

APLICACION DE LA DIFRACCION DE NEUTRONES EN EL ESTUDIO DE LA FRAGILIZACION POR HIDROGENO DE UN ACERO DE ALTA RESISTENCIA

M. Castellote* J. Fulla* C. Alonso* C. Andrade* I. Llorente* X Turrillas* J. Campo**

*Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja
c/ Serrano Galvache s/n 28033 Madrid Spain

** Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)

Resumen. Es conocido que el hidrógeno puede penetrar en la red de un acero por diferentes causas, como la descarga de protones a elevados potenciales catódicos o por hidrólisis ácida de los productos de corrosión existentes en una picadura, sin que hasta el momento se pueda establecer una relación entre la presencia de hidrógeno en el metal y el estado de fragilización alcanzado, siendo éste el objetivo que se aborda en el presente trabajo. Para ello, un mismo tipo de acero eutectoide de elevada resistencia, sometido a diferentes estados de fragilización por distintos mecanismos, se ha estudiado mediante difracción de neutrones. A partir del desplazamiento de los picos de Bragg de los espectros de difracción, se ha podido calcular la tensión elástica provocada por el hidrógeno como incremento de volumen en la celda cristalina del metal y correlacionarla con el estado de fragilización correspondiente.

Abstract. It is well-known that the hydrogen can penetrate in the net of a steel following different processes, as discharge of protons to high cathodic potentials or due to the hydrolysis of corrosion products in a pitting. However, it has not been possible, up to the moment, the establishment of a correlation between the presence of hydrogen in the metal and the state of embrittlement reached, which constitutes the objective of this research. For undertaken this work, one type of high resistance eutectic steel has been subjected to different fragilization states reached by different mechanisms, and has been studied by neutron diffraction. From the shift of the corresponding Bragg-peak, the elastic stress caused by the hydrogen, as an increment in the volume of the crystal cell of the different phases of the metal has been calculated and related to the corresponding state of fragilización of the steel.

1. INTRODUCCIÓN

La fragilización de los aceros de alta resistencia es un tema controvertido que suscita múltiples investigaciones ya que todavía no hay un consenso sobre el modelo que justifique el cambio de fractura dúctil a frágil en este material. Sin embargo, lo que sin duda se ha puesto de manifiesto a lo largo de los años es el papel crucial del hidrógeno, como inductor del proceso.

Es conocido que el hidrógeno puede penetrar en la red de un acero por diferentes causas, como la descarga de protones a elevados potenciales catódicos o por hidrólisis ácida de los productos de corrosión existentes en una picadura, sin que hasta el momento se pueda establecer una relación entre la presencia de hidrógeno en el metal y el estado de fragilización alcanzado, siendo éste el objetivo que se aborda en el presente trabajo.

La difracción de neutrones es una técnica no destructiva útil para estudiar cambios en los materiales debido a que su elevada penetración permite obtener información no sólo de la superficie, sino también del seno de las muestras. Si el hidrógeno penetra en la red de metal, producirá un incremento del volumen de la celda cristalina del

metal creando un estado de tensión elástica en la red que se traducirá en desplazamientos de los picos de Bragg de los espectros de difracción.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para los ensayos se ha partido de un acero eutectoide, llamado alambroón, que es el producto original utilizado en el proceso de obtención del acero trefilado, empleado en las armaduras activas del hormigón pretensado. Con el fin de aumentar su resistencia mecánica, se somete a un calentamiento suave a 300°C durante 15 minutos.

La composición química y las características mecánicas del acero están dadas en la tabla 1 y 2 respectivamente:

Tabla 1: Composición química del acero

| %C | %Si | %Mn | %P | %S |
|-----|-----|-----|-------|-------|
| 0.8 | 0.2 | 0.7 | ≤0.02 | ≤0.03 |

Tabla 2: Propiedades mecánicas del acero

| Límite elástico 0.2 % | Tensión de rotura | Alargamiento a rotura (%) |
|--------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1300 Mpa | 1870 Mpa | 7.62 |

Con objeto de explorar las posibilidades de la técnica de difracción de neutrones en la caracterización de aceros de alta resistencia, fragilizados por el efecto combinado de la tensión mecánica y el medio agresivo, se sometieron los aceros a ensayos de tracción lenta a velocidad de deformación constante [1-2], en disolución de NaHCO_3 , 0.05 M a la temperatura de 25°C . La velocidad de tracción mantenida durante el ensayo fue de $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

A través del potencial electroquímico a que se somete la muestra durante todo el ensayo, se generan dos mecanismos diferentes de fragilización del acero.

