

PAUTAS DEL COMPORTAMIENTO DE ACEROS DE BAJA ALEACION EN CORROSION BAJO TENSION

M. V. Biezma, F. Gutiérrez-Solana, J. J. González y J. M. Varona

División de Ciencia de Materiales. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Avda. de los Castros s/n. 39005-Santander. Universidad de Cantabria.

Resumen. Se presenta un modelo simplista de propagación de fisuras en procesos de Corrosión Bajo Tensión, teniendo en cuenta mecanismos de fragilización local por hidrógeno. La aplicación analítica de dicho modelo, en aceros de baja aleación, ha permitido ajustar las distintas pautas de comportamiento en CBT, atendiendo tanto a los parámetros propios del fenómeno, da/dt y r_p , como a variables microestructurales y fractográficas.

Abstract. This paper includes a simple model of crack propagation in SCC processes, considering a local hydrogen embrittlement. Analytical applications of this model, based on the study of the SCC response of low alloy steels, allow to classify their different behaviours, attending SCC characteristic parameters and microstructural - fractographic features.

1. INTRODUCCION

Actualmente, no existe unificación de los criterios que intentan explicar y entender los fenómenos de Corrosión Bajo Tensión, a pesar del gran esfuerzo que se está realizando en este campo concreto de deterioro de metales. Los fundamentos de toda la CBT no son, ni pueden ser considerados, únicos. Este hecho es debido principalmente al gran número de sistemas material-medio existentes y a la complejidad de la influencia de todas y cada una de las variables, consideradas aisladas o conjuntamente, que, en alguna medida, participan en dicho fenómeno.

Todos los mecanismos propuestos para explicar dicho fenómeno, consideran la participación preponderante del hidrógeno originado en una semirreacción de corrosión [1,2]. Este se adsorbe, absorbe, difunde y concentra diferencialmente en el interior del material. En consecuencia, la interrelación existente entre Corrosión Bajo Tensión y Fragilización por Hidrógeno es fundamental a la hora de abordar estos fenómenos.

Trabajos previos, enmarcados en la línea de investigación del presente [3-5], han precisado las primeras pautas de modelización de los fenómenos de CBT y, en concreto, las condiciones umbrales de propagación, con el establecimiento de condiciones críticas de deformación local en la zona plástica asociada al fondo de fisura. Este modelo asume, en primer lugar, el mecanismo de fragilización local por hidrógeno y propone, en primera instancia, que la propagación de fisuras está determinada por la capacidad de movimiento del hidrógeno a través de la microestructura del material, considerando dicha propagación de forma unidireccional.

El modelo fija también las condiciones de propagación de una fisura en alcanzar una deformación crítica, ϵ^* , definida por las condiciones tensionales en el fondo de la fisura que afectan a la solubilidad del hidrógeno en la zona, las condiciones ambientales que aportan éste elemento y la microestructura del material, en un punto relacionado con un determinado elemento microestructural, situado a una distancia l^* del fondo de la fisura. Es decir, hay propagación si

$$\epsilon_p(l^*) > \epsilon_f^*(\sigma_{ij}, [H], \text{microestructura}) \quad (1)$$

siendo $\epsilon_p(l^*)$ la deformación plástica equivalente alcanzada a la distancia l^* del frente de fisura, en donde hay un aspecto microestructural que controla la propagación, y ϵ_f^* , como queda indicado, el valor crítico de deformación, para ese aspecto, considerando el hidrógeno capaz de acceder al mismo.

Una vez en propagación, cumplida la condición (1), la fisura se detiene como consecuencia del descenso de la concentración de hidrógeno con la distancia al frente de fisura primitivo, por lo que la deformación crítica aumenta. Tras este proceso de rotura local, para valores de K_I superiores a K_{ISCC} , hay un tiempo de incubación, t_i , en el que el hidrógeno se difunde hacia la nueva zona plástica, siendo atrapado por los aspectos microestructurales presentes en ella. Tras este tiempo, de nuevo se alcanzan las condiciones para la siguiente rotura local, manteniéndose la propagación. De esta manera, la microestructura controla la velocidad de propagación al estar asociado el parámetro t_i a la difusión de hidrógeno hacia el frente de fisura, presente en ese momento, lo que concuerda con anteriores trabajos [6].

