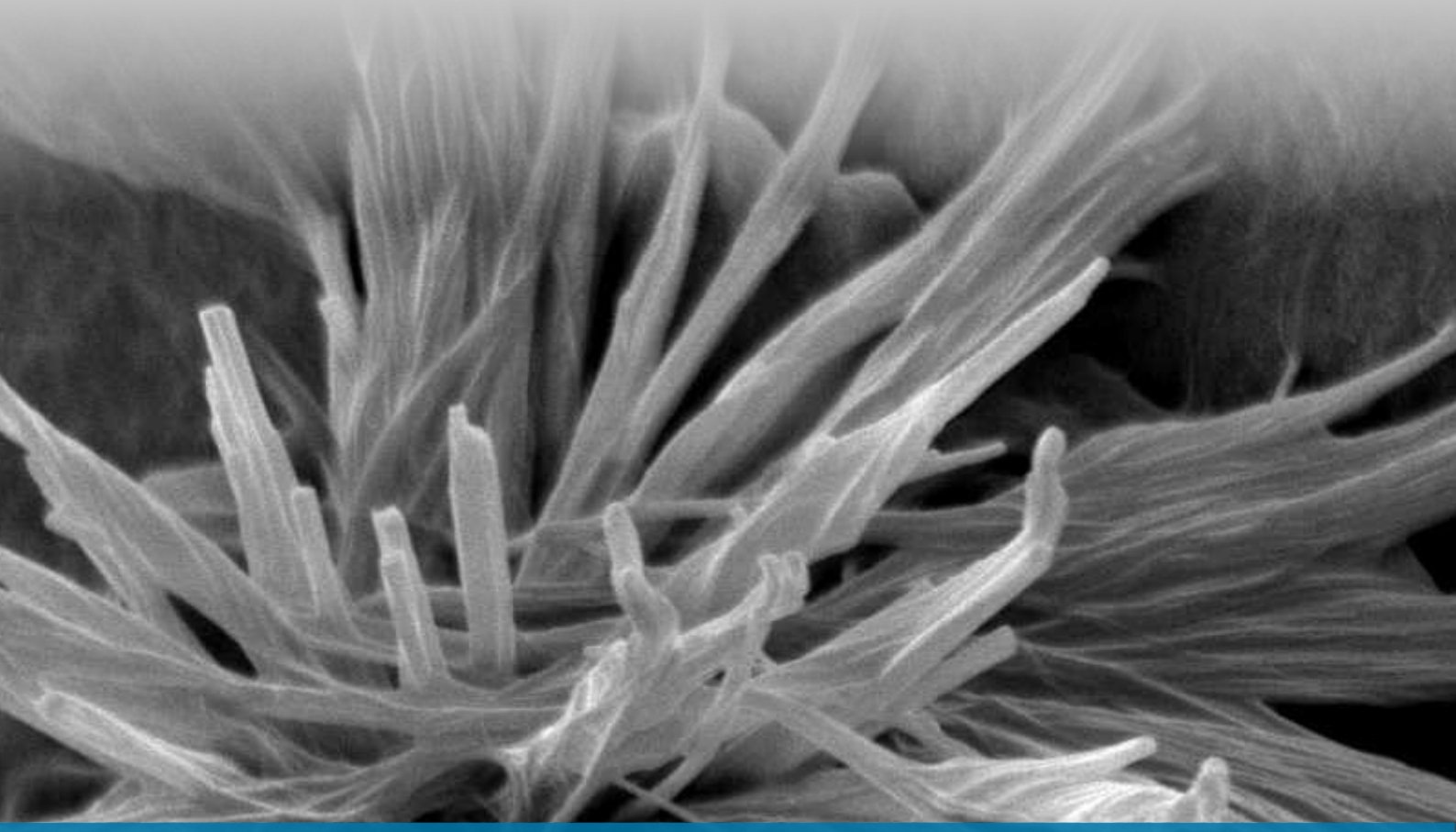
Revista Española de MECÁNICA DE LA FRACTURA



ISSN: 2792-4246

Volumen 6
Julio 2023

Editado por la Sociedad Española de Integridad Estructural
Grupo Español de Fractura

Fotografía titulada *"ALIEN, el noveno pasajero?"*, autores Tobias Abt, Miguel Sánchez Soto y M.Lluisa Maspoch de la Universidad Politécnica de Cataluña. Corresponde a una micrografía de Butilentereftalato cíclico polimerizado y modificado con resina epoxi (pCBT/EP), atacado con THF. 2er puesto del concurso de Fotografía Científica organizado por el Grupo Español de Fractura en la edición del año 2023 correspondiente al 39 Congreso del Grupo Español de Fractura GEF2023 celebrado en Gijón del 22 al 24 de Marzo de 2023

Esta edición de la REVISTA ESPAÑOLA DE MECÁNICA DE LA FRACTURA contiene parte de las comunicaciones presentadas en el 39 Congreso del Grupo Español de Fractura GEF2023. Todos los textos de dichas ponencias se encuentran publicados en los volúmenes 5 y 6 de la revista.

