

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

6. CARACTERIZACION DE PROCESOS DE FISURACION INDUCIDA POR EL AMBIENTE

Como ha quedado expuesto, la situación de trabajo de estos materiales les hace susceptibles a presentar fenómenos de CBT o FIH, bajo condiciones ambientales variables. Ante la existencia de diferentes posibilidades de abordar la caracterización de estos fenómenos, en este apartado se describe el estudio del comportamiento de los materiales seleccionados utilizando las dos técnicas clásicas ampliamente contrastadas, ya descritas en el Capítulo 2:

- Ensayos de tracción a baja velocidad de deformación para la determinación cualitativa de la susceptibilidad a CBT y FIH.
- Ensayos de caracterización de la velocidad de propagación para la determinación de las curvas de comportamiento $da/dt-K_I$ de los materiales ante estos procesos.

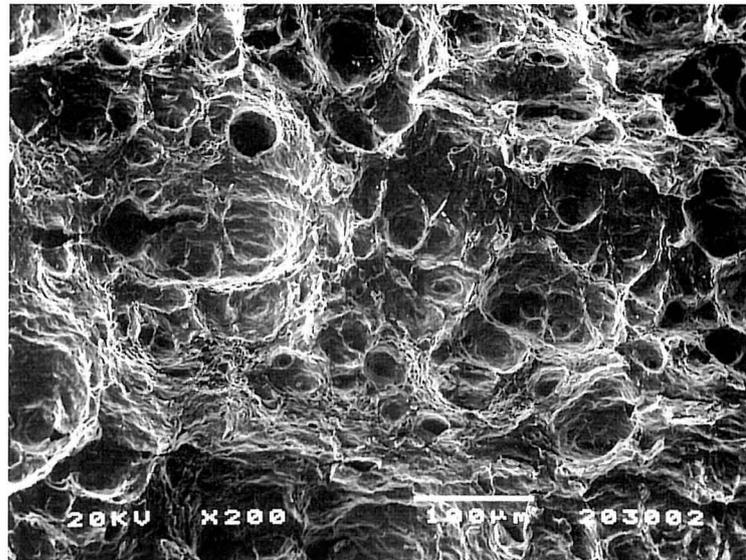
6.1. Ensayos de susceptibilidad

La evaluación de la susceptibilidad de los materiales en estudio frente a fenómenos de fisuración inducida por el ambiente se realiza, por medio de ensayos de tracción lenta, a través de parámetros relacionados con la pérdida relativa de ductilidad asociada a la presencia del ambiente. Esta pérdida de ductilidad se mide en función de los siguientes parámetros: el alargamiento en rotura A , expresado en tanto por ciento y determinado sobre una base nominal de longitud cinco veces el diámetro de la probeta ensayada, y la reducción de área definida anteriormente.

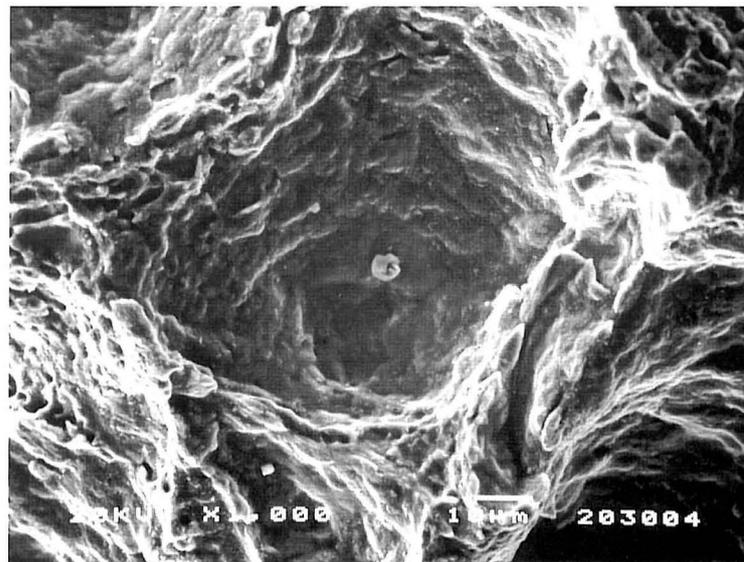
La susceptibilidad a la fisuración se evalúa mediante el índice de fragilización, definido normalmente en función de la reducción de área, como:

$$IF = (RA_{aire} - RA_{ambiente}) / RA_{aire} \quad (3.10)$$

Los ensayos se realizaron sobre probetas de tracción cilíndricas de 3.7 mm de diámetro, obtenidas en la dirección del laminado, en una máquina convencional de tracción a baja velocidad de deformación, $2 \cdot 10^{-6}$ y $5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. En todo momento durante el ensayo las probetas se encontraron inmersas en el medio agresivo.

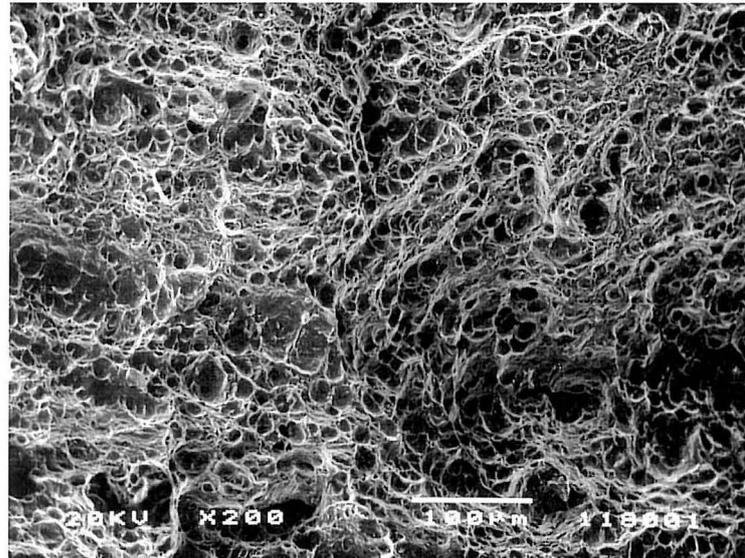


(a)

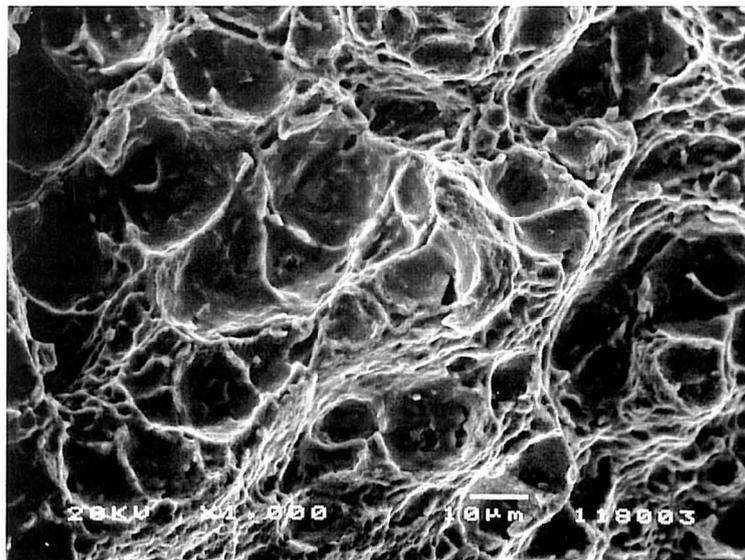


(b)

Lámina 3.7. Estudio fractográfico de los ensayos de tenacidad a fractura del acero E500:
(a) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura dúctil por formación de microhuecos
(b) Detalle de microhuecos de la micrografía anterior



(a)



(b)

Lámina 3.8. Estudio fractográfico de los ensayos de tenacidad a fractura del acero E690:
(a) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura dúctil por formación de microhuecos
(b) Detalle de microhuecos de la micrografía anterior

6.1.1. Susceptibilidad a la CBT en ambiente marino

En este caso los ensayos de tracción lenta se realizan bajo diferentes condiciones representativas de las situaciones de uso de estos materiales en medio marino, simulado mediante una solución de NaCl (3.5%) en agua destilada. Además de los ensayos directos en esta solución y los realizados en aire como referencia, se ha simulado el efecto de la protección por Zn, ensayando las probetas acopladas a muestras de este metal en el medio marino, aireado y desaireado, y a potencial libre o impuesto de -850 mV y -1000 mV con respecto al del hidrógeno.

La Tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos en las diferentes condiciones de ensayo realizadas sobre ambos materiales. En ella se puede observar la influencia del medio ambiente en los valores obtenidos, tanto de reducción de área como de alargamiento en rotura y en el índice de fragilización.

De su análisis se desprende que el medio marino por sí solo no es un agente efectivo para provocar procesos de corrosión bajo tensión en estos aceros. Sin embargo, bajo condiciones de protección catódica por zinc este medio resulta efectivo, estableciéndose una susceptibilidad de estos aceros a los procesos de CBT, medida por el índice de fragilización, mayor cuanto menor es la velocidad de ensayo, para el acero de mayor límite elástico, E690, y en condiciones no aireadas. También la protección catódica por corrientes impresas produce un comportamiento similar con un índice de fragilización tanto mayor cuanto menor es el potencial impuesto sobre el acero, es decir, cuanto mejor es su efecto protector frente a la corrosión.

Las Figuras 3.15 y 3.16 muestran el efecto producido por la protección catódica mediante ánodos de sacrificio de zinc sobre los valores de estricción y de alargamiento en rotura obtenidos en los ensayos de los aceros E500 y E690 respectivamente. La Figura 3.17 muestra la variación del índice de fragilización en ambos aceros en condiciones de protección catódica por Zn, con y sin aireación. La Figura 3.18 muestra la variación del índice de fragilización con la velocidad en condiciones de protección catódica con aireación.

El análisis micrográfico de las roturas muestra una corona exterior con aspecto frágil (cuasiclivaje) y una zona interior mayoritariamente dúctil. La extensión de la zona frágil correlaciona con el índice de fragilización obtenido para las condiciones de ensayo.

Tabla 3.5. Valores de la estricción y el alargamiento en rotura en función del ambiente para los ensayos de tracción lenta

Ambiente de Ensayo	Velocidad de deformación (s ⁻¹)	Acero					
		E500			E690		
		A (%)	RA (%)	IF (%)	A (%)	RA (%)	IF (%)
Aire	2·10 ⁻⁶	25.9	81.8		22.9	75.0	
NaCl	2·10 ⁻⁶	23.9	82.0	0.00	24.1	74.8	0.00
NaCl+Zn (aireado)	2·10 ⁻⁶	23.0	65.6	19.8	17.3	58.0	29.3
	5·10 ⁻⁷	20.6	59.0	27.8	12.0	45.2	39.8
NaCl+Zn (desaireado)	2·10 ⁻⁶	14.8	44.3	45.8	11.8	29.7	60.4
NaCl+Zn (E=-850mV)	5·10 ⁻⁷				21.4	67	10.6
NaCl+Zn (E=-1000mV)	5·10 ⁻⁷				12.4	36.0	51.0
Sol. NACE (H ₂ S)	2·10 ⁻⁶	1.4	4.3	94.7	6.1	11.5	84.7

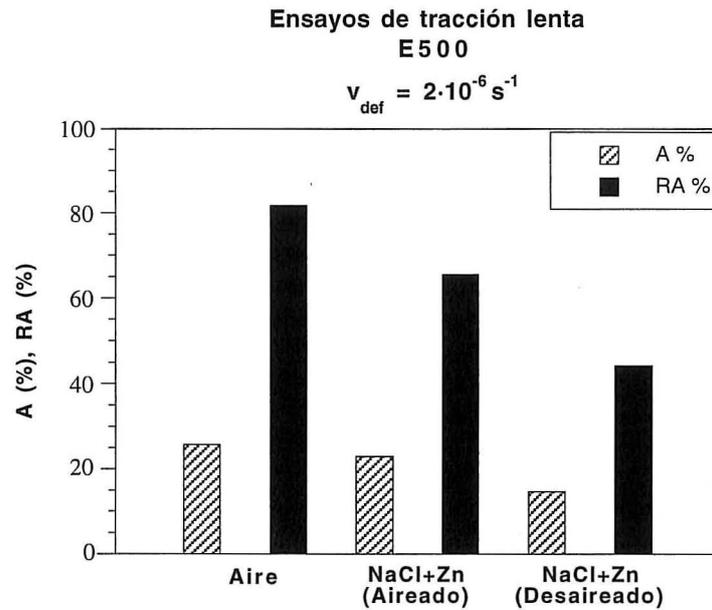


Figura 3.15. Valores de estricción y alargamiento en rotura obtenidos en diferentes condiciones de ensayos en agua marina para el acero E500

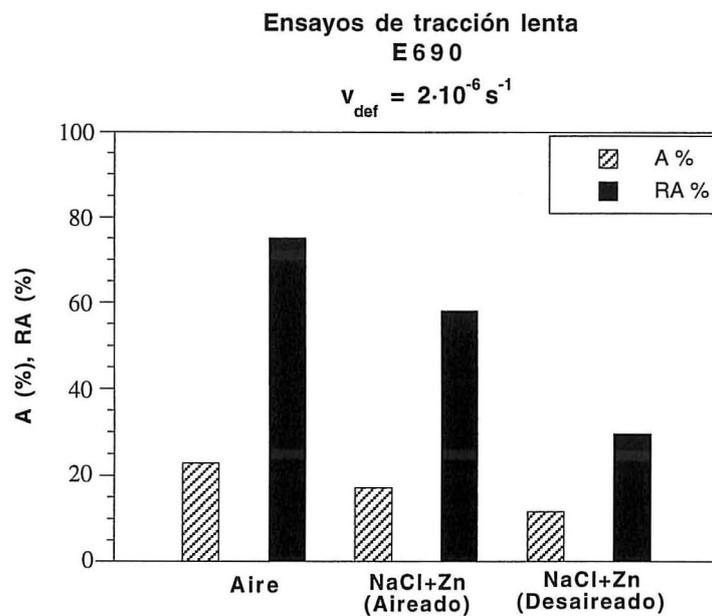


Figura 3.16. Valores de estricción y alargamiento en rotura obtenidos en diferentes condiciones de ensayos en agua marina para el acero E690

