

ESTUDIO DE UN NUEVO MÉTODO DE FISURACIÓN POR VÍA ELECTROQUÍMICA DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA

J. Sánchez Montero, J. Fullea García, C. Alonso Alonso y C. Andrade Perdrix

Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, Serrano Galvache , 4, 28033-Madrid, España

Resumen. En este trabajo se presenta los resultados preliminares sobre un nuevo método de fisuración controlada utilizado para el estudio de la susceptibilidad de los aceros de alta resistencia a la corrosión bajo tensión. La innovación de este método reside en plantear el estudio del crecimiento de la fisura combinando parámetros electroquímicos y mecánicos. El estudio combina la Mecánica de Fractura y la teoría de la Movilidad Superficial.

Abstract. This paper presents the valuation of a new method of controlled cracking used to study the susceptibility of the high strength steels resistance to stress corrosion cracking. The innovation of this method resides in raising the study of the growth of the fissure combining electrochemical and mechanical parameters. The study combines the Mechanics of Fracture and the theory of the Superficial Mobility.

1. INTRODUCCIÓN

El acero de alta resistencia se emplea en estructuras de hormigón pretensado o postensado. La elevada alcalinidad de la solución acuosa encerrada en los poros de un hormigón favorece la formación de una capa de óxido que mantiene pasivas las armaduras embebidas en él. Sin embargo, este estado puede desaparecer debido a la presencia de cloruros, capaces éstos de destruir la capa pasivante incluso en medio alcalino, dando lugar a un ataque de tipo localizado. La capa de óxidos se destruye también cuando el cemento se carbonata por el CO₂ atmosférico.

Mecanismos de corrosión bajo tensión.

Hasta hoy, el proceso de corrosión bajo tensión no ha sido explicado satisfactoriamente por la mayoría de las teorías, lo que explica la existencia de una diversidad de métodos de ensayo para estudiar el comportamiento de un material en un medio dado. Los estudios en los que se combinan los conocimientos de electroquímica con los de mecánica de fractura son escasos, pues ambos son fundamentales en dicho proceso.

Numerosos mecanismos han sido propuestos para explicar la fractura de metales por efecto del medio, pero solo algunos de ellos se han mantenido vigentes. Entre ellos hay que destacar tres propuestas como los más relevantes:

1. Mecanismo de Disolución Anódica; cuyo desarrollo se debe principalmente a Parkins (1976) [1].
2. Mecanismo de Fisuración Discontinua; cuyos aspectos teóricos han sido desarrollados por Newman (1987) [2].

3. Mecanismo de la Movilidad Superficial; desarrollado por Galvele (1992) [3].

De los mecanismos expuestos anteriormente el único que permite predecir velocidades de propagación de fisuras es la Teoría de la Movilidad Superficial. Este mecanismo se basa en cuatro postulados:

1. *Primer Postulado:* el medio en el que se encuentra el metal cambia la movilidad superficial propia del metal, siendo aquellos ambientes que provocan su aumento los responsables de la fractura.
2. *Segundo Postulado:* la temperatura a la cual tiene lugar la CBT es inferior a 0.5T_m, donde T_m es la temperatura absoluta de fusión del metal.
3. *Tercer Postulado:* únicamente las tensiones elásticas son importantes en el proceso de CBT.
4. *Cuarto Postulado:* el avance de la grieta tiene lugar por la captura de vacantes.

La ecuación para estimar la velocidad de propagación (cpr) propuesta por Galvele es:

$$cpr = \frac{D_s}{L} \left[\exp \left(\frac{\sigma a^3 + \alpha E_b}{kT} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

Donde:

cpr es la velocidad de propagación de la fisura (m s⁻¹).
D_s es el coeficiente de difusión superficial (m² s⁻¹).
L es la distancia entre vacantes (normalmente 10⁻⁸ m).
σ es la tensión elástica en la punta de la grieta (N m⁻²).
a es la distancia atómica (m).
α es un parámetro adimensional.
E_b es la energía de activación en presencia de hidrógeno.
k es la constante de Boltzmann (JK⁻¹).

T es la temperatura absoluta (K).

El coeficiente de difusión superficial (D_s) ha sido estimado a partir de los datos experimentales y teniendo en cuenta el efecto del medio, el cual actúa contaminando la superficie con impurezas:

$$D_s = 7.40 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{30T_m}{RT}\right) + 0.014 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{13T_m}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde:

R es la constante de los gases ($1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T_m es la temperatura de fusión de las impurezas depositadas en la superficie (K).

