

De esta manera la interacción hidrógeno-microestructura define las condiciones críticas que justifican los procesos de propagación de las fisuras. Con la variación microestructural varían estas condiciones por lo que las roturas inducidas por hidrógeno pueden ser transgranulares o intergranulares. Las primeras muestran, en general, una relativa fragilidad con desarrollo de clivajes, aunque también presentan otras tipologías con mayor deformación plástica, algunas genéricas como formación y coalescencia de microhuecos, y otras propias de la presencia de hidrógeno como las de desgarramiento dúctil [99]. Las segundas, roturas intergranulares, propician una elevada fragilidad. Para cada material, cada tipología microestructural puede presentar una única tipología de fisuración característica o varias, siendo en este caso función de la cantidad de hidrógeno presente, que al variar determina diferentes condiciones críticas de la sollicitación local para inducir la fisuración, lo que puede definir diferentes micromecanismos de rotura [25-26,100-104].

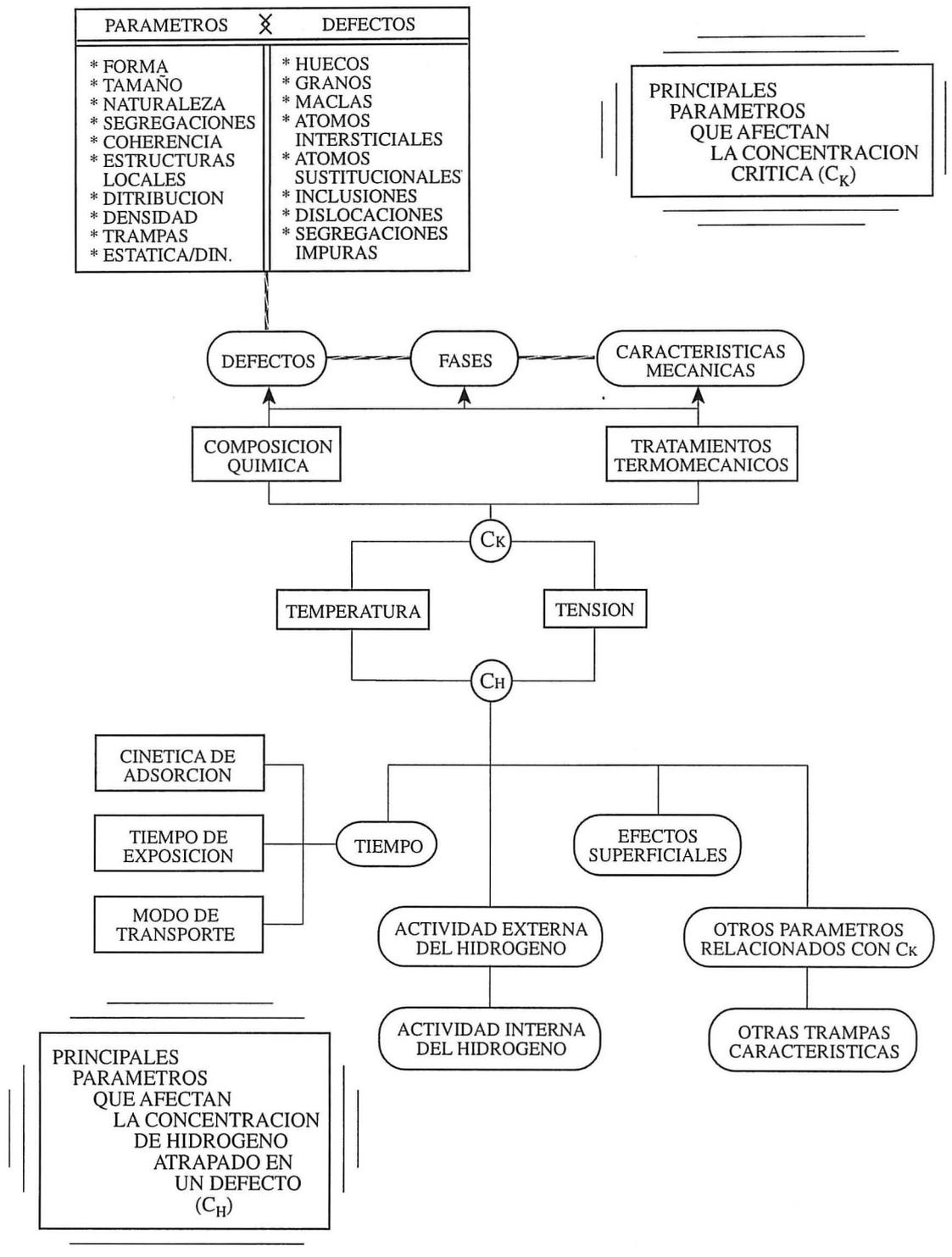


Figura 2.2. Influencia microestructural y del ambiente en los procesos de fisuración inducida por hidrógeno teniendo en cuenta la teoría de trampas

#### 4. PROCESOS DE FISURACION INDUCIDA POR HIDROGENO EN ACEROS DE CONDUCCIONES Y COMPONENTES ESTRUCTURALES DE PLATAFORMAS MARINAS

Los procesos de fisuración inducida por hidrógeno en los aceros desarrollados para estas aplicaciones presentan las mismas características generales de la FIH, descritos en el apartado anterior, y los particulares de los ambientes en que trabajan, capaces de generar hidrógeno, y de los propios aceros, en general microaleados, y sus aspectos microestructurales intrínsecos.