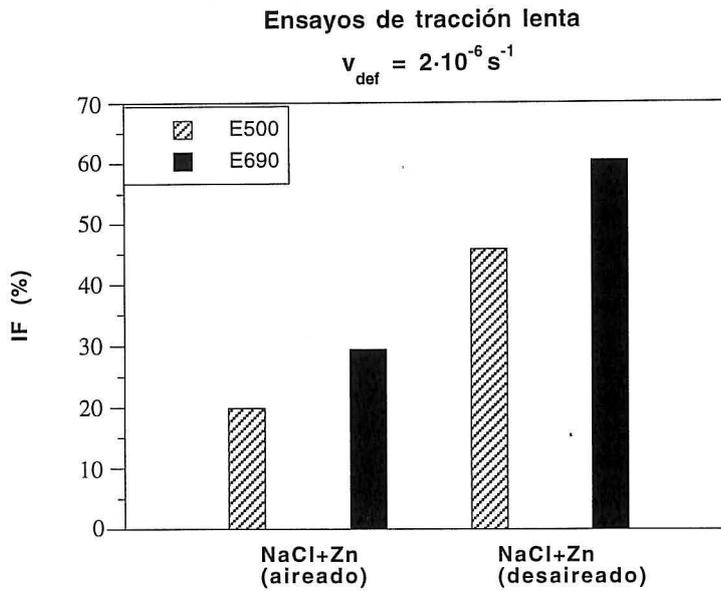


Figura 3.17. Variación del índice de fragilización con las condiciones de aireación en los aceros estudiados

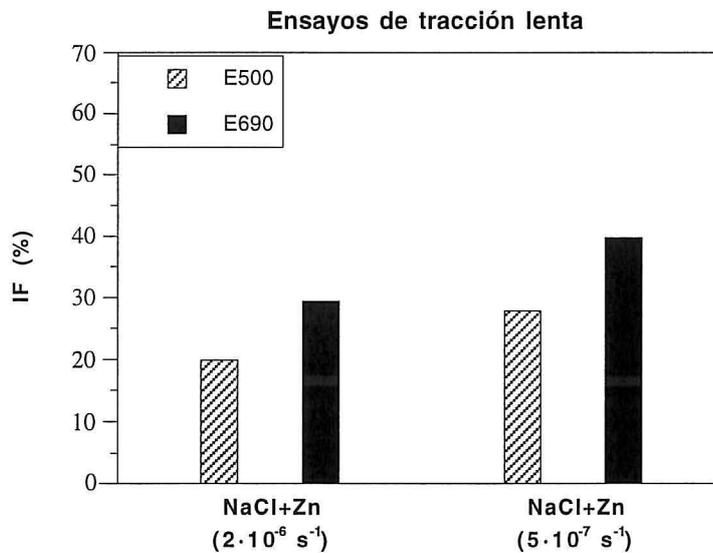


Figura 3.18. Variación del índice de fragilización con la velocidad de deformación en medio aireado

6.1.2. Susceptibilidad a fenómenos de fisuración inducida por hidrógeno

Una vez establecida para estos aceros la susceptibilidad a procesos de CBT en medio marino, manifestada a través de micromecanismos de rotura asistidos por presencia de hidrógeno [146], se trató de evaluar la susceptibilidad frente a fenómenos de fisuración inducida por hidrógeno en ambientes de mayor concentración de este elemento. Para ello se realizaron ensayos de tracción a baja velocidad de deformación en una solución NACE saturada en H_2S . Los resultados obtenidos, que también se presentan en la Tabla 3.5, muestran una gran fragilización en ambos aceros en este medio, con pérdidas de casi el 95% de su capacidad de estricción, lo que justifica su creciente susceptibilidad a procesos de fisuración inducida con el aumento de la concentración de hidrógeno en el ambiente. El aspecto fractográfico de la superficie de rotura es acorde con el nivel de fragilización alcanzado. Se constata el daño creciente en el material a través de la presencia de fisuraciones secundarias importantes. La presencia de las mismas es inversamente proporcional al nivel de estricción alcanzado.

6.2. Ensayos de caracterización de la velocidad de propagación

El comportamiento de los materiales frente a CBT se describe convencionalmente a través de las curvas que caracterizan su velocidad de propagación, da/dt , en función del factor de intensidad de tensiones, K_I . Ya se ha mostrado anteriormente en la Figura 2.5 que estas curvas presentan tres regiones. Las dos primeras definen los parámetros K_{Isc} , umbral de propagación en CBT para el medio y material estudiados y da/dt en zona II, velocidad de propagación subcrítica cuasi-constante independiente de K_I para valores inferiores a la tenacidad a fractura del material, K_{Ic} .

Los ensayos se realizaron en probetas del tipo DCB de 12 mm de espesor con entallas laterales del 15% de profundidad, cuyas características geométricas pueden observarse en la Figura 3.19.

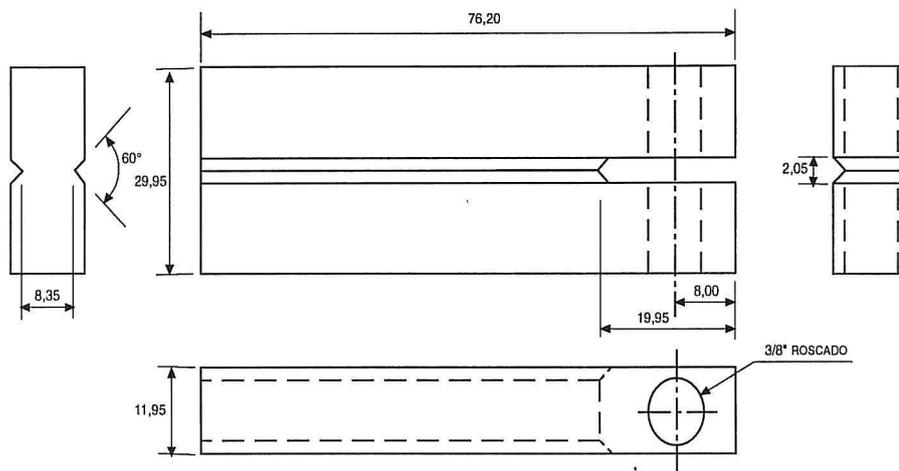


Figura 3.19. Geometría de la probeta DCB utilizada en la experimentación

Previo al proceso de carga mecánica y al de inmersión en el medio agresivo, en las probetas se realizó un proceso de electroerosión al final de la zona entallada con el fin de eliminar zonas con posibles tensiones residuales de mecanizado. A continuación se realizó una fisuración por fatiga, en una máquina universal de ensayos INSTRON 8501 y con niveles de carga controlados para evitar problemas de plastificación, hasta conseguir una longitud de la zona así prefisurada de 3 mm.

Se realizaron ensayos con desplazamiento constante mediante la puesta en carga de la probeta a través del apriete de dos tornillos enfrentados en la línea de carga. El desplazamiento relativo de la línea de carga d_{LL} se mide con un extensómetro conectado a una fuente de alimentación a través de un equipo Vishay.

Teniendo en cuenta la definición de factor de intensidad de tensiones a partir de la flexibilidad de la probeta, dependiente de la longitud de fisura a , se puede llegar a la relación siguiente [32]:

$$K_I = 19309 \cdot d_{LL} \cdot a^{-1.5} \quad (3.11)$$

donde K_I viene dado en $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ cuando a y d_{LL} se dan en milímetros.

Una vez puesta en carga, la probeta se sumerge en el medio seleccionado y periódicamente, en intervalos de tiempo dependientes de la velocidad de fisuración observada, se mide la longitud de la fisura por ambas caras de la probeta. Los parámetros tiempo, longitud de fisura y desplazamiento de la línea de carga definen la velocidad de avance de la fisura da/dt entre cada dos valores extremos de K_I correspondientes a observaciones sucesivas. La Figura 3.20 muestra una fotografía del montaje experimental preparado para su uso en uno de los ensayos.