Esta edición está editada por los miembros de la Junta Directiva de la Sociedad Española de Integridad Estructural – Grupo Español de Fractura SEIE-GEF, siendo sus miembros los siguientes:

Francisco GÁLVEZ DÍAZ-RUBIO (Presidente)
Alicia SALAZAR LOPEZ (Secretario)
Luis TÁVARA (Tesorero)
Miriam LORENZO-PEÑUELAS
Carlos NAVARRO PINTADO
Cristina RODRIGUEZ GONZÁLEZ
Gonzalo RUÍZ LÓPEZ
Orlando SANTANA PÉREZ

Revista Española de
MECÁNICA DE LA FRACTURA
Volumen 6 –Julio 2023
ISSN: 2792-4246
Editado por la Sociedad Española de Integridad Estructural - Grupo Español de Fractura SEIE-GEF

PRESENTACIÓN

El contenido de los volúmenes 5 y 6 de la Revista Española de Mecánica de la Fractura, que se edita por tercer año consecutivo, corresponde a la recopilación de los trabajos del congreso anual de la Sociedad Española de Integridad Estructural del Grupo Español de Fractura (SEIE-GEF), en su edición número 39 celebrada en Gijón, Asturias, del 22 al 24 de marzo de 2023.

Los congresos del Grupo Español de Fractura son reuniones científicas que se celebran anualmente desde el año 1984 de forma ininterrumpida. Estos encuentros se han convertido en una cita ineludible para todos los científicos y técnicos dedicados al estudio de la fatiga y fractura de materiales y elementos estructurales y representan una oportunidad excepcional para el intercambio de impresiones, presentación de avances y divulgación de los trabajos realizados por los investigadores de este apasionante campo de la ingeniería. Los congresos del GEF sirven, además, como un foro de intercambio de ideas y de resultados de investigación, en el que se fomenta especialmente la participación de los jóvenes investigadores.

La organización del presente congreso, ha correspondido a cargo de Cristina Rodríguez González, de la Universidad de Oviedo, que contó con la colaboración de Francisco Javier Belzunce Varela, Covadonga Betegón Biempica, Guillermo Álvarez Díaz, Víctor Arniella Guzmán y Luis Borja Peral Martínez. Quiero destacar su gran labor y empuje, y el éxito de participación tanto de asistentes como de ponentes.

Quiero destacar también el enorme trabajo y empuje de la junta directiva de la sociedad. La dedicación durante muchos días, horas interminables, reuniones presenciales y virtuales. Por ello no quiero dejar de citar a Alicia Salazar, Cristina Rodríguez, Jesús Manuel Alegre, Gonzalo Ruiz López, Carlos Navarro Pintado, Orlando Santana, y Luis Távara, agradeciéndoles su trabajo y dedicación a esta sociedad, sin cuyo esfuerzo estas reuniones y publicaciones no serían posibles. Además, den esta ocasión quiero hacer mención especial a Jesús Manuel Alegre, que durante tantos años ha sido miembro de la junta directiva y que ahora deja su puesto. Han sido muchos años apoyando a la sociedad y luchando por su éxito, por lo que estaremos siempre agradecidos por su trabajo. Su puesto en la junta lo ocupará a partir de ahora Miriam Lorenzo-Peñuelas, que ha demostrado un fuerte compromiso con esta sociedad. También quiero dedicar un especial reconocimiento a Eugenio Giner que, por su dedicación durante muchos años tanto a la Mecánica de la Fractura, como a la sociedad SEIE-GEF, ha recibido la *Medalla del Grupo Español de Fractura*, distinción que se otorga anualmente. Finalmente, solo unas breves palabra animándoos a seguir trabajando como hasta ahora, a seguir empujando a esta sociedad, y a mantener la tradición de celebrar un congreso anual que además de un importante foro de discusión científicas, constituye sobre todo una gran reunión de amigos.

Francisco Gálvez Díaz-Rubio

Presidente de la Sociedad Española de Integridad Estructural SEIE-GEF

ÍNDICE (Volumen 6)

FRACTURA DE MATERIALES METÁLICOS 1

INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL ACERO 42CrMo4 TEMPLADO Y REVENIDO Y DEL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX 2205 3
V. Arniella, G. Álvarez, M. Llera, J. Belzunce y C. Rodríguez

CARACTERIZACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO MEDIANTE ENSAYOS DE FRACTURA HIDRÁULICA A ELEVADA PRESIÓN INTERNA EN EL ACERO 42CrMo4: EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO 9
L.B. Peral, A. Díaz, V. Arniella, J. Belzunce, J.M. Alegre, I.I. Cuesta

INFLUENCIA DEL RECUBRIMIENTO Zn-Ni EN LA RESISTENCIA DEL ACERO 300M ESTIMADA MEDIANTE SMALL PUNCH TESTING 15
I. Miguel, E. Mardaras, A. Salicio, M. Lekka, G. Artola, C. Angulo