A un potencial anódico de -300 mV (SCE) se consigue reproducir la corrosión bajo tensión ya que se induce un ataque localizado, la hidrólisis ácida de los productos de corrosión del interior de la picadura, crean las condiciones que favorecen la propagación de la fisura.

A un potencial de -1200 mV (SCE) se produce la descarga de protones sobre la superficie del acero, que al difundir al interior del metal producen la llamada fragilización por hidrógeno.

Después de ensayados, la zona de los aceros correspondiente a la rotura se sometió a difracción de neutrones en el instrumento D20 del Institute Max von Laue – Paul Langevin (ILL), in Grenoble, Francia. Este instrumento está constituido por un difractómetro de dos ejes con alta intensidad de neutrones a la muestra. Asimismo el D20 está equipado con un detector PSD con 1600 celdas. La longitud de onda usada fue de 1.3 \AA , explorando un dominio angular de en 2θ desde 10° a 150° grados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos de tracción lenta

En primer lugar se realizaron los ensayos de tracción lenta de los tres tipos de aceros:

- Acero N4, ensayado al aire.
- Acero N1, ensayado a -300 mV (SCE).
- Acero N14, ensayado a -1200 mV (SCE).

En la **Fig. 1.** puede verse que los aceros ensayados en el medio agresivo, NaHCO_3 0.05 M, presentan un cierto grado de fragilización, cuando se compara con el acero ensayado en medio inerte, siendo el acero ensayado a -300 mV (SCE) el que presenta un mayor grado de fragilización.

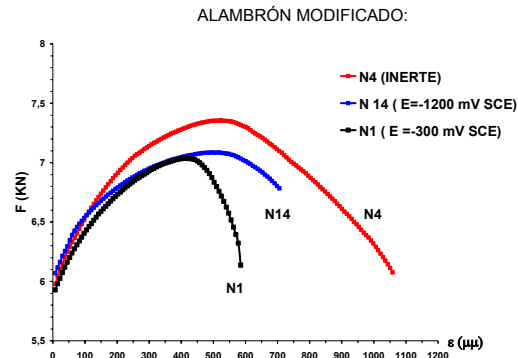


Fig. 1. Curva tensión-deformación de los tres tipos de acero

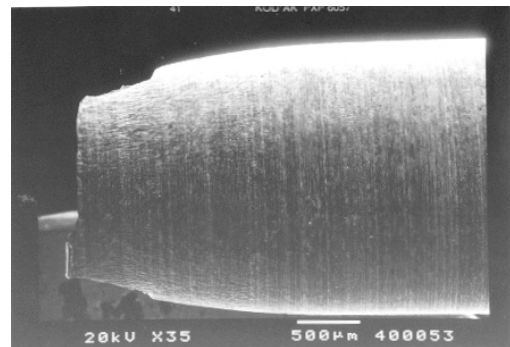


Fig. 2. Aspecto de la zona de fractura, acero N4

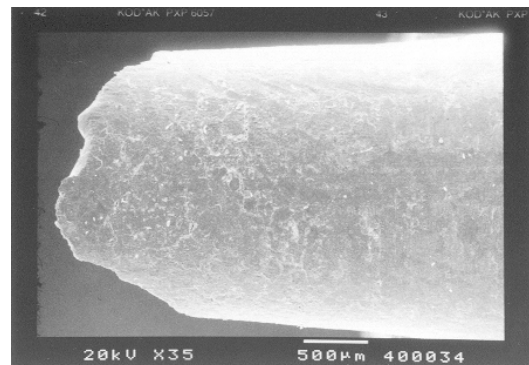


Fig. 3. Aspecto de la zona de fractura, acero N1

En las **Fig. 2., Fig. 3. y Fig. 4.** se presenta la zona próxima a la fractura donde se aprecia el aspecto de rotura frágil de los aceros ensayados en el medio agresivo con menos estricción que en el acero ensayado al aire. También se resalta la ausencia de ataque superficial en la probeta N14 debido a que el potencial de ensayo de -1200 mV (SCE) la protege catódicamente del medio corrosivo, siendo el hidrógeno generado en su superficie el causante de su fragilización.