6.2.1. CBT en ambiente marino

Para caracterizar el comportamiento de estos aceros en procesos de CBT en ambiente marino se seleccionaron inicialmente dos condiciones: la del medio en sí mismo, solución de NaCl al 3.5% en agua destilada, y con acoplamiento de Zn en medio aireado y desaireado. La Figura 3.21 muestra una fotografía de la realización de uno de estos ensayos.

Ninguno de los ensayos realizados en estas condiciones para los dos aceros han llevado a producir propagación de las fisuras, incluso para valores del factor de intensidad de tensiones, K_I , por encima de $120 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, que condujeron a una notable plastificación del fondo de fisura. Este hecho limita la representatividad de las técnicas de caracterización utilizadas basadas en la Mecánica de la Fractura Elástica Lineal.

6.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos realizados en medio marino, en los que no se produjo ningún tipo de propagación, la caracterización de la fisuración de estos aceros bajo mecanismos inducidos por la presencia de hidrógeno se realizó en medios y condiciones capaces de generar concentraciones considerables de este elemento, como son los que se inducen por polarización catódica en solución ácida.

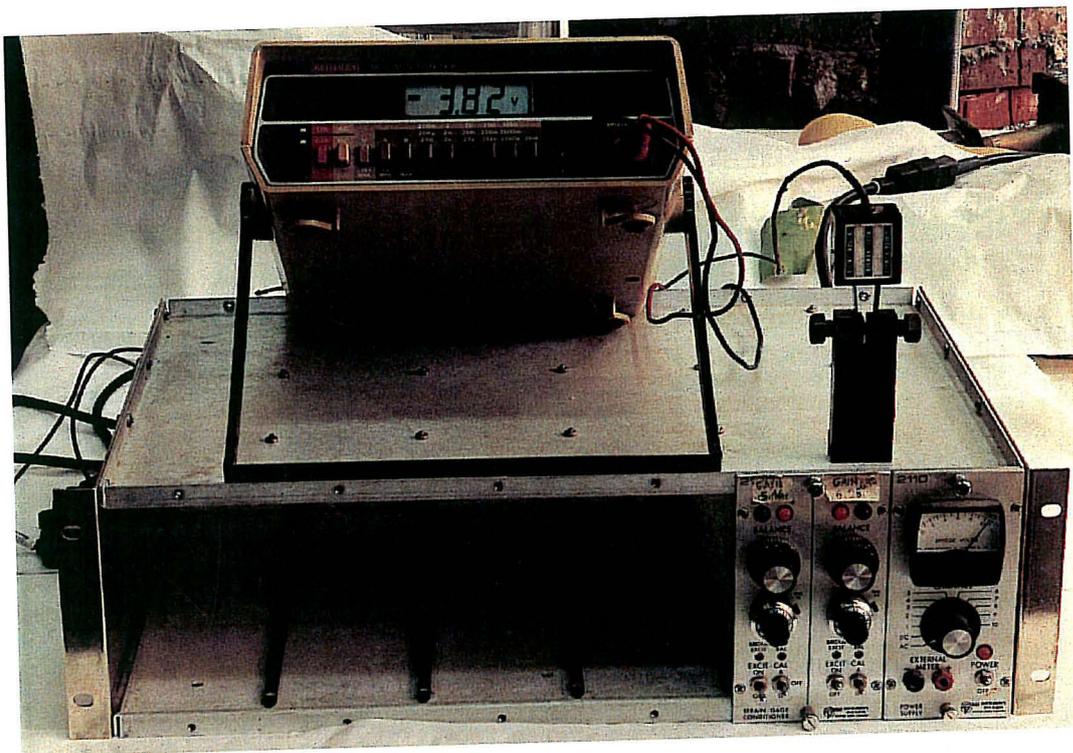


Figura 3.20. Montaje experimental preparado para un ensayo de CBT

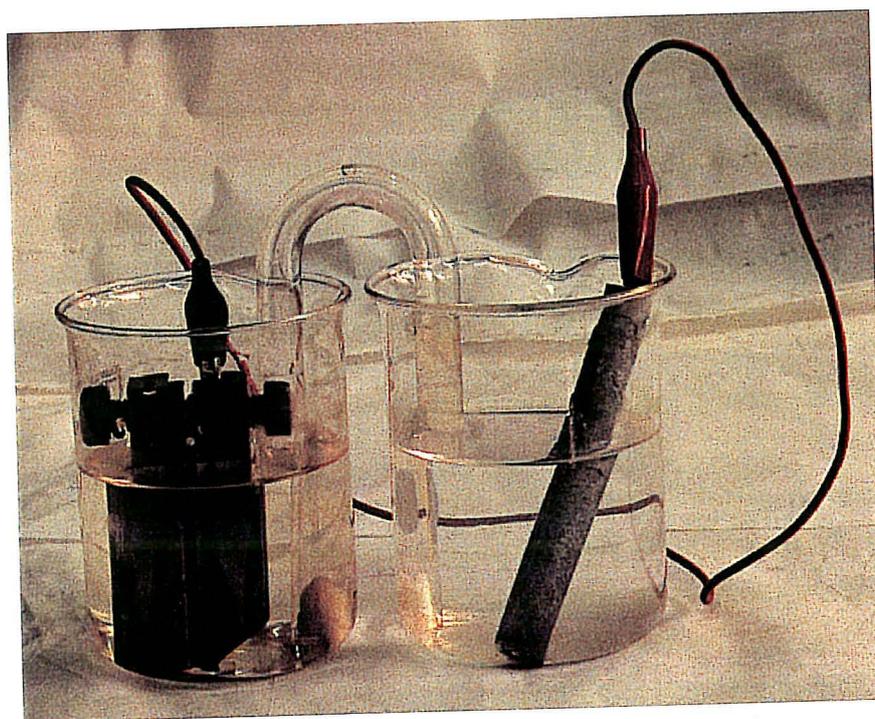


Figura 3.21. Realización de un ensayo de CBT en agua de mar simulada con acoplamiento de Zn

El proceso de polarización catódica se realizó utilizando como electrolito una solución 1N de H_2SO_4 en agua destilada conteniendo 10 gotas de CS_2 y 10 mg de As_2O_3 , previamente disuelto por litro de solución. La disolución de As_2O_3 fue preparada usando el método de Pressouyre [152]. Una rejilla de platino actúa como ánodo, siendo el cátodo la propia probeta. La adición de CS_2 y As_2O_3 pretende inhibir la recombinación molecular del hidrógeno adsorbido por la probeta procedente de la reducción electrolítica y potenciar así su absorción al interior de la muestra.

Durante el proceso de carga catódica la intensidad de corriente se mantiene constante mediante un potencióstato, siendo proporcional a la superficie de la probeta expuesta a la disolución para alcanzar una densidad de corriente previamente fijada. Con el fin de limitar la corriente total a suministrar por el potencióstato y proteger asimismo otras partes de la probeta, ésta se recubre parcialmente con una laca impermeable al hidrógeno.

Las partes de la probeta que van a estar en contacto con la disolución son previamente pulidas, primero mecánicamente con diferentes tipos de lijas, y posteriormente con un pulido electrolítico consistente en introducir la probeta durante 10 segundos en una disolución 47% H_2O - 47% H_2O_2 - 6% HF e inmediatamente sumergirla en la disolución de trabajo. Este proceso produce una superficie plana y limpia, adecuada al proceso de adsorción de hidrógeno.