Por lo tanto, según Galvele, la velocidad de propagación de la fisura depende de los compuestos insolubles formados en la superficie; los productos de bajo punto de fusión aceleran la propagación de la grieta, mientras que los productos de alto punto de fusión disminuyen la velocidad de propagación de la grieta, actuando como inhibidores de la corrosión bajo tensión.

Por otra parte, la temperatura incrementa la movilidad de las vacantes y, por lo tanto, produce un aumento de la velocidad de propagación de la fisura.

El mecanismo de la movilidad superficial también incorpora el efecto del hidrógeno en la velocidad de propagación de la fisura. Según Galvele, el hidrógeno en ciertos sistemas puede acelerar la movilidad superficial en los procesos de corrosión bajo tensión a través de la interacción con las vacantes, reduciendo la energía de activación de las mismas. Un segundo efecto que produce el hidrógeno es el de reducir los óxidos presentes sobre la superficie del metal. Al eliminar estos compuestos de alto punto de fusión se favorece el proceso de corrosión bajo tensión. La energía E_b para el hierro varía entre 0.53 eV para monovacantes y 0.71 eV para pequeños clusters de vacantes. El parámetro adimensional α representa el grado de saturación por hidrógeno de las vacantes entre las regiones sometidas a tensión y las regiones sin tensiones. Por lo tanto, α varía entre 0 y 1, siendo 1 el caso más desfavorable, es decir, para el que se produce una mayor velocidad de propagación de la fisura.

Objetivo.

Estudios previos [4, 5, 6, 7] muestran que tanto el alambrrn como el acero trefilado son susceptibles a la corrosión bajo tensión en presencia de bicarbonatos.

El presente trabajo trata de hallar un método de ensayo que permita determinar la velocidad de propagación de la fisura en los aceros de alta resistencia en medio bicarbonato. Además se pretende comparar los valores que predice el modelo de la Movilidad Superficial propuesto por Galvele [3] con los valores de velocidad de propagación de la fisura obtenidos

experimentalmente, que permita profundizar en el proceso de corrosión bajo tensión.

Por último, el estudio pretende valorar la tolerancia al daño de los aceros de alta resistencia fisurados por vía electroquímica aplicando la Mecánica de la Fractura. Hasta ahora, en los ensayos de corrosión bajo tensión y en los ensayos mecánicos se había generado la fisura mecánicamente, por fatiga. En este estudio se pretende generar y controlar el crecimiento de la fisura electroquímicamente, en medio bicarbonato, y bajo una sollicitación mecánica inferior al límite elástico.

2. MATERIAL: COMPOSICIÓN, MICROESTRUCTURA Y GEOMETRÍA

El material empleado en este estudio es un acero de composición eutectoide denominado **alambrrn**, cuya composición se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1. Composición química del alambrrn (en %_w).

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	S
0.8	0.2	0.7	≤0.02	0.20	0.074	≤0.03

El alambrrn es un acero perlítico que ha sido sometido a un paso de trefilado, de un diámetro inicial de 12 mm a un diámetro final de 10 mm. Como consecuencia de este proceso se puede observar una pequeña anisotropía, orientándose las colonias de perlita levemente en la dirección del trefilado (Fig. 1).

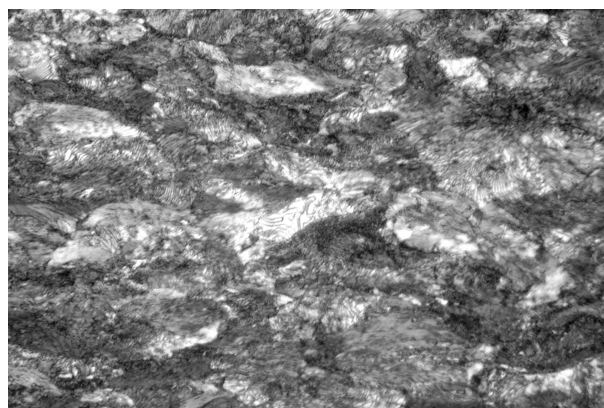


Fig. 1. Sección longitudinal de una barra de alambrrn (x500).

El alambrrn se ha tratado térmicamente a una temperatura de 250 °C durante 15 minutos [8]. La finalidad de este tratamiento es de aumentar el límite elástico desde 950 MPa del material de partida hasta 1273 MPa, valor próximo al de los aceros empleados para pretensado.