Los ambientes industriales más frecuentes capaces de generar procesos de FIH son los que presentan una concentración alta de  $H_2S$  en medio ácido, que al generar hidrógeno establece los fenómenos conocidos como corrosión bajo tensión en presencia de sulfuros, "*sulfide stress corrosion cracking*" (SSCC), y el propio agua de mar, más agresivo cuando los aceros están protegidos catódicamente, origen de procesos conocidos convencionalmente como CBT en agua marina. Asimismo el contacto de estos aceros en zonas marinas sumergidas con bacterias reductoras de sulfuros genera  $H_2S$ , originando problemas de SSCC [5,16].

Los estudios sobre el efecto de elementos en la adsorción del hidrógeno condujo al creciente interés en una mayor presencia de cobre y níquel en la composición, aun cuando de ellos se desprende que no son igualmente efectivos para todos los ambientes [3,105]. El efecto de elementos de aleación en la disminución de la difusividad del hidrógeno también ha sido analizado, potenciándose como consecuencia la adición de elementos formadores de carburos como V, Ti, Mo, Nb y Zr [5].

Los mecanismos de fragilización se han explicado siguiendo la teoría de trampas, combinada con las teorías de presión interna, decohesión e interacción hidrógeno-dislocaciones [4-5,9,106], como se aprecia en la Figura 2.3 [4]. En ella se observa cómo la presencia de hidrógeno difundido en la estructura, por un lado, disminuye las fuerzas de cohesión (descenso de la tenacidad) y, por otro, la aparición de hidrógeno gaseoso introduce un nuevo sumando a la fuerza de decohesión a añadir a las componentes debidas a las tensiones residuales y

aplicadas. Desde esta perspectiva cobran fundamental importancia las inclusiones como iniciadoras del proceso de fisuración [107-108], especialmente las alargadas de sulfuro de manganeso, por ello estos aceros siguen las directrices tendentes a una máxima limpieza, reduciendo contenidos de azufre, por debajo de 20 ppm, y fósforo, y controlando la forma de las inclusiones, globulización con calcio mediante control de la relación Ca/S [6,109-111]. También se ha estudiado el efecto de otras inclusiones como los óxidos, lo que afecta al contenido límite de oxígeno y también al de calcio para evitar la formación de oxisulfuros [4,112]. Aun así el principal esfuerzo ha sido dedicado a la eliminación de segregaciones y otras discontinuidades [5].

Esta situación se complementa con la elección de los tratamientos termomecánicos adecuados para favorecer las microestructuras más resistentes a los procesos de fisuración inducida por hidrógeno. La ferrita acicular, así como otras estructuras de grano fino ferrítico-perlíticas o ferrítico-bainíticas con finos carburos dispersos, son adecuadas, alcanzándose bajo procesos de laminación controlada y enfriamiento acelerado [3,5]. El requerimiento de mayores prestaciones mecánicas exige composiciones adecuadas a la consecución de tratamientos que favorezcan la presencia de estructuras revenidas.

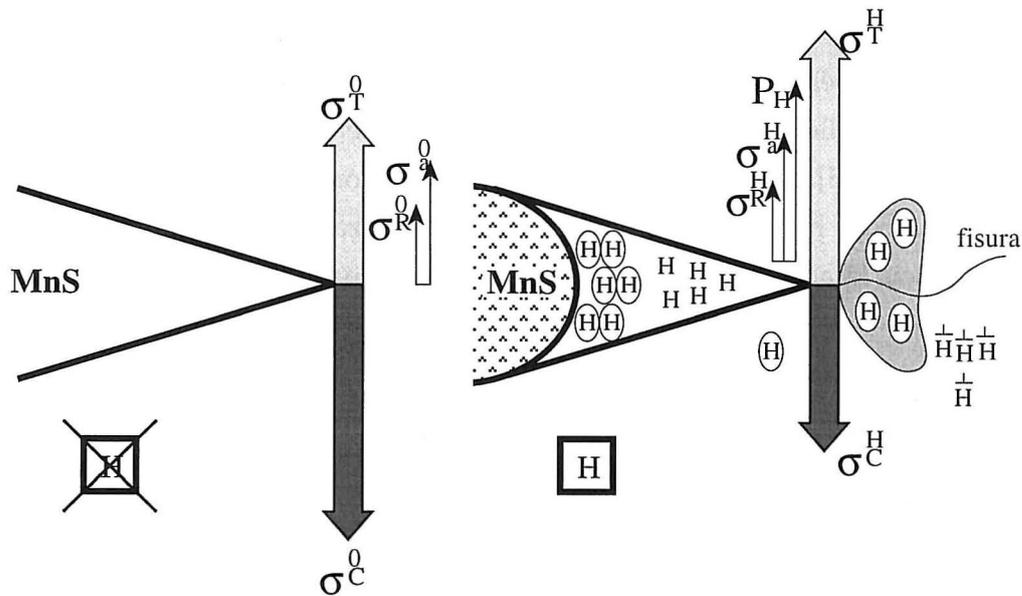


Figura 2.3. Efecto de la presencia de inclusiones en la fisuración inducida por hidrógeno

## 5. LA CARACTERIZACION DE LOS PROCESOS DE FISURACION SUBCRITICA INDUCIDA POR AMBIENTE

La existencia de características similares en todos los procesos de fisuración inducida por ambiente establece que las técnicas de caracterización del comportamiento de los materiales ante tales procesos sean prácticamente comunes. De acuerdo con ello, este apartado contempla aquellas metodologías aplicables con carácter general a la caracterización de estos procesos y que, por tanto, resultan fundamentales en los estudios sobre corrosión bajo tensión y, más concretamente, fisuración inducida por hidrógeno.