Se ha tenido un especial cuidado en evitar la adherencia de burbujas que se forman en la probeta, ya que aumentan la resistencia al paso de la corriente, disminuyendo la intensidad. Para ello se introduce en la célula que contiene la disolución un agitador que es magnéticamente activado, manteniendo un movimiento constante del líquido y evitando así la formación y fijación de burbujas sobre las paredes de la probeta.

Previamente a la puesta en carga de las probetas se sometieron las mismas a un proceso de carga de hidrógeno por polarización catódica. Tras unos primeros ensayos para determinar la influencia de la duración del proceso de polarización sin carga, se estimó que una duración de 30 horas era tiempo suficiente para conseguir la máxima fragilización que se origina para cada densidad de corriente.

En los ensayos se emplearon tres densidades de corriente 1, 5 y 10 mA/cm² para cada material, E500 y E690, representativas de tres niveles de concentración de hidrógeno.

La Figura 3.22 muestra un esquema del montaje experimental utilizado en la realización de los ensayos.

En cada uno de los materiales ensayados se han determinado las curvas $da/dt-K_I$ de velocidad de propagación para las diferentes condiciones de ensayo. Las Figuras 3.23 y 3.24 presentan las curvas características obtenidas a 10 mA/cm² para ambos materiales. La Tabla 3.6 presenta los resultados de los parámetros que definen estas curvas en todos los ensayos realizados, así como el mecanismo de fisuración observado en el análisis fractográfico posterior al ensayo de las muestras.

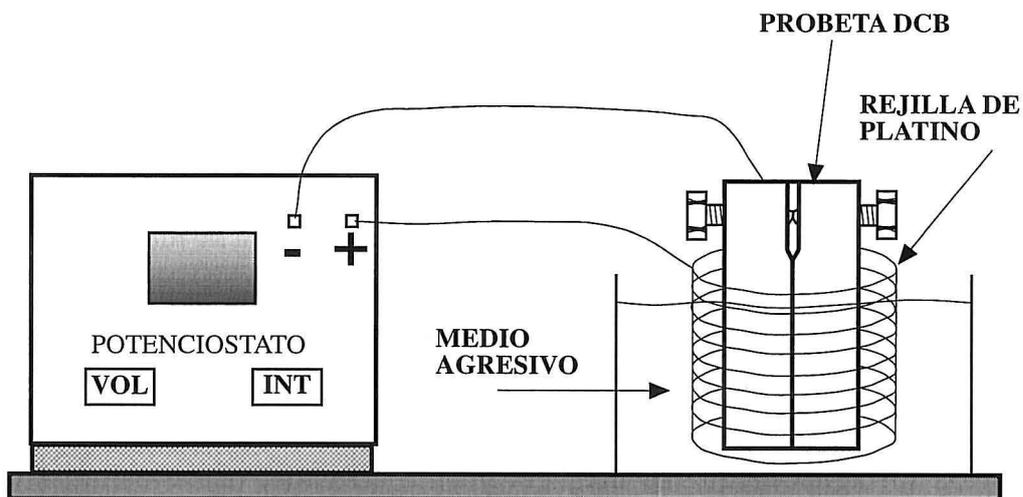


Figura 3.22. Esquema del montaje utilizado en la experimentación

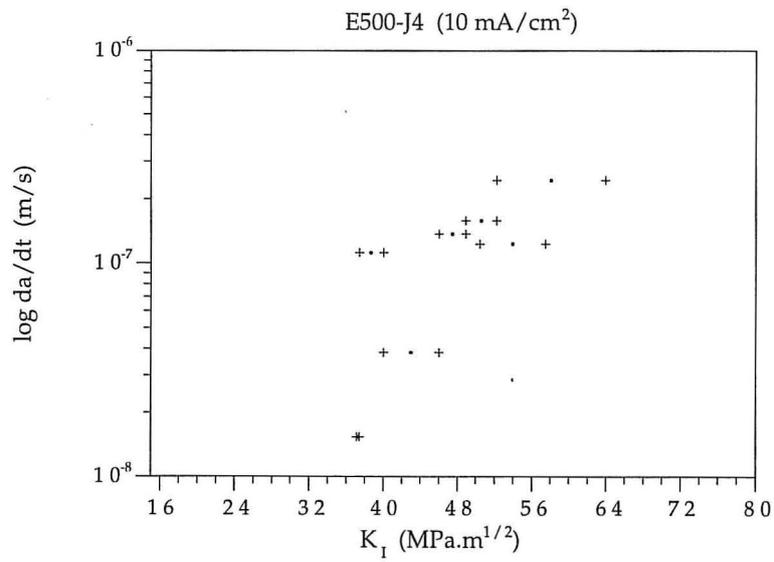


Figura 3.23. Curva da/dt - K_I para el acero E500 ensayado con una densidad de corriente de 10 mA/cm²

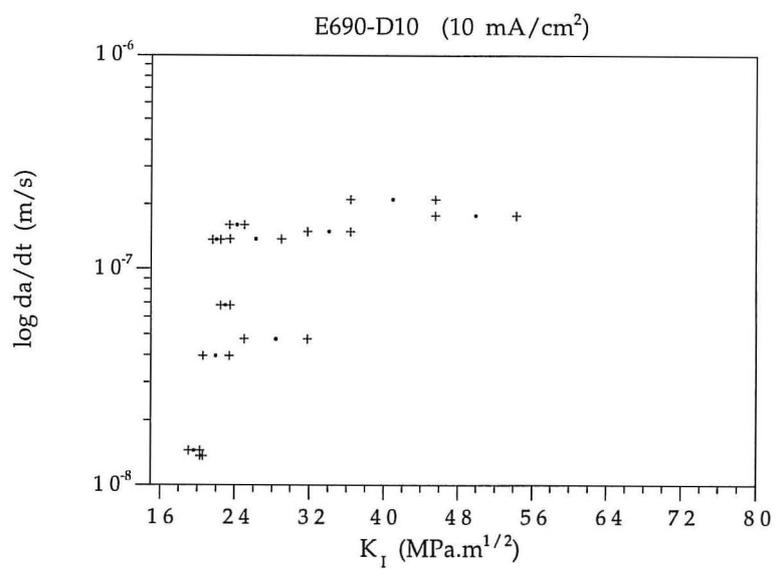


Figura 3.24. Curva da/dt - K_I para el acero E690 ensayado con una densidad de corriente de 10 mA/cm²

Tabla 3.6. Caracterización de la velocidad de propagación en ensayos de FIH

Densidad de corriente (mA/cm ²)	E-500			E-690		
	K _{ISCC} (MPa·m ^{1/2})	da/dt (m/s)	Tipo	K _{ISCC} (MPa·m ^{1/2})	da/dt (m/s)	Tipo
1	>100	NP		47	1.5·10 ⁻⁷	(2)
5	45	10 ⁻⁷	(1)	38	10 ⁻⁷	(2)
10	37	10 ⁻⁷	(1)	18	2·10 ⁻⁷	(2)