Para el caso de probetas obtenidas a partir de alambres de alta resistencia no es posible obtener geometrías normalizadas [9], siendo necesario trabajar con probetas de geometría cilíndrica. Para el diseño de la probeta empleada en los ensayos de corrosión bajo tensión se tuvo en cuenta las características de la máquina de

tracción. Se partió de probetas mecanizadas con un diámetro de 2.5 mm y una longitud de 13.2 mm.

Las propiedades mecánicas del alambrrón se muestran a continuación:

- Módulo elástico: $E = 201 \text{ GPa}$
- Límite elástico: $\sigma_y = 1273 \text{ MPa}$
- Tensión de rotura: $\sigma_{rot} = 1870 \text{ MPa}$
- Deformación hasta rotura: $\epsilon = 13.1 \%$

3. MÉTODO DE ENSAYO

El método de fisuración electroquímica bajo tensión consiste en producir un ataque anódico localizado en un medio predefinido, manteniendo el acero bajo una carga constante. El tamaño de la fisura que se forme depende, una vez fijadas las condiciones del ensayo (ambiente y potencial electroquímico) del tiempo que dure el ensayo.

Una parte necesaria para que el método funcione es definir las condiciones para que el ataque anódico tenga lugar en una zona puntual.

En el método de ensayo se combinan los parámetros mecánicos y electroquímicos, y se compone de las siguientes etapas:

1. **Ensayo potencioestático** consistente en sumergir la probeta en la solución de bicarbonato a potencial controlado y registrando la intensidad de corriente. La probeta se encuentra cargada al 80% del límite elástico. El objetivo de esta etapa es generar una zona anódica en dicho medio y controlar el crecimiento de la fisura.

2. La siguiente etapa consiste en un **ensayo de tracción lenta** al aire a una velocidad de deformación de $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y a temperatura controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Con este ensayo se pretende estudiar las propiedades mecánicas del acero valorando el daño causado al material, para lo cual se comparan los parámetros obtenidos de la curva carga – alargamiento con los correspondientes al material de referencia. Empleando la mecánica de fractura, con los datos de la tensión y del tamaño y forma de la fisura se puede determinar la tenacidad de fractura característica del material.

3. Por último se realiza un **análisis fractográfico** de la superficie de fractura con el fin de evaluar el tamaño de la fisura y la existencia o no de zonas frágiles. Además es posible determinar la reducción de área, las diferentes zonas de rotura y los óxidos formados. Para examinar la superficie de fractura se emplea un microscopio electrónico de barrido (SEM) y una lupa.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para determinar la mejor forma de localizar el ataque se ensayaron probetas en las siguientes condiciones: probetas entalladas, probetas recubiertas con resina

epoxi y, por último, probetas recubiertas con resina epoxi y entalladas.

Se realizó un ensayo de referencia con una probeta lisa, consistente en un ensayo de tracción lenta al aire.

En la tabla 2 se presentan las condiciones de los cinco tipos de probeta ensayadas.

Tabla 2. Condiciones de ensayo.

Probeta	Recubrimiento	Entalla	Potencial corrosión	Medio
1	No	Sí	Libre	Bicarbonato
2	No	Sí	-300 mV	Bicarbonato
3	Sí	No	-300 mV	Bicarbonato
4	Sí	Sí	-300 mV	Bicarbonato
5	Sí	Sí	-300 mV	Bicarbonato

Probeta n° 1: se realizó el ensayo empleándose una probeta entallada. La probeta se mantuvo en una disolución 0.05 M de bicarbonato sódico durante 96 h, a potencial libre de corrosión, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y bajo carga correspondiente al 80% del límite elástico. Posteriormente se secó la probeta y se realizó el ensayo de tracción al aire.

A la *probeta n° 2* se le realizó del mismo modo una entalla y, como en el ensayo anterior, se introdujo en una disolución 0.05 M de bicarbonato sódico, pero en este caso a un potencial electroquímico de $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. La probeta se mantuvo bajo carga correspondiente al 80% del límite elástico durante 96 h. Transcurrido este periodo, se descargó la probeta, se sacó de la celda electroquímica y se secó. Posteriormente, se realizó un ensayo de tracción al aire. En la Fig. 2 se puede observar que el comportamiento de las probetas 1 y 2 es similar, y la reducción en el alargamiento respecto a la de referencia es consecuencia de la entalla.