El daño por fisuración que se origina en los materiales debido a la acción del ambiente, y al hidrógeno como caso particular, viene asociado a una serie de diferentes efectos sobre el material, entre los que se encuentra la alteración de sus propiedades mecánicas. Esta alteración ha servido a muchos autores como índice de la susceptibilidad del material frente al ambiente correspondiente, derivando de este efecto las normativas y los procedimientos más en uso para el análisis de casos particulares de procesos asociados a dualidades material-ambiente.

Desde el conocimiento del problema numerosos tipos de ensayos y de probetas han sido utilizados para la caracterización de estos procesos de fisuración, determinando la resistencia, o su inversa la susceptibilidad, de los materiales a los mismos. Los primeros ensayos realizados, con anterioridad a 1965, se basaron siempre en someter probetas representativas del material a un estado tensional en un ambiente agresivo y cuantificar la sensibilidad del material mediante la determinación del tiempo de rotura de las mismas [113-115]. Estos ensayos pueden realizarse bajo carga o desplazamiento constante, finalizando en todo caso con la rotura completa de la probeta o tras la espera del tiempo adecuado que, de acuerdo con el proceso en estudio, la geometría de la muestra y el tipo de ensayo, garantice que el proceso de fisuración no se desarrolla. El alcance de estos ensayos es la determinación del estado tensional o de deformaciones máximo admisible para evitar fenómenos de fisuración inducida y la consiguiente rotura.

Este tipo de caracterización que, en el mejor de los casos, permite un tratamiento estadístico de los resultados mediante el análisis de la relación entre la tensión o la deformación aplicada y el tiempo de rotura, tiene importantes limitaciones. En primer lugar, el tiempo de rotura no es considerado como un parámetro de diseño útil, ya que es totalmente dependiente de la geometría de la muestra. En segundo, existe una pobre reproductividad de resultados, debido a efectos superficiales de las probetas. Es por ello que estos ensayos sólo tienen valor cualitativo, aplicable a la selección de materiales adecuados a una determinada aplicación por comparación entre los diferentes candidatos.

A pesar de estas limitaciones algunos de estos ensayos aún tienen vigencia en atención a la sencillez de su metodología. Tal es el caso de los ensayos que se muestran en la Figura 2.4 [114,116-118], que corresponden a ensayos de flexión en dos, tres y cuatro puntos en láminas, en anillos abiertos y piezas en U, y a ensayos de tracción, algunos normalizados.

El salto cualitativo más importante en la caracterización de la FIH, y de la CBT en general, se produjo gracias al desarrollo de la Mecánica de Fractura Elástica Lineal (MFEL) en los años 60 y con el desarrollo de las técnicas de ensayo con baja velocidad de deformación (SSRT) en los años 70. La aplicación de la MFEL a los resultados obtenidos sobre probetas prefisuradas cubre las limitaciones de los ensayos realizados bajo sollicitación constante en probetas lisas en lo referente a la caracterización de la fase de propagación. La aplicación de los ensayos de baja velocidad de deformación, o de tracción lenta, se impuso por su sencillez, a pesar de haberse ya comprobado en 1958 [119] que la susceptibilidad de un material a ser fisurado en un determinado medio es dependiente de la velocidad de deformación.

### **5.1 Aplicación de ensayos basados en la MFEL a procesos de FIH**

El desarrollo de la MFEL, a partir de los trabajos de Griffith e Irwin [49,120], proporciona una herramienta fundamental para la caracterización de procesos de CBT. La primera justificación de su aplicación se debe a la comprobación de que la velocidad de crecimiento de fisuras dependía más bien del factor de intensidad de tensiones,  $K$ , que de la tensión,  $\sigma$ , es decir, del estado local [121].