Bajo el prisma de esta modelización, y entendiéndose que la propagación en CBT es una sucesión discretizada de roturas locales controlada por la presencia de hidrógeno, se han analizado los procesos de CBT según el tipo de rotura, intergranular y transgranular, así como la transición entre ambos. A modo de ejemplo, en la Figura 1 se presentan los esquemas que justifican los cambios que se producen en la zona plástica de fondo de fisura de una situación de tránsito, de intergranular a transgranular.

DE CBT, IG a CBT, TG

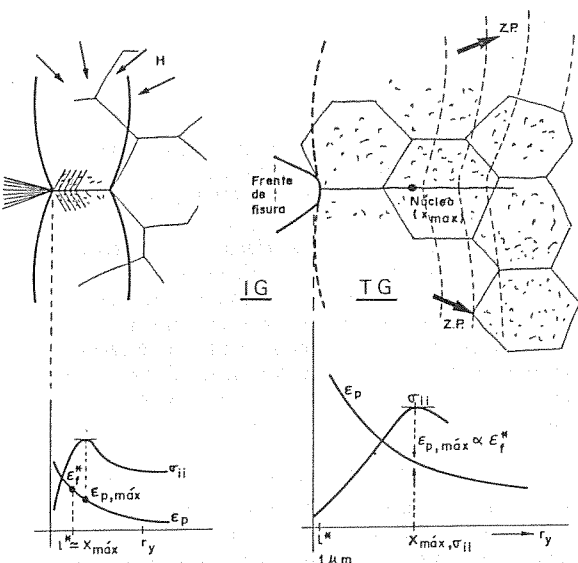


Fig. 1. Esquemas de los cambios que se producen en la zona plástica de fondo de fisura, de una situación de rotura intergranular a transgranular, en CBT.

2. MODELO DE PROPAGACION DE FISURAS EN CORROSION BAJO TENSION Y SU APLICACION ANALITICA

El modelo presentado previamente, establece unas condiciones críticas necesarias para la propagación de una fisura. La velocidad de propagación es dependiente del tiempo de incubación, t_i , durante el cual el hidrógeno se moviliza para alcanzar estas condiciones críticas en una cierta zona y, por tanto, depende de la difusividad del hidrógeno en la zona local de propagación, para las condiciones electroquímicas que establece la solución existente en el fondo de fisura [7,8], y todo ello condicionado por variables microestructurales, mecánicas y químicas [9,10]. La evaluación tanto cualitativa como cuantitativa de las interacciones de estas variables y de los mecanismos de propagación de fisuras en fenómenos de CBT, es primordial para el avance de las investigaciones llevadas a cabo en este campo.

Con base a estas consideraciones, se completa el modelo de propagación de fisuras en los procesos de CBT [11]. La Figura 2 muestra como una fisura dada, de longitud a , necesita un tiempo t_i para alcanzar las condiciones críticas asociadas a la rotura local, al cabo del cual se provoca un avance de la fisura de valor Δa_i , contenido en la zona plástica preexistente de extensión r_p . Las condiciones críticas, obtenidas tras el correspondiente proceso de difusión del hidrógeno, establecen una secuencialidad en tiempo, t_i , y posición, Δa_i , que sugieren que la velocidad de propagación esté relacionada con la difusividad del hidrógeno en el material, es decir

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} \propto D_{app} H_2 \quad (2)$$