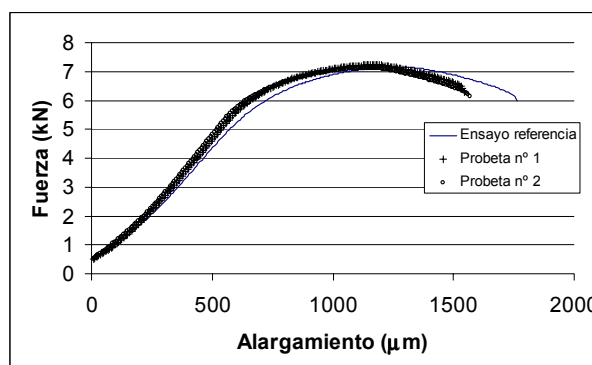


Fig. 2. Ensayo de tracción lenta al aire.

La *probeta n° 3* se recubrió con resina epoxi dejando al descubierto una pequeña “ventana”. Se realizó un ensayo bajo carga constante, manteniendo las mismas condiciones que en los ensayos anteriores: disolución 0.05 M NaHCO_3 , potencial de $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y bajo carga correspondiente al 80% del límite elástico durante 96h. Después del ensayo potencioestático se secó

la probeta y se realizó el ensayo de tracción al aire (Fig. 3). En este caso no se realizó una entalla y, como se mostrará más adelante, no se produjo fragilización o formación de fisuras, por lo que las propiedades mecánicas observadas son similares a las de la probeta de referencia.

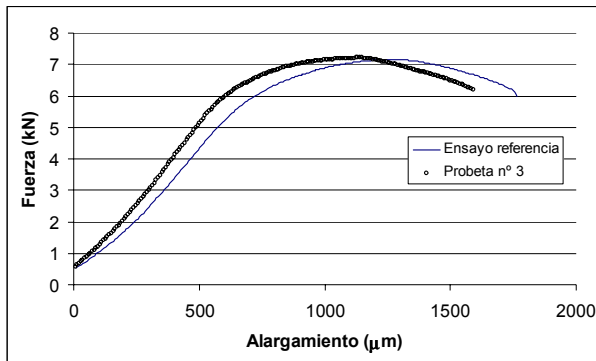


Fig. 3. Probeta n° 3, ensayo de tracción lenta al aire.

Los siguientes ensayos, *probeta n° 4 y 5*, se realizaron a probetas recubiertas con resina epoxi y entalladas, manteniendo las mismas condiciones de trabajo que en las probetas n° 2 y 3 en el ensayo a potencial y carga constante.

En la Fig. 4 y Fig. 5 se muestran las curvas obtenidas en el ensayo de tracción, una vez finalizado el ensayo potencioestático y secadas las probetas.

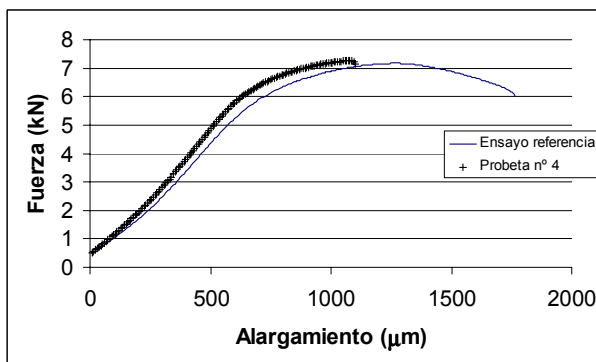


Fig. 4. Probeta n° 4, ensayo de tracción lenta al aire.

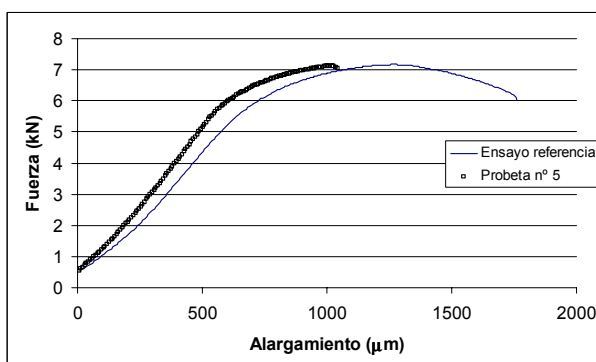


Fig. 5. Probeta n° 5, ensayo de tracción lenta al aire.