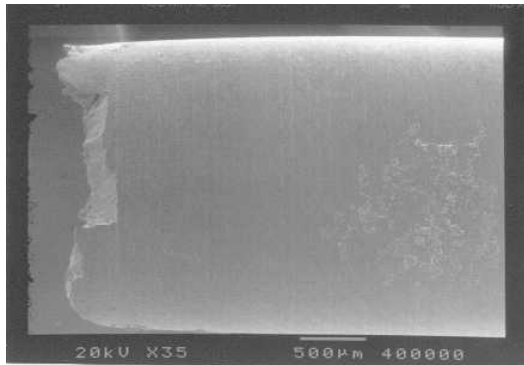


Fig. 4. Aspecto de la zona de fractura, acero N14

Difracción de Neutrones

En los difractogramas de las muestras estudiadas se identifican las dos fases constituyentes del acero estudiado: Ferrita, como fase mayoritaria, y Cementita. Para calcular el volumen de la celda unidad, se han ajustado los espectros de difracción a la suma de Gaussianas y Lorencianas, y posteriormente, se han elegido los picos de difracción en base a la bondad del ajuste, a no presentar solapamientos entre las dos fases, a su intensidad y al índice de Miller apropiado. Un ejemplo, para la muestra N4, del difractograma experimental así como del ajuste en el que se identifican picos correspondientes a las dos fases, se presenta en la Fig.5.

Para determinar el volumen de la celda unidad correspondiente a cada fase, el primer paso consiste en el cálculo de los parámetros reticulares de las mismas.

Para la fase ferrita, que cristaliza en el sistema cúbico (grupo Im3m) [3], se puede determinar el volumen de la celda unidad sólo a partir de un pico, independientemente de su índice de Miller. En función de las variables anteriormente expuestas, el pico óptimo es el correspondiente a la reflexión (211), que es el de mayor intensidad que no presenta interferencias con la fase cementita.

Para la fase cementita, que cristaliza en el sistema ortorrómbico (grupo espacial Pnma) [5] es necesario utilizar el ajuste de varios picos correspondientes a varias reflexiones [4], que en este caso han sido las (002), (022) y (221).

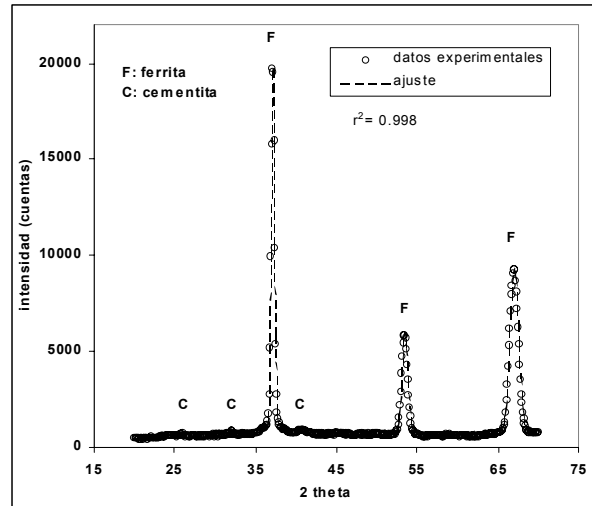


Fig.5 .Difractograma y ajuste del mismo a una curva compuesta de Gaussianas+Lorencianas. (acero N4).

Una vez conocidos los parámetros reticulares, se han determinado los volúmenes de las celdas unidad correspondientes a las dos fases para las tres muestras estudiadas. Los resultados obtenidos, junto con los intervalos correspondientes al 95% de confianza, obtenidos a partir de los parámetros estadísticos de los ajustes, se presentan en la Fig.6.