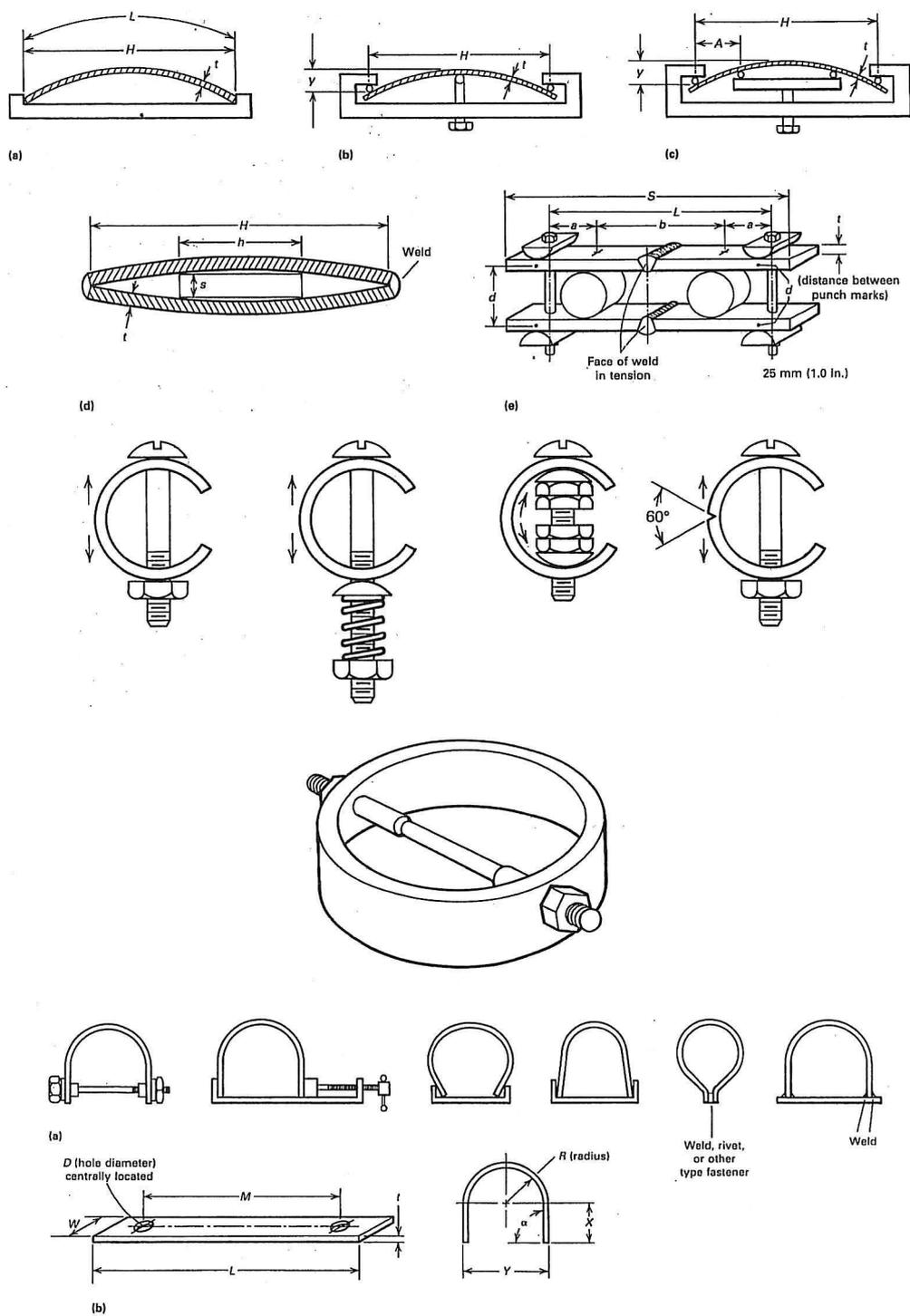


Figura 2.4. Algunos ejemplos de ensayos de caracterización de procesos de fisuración influida por el ambiente

Los trabajos presentados en una conferencia previa [122], celebrada en Ohio en 1967, aún no recogen referencia alguna sobre valores del factor de intensidad de tensiones en relación con la velocidad de crecimiento de fisuras. Sin embargo, en los años siguientes se produjo un gran desarrollo en este ámbito de aplicación de la MFEL al estudio de procesos de fisuración inducida y corrosión bajo tensión. Un punto de referencia del trabajo de esta época es la publicación en 1972 del trabajo "*Stress-corrosion cracking of high strength steels and titanium and aluminium alloys*" [123], que establece de forma definitiva el uso de probetas prefisuradas para su aplicación al estudio de fenómenos de CBT en base a los conceptos de la Mecánica de la Fractura.

Estos primeros trabajos sustentan la situación actual de empleo masivo de probetas con fisura previa en la caracterización de procesos de CBT o FIH. En ellas, la principal variable de referencia es el factor de intensidad de tensiones como parámetro representativo de la zona de proceso de CBT, donde se producen los micromecanismos de rotura que alimentan los fenómenos de propagación de las fisuras existentes, siendo el modo I de sollicitación, tracción, el elegido por ser predominante en estos procesos.

En base a la MFEL se han desarrollado diferentes tipos de ensayo para caracterizar los procesos de CBT sobre probetas fisuradas, proporcionando resultados sobre la velocidad de propagación de fisuras en el medio estudiado o sobre el tiempo necesario para llevar a rotura la probeta.

Los ensayos de determinación del tiempo de rotura permiten obtener éste en función del factor de intensidad de tensiones inicial aplicado. La determinación del tiempo de rotura se lleva a cabo sobre probetas de tipo ménsula o compactas, aplicando cargas constantes. Los resultados obtenidos en este tipo de caracterización muestran la existencia de un tiempo de incubación y otro de crecimiento, hasta llegar al valor final crítico del factor de intensidad de tensiones  $K_I$  para el que se produce la rotura. Asimismo se aprecia la existencia de un valor umbral,  $K_{I_{scc}}$ , por debajo del cual no se produce crecimiento de la fisura. Estos parámetros son los realmente significativos de cara a caracterizar el comportamiento del material, ya que representan los estados locales en el frente de una fisura propios de la condición umbral y de la rotura. El parámetro tiempo, dependiente de la geometría de la muestra, sólo tiene valor cualitativo.

Únicamente en el caso de medir simultáneamente el avance de la fisura hasta la rotura, este tiempo puede servir para establecer un valor de la velocidad de propagación: el valor medio, si el avance se produce desde el primer instante del ensayo cuando no hay tiempo de incubación, o una cota inferior de la misma cuando existe este tiempo de incubación.

Los ensayos de determinación de la velocidad de propagación definen ésta de forma determinista en función del factor de intensidad de tensiones aplicado, es decir, del estado local actuante en el frente de una fisura. El comportamiento de la CBT del material en cada ambiente queda definido por una curva, como la representada en la Figura 2.5, en la que se distinguen tres zonas:

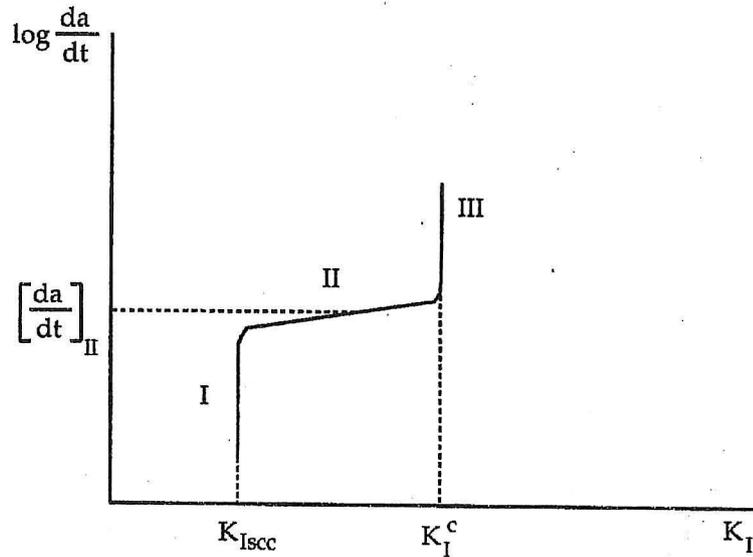
- Zona I, que marca el factor de intensidad de tensiones umbral  $K_{Isc}$ , límite por encima del cual hay propagación de las fisuras existentes.
- Zona II o de propagación donde la velocidad de crecimiento de fisuras apenas varía con el factor de intensidad de tensiones.
- Zona III o de rotura del material en las condiciones ambientales existentes.

Estos ensayos se llevan a cabo sobre probetas en condiciones de deformación constante en las que, a medida que crece la fisura, decrece el factor de intensidad de tensiones hasta alcanzar el valor umbral  $K_{Isc}$  para el que el avance de la fisura se detiene.

Para la obtención de las curvas características del comportamiento mecánico del material ante un fenómeno de CBT, se precisan unas condiciones de ensayo en las que factores geométricos, como el tamaño de fisura o el tipo de probeta, no condicionen el resultado. De esta forma existen condiciones geométricas límites para la aplicación de este tipo de probeta a fin de que los resultados que aporten sean representativos del comportamiento del material ante los procesos de fisuración a caracterizar [124].

Las probetas más comúnmente utilizadas en estos ensayos son del tipo WOL (Wedge Opening Loading) y DCB (Double Cantilever Beam) [125,126]. Estos tipos de probeta no necesitan ninguna máquina especial para la ejecución del ensayo, siendo el factor de intensidad de tensiones determinado en función de la

longitud de fisura existente y del desplazamiento sufrido por la probeta en el punto de aplicación de su línea de carga [32].



**Figura 2.5.** Curva típica de velocidad de propagación de fisuras en la caracterización de un proceso de fisuración afectado por el ambiente

A pesar del avance que representa la caracterización de estos fenómenos con el apoyo de la MFEL, es ya sabido que existe gran número de casos, dualidades material-ambiente, para los cuales los mecanismos locales que establecen el avance de las fisuras se producen bajo condiciones de plasticidad extendida, no controladas por los parámetros propios de la MFEL. Para ellos, resulta necesario ampliar las herramientas de caracterización de estos procesos dentro del campo de la Mecánica de Fractura Elasto-Plástica (MFEP).

## 5.2 Aplicación de ensayos de tracción lenta a procesos de FIH

El hecho de que la susceptibilidad de un material a los procesos de fisuración inducida en determinados ambientes se asocie a la fragilización local producida por el hidrógeno, justifica que una medida cualitativa de la resistencia a la FIH

sea la medida de la pérdida de ductilidad que sufre un material en presencia de hidrógeno. La pérdida de ductilidad puede ser evaluada a través del cambio de parámetros como la reducción de área en un ensayo de tracción convencional del material debido a la presencia de hidrógeno. La pérdida de reducción de área  $PRA$  [127-130], determinada por la disminución relativa de la reducción de área del material en ausencia de hidrógeno,  $RA$ , y en su presencia en las condiciones de ensayo,  $RA_H$ , también es conocida como índice de fragilización,  $IF$ , del material. Este parámetro,  $PRA$  o  $IF$ , buen estimador cualitativo de los fenómenos de fragilización, no puede ser considerado para aplicación al diseño por su gran dependencia con respecto a las variables propias del ensayo, tales como el tiempo de inmersión del material en el ambiente que determina la concentración de hidrógeno en su interior y la velocidad de sollicitación durante el ensayo, entre otras. La aplicación de este análisis a probetas con entalla [128,131] amplifica la sensibilidad de detección del efecto de la presencia de hidrógeno, pero no reduce sus limitaciones derivadas de la influencia de las condiciones de ensayo.

Conocido el efecto que la velocidad de sollicitación ejerce sobre los procesos de CBT o FIH [119], el primer intento de evaluar el mismo se produjo en los años 60 [132-133] tras la fabricación por parte de Henthorne y Parkins de una sencilla máquina de baja velocidad de sollicitación, capaz de mantenerla de forma constante durante su empleo en la caracterización de los índices de fragilización.

El impulso de la aplicación de ensayos de sollicitación continuada a baja velocidad en la caracterización de los fenómenos de CBT, dio lugar a la aparición ya en 1977 de la publicación por parte de ASTM de un primer informe monográfico, el STP-665 "*Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain Rate Technique*" [134], al que recientemente se ha añadido un segundo, el STP-1210 "*Slow Strain Rate Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking*" [135].

El ensayo tradicionalmente usado es el ensayo de tracción lenta, SSRT (*Slow Strain Rate Test*), consistente en someter a una probeta lisa o entallada, sin prefisuración, a tracción con velocidad de deformación constante en presencia de un ambiente agresivo, hasta su rotura o condiciones de comportamiento previamente determinadas.