En ambos casos aparece una disminución importante en el alargamiento respecto al ensayo de referencia,

pasando de una deformación del 13.1% para el ensayo de referencia a una deformación del 9.0% y 7.9% para las probetas n° 4 y 5 respectivamente.

En la Fig. 6, Fig. 7 y Fig. 8 se muestra la superficie de fractura de cada una de las probetas. Únicamente se observa crecimiento de la fisura en las probetas n° 4 y 5, que se corresponden con los ensayos realizados a las probetas recubiertas con resina epoxi y entalladas.

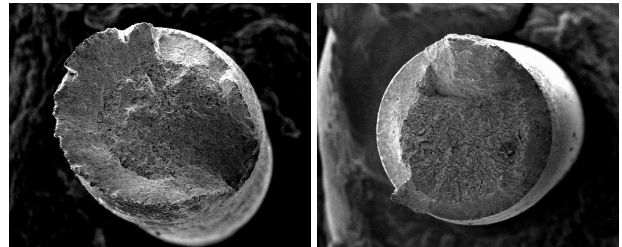


Fig. 6. Probeta n° 1 (izqda) y n° 2 (dcha).

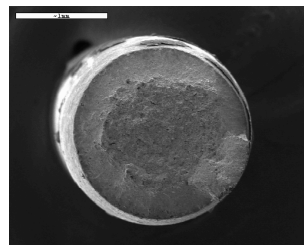


Fig. 7. Probeta n° 3.

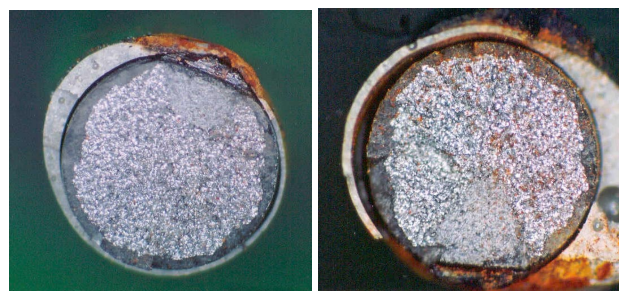


Fig. 8. Probeta n° 4 (izqda) y n° 5 (dcha).

Para las probetas n° 4 y 5 se encontró que en la superficie de fractura aparecía rotura con clivaje, localizada en la zona central de la misma y delimitada por la fisura y el borde. En la Fig. 9 se muestran dos fotografías realizadas en el SEM de zonas con clivaje en ambas probetas.

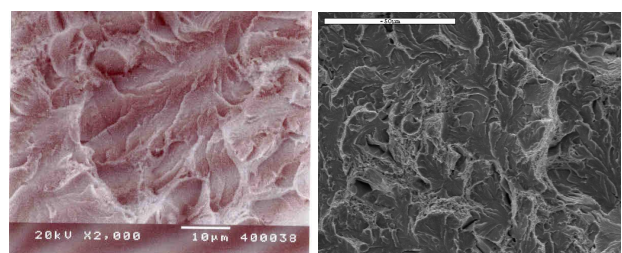


Fig. 9. Clivaje en la superficie de fractura.

La obtención de una superficie de fractura frágil concuerda con la reducción en el alargamiento observado en los ensayos de tracción al aire para las

probetas n° 4 y 5 respecto al resto, donde no se apreciaba clivaje en la superficie de fractura ni la formación de fisuras.

Por lo tanto, para que se produzca el avance controlado de la fisura se requiere que se cumplan las dos condiciones; que la probeta está protegida –en este caso con resina epoxi– y que tenga una entalla mecánica.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Velocidad de propagación de la fisura. Teoría de la Movilidad Superficial.

A través del estudio de la superficie de fractura es posible obtener la velocidad de crecimiento de la fisura (cpr) midiendo la distancia del frente de la fisura a la entalla y teniendo en cuenta la duración del ensayo potencioestático bajo carga constante (tabla 3).

Tabla 3. Velocidad de propagación de la fisura en bicarbonato sódico.