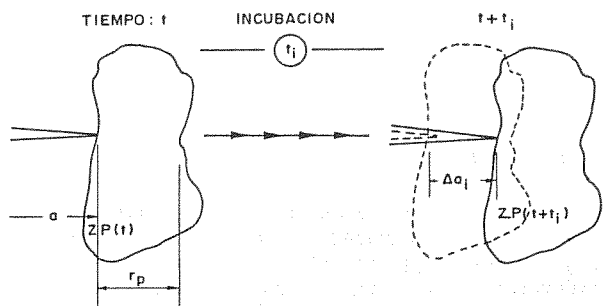


Fig. 2. Esquema que representa las condiciones críticas de propagación de una fisura dada, de longitud a , en un proceso de CBT.

Por otro lado, de la misma figura se deduce que la velocidad de propagación queda establecida por

$$\frac{da}{dt} = \frac{\Delta a_i}{t_i} \propto \frac{r_p}{t_i} \quad (3)$$

Empleando la solución a la primera ley de Fick, en caso de difusión unidireccional, entre las dos posiciones correlativas en tiempo establecidas en la Figura 2, se tendrá la expresión

$$t_i = \frac{(\Delta a_i)^2}{4D_{app}} \quad (4)$$

que llevada a (3), establece las expresiones:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} = \frac{\Delta a_i}{\Delta a_i^2 / 4D_{app}} = \frac{4D_{app}}{\Delta a_i} = \frac{4D_{app}}{x' r_p} \quad (5)$$

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} = \frac{D_{app}}{0.25 x' r_p} = \frac{D_{app}}{x' r_p} \quad (6)$$

De todo ello se deduce que la velocidad de propagación viene condicionada por la difusividad aparente del hidrógeno y el tamaño de zona plástica asociada a la fisura preexistente.

Así, atendiendo al modelo simplista propuesto, se puede considerar, como uno de los parámetros propios de los procesos de CBT, el valor $\Delta a_i = x' r_p$, es decir, la distancia en el frente de avance de fisura en donde está asegurada la fragilización en un determinado volumen del material, correspondiente a un avance unitario. Del tamaño de zona plástica asociada a la fisura, y considerando el límite elástico del material, se obtiene el factor de intensidad de tensiones, K_I , por lo que cabe resaltar la importante relación entre Δa_i y dicho factor. La relación gráfica de los dos parámetros básicos de CBT, da/dt y K_I , presenta una constancia en los valores de la velocidad de propagación, da/dt , en la Zona II o Propagación, hasta el valor umbral de la Zona I o de Parada, en donde K_I adquiere el valor de K_{ISCC} o factor umbral de intensidad de tensiones, para el que es imposible una propagación posterior de la grieta. En el análisis de los datos experimentales se ha considerado el valor de r_p para esta situación umbral.

A distancias mayores de Δa_i , la cantidad de hidrógeno en el frente de fisura disminuye bruscamente, debiendo encontrar nuevas condiciones de fragilización para otro tiempo de incubación, t_i , otro de los parámetros propios de este proceso. De esta forma, se puede conocer la velocidad de propagación da/dt , expresión (3), y que junto a K_{ISCC} constituyen los dos parámetros básicos y característicos en CBT. De todo ello se deduce, que con dos parámetros, da/dt y r_p , se define el comportamiento del material en CBT, a través de los elegidos en este modelo de propagación de fisuras, Δa_i y t_i , como alternativa a los dos parámetros clásicos, da/dt y K_{ISCC} . Aquellos están íntimamente relacionados con la difusividad de la especie fragilizante, expresión (6), indicativa de la cinética del proceso, son característicos de cada material, y dependen tanto de su resistencia mecánica y microestructura, como de las condiciones ambientales y mecánicas externas.

La expresión (6) establece que la velocidad de propagación en un proceso de CBT, es inversamente proporcional a la longitud de avance en cada proceso de rotura local, y por tanto, del tamaño de zona plástica asociado al fondo de fisura. Para un material y microestructura dados, dicha expresión establece, en escala doblemente logarítmica, una recta de pendiente -1, en la que figurará el punto que representa dos parámetros propios de CBT, previamente mencionados, r_p y da/dt .