CALIBRACIÓN DEL CRITERIO SED PARA LA ESTIMACIÓN DE CARGAS DE ROTURA DEL ACERO ESTRUCTURAL S275JR CON COMPORTAMIENTO NO-LINEAL 21
M. Sánchez, S. Cicero, S.Arrieta

FRAGMENTACIÓN DINÁMICA DE MATERIALES METÁLICOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D: PENETRACIÓN AXIAL DE TUBOS Y EXPANSIÓN RADIAL DE ANILLOS 27
J.C. Nieto Fuentes

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT AND NOTCH PRESENCE ON FATIGUE BEHAVIOUR OF AlSi10Mg AN ALUMINIUM ALLOY SUBMITTED TO LASER POWDER BED FUSION 33
R. Fernandes, J.S. Jesus, L. P. Borrego, J.A.M. Ferreira, J.D.M. Costa

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FATIGA DE MATERIALES METÁLICOS MEDIANTE UN MÉTODO DE ENSAYO BASADO EN LA EVOLUCIÓN DEL DAÑO 39
S.Parareda, D. Casellas, A. Mateo

ENFOQUE SEGÚN LA MECÁNICA DE FRACTURA DEL MICRO-DAÑO ASISTIDO POR HIDRÓGENO EN ALAMBRES DE ACERO PERLÍTICO DE ALTA RESISTENCIA LAMINADO EN CALIENTE: RECORDANDO LA TEXTURA DE LA ESCULTURA EN PIEDRA DE MICHELANGELO (TEPM) 45
J. Toribio

FISURACIÓN ASISTIDA POR HIDRÓGENO EN MICROESTRUCTURAS PERLÍTICAS ORIENTADAS: RECORDANDO LA TEXTURA DE LA ESCULTURA EN MADERA DE DONATELLO (TEMD) & LA PERSPECTIVA DEL “CRISTO MUERTO” DE MANTEGNA (PCMM) 49
J. Toribio

EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO POST-SOLDADURA EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE UNIONES SOLDADAS DE ACERO CrMoV MEDIANTE EL USO DEL ENSAYO SMALL PUNCH 55
M.M. Llera, A. Zafra, S. Otero,G. Álvarez, I.I. Cuesta, C. Rodríguez

OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN ACEROS MARAGING FABRICADOS SIN COBALTO Y SIN MOLIBDENO MEDIANTE “SELECTIVE LASER MELTING” (SLM) 61
I. Pérez-Gonzalo, A. González-Pociño, F. Alvarez-Antolin

MODELO DE ABLANDAMIENTO PARA MATERIALES METÁLICOS CON ANOMALÍA TÉRMICA. 67
A. Cardeña, R. Sancho, F. Gálvez

TOLERANCIA AL DAÑO EN BARRAS DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA PARA CONSTRUCCIÓN CON ESTRUCTURA MARTENSÍTICA DE BAJO CARBONO 73
P. Santos, M. Iordachescu, A. Valiente

GENERACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES TANGENCIALES EN MUESTRAS DE ACERO 79
D. Pérez-Gallego, J. Ruiz-Hervías, D.A. Cendón

MICROMECANISMOS DE FRACTURA EN ACEROS PERLÍTICOS TREFILADOS SOMETIDOS A ESTADOS TRIAXIALES DE TENSIÓN 83
I. Balboa, P. Santos, F.J. Ayaso, J.Toribio

COMPORTAMIENTO EN FRACTURA DE PROBETAS ENTALLADAS DE ACERO PERLÍTICO TREFILADO: INFLUENCIA DEL LÍMITE ELÁSTICO Y DE LA TRIAXIALIDAD TENSIONAL 87
I. Balboa, F.J. Ayaso, J. Toribio

INFLUENCIA DEL POSTPROCESADO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO A -50ºC DE UN ACERO 316L OBTENIDO POR FABRICACIÓN ADITIVA 93
G. Álvarez, Z. Harris, C. Rodríguez, E. Martínez-Pañeda

SUSCEPTIBILIDAD DE UN ACERO INOXIDABLE 316L OBTENIDO POR FABRICACIÓN ADITIVA A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO: INFLUENCIA DE POSTRATAMIENTOS Y TEMPERATURA 99
G. Álvarez, Z. Harris, K. Wada, C. Rodríguez, E. Martínez-Pañeda

EFFECT OF IN-SITU HYDROGEN CHARGING ON THE TENSILE BEHAVIOUR OF A 42CrMo4 STEEL SUBMITTED TO DIFFERENT HEAT TREATMENTS 105
A. Imdad, J. Belzunce, A. Zafra

FRACTURA DE MATERIALES CERÁMICOS Y PÉTREOS 111

ESTUDIO DE LAS RELACIONES ENTRE LAS RESISTENCIAS A COMPRESIÓN EN PROBETAS DE HORMIGÓN CON DISTINTOS TAMAÑOS Y GEOMETRÍAS 113
Á. De La Rosa, G. Ruiz

SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL ENSAYO DE TRACCIÓN DIRECTA EN PROBETAS DE HORMIGÓN: INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PROBETA. 117
E.I. Villa, M.P. Zappitelli, C. Rocco

COMPORTAMIENTO EN FRACTURA DE UN HORMIGÓN DE MUY ALTA RESISTENCIA CON REFUERZO MULTIESCALA 123
J.D. Ríos, C. Leiva, H. Cifuentes

EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOSÍLICE EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN HORMIGÓN DE MUY ALTA RESISTENCIA 129
J.D. Ríos, C. Leiva, H. Cifuentes

COMPORTAMIENTO A FRACTURA DEL HORMIGÓN REFORZADO CON FIBRAS DE POLIOLEFINA SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS 135
P. Mazón, A. Enfedaque,Á. Picazo, J. C. Gálvez, M. G. Alberti, Sergio Mendo.

METODOLOGÍA DE DOSIFICACIÓN DE HORMIGONES DE CAL 141
L. Garijo, Á. De la Rosa, G. Ruiz

COMPORTAMIENTO EN COMPRESIÓN DEL HORMIGÓN REFORZADO CON FIBRAS DE ACERO 147
G. Ruiz, Á. De La Rosa, E. Poveda

CARACTERIZACIÓN DE REFRACTARIOS DE MgO-Al2O3-GRAFITO MEDIANTE EL ENSAYO BRASILEÑO 153
A. H. de Aza, S. Serena, P. Acosta, E. Quirós, J. F. Almagro, C. Baudín

ESTUDIO DE LA TENACIDAD A FRACTURA (MODO I) PARA LA MARGA AZUL DEL GUADALQUIVIR 159
P. Olivares-Rodríguez, M. T. Aranda, M. Vázquez-Boza, P. Durand

GRAPHENE OXIDE EFFECT ON MICROSTRUCTURE OF CEMENT AND PROPERTIES OF CONCRETE DURABILITY 165
L. Djenaoucine, A. Picazo, M.A. de la Rubia, J.C. Gálve, A. Moragues

ESTUDIO NUMÉRICO A ESCALA MESOSCÓPICA DE LAS PROPIEDADES DE MITIGACIÓN DE CARGAS EXPLOSIVAS EN META-HORMIGONES 171
M. Braun, H. Cifuentes, M.P. Ariza

DESCONCHADO DE MATERIALES DENTALES. EFECTOS DE TERCERAS PARTÍCULAS DE TAMAÑO MICROMÉTRICO 177
E. Sánchez-González, O. Borrero-López, F. Rodríguez-Rojas, M. Hoffman, F. Guiberteau

FRACTURA DE MATERIALES POLIMÉRICOS Y COMPUESTOS 183

DEFORMATION KINETICS OF PA-12 COMPONENTS PROCESSED USING THE AM-SLS TECHNOLOGY 185
M. Lorenzo-Bañuelos, W.M.H. Verbeeten, J.M. Alegre, I.I. Cuesta, R. Rodríguez-Aparicio

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA DE LA DELAMINACIÓN BAJO LA INFLUENCIA DE UN AMBIENTE SALINO EN UNIONES ADHESIVAS EN COMPOSITES EPOXI REFORZADOS CON FIBRA DE CARBONO 191
P. Vigón, A. Argüelles, I. Viña, M. Lozano, J. Viña

INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE TERMOPLÁSTICOS METALIZADOS POR LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA EN FRÍO 197
A.J. Cano, A. Salazar, J. Rodríguez

RESISTENCIA A LA FRACTURA DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA-ALGINATO 203
C. Reinhards, A. Salazar, A. J. Cano, A. Rico, J. Rodríguez

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO POR OZONO EN LA INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE PROPULSANTES SÓLIDOS DE MATERIAL COMPUESTO 209
M. Martínez, R. López, J. Rodríguez, A. Salazar

EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL TAMAÑO DE IMPRESIÓN DE ESTRUCTURAS TIPO LATTICE DE PA-12 FABRICADA MEDIANTE SLS 215
R. Rodríguez-Aparicio, J. M. Alegre, W.M.H. Verbeeten, M. Lorenzo-Bañuelos, I.I. Cuesta

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D Y DEL CONTENIDO DE POLVO DE VIDRIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PLA Y SELECCIÓN DE LA MEJOR COMBINACIÓN DE VARIABLES MEDIANTE ANÁLISIS MULTICRITERIO 221
L. Castañón, P. Palomera, E. Blanco, I. Indacoechea

ESTUDIO PARAMÉTRICO DEL MODELO DE ZONA COHESIVA PROPIO DEL CÓDIGO DE ELEMENTOS FINITOS ABAQUS/EXPLICIT EN LAMINADOS CFRP 227
A. R. Quiñonero Moya, J. V. Calvo, N. Feito, E. Giner