ENSAYO	Tamaño fisura (mm)	Duración ensayo (h)	cpr (m/s)
n° 4	0.60	96	$1.74 \cdot 10^{-9}$
n° 5	0.81	98.08	$2.29 \cdot 10^{-9}$

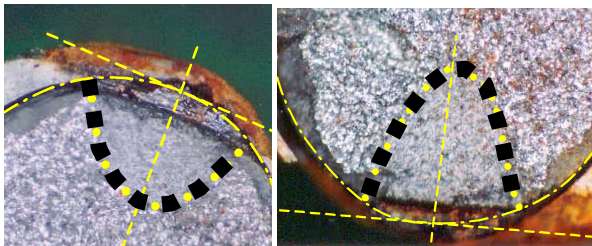


Fig. 10. Tamaño de la fisura de las probetas n° 4 y 5.

En la Fig. 11 se comparan los valores experimentales con los que predice la Teoría de la Movilidad Superficial, teniendo en cuenta la formación de diversos óxidos, como el óxido ferroso, el óxido férrico y la magnetita, con o sin la intervención del hidrógeno.

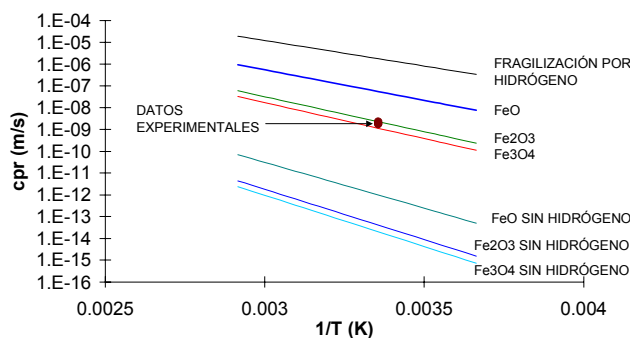


Fig. 11. Velocidad de crecimiento de la fisura.

Según la Teoría de la Movilidad Superficial (Fig. 11) y los datos obtenidos experimentalmente, durante la propagación de la fisura se estaría formando óxido

férrico y magnetita. Además, es necesario tener en cuenta el efecto del hidrógeno, ya que si no interviniese se obtendrían velocidades de propagación inferiores, entorno a 10^{-14} m/s.

Los óxidos se han observado principalmente en la entalla (Fig. 12), y los que aparecen en la fisura se corresponden con óxidos que probablemente procedieran de la entalla y se desplazaran durante la rotura de la probeta.

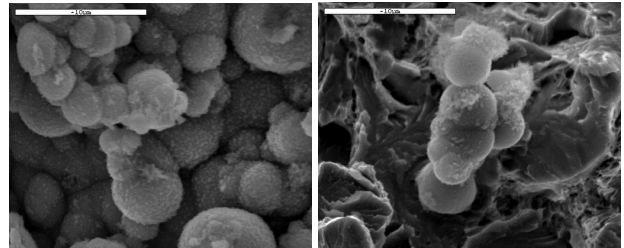


Fig. 12. Óxidos formados en la entalla.

Tenacidad de fractura del alambrrón.

Para el cálculo de la tenacidad de fractura se parte de una geometría cilíndrica con una fisura superficial, como se muestra en la Fig. 13.

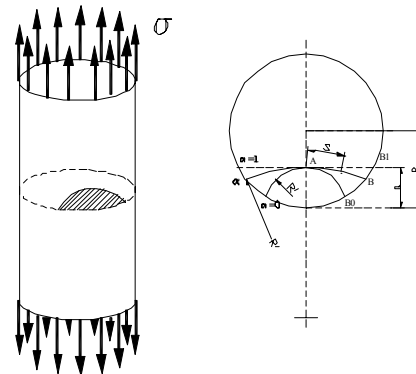


Fig. 13. Fisura superficial en un alambre.

Para dicha geometría [10] se puede calcular la tenacidad de fractura a partir de las ecuaciones de Valiente [11] y de Levan [12]. En la Fig. 14 se muestra el valor del factor de forma en función del tamaño de la fisura (a) y del radio de la probeta (R).

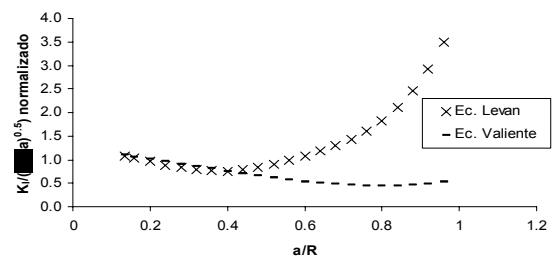


Fig. 14. Cálculo del factor de forma para una geometría cilíndrica.