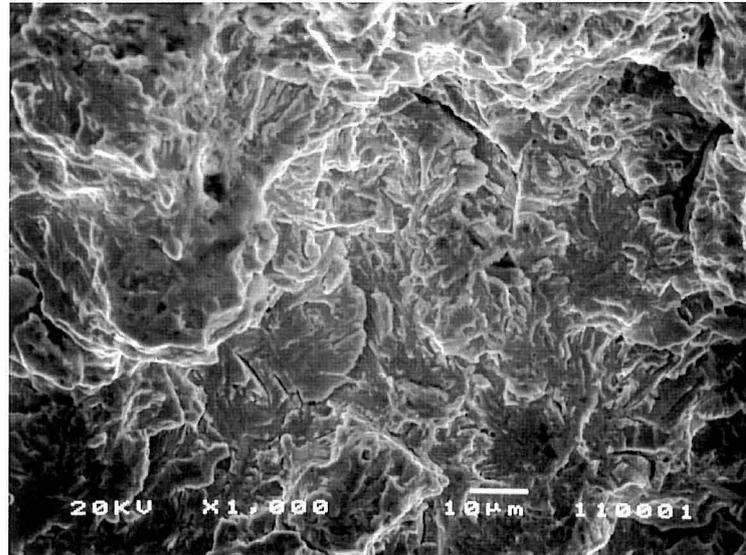
NP: No se obtuvo propagación

(1): Presencia de cuasiclivajes. Parcialmente intergranular

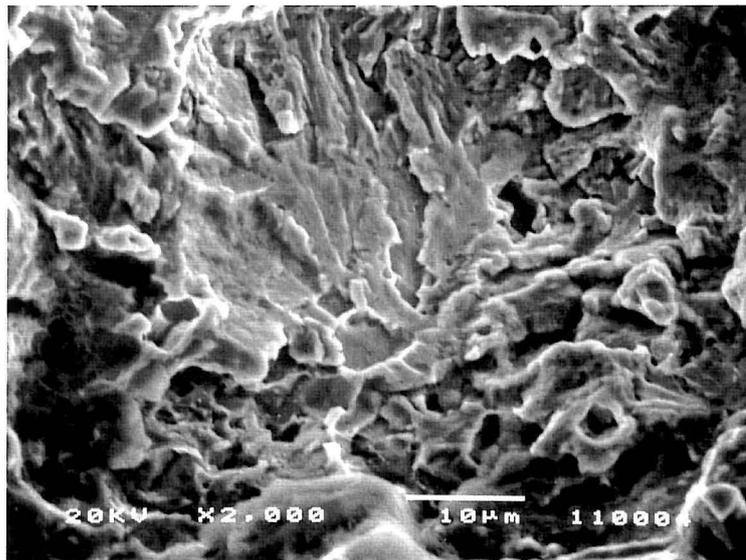
(2): IG + TG (cuasiclivajes)

Para la menor concentración de hidrógeno utilizado, correspondiente a una densidad de corriente de 1 mA/cm², el acero E500 no fue susceptible a procesos de fisuración subcrítica. Sin embargo, para densidades de 5 y 10 mA/cm² se aprecia una sensibilidad creciente a este fenómeno con la presencia de hidrógeno que se manifiesta fundamentalmente en el descenso del factor de intensidad de tensiones umbral, K_{ISCC} . Las roturas obtenidas en los dos casos fueron muy similares, por cuasiclivaje con presencia creciente con el contenido de hidrógeno de fisuración secundaria intergranular, lo que se aprecia en las micrografías de las Láminas 3.9 y 3.10.

El acero E690 se muestra más susceptible a procesos de fisuración asistidos por hidrógeno que el anterior. En él se observó propagación subcrítica en los tres niveles de carga de hidrógeno ensayados. La mayor presencia de hidrógeno hace que su umbral K_{ISCC} disminuya hasta valores de 18 MPa·m^{1/2} propios de situaciones de gran fragilidad. El tipo de rotura observado para este acero es transgranular por cuasiclivaje con presencia de roturas intergranulares creciente con la concentración de hidrógeno, lo que se aprecia en las micrografías de las Láminas 3.11 a 3.13. En ambos tipos de rotura, IG y TG, las inclusiones, como trampas de hidrógeno, tienen un gran efecto sobre la definición del camino de rotura, más patente a medida que aumenta el contenido en hidrógeno, como se puede observar en la Lámina 3.14.

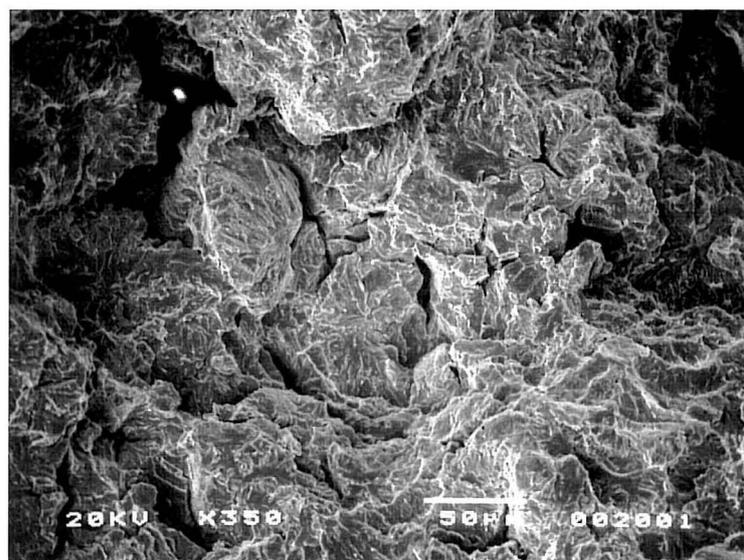


(a)

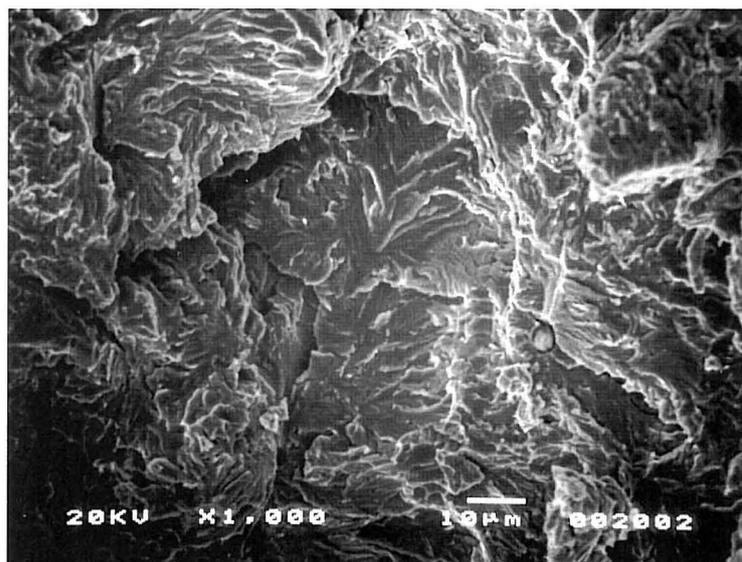


(b)

Lámina 3.9. Estudio fractográfico de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión sobre el acero E500:
(a) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura por cuasiclivaje con fisuración secundaria intergranular. Densidad de corriente 5 mA/cm²
(b) Detalle de la micrografía anterior