PREDICCIÓN DE DAÑO DE COMPUESTOS HÍBRIDOS CON CAPAS ULTRAFINAS DE CARBONO/EPOXI UTILIZANDO EL CRITERIO ACOPLADO 233
M. T. Aranda, D. Leguillon

COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE PET OPACO RECICLADO MODIFICADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA 239
N. León-Albiter, O.O. Santana, I. Eskubi, L. Martínez, M. Sánchez-Soto, M. Ll. Maspoch

APLICACIONES EN LA INDUSTRIA 247

HACIA UN NUEVO CONCEPTO DE CAMINO DE FISURACIÓN: EN LA ESTELA DE ANTONIO MACHADO 249
J. Toribio

PINTURA Y MECÁNICA DE FRACTURA 255
J. Toribio

LA CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN EN TÚNELES URBANOS. SIMULACIÓN DE SU AVANCE MEDIANTE UN MODELO NUMÉRICO 261
L. López-de Abajo, J. C. Gálvez, M. G. Alberti, A. Moragues

CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN SCALMALLOY Y COMPARACIÓN ENTRE FABRICANTES 267
D. Erena, J. Vázquez, C. Navarro, J. Domínguez

CARACTERIZACIÓN DEL LÍMITE DE FATIGA POR FLEXIÓN DE MUESTRAS OBTENIDAS DE PIEZAS INDUSTRIALES PULVIMETALÚRGICAS 273
F. Roca, S. Otero, C. Soto, J. Sicre-Artalejo, C. Rodríguez

ANÁLISIS DE FALLO POR CORROSIÓN INDUCIDA MICROBIOLÓGICAMENTE DE UN SISTEMA DE TUBERÍA SOLDADA DE ACERO INOXIDABLE EN UNA ZONA PORTUARIA 279
B. Arroyo, R. Lacalle, J.A. Álvarez, S. Cicero, X. Moreno-Ventas

AN ELASTO-PLASTIC DAMAGE-COUPLED MESOSCOPIC MODEL FOR COLD-DRAWN EUTECTOID STEELS 285
J.R. Páez, A. Dorronsoro, J. Alkorta, J.M. Martínez-Esnaola

FRACTURA DE MATERIALES METÁLICOS

INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL ACERO 42CrMo4 TEMPLADO Y REVENIDO Y DEL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX 2205

V. Arniella*, G. Álvarez, M. Llera, J. Belzunce y C. Rodríguez

Grupo de investigación SIMUMECAMAT,
Escuela Politécnica de Ingeniería. Universidad de Oviedo.
Campus Universitario, 33203 Gijón, España
* arniellavictor@uniovi.es

RESUMEN

En este estudió, se evaluó la influencia de la carga de hidrógeno *in-situ* en la tenacidad a la fractura del acero 42CrMo4, templado y revenido a 700°C durante 2 horas, y el acero inoxidable dúplex 2205. Para ello, se realizaron ensayos mecánicos de tenacidad a la fractura sobre probetas tipo SENB en las que a la vez se introducía hidrógeno electroquímicamente, utilizando tanto un medio ácido como otro salino bajo distintas densidades de corriente. También, se midió el hidrógeno adsorbido para las distintas condiciones de carga. Además, se analizó también la influencia de la velocidad de desplazamiento utilizada en los ensayos. Se observó una disminución de la tenacidad a la fractura conforme se aumenta la densidad de corriente aplicada o se utiliza un medio más hidrogenante (medio ácido frente al medio salino) y/o cuando se disminuye la velocidad de desplazamiento. También se observaron cambios evidentes en los micromecanismos de fallo operativos, que pasan de mecanismos dúctiles (coalescencia de microhuecos) en los ensayos sin hidrógeno de los dos aceros a mecanismos más frágiles que implican distintos fenómenos de descohesión interna cuando se introduce hidrógeno.

ABSTRACT

The influence of *in-situ* hydrogen charging on the fracture toughness of a 42CrMo4 steel quenched and tempered at 700°C for 2 hours and a 2205 duplex stainless steel was evaluated. For this purpose, fracture toughness tests were performed using SENB specimens while hydrogen was electrochemically introduced from acid and saline solutions under different current densities. In order to correlate fracture toughness results to the amount of hydrogen introduced, hydrogen absorbed contents were determined for different charging conditions. The influence of the applied displacement rate was also evaluated. Fracture toughness decreased as current density increased and/or when a more hydrogenated medium is employed (acid medium against saline one) and as the displacement rate is decreased. Evident modifications in the operative failure micromechanisms were also observed, from ductile micromechanism (coalescence of microvoids, MVC) in the absence of hydrogen in both steels, to more brittle micromechanisms characterized by different decohesion phenomena in presence of hydrogen.