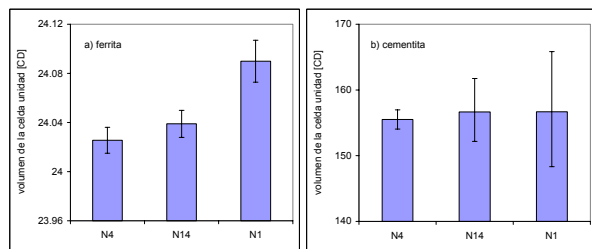


Fig.6 . Volumen de la celda unidad para las fases Ferrita y cementita en las tres muestras estudiadas

En Fig.6 . se puede apreciar que para la fase ferrita tiene lugar un aumento efectivo del volumen de la celda unidad. Para la fase cementita, a pesar de que los valores absolutos son ligeramente superiores, e iguales para los dos casos tratados, no se pueden establecer conclusiones definitivas debido a que las variaciones se encuentran dentro del rango definido por los intervalos de confianza. El aumento de volumen medido para la ferrita se atribuye a la penetración del hidrógeno en la red del metal, y está en consonancia con los resultados de fragilización determinados por la duración del ensayo de tracción lenta o por la tensión de rotura como puede verse en la **Tabla 2**

Tabla 2: Resultados de fragilización derivados del ensayo de tracción lenta

| | N4 | N14 | N1 |
|--|------|------|------|
| Duración del ensayo (horas) | 70.5 | 47 | 39 |
| Tensión de rotura (N/mm ²) | 1870 | 1659 | 1493 |

Para explicar porque el daño producido a potenciales anódicos es más acusado que el producido a potenciales catódicos hay que pensar que en el caso de potenciales anódicos se crea un ataque localizado, produciéndose picaduras donde se inicia la propagación de la fisura impulsada por el hidrógeno que se genera en la misma fisura y que penetra de una forma localizada y selectiva por la punta de la misma, mientras que el hidrógeno generado a potenciales catódicos entra en la red metálica de una forma más uniforme.

3. CONCLUSIONES

La aplicación de la técnica de difracción de neutrones al estudio de la corrosión bajo tensión, ha permitido correlacionar la fragilización del acero, estimada a partir del ensayo de tracción lenta a potencial controlado, con el hidrógeno presente en la red metálica, estimado a partir del aumento de volumen de las retículas cristalinas, ocasionado por la inclusión del hidrógeno en las mismas y calculado en base al desplazamiento de los picos de Bragg de los espectros de difracción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean dar las gracias a todo el equipo del instrumento D20 del ILL por su ayuda y dedicación. El experimento fue posible gracias al tiempo de haz (Exp. 5-25-48) financiado por Institut Max von Laue–Paul Langevin.

Los autores también desean agradecer a la Comunidad de Madrid por la ayuda prestada a la realización del proyecto “Efecto de la corrosión sobre el comportamiento estructural de vigas pretensadas” ref 07N/0058/1999, del cual se ha extraído el presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Fullea, J; Alonso, C y Andrade, C; “Métodos experimentales para evaluar la susceptibilidad de los aceros de alta resistencia a la corrosión bajo tensión” *Anales De Mecánica De La Fractura*. Vol. 18 pp 14-18 (2001).
- [2] Fullea, J; Alonso, C ; Andrade, C y Longo, "Corrosión bajo tensión de un acero de alta resistencia en presencia de cloruros" *Anales De Mecánica De La Fractura*. Vol. 19 pp 331-336 (2002).
- [3] : JCPDS International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD 2000): PDF number 06-0696; Swanson et al., *Natl. Bur. Stand. (US), Circ. 539, IV, 3* (1955).
- [4] : *International Tables for X-Ray Crystallography, Volume II, Mathematical tables*. Ed. by U. Shmueli. *published by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 1993*
- [5]: JCPDS International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD 2000): PDF number 35-0772; *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr. 25, 21, 72* (1985).