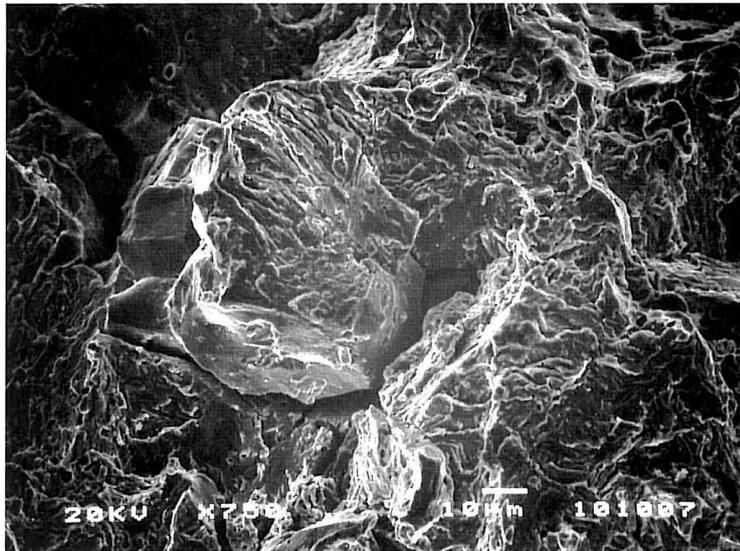


(a)

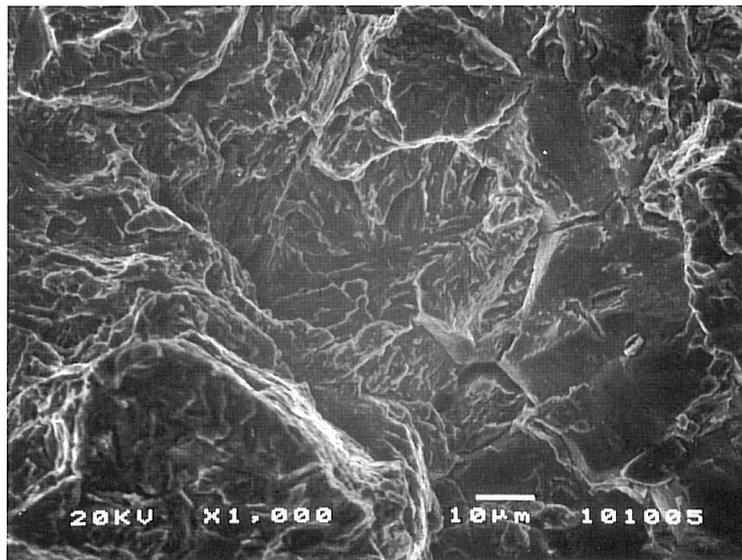


(b)

Lámina 3.10. Estudio fractográfico de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión sobre el acero E500:
 (a) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura por cuasiclivaje con fisuración secundaria intergranular. Densidad de corriente 10 mA/cm²
 (b) Detalle de la micrografía anterior

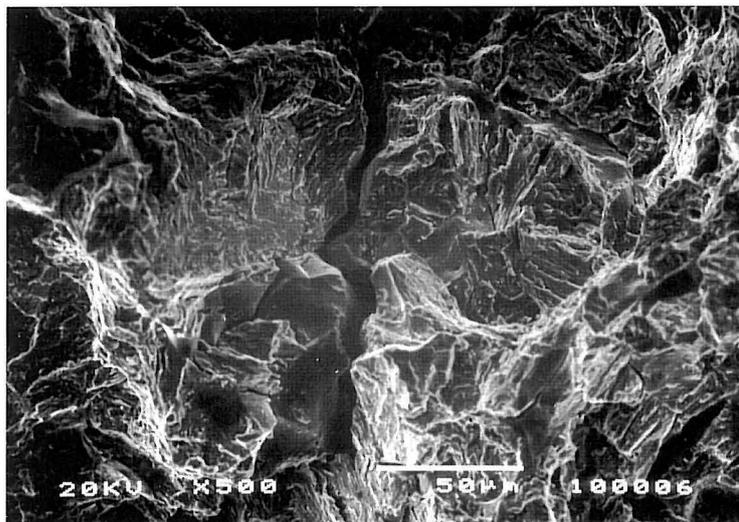


(a)

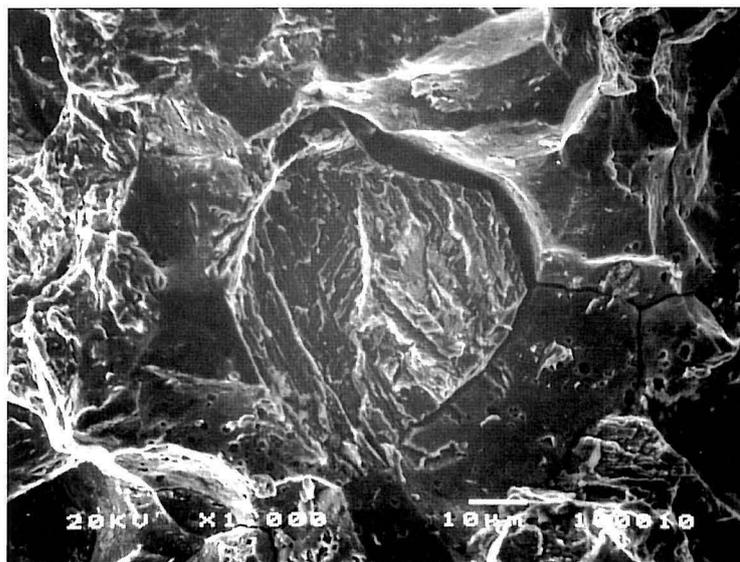


(b)

Lámina 3.11. Estudio fractográfico de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión sobre el acero E690: (a) y (b) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura por cuasiclivaje con presencia de roturas intergranulares. Densidad de corriente 1 mA/cm²

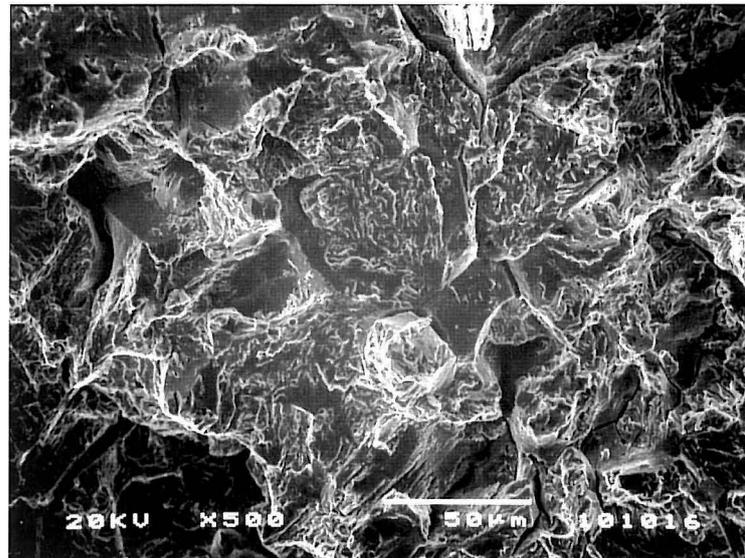


(a)

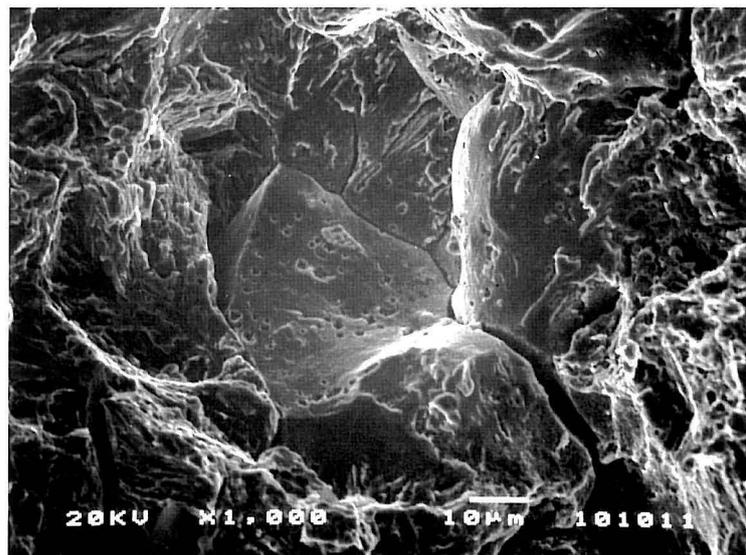


(b)