A modo de ejemplo, en la Figura 3 se observa esta situación para un hipotético material de tratamiento térmico T1. De acuerdo con la expresión (6), el punto de corte de la recta que contiene a T1 con la abscisa $r_p=1$ define el valor de la ordenada en el origen, en la escala logarítmica utilizada. Este valor representa la relación D_{app}/x' , propia del material y del modo de rotura. De esta manera se pueden obtener los valores de difusividad de cada material a partir del modelo propuesto y de la experimentación en CBT, cuyo contraste con los valores obtenidos por otras técnicas experimentales, ya tradicionales, [12], sirven para comprobar la validez del mismo.

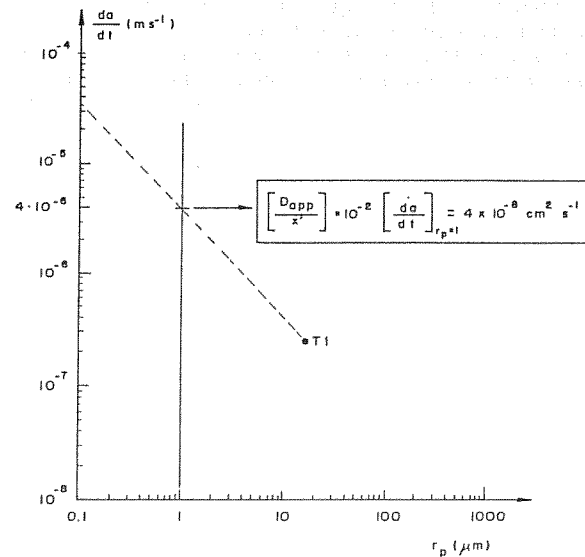


Fig. 3. Relación entre la velocidad de propagación de fisuras en estado II, frente al correspondiente tamaño de zona plástica en el umbral, para un material con tratamiento térmico T1.

3. ANALISIS DE RESULTADOS BASADOS EN EL MODELO DE PROPAGACION

Este planteamiento simplista permite establecer un análisis de los resultados obtenidos en ensayos de CBT de aceros de baja aleación, de la familia AISI 41XX, con distintos tratamientos térmicos. La Tabla 1 presenta la composición global de todos los aceros ensayados. La variación de composición más relevante viene determinada por el contenido en carbono, aunque también son importantes los diferentes contenidos en metaloides y microaleantes.

Tabla 1. Composición química de los aceros de la serie 41XX ensayados (% en peso).

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Sn	Al	Ti	As	Ca	O	N
AISI4118	0.19	0.66	0.22	0.018	0.014	0.95	0.16	0.18	0.20	0.015	0.029	0.004	0.021	-	0.0029	0.0110
AISI4118 N	0.20	1.14	0.24	0.012	0.006	1.05	1.0	0.35	0.04	0.016	0.023	0.032	0.007	0.0039	0.0017	0.0068
AISI4130	0.32	0.54	0.29	0.016	0.008	1.07	0.23	0.21	0.22	0.019	0.044	0.019	0.020	-	0.0025	0.0085
AISI4135	0.35	0.72	0.23	0.015	0.009	1.0	0.11	0.16	0.2	0.015	0.012	-	-	-	-	-
AISI4140	0.41	0.81	0.22	0.013	0.028	0.97	0.14	0.17	0.27	0.017	0.006	0.031	0.017	-	-	-
AISI4140 Ca	0.39	0.88	0.25	0.010	0.010	1.20	0.13	0.23	0.19	0.014	0.011	0.025	0.014	0.0017	?	?
AISI4140 P	0.40	0.66	0.22	0.041	0.023	1.14	0.13	0.16	0.29	0.025	0.002	0.007	0.029	-	?	?
AISI4140 S	0.36	0.86	0.23	0.016	0.087	1.04	0.14	0.22	0.19	0.023	0.003	0.004	0.012	-	-	-

Con los aceros se establecieron, en líneas generales, tres tipos de tratamientos térmicos, temple, temple y revenido y normalizado, en los que tanto las temperaturas de austenitización, como las de revenido fueron variables para cada acero [11], con el objetivo de estudiar la influencia del tamaño de grano austenítico, el nivel de precipitación en la martensita revenida, etc., en el comportamiento del material en CBT.