PALABRAS CLAVE: Fragilización por hidrógeno, dúplex 2205, 42CrMo4, carga electroquímica *in-situ*, tenacidad a la fractura, micromecanismos de fallo.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement, duplex stainless steel, 42CrMo4, *in-situ* electrochemical charge, tenacidad a la fractura, failure micromechanisims.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente inquietud medioambiental ha dado lugar al desarrollo de una serie de nuevas fuentes de energía respetuosas con el medioambiente. En este contexto, el hidrógeno debe considerarse como una de las grandes alternativas de futuro a los combustibles fósiles convencionales. El hidrógeno puede obtenerse a partir de fuentes renovables como la energía eólica, solar, hidráulica o geotérmica, dando lugar a lo que se conoce como “hidrógeno verde”. Además, otra de las ventajas que aporta es que el hidrógeno produce cero emisiones de CO_2. En este contexto, la selección de materiales capaces de transportar y almacenar con seguridad este gas bajo alta presión de hidrógeno se ha convertido en un tema de especial interés [1,2].

Es bien sabido que cuando los componentes metálicos trabajan en un entorno de hidrógeno a alta presión suele tener lugar la fragilización por hidrógeno (HE). Este

fenómeno provoca la degradación de las propiedades mecánicas, en particular de la ductilidad y la tenacidad, pudiendo provocar fallos críticos con cargas inferiores a las requeridas en ausencia de hidrógeno [3,4]. A pesar de que el citado fenómeno es conocido, el mecanismo concreto que lo justifica en cada caso particular es todavía hoy día objeto de debate. De cualquier modo, diferentes mecanismos están plenamente aceptados por la comunidad científica. Entre ellos los más conocidos son los siguientes: plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP) [5], descohesión inducida por hidrógeno (HEDE) [6] y adsorción de hidrógeno inducida por la emisión de dislocaciones (AIDE) [7].

El hidrógeno puede introducirse en el metal por vía electroquímica (fenómenos de corrosión, protección catódica, etc.) o mediante la exposición directa al hidrógeno en estado gaseoso a alta presión. Por otro lado, la fragilización por hidrógeno es especialmente notable en presencia de concentradores de tensión (entallas, grietas) dando lugar a fuertes caídas de la tenacidad a la fractura, así como grandes crecimientos de la velocidad de crecimiento de grieta por fatiga. [8,9].

Los aceros martensíticos templados y revenidos de media resistencia como el 42CrMo4 son una buena opción para la fabricación de tanques a presión, tuberías, compresores, válvulas, etc. en ambientes de hidrógeno a alta presión (hasta 100 MPa). Por otro lado, el acero inoxidable dúplex 2205 en virtud de su estructura bifásica de ferrita y austenita puede ser una buena alternativa en estas mismas aplicaciones.

Las propiedades mecánicas de ambos aceros en ensayos de tracción con carga *in-situ* de hidrógeno han sido ya estudiadas en trabajos previos [10,11]. El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la tenacidad a la fractura del acero 42CrMo4 templado y revenido a 700°C y de un acero inoxidable dúplex 2205 utilizando ensayos con carga electroquímica de hidrógeno aplicada *in-situ*. Otros aspectos que también se han estudiado son la influencia de la cantidad de hidrógeno introducida y la velocidad de desplazamiento empleada en la tenacidad de estos materiales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Los materiales empleados en este estudio fueron el acero estructural 42CrMo4 y el acero inoxidable dúplex 2205, La composición química de ambos aceros se muestra en las tablas 1 y 2. Chapas de 250 x 250 x 12 mm del acero 42CrMo4 fueron sometidas a un tratamiento térmico que consistió en una austenización a 845ºC durante 40 minutos, seguido de un enfriamiento en agua a TA y un revenido a 700ºC durante 2 horas. En el caso del acero dúplex 2205, se utilizó una chapa de acero de 10 mm de espesor laminada en caliente, posteriormente recocida a 1080°C y, finalmente, enfriada primero al aire y luego con agua.

Tabla 1. Composición química del acero 42CrMo4 templado a 700ºC (% en peso)

%C	%Cr	%Mo	%Mn	%Si	%P	%S
0.42	0.98	0.22	0.62	0.18	0.008	0.002

Tabla 2. Composición química del acero inoxidable dúplex 2205 (% en peso)

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni
0.025	1.375	0.372	0.018	0.001	22.675	5.425
%Mo	%N	%Nb	%V	%Ti	%Al	%Cu
3.482	0.165	0.016	0.133	0.027	0.007	0.167

2.2. Carga y medida de hidrógeno introducido

Para la determinación del hidrógeno introducido, se utilizaron probetas de 50 x 10 x 2 mm para el 42CrMo4 y de 50 x 10 x 1 mm para el 2205. Con el fin de introducir diferentes cantidades de hidrógeno se utilizaron diferentes densidades de corriente (entre 0.04 y 0.5 mA/cm^2) y dos tipos de electrolitos: una solución ácida 1M H_2SO_4 + 0.25 g/L As_2O_3 y una solución salina 3% NaCl. El óxido de arsénico es un veneno que dificulta la recombinación de los átomos de hidrógeno para formar la molécula H_2, facilitando de este modo la entrada de hidrógeno atómico en la probeta, de tal modo que el electrolito ácido empleado es más hidrogenante que el salino. Por su parte, dado que los dos aceros tienen coeficientes de difusión de hidrógeno muy diferentes a TA ($2.2 \cdot 10^{-10}$ m^2/s el 42CrMo4 y $7.5 \cdot 10^{-14}$ m^2/s el 2205) [12,13], el tiempo utilizado para las cargas en el 42CrMo4 fue de 3 horas mientras que las probetas del acero 2205 se cargaron durante 24 horas. En la figura 1 se muestra un esquema del dispositivo empleado para realizar la carga electroquímica de hidrógeno.