El material de la probeta, de fuste generalmente cilíndrico, puede verse afectado o no en su comportamiento por la presencia del ambiente agresivo. Cuando éste afecta, lo hace reduciendo los parámetros de ductilidad y resistentes del material. Este efecto se asocia a veces con la presencia de una fisuración macroscópica generalizada desde la superficie exterior del material hacia su interior en planos perpendiculares al esfuerzo exterior, aproximadamente en modo I. Así, los resultados aportados por el ensayo SSRT pueden ser, bien el tiempo transcurrido hasta la rotura, comparado en ausencia o en presencia del ambiente, bien el índice de fragilización medido en base a parámetros de ductilidad, como alargamiento y reducción de área, o parámetros resistentes, como carga de rotura, o bien la estimación de una cota inferior de la velocidad de avance de las fisuras, medida como cociente entre su longitud final y el tiempo transcurrido hasta rotura.

La combinación ambiente agresivo-velocidad de deformación es la que determina la forma en que el material se comporta durante el ensayo y los resultados finales del mismo. De esta manera resulta fundamental la correcta elección de la velocidad de sollicitación para el ensayo buscando su representatividad de la situación real a caracterizar y su capacidad de mostrar la susceptibilidad del material. Debe considerarse que la susceptibilidad de un material dado a un ambiente determinado se manifiesta, en general, sólo en un rango determinado de velocidad de sollicitación y de forma variable con ella [136].

El gran número de resultados de ensayos existentes en la actualidad muestra la importancia del estado superficial del material, y de la velocidad de deformación en fondo de fisura, en la aparición y en el crecimiento de fisuras inducidas por el ambiente agresivo. Ello se asocia a la relación entre la velocidad de las reacciones de corrosión y de rotura de la capa protectora, dependiendo esta última de la velocidad de deformación local. En consecuencia, no hay procesos de fisuración inducida por debajo de un valor crítico de esta velocidad [137], que depende de la velocidad de deformación impuesta en el ensayo y de la velocidad de propagación de las fisuras iniciadas [138].

Existe actualmente cierta reticencia sobre la utilidad práctica de estos ensayos SSRT debido a la falta de correlación con las condiciones de servicio, por lo que la interpretación de sus resultados es difícil. En general, muchos elementos

metálicos en servicio no sufren CBT a pesar de mostrarse como susceptibles a ello en los ensayos. Debe considerarse que los elementos en servicio están sometidos a niveles tensionales inferiores al límite elástico del material, en tanto que en los ensayos de tracción lenta las tensiones aplicadas resultan ser notablemente superiores a dicho límite elástico, de ello deriva su carácter conservativo. Aunque sea por tanto discutible el significado de los resultados de estos ensayos, siempre representan un valor comparativo importante por el que evaluar la susceptibilidad de distintos materiales, o del mismo material con variaciones en su microestructura, a los procesos de fisuración inducida en un ambiente dado, incluyendo la influencia del parámetro velocidad de deformación.

Para intentar solventar esta cuestión de representatividad, se han propuesto ensayos de tracción lenta, SSRT, limitando los valores de las tensiones o deformaciones plásticas aplicadas. Sin embargo sus resultados son más pobres y menos interesantes que en el ensayo original.

El empleo de probetas entalladas, de condiciones geométricas definidas por su profundidad y curvatura en su fondo en relación con las dimensiones transversales (diámetro) del fuste, introduce una variable más, que puede ser denominada "sensibilidad a la entalla del material", que resulta poseer un sentido ingenieril importante al reproducir situaciones realistas a las que el material está sometido en servicio. A diferencia de los ensayos monotónicos anteriores, el material sometido a cargas inferiores a su límite elástico alcanza situaciones de rotura en presencia de ambientes agresivos, destacando una vez más la decisiva influencia sobre el ensayo de la velocidad de deformación.

Una vez apreciados tanto el valor determinista de los ensayos basados en la MFEL como la sencillez de los ensayos SSRT, se han introducido variantes sobre éstos para poder determinar el estado tensional umbral de propagación y la cinética de ésta. Una primera forma consiste en llevar a cabo ensayos interrumpidos sobre diferentes probetas a diferentes niveles de carga o de deformación, determinando el valor para el que aparecen fisuras. Una segunda variante utiliza una sola probeta cuyo fuste posee sección variable con forma de huso. En ella los niveles tensionales y deformacionales son variables, por lo que la determinación de la sección límite en la que aparecen fisuras en el fuste

permite la estimación del umbral. La medición de las fisuras alcanzadas hace posible determinar el límite inferior de la velocidad de propagación de fisuras, teniendo en cuenta la dinámica de sollicitación, en función de la tensión aplicada [139-140].

La aplicación de estas técnicas más deterministas se hace más difícil conforme la ductilidad asociada a los mecanismos de fisuración del material es mayor. Para analizar la susceptibilidad en estos casos, en un intento de ir más lejos de lo que aportan los índices de fragilización, se han utilizado los ensayos de carga variable en torno a un valor fijo o monótonamente creciente. Sin embargo esta variante de sollicitación en onda cíclica puede introducir mecanismos de fisuración propios de procesos de corrosión-fatiga, diferentes de los de fisuración bajo carga estable.