En la Figura 4 se reflejan los resultados obtenidos en todas las probetas tratadas de cada una de las familias de aceros estudiados, 4118, 4118N, 4130, 4135 y 4140, representando velocidad de avance de fisura frente a tamaño de zona plástica en situación umbral. Con el trazado de las rectas previamente descritas se pueden conocer los valores de D_{app} identificativos de cada material y microestructura, calculados según el modelo propuesto.

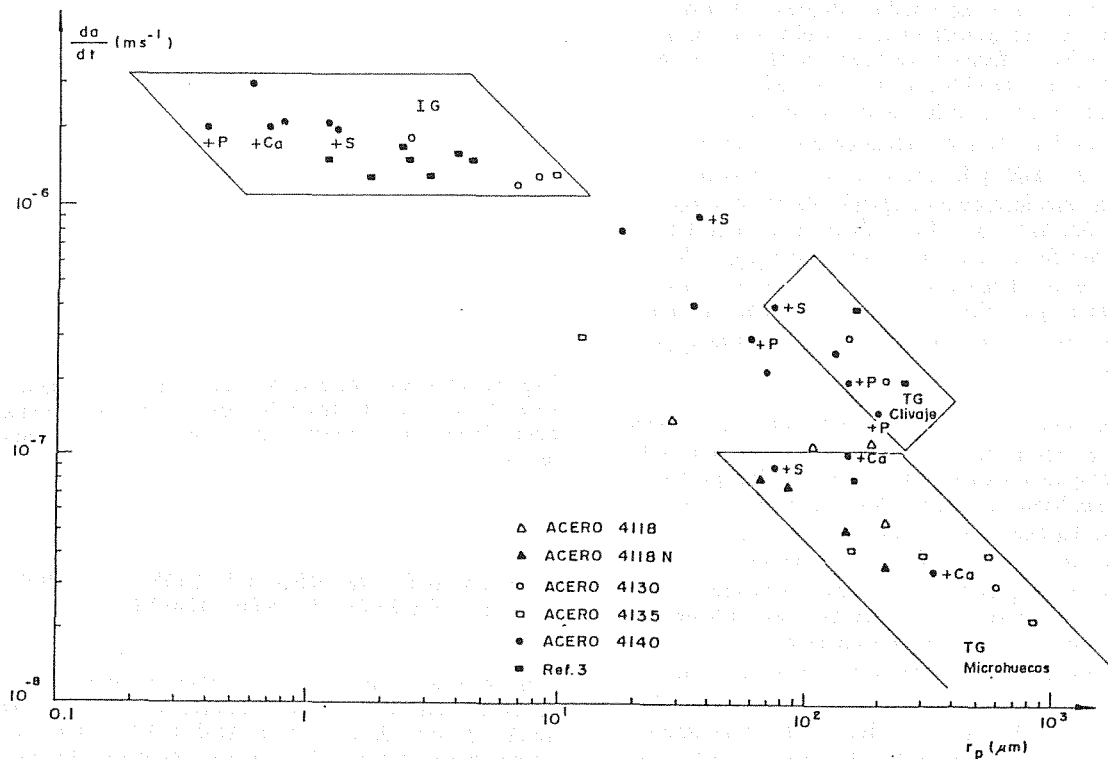


Fig. 4. Relación entre la velocidad de propagación de fisuras en estado II, frente al correspondiente tamaño de zona plástica en el umbral, para probetas templadas, templadas y revenidas y normalizadas, de los aceros 41XX estudiados.