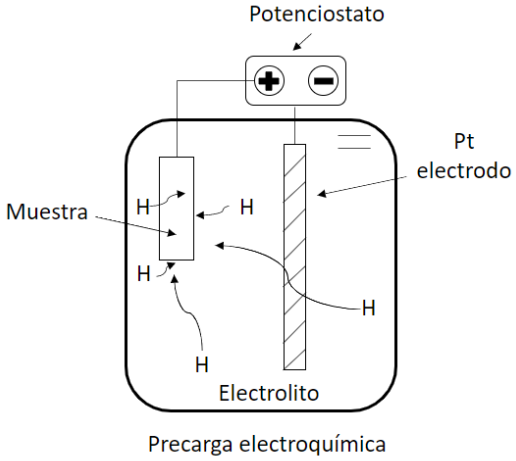


Figura 1. Esquema de la carga catódica.

Una vez precargadas las muestras, se midió su contenido de hidrógeno en un analizador LECO DH603, mediante calentamiento hasta 1100ºC durante 5 min.

2.3. Ensayos de tenacidad a la fractura con carga in-situ de hidrógeno

En la figura 2 se puede observar un esquema del dispositivo empleado para realizar los ensayos de tenacidad a la fractura con carga electroquímica *in-situ* de hidrógeno, en el que la probeta actúa como cátodo. Se utilizaron probetas SENB pre-agrietadas de 108 mm de longitud, 24 mm de ancho y 12 mm de espesor para el acero 42CrMo4 y 90 mm de longitud, 20 mm de nacho y 10 de espesor para el 2205. Además, se realizaron ensayos con los dos electrolitos indicados con anterioridad.

En el curso de estos ensayos se registró continuamente la carga aplicada, el desplazamiento del punto de carga y la abertura del extensómetro y se determinó la curva de resistencia J-R o J-Δa utilizando el método de la flexibilidad que recoge la norma ASTM E 1820. En estos ensayos se determinó el valor de la integral J para la que se iniciaba el crecimiento de la pre-grieta, $J_{0.2}$.

En el caso de las probetas de referencia (sin hidrógeno) la velocidad de ensayo fue de 1 mm/min, mientras que en los ensayos con carga *in-situ* de hidrógeno se utilizaron velocidades de 1, 0.1, 0.01 mm/min, siendo la velocidad menor la más utilizada para dar más tiempo para la difusión del hidrógeno en la probeta y facilitar así la actuación del mecanismo fragilizador. Además, se utilizaron diferentes densidades de corriente (0.04 - 0.5 mA/cm^2) con el objetivo de estudiar la influencia de este parámetro en la fragilización.

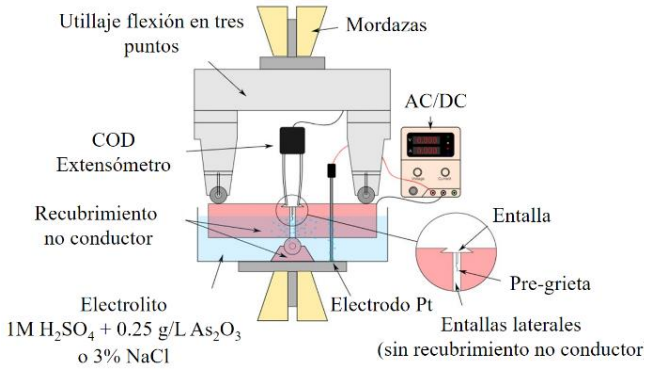


Figura 2. Esquema del ensayo de tenacidad a la fractura con carga electroquímica de hidrógeno in-situ.

El efecto fragilizador del hidrógeno se cuantificó a través del Índice de Fragilización (IF), definido en la expresión (1) y que toma el valor 0, si no hay fragilización, y de 100, cuando la fragilización es máxima.

$$IF\ [\%] = \frac{X - X_H}{X}\ 100 \qquad (1)$$

dónde X y X_H son, respectivamente, la propiedad mecánica que estamos evaluando en ausencia de hidrógeno y con hidrógeno. En este estudio se evaluó el IF correspondiente a la tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$.