Lámina 3.12. Estudio fractográfico de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión sobre el acero E690:
 (a) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura por cuasiclivaje con presencia de roturas intergranulares. Densidad de corriente 5 mA/cm^2
 (b) Detalle en las mismas condiciones

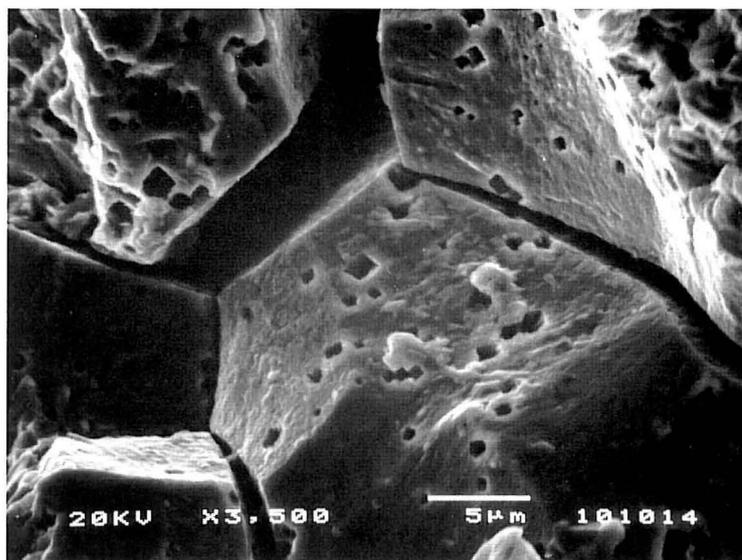


(a)

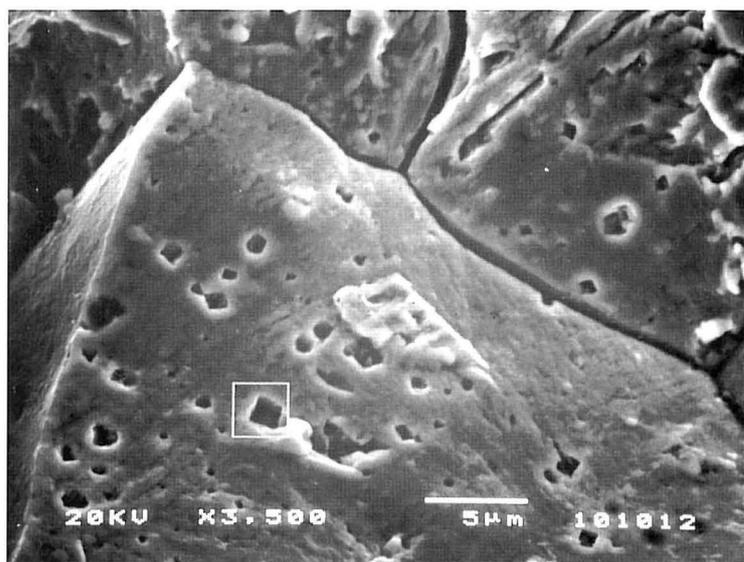


(b)

Lámina 3.13. Estudio fractográfico de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión sobre el acero E690:
 (a) Aspecto general de la superficie de propagación. Rotura por cuasiclivaje con presencia de roturas intergranulares. Densidad de corriente 10 mA/cm²
 (b) Detalle en las mismas condiciones



(a)



(b)

Lámina 3.14. Estudio fractográfico de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión sobre el acero E690: (a) y (b) Aspectos locales de la superficie de propagación. Roturas mayoritariamente intergranulares condicionadas por la presencia de abundantes inclusiones. Densidad de corriente 10 mA/cm²

Como resumen, la Figura 3.25 muestra el efecto que produce la concentración de hidrógeno, controlada por medio de la densidad de corriente, aplicada sobre la resistencia a los procesos de fisuración de ambos aceros.

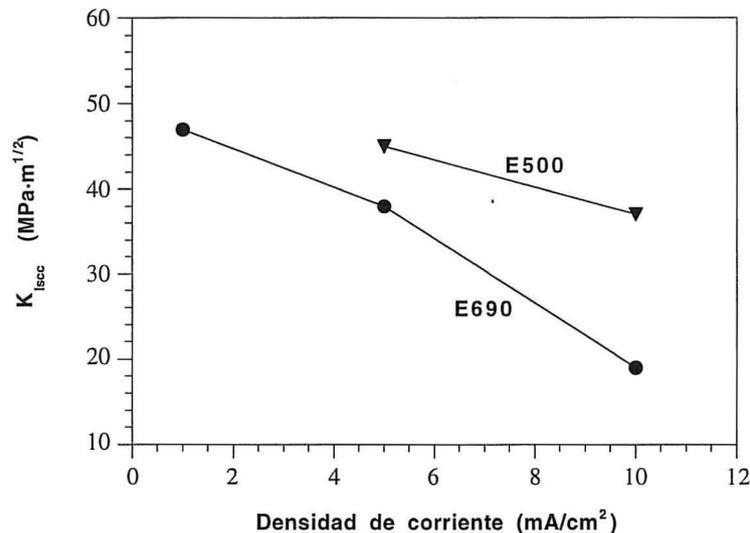


Figura 3.25. Resistencia a la CBT (K_{Iscc}) en función del contenido en hidrógeno

7. CONSIDERACIONES FINALES

Los ensayos J_R realizados al aire sobre los materiales estudiados revelan para ambos una alta tenacidad, especialmente el acero de medio límite elástico, E500, que supera ampliamente los límites de validez de la normativa vigente. La rotura en ambos materiales es dúctil por formación de microhuecos. Asimismo, de los ensayos de determinación de la curva J_R , realizados a diferentes velocidades, se deduce que no hay un efecto apreciable de la velocidad de sollicitación en el comportamiento a fractura de los materiales ensayados al aire.

Los dos aceros estudiados presentan un comportamiento adecuado frente a CBT en agua marina ya que incluso con grandes tiempos de exposición no presentan procesos de fisuración. Sin embargo, su aplicación en condiciones

ambientales más severas, susceptibles de producir mayor concentración de hidrógeno en el material, deben ser estudiadas.

Los ensayos previamente expuestos demuestran la influencia de la concentración de hidrógeno a través de los parámetros clásicos de evaluación del comportamiento frente a la fisuración, velocidad de propagación y K_{Isc} , estableciendo un cambio gradual de comportamiento de estos aceros desde situaciones altamente resistentes a la fisuración hasta otras de ostensible debilidad. Por otro lado, la caracterización de la resistencia a la fisuración de estos aceros, basada en la MFEL, no es aplicable dado que se muestran adecuadamente resistentes, desarrollando mecanismos dúctiles de propagación. Se ha podido verificar que en este caso debe recurrirse a técnicas que tengan en cuenta un grado de plastificación considerable, lo que aconseja el empleo de la Mecánica de la Fractura Elastoplástica (MFEP) para apoyar la caracterización de este comportamiento.