En dicha figura se aprecia cómo la mejora en la resistencia a CBT, traducida en una disminución de los valores de la velocidad de propagación en estado II, está asociada a valores de tamaño de zona plástica cada vez mayores. En esta variación relativa se pueden identificar tres zonas independientes, atendiendo al tipo de rotura observado, que se comentan a continuación.

En primer lugar, se identifica una zona de comportamiento IG, que incluye una acusada variación del tamaño de zona plástica, que se corresponde con una pequeña variación en la velocidad de propagación. En dicha zona los valores de la velocidad de propagación oscilan entre 1×10^{-6} y 3×10^{-6} m.s⁻¹, correspondiéndose con una variación del tamaño r_p , asociada a una equivalente de la difusividad, de más de un orden de magnitud. Las probetas pertenecientes a esta zona presentan microestructuras con martensita dislocada o martensita revenida por debajo de una temperatura crítica, considerada de transición de comportamiento IG a TG.

La segunda zona enmarcada corresponde a las probetas con tratamiento de normalizado y microestructura bainítica, asociadas con rotura transgranular por semiclivaje, común en todas ellas. La velocidad de propagación se mantiene en el rango de 10^{-7} m.s⁻¹, correspondiéndose con una pequeña variación del tamaño de zona plástica, asociada a una variación de un factor de 4 en la difusividad analizada.

La tercera zona identificada incluye las roturas con comportamiento totalmente transgranular por coalescencia de microhuecos, a excepción de alguna probeta del acero AISI 4118, que presenta también semiclivaje. La variación relativa de la velocidad de propagación es notablemente superior a la apreciada en las otras zonas, quedando asociada a una variación de r_p y de difusividad de un orden de magnitud.

La dispersión apreciada en los valores de velocidad de propagación, se corresponde con la observada en la etapa experimental para cada probeta ensayada [11]. En la Figuras 5, 6 y 7 se presentan los detalles fractográficos correspondientes a las roturas intergranulares, transgranulares por semiclivaje y transgranular por coalescencia de microhuecos, respectivamente.

El análisis de los resultados, reflejados en la figura, lleva a varias consideraciones que intentan contribuir al establecimiento de una pauta general que incluya el comportamiento de los aceros estudiados que, probablemente, pueda ser extensible a otras familias de aceros.

De estos cabe resaltar, por un lado cómo con la determinación de la velocidad de propagación de fisuras y la fractografía del material ensayado en CBT, se puede delimitar r_p y por lo tanto K_{ISCC} . Por otro lado, se aprecia de forma general la acotación de los valores de la velocidad de propagación de fisuras y de K_{ISCC} , a través de r_p , con el único conocimiento de la microestructura y fractografía en CBT del material. De todo ello se desprende la importancia del conocimiento general de estas pautas de comportamiento en CBT, puesto que son de gran interés en situaciones de prediseño, selección de materiales, elección de tratamientos térmicos, etc.

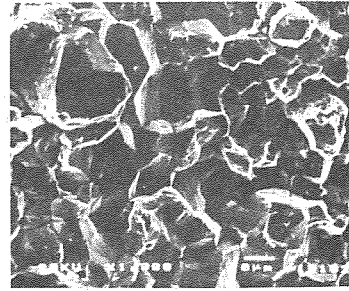


Fig. 5. Rotura intergranular pura (x1000).

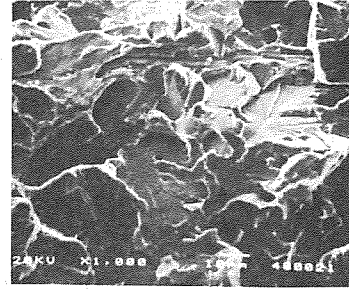


Fig. 6. Rotura transgranular por semiclivaje (x1000).