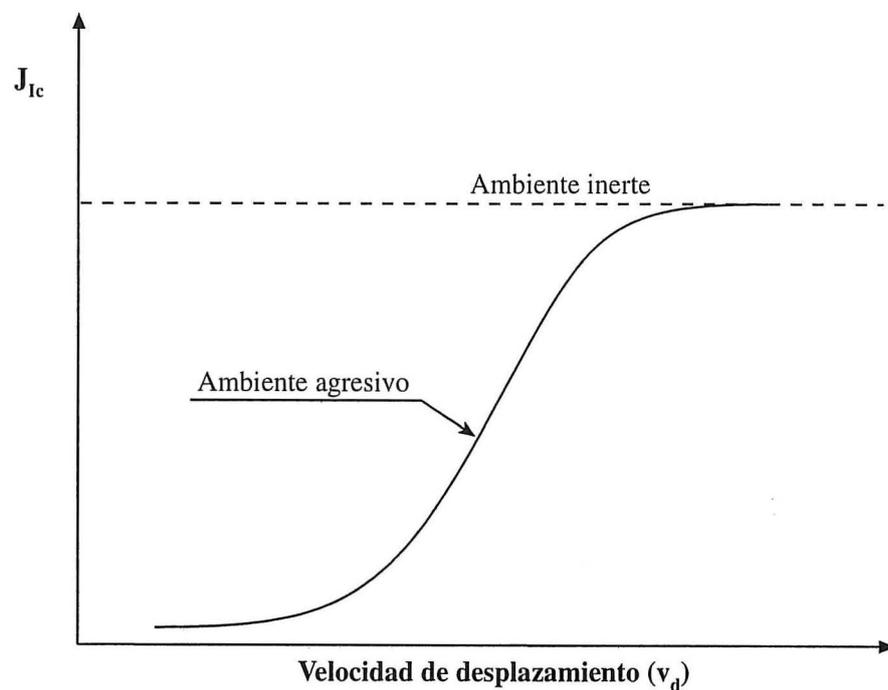
De este modo, para materiales resistentes a los procesos de fisuración inducida, que desarrollan mecanismos de rotura de gran ductilidad, los ensayos en base a la metodología de tracción lenta sólo alcanzan valores cualitativos. De nuevo, desde ellos, también resulta necesario ampliar las herramientas de caracterización de estos procesos de fisuración subcrítica, dentro del campo de la Mecánica de Fractura Elasto-Plástica (MFEP), para poder abordar su caracterización determinista en dualidades material-ambiente que presentan gran resistencia a aquéllos.

### ***5.3 Aplicación de ensayos basados en la MFEP a procesos de FIH***

Los procesos de fisuración inducida se producen bajo mecanismos que conllevan un desarrollo plástico en el fondo de fisura creciente con la resistencia a los mismos. Por ello, la caracterización basada en la MFEL aporta resultados no representativos cuando los materiales son suficientemente resistentes a la fisuración en un determinado ambiente, debiendo aplicarse técnicas basadas en la MFEP.

Las primeras aproximaciones en este ámbito se han basado en ensayos normalizados de caracterización de la tenacidad en régimen elastoplástico, generalmente aquéllos que utilizan el concepto de integral J [141]. Así, para

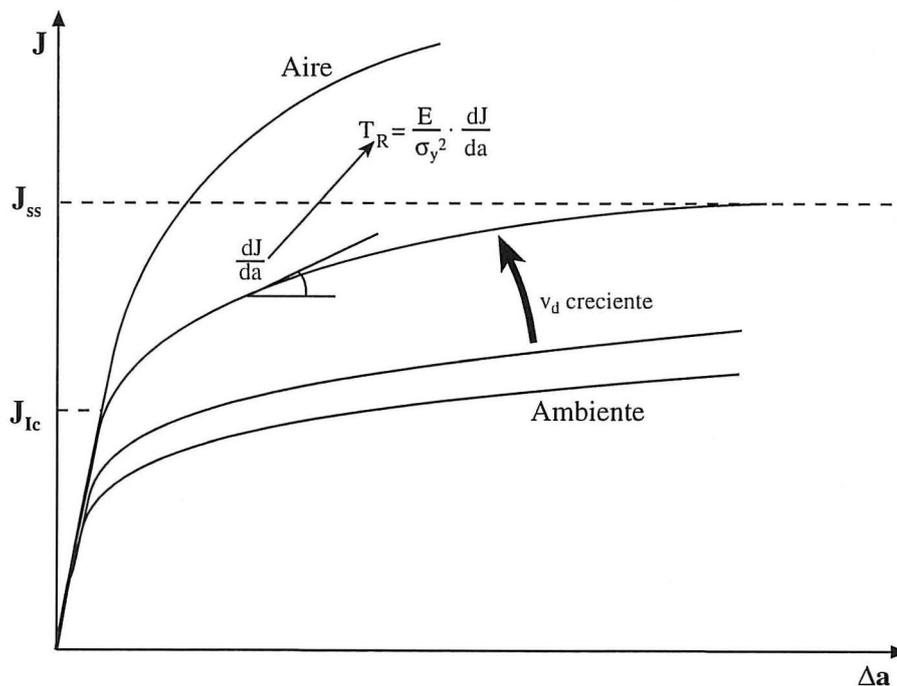
evaluar la resistencia de determinados materiales a la fisuración inducida en determinados ambientes, se ha utilizado el concepto de tenacidad  $J_{Ic}$ , o valor de iniciación de los procesos de fisuración estable en este tipo de ensayos. La determinación en ensayos normalizados del valor  $J_{Ic}$  en ambiente inerte, generalmente aire, y en el ambiente en estudio a diferentes velocidades de sollicitación permite evaluar el umbral de propagación en el medio agresivo en función de la velocidad de sollicitación, y por tanto de la velocidad de deformación en el frente de fisura, en relación con la tenacidad en el medio inerte, en el modo que se indica en la Figura 2.6 [142]. Este tipo de análisis deja sin identificar la cinética de propagación y la determinación de si ésta se debe a los procesos subcríticos a caracterizar, o a los procesos críticos de rotura en las condiciones de ensayo.