La ecuación de Valiente se encuentra limitada para valores de a/R inferiores a 0.4, valor a su vez inferior a los obtenidos experimentalmente, que se encuentran comprendidos entre 0.6 y 0.8. Por ello se ha empleado la ecuación de Levan y los valores críticos del factor de intensidad de tensiones obtenidos en ambos ensayos son respectivamente 79 y 139 MPa m^{1/2}.

Estos datos se encuentran próximos a los valores de tenacidad de fractura de un acero eutectoide trefilado [13] y son superiores al valor obtenido por Caballero para el mismo acero [8]. Esta discrepancia puede ser atribuida a que en este ensayo se han empleado probetas que no se encuentran normalizadas y además el diámetro es excesivamente pequeño, lo cual no permite trabajar en condiciones de tensión plana. Para comprobar esta discrepancia se plantea como trabajo futuro realizar ensayos en probetas de mayor diámetro.

6. CONCLUSIONES

Tras los experimentos realizados, basados en una nueva propuesta metodológica para el análisis de los parámetros mecánicos y electroquímicos que intervienen en los procesos de Corrosión Bajo Tensión del alambro, se pueden enunciar, en base a los resultados obtenidos, las siguientes conclusiones:

- Se puede producir una fisura a un acero cargado y sometido a un potencial controlado siempre que se localice la zona de ataque anódico.
- El método de generación de fisura electroquímica requiere localizar el ataque, por ejemplo recubriendo con resina epoxi, y una activación del acero por medio de una entalla mecánica.
- El método de ensayo utilizado permite determinar la velocidad de propagación de la fisura en los aceros de alta resistencia en medio bicarbonato, mostrando un método alternativo a la fisuración por fatiga.
- Existe una relación entre las variables mecánicas y electroquímicas determinantes del proceso de corrosión bajo tensión, que aparece reflejada en la Teoría de la Movilidad Superficial desarrollada por Galvele cuyos resultados son equiparables a los obtenidos en los ensayos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Fomento la financiación concedida para la realización del proyecto "Métodos no destructivos y estrategias para el control de la corrosión de los cables de estructuras de hormigón pretensadas".

REFERENCIAS

[1] Parkins, R. N. "Metal Environmental Reactions" Vol. 1, Ed. Newness Butterworths, 1976.

- [2] Sieradzke, K y Newman, R. C. "Stress Corrosion Cracking" Journal of Phys. And Chem. of Solids, Vol. 48, nº 11, 1987.
- [3] Galvele, J. R. "Surface Mobility Mechanism of Stress Corrosion Cracking" Internacional Conference: Advances in Corrosion and Protection, 1992.
- [4] Alonso, M. C., Andrade, C., Procter, R. P. M. y Saenz de Santa María, M. "Susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero pretensado en disoluciones de NaHCO₃" Hormigón y acero, nº 166, pp. 121-126, 1988.
- [5] Acha, M., Alonso, M. C. y Andrade, C. "Corrosión bajo tensión de alambres de acero de pretensado, en medios alcalinos conteniendo sulfatos" Hormigón y acero, nº 175, pp. 89-93, 1990.
- [6] Fullea, J. "Experimental methods to evaluate the susceptibility of pre-stressing steels to stress corrosion cracking" Inter. Workshop Failures of Post-Tensioned Concrete Structures, Messina, 2000.
- [7] Gonzalez Gasca, M. C. "Modelización de los procesos de corrosión bajo tensión para aceros de alto límite elástico en relación con su susceptibilidad a la fragilización en medios agresivos." Tesis doctoral, 2003.
- [8] Caballero, L., Fullea, J., Alonso, M. C. y Andrade, C. "Environmentally Assisted Cracking of Pearlitic Steels in Simulated Carbonated Concrete Pore Solutions" 15th Int. Corrosion Congress, Granada, 2002.
- [9] ASTM E 399-78 "Test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials" 1997.
- [10] Elices, M. "Mecánica de la Fractura" Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos. Madrid, 1996.
- [11] Valiente, A. y Elices, M. "Premature Failure of Prestressed Steel Bars" Engineering Failure Analysis, Vol. 5, nº 3, pp. 219-227, 1998.
- [12] Levan, A. y Royer, J. "Part-circular surface cracks in round bars under tension, bending and twisting" Int. Journal of Fracture, 61, 71-99 (1993).
- [13] Valiente, A. "Tolerancia al daño de aceros de alta resistencia para armaduras activas" Seminarios CEMCO, Madrid, 2001.