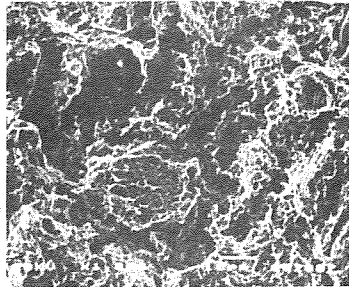


Fig. 7. Rotura transgranular por coalescencia de microhuecos (x1000).

4. CONSIDERACIONES FINALES

La presentación de este modelo simple de propagación de fisuras en corrosión bajo tensión, teniendo en cuenta mecanismos de fragilización local por hidrógeno, ha permitido ajustar los distintos comportamientos en CBT de los aceros de la familia AISI 41XX estudiados con las distintas microestructuras propias de los mismos, mediante regiones definidas por los parámetros propios de CBT, da/dt y r_p .

Este hecho es especialmente importante al permitir, a priori, acotar la respuesta de un acero de construcción de baja aleación, cuando éste vaya a trabajar en situaciones susceptibles de problemas de CBT en presencia de agua de mar, en base al conocimiento de uno sólo de sus parámetros, da/dt ó r_p , y tener los límites del otro a partir de los valores extremos de D_{app}/x' definidos por el contorno de la región donde se enmarcan. Por otro lado, y desde el punto de vista industrial, el estudio permite conocer el comportamiento en CBT de un acero conociendo solamente el aspecto de su rotura o microestructura.

5. REFERENCIAS

- [1] Staehle, R. W. "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys". Nace, 1977, pp. 180-207.
- [2] Brown, B. F. "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys". NATO Conf.(Ed. S. C. Scully) pp. 186. 1971, Bruselas.
- [3] González, J.J.. "Influencia de la Microestructura en el Comportamiento de Aceros de Alta Resistencia frente a Fenómenos de Corrosión Bajo Tensión". Tesis Doctoral. E. T. S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Cantabria, 1987.
- [4] Gutiérrez- Solana, F.; González, J. J. y Varona, J.M. "Micromecanismos de la Fisuración por Corrosión Bajo Tensión en Aceros de Baja Aleación". VI Encuentro del Grupo Español de Fractura, Sevilla, 1989
- [5] Gutiérrez-Solana, F.; González, J. J.; Biezma, M. V.; Brass, A. M.; Astiz, M. A.; Chene, J. y Varona, J. M. "Modelling the Stress Corrosion Cracking on Low Alloy Steels". Final Report. Agreement 7210-SA-901. F5.7/87. Santander, Marzo 1991.
- [6] Thompson, A. W. y Bernstein, I. W. "Advances in Corrosion Science and Technology". (Eds. M. G. Fontana and R. W. Staehle). Plenum Press, N. Y., Vol. 7, 1980, pp. 53
- [7] Parkins, R. N., "Factor influencing SCC growth kinetics", *Corrosion*, **43**, 130-139 (1987).
- [8] Chu, H. C. y Wei, R. P., "Stress corrosion cracking of high- strength steels in aqueous environments", *Corrosion*, **46**, 468-476 (1990).
- [9] Bruemmer, S. M., "Grain boundary composition effects on environmentally induced cracking of engineering materials", *Corrosion*, **44**, 364-370 (1988).
- [10] Hirth, J. P., "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", *Metall. Trans. A*, **11A**, 861-890 (1980).
- [11] Biezma, M. V. "Modelización de los Fenómenos de la Corrosión Bajo Tensión en Aceros de Baja Aleación". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid, 1991.
- [12] Brass, A. M.; González, J. J. y Gutiérrez-Solana, F. "Estudios de Permeabilidad al Hidrógeno en relación con el Comportamiento en CBT de un Acero de Baja Aleación". Asamblea General del CENIM. Vol. II., pp.353-362. Madrid, 1990.