**Figura 2.6.** Curvas típicas de relación entre  $J_{Ic}$  y la velocidad de sollicitación del ensayo en medio agresivo e inerte

Un paso más en esta línea de caracterización lo forman los ensayos que determinan la curva completa de resistencia a la fisuración, curva  $J-\Delta a$ , del material en el medio en función de la velocidad de sollicitación, la cual debe ser suficientemente lenta para garantizar el desarrollo de los procesos de fisuración inducida, subcríticos, a caracterizar [143].

En general, las curvas de comportamiento así obtenidas, curvas  $J_R$ , presentan una serie de parámetros característicos del material: el valor de la fuerza motriz para la iniciación del proceso de propagación  $J_{Ic}$ , el módulo de desgarramiento  $T_R$ , asociado al incremento de energía,  $dJ/da$ , necesaria para mantener el proceso de propagación de una fisura, y el valor de estabilización de la fuerza motriz en el proceso de propagación  $J_{ss}$ . Todos ellos son dependientes de la velocidad de sollicitación y del ambiente [143-145]. La Figura 2.7 muestra un esquema de estas curvas.



**Figura 2.7.** Curvas típicas de resistencia a la fisuración en función de la velocidad de sollicitación del ensayo en medio agresivo e inerte

La determinación de la velocidad de propagación, a partir de estos ensayos, puede hacerse directamente una vez establecido el avance de la fisura  $\Delta a$ . Sin embargo, se ha observado que la medida de la longitud de fisura a través de la flexibilidad de descargas elásticas, válidas en estos ensayos para el establecimiento de la tenacidad del material, presenta problemas ya que en estas descargas puede mantenerse el proceso subcrítico en análisis, dificultando la interpretación de resultados [143]. Por ello se han utilizado técnicas alternativas de caída de potencial, que también pueden afectar al equilibrio electroquímico intrínseco de los mecanismos de corrosión bajo tensión, debiéndose en consecuencia garantizar su no interferencia. Asimismo se ha utilizado el método de probeta múltiple [146], lo que ayuda en la determinación de la curva  $J-\Delta a$  pero no en la velocidad de propagación  $da/dt$ .

En cualquier caso, la caracterización de la velocidad de propagación no determina si el proceso de fisuración es el subcrítico a caracterizar o es el debido a un proceso de rotura del material en el ambiente sin el efecto de los mecanismos subcríticos. Por ello se aporta como imprescindible la comparación de los resultados de propagación obtenidos en ambiente inerte y en ambiente agresivo a diferentes velocidades de sollicitación para poder distinguir los procesos inducidos por el ambiente, que controlan la dinámica de propagación, de los procesos meramente mecánicos, para los cuales la velocidad de propagación está linealmente relacionada con la de sollicitación [143,147-148].

En base a ello, se está trabajando en una normativa europea que trata de establecer unas condiciones umbrales de velocidad de sollicitación que no han de superarse si lo que se quiere caracterizar son los fenómenos subcríticos de fisuración inducida por ambiente [149]. Asimismo, se han establecido métodos de deducción de la velocidad de propagación debida al efecto ambiental a partir de la velocidad de propagación medida y del efecto mecánico debido a la sollicitación [150].

## 6. CONSIDERACIONES FINALES

Los métodos de caracterización de procesos de fisuración inducida por el ambiente, descritos con anterioridad, poseen particularidades propias que limitan su rango de aplicación. La búsqueda de una caracterización determinista, válida para su aplicación en la definición de criterios, tanto de optimización de la composición o el procesado del material como de selección del material adecuado a una aplicación, o para su aplicación en los métodos de evaluación estructural o de seguridad de componentes, tanto en diseño como en servicio, requiere la elección de aquéllos basados en la Mecánica de Fractura.

Los aceros microaleados de reciente generación utilizados en plataformas petrolíferas, tanto de conducción como estructurales, se ven sometidos a distintas condiciones ambientales, dependiendo de su situación en la estructura, y se diseñan para aportar la máxima resistencia posible a los procesos de fisuración inducidos por los mismos, a la vez que garantizan las exigencias de comportamiento mecánico y de soldabilidad que les son requeridos.

De esta manera, los aceros microaleados en uso en plataformas marinas normalmente presentan comportamientos ante fenómenos de CBT, sean o no inducidos por hidrógeno, caracterizados por mecanismos de rotura dúctil, aún en condiciones ambientales severas. Por ello, la aplicación de la MFEL en la caracterización de la resistencia a la fisuración de este tipo de aceros, en sus condiciones reales de trabajo, no permite garantizar su representatividad.

Parece adecuado, por tanto, buscar una metodología de caracterización basada en la MFEP capaz de establecer las características del umbral de resistencia a la propagación y de la dinámica de ésta superado el umbral. Esta metodología debe definir la cinética de fisuración en función de los parámetros que controlan la misma, con carácter universal, es decir, válida con independencia del grado de extensión de la zona plástica en el fondo de la fisura. De esta forma, debe recoger, como caso particular, toda la metodología basada en los conceptos de Mecánica de Fractura Elástica Lineal que clásicamente se viene utilizando en la determinación de la velocidad de propagación.

Esta necesidad marca el principal objetivo de este trabajo, el establecimiento de esta metodología de caracterización, cuya aplicabilidad debería pensarse como extensiva a cualquier proceso de fisuración subcrítico, e incluso crítico estable, y así cubrir un alcance superior al meramente establecido por el material que inicialmente lo motiva.

Una vez validada la metodología y su aplicación para establecer la caracterización de los procesos de fisuración, ésta debe permitir el análisis bajo condiciones de aproximación local que permita modelizar el comportamiento mecánico en relación con los aspectos microestructurales propios del material y las condiciones que el ambiente establece en la zona de proceso de la fisuración. Así la metodología alcanzaría el máximo rango de aplicabilidad deseable.