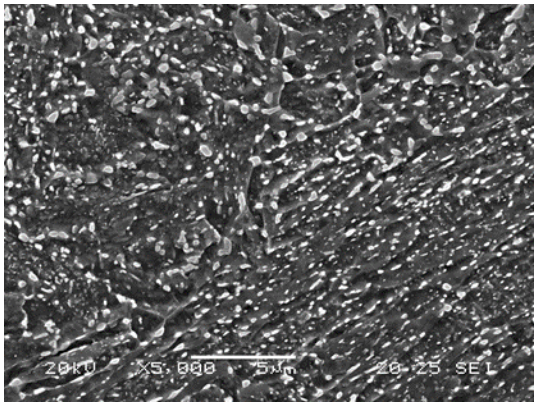
2.3. Microestructura y superficie de fractura

Para observar la microestructura de los dos aceros se los atacó con Nital 2% en el caso del 42CrMo4, y utilizando ataque electroquímico con un reactivo compuesto por 56 g KOH disuelto en 100 ml de agua bajo un voltaje de 2 voltios durante 3 segundos en el 2205. Por otro lado, las superficies de fractura de las probetas ensayadas fueron observadas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM JEOL-JSM5600) bajo un voltaje de 20 kV.

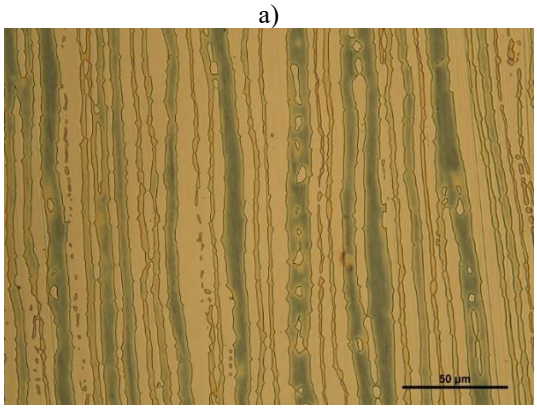
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura

En la figura 3 se muestra la microestructura de los aceros evaluados. En la figura 3.a) se observa la microestructura de martensita revenida característica de los aceros templados y revenidos, mientras que la figura 3.b) muestra la microestructura bifásica del dúplex 2205, con un porcentaje de ambas fases próximo al 50/50. Ambas fases forman bandas alineadas en la dirección de la laminación (dirección L) que están apiladas en la dirección del espesor (dirección S). La ferrita es la fase continua de color más oscuro, mientras que la austenita, se observa con una tonalidad más clara.



a)



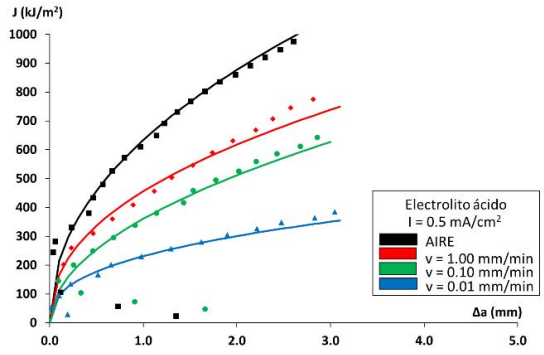
b)

Figura 3. Microestructura de los aceros: a) 42CrMo4 templado y revenido a 700ºC, b) dúplex 2205 (plano L-S)

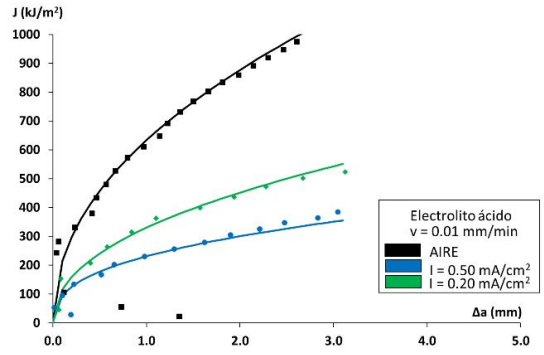
3.2. Tenacidad a la fractura

3.2.1. Acero 42CrMo4

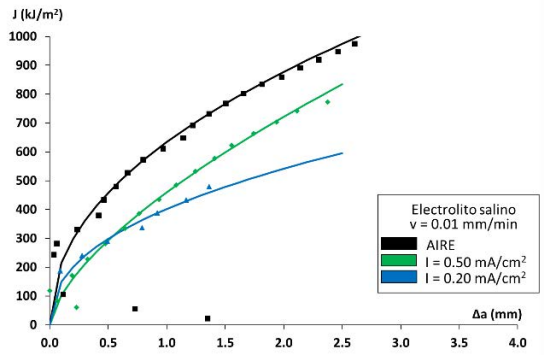
Con este acero se estudiaron tres velocidades (1, 0.1 y 0.01 mm/min) bajo una densidad de corriente de 0.5 mA/cm^2, y la velocidad más lenta (0.01 mm/min) con una densidad de corriente de 0.2 mA/cm^2. En la figura 4 se recogen las curvas J-R representativas de las distintas condiciones de ensayo. La figura 4.a) muestra el efecto de la velocidad de ensayo en el comportamiento a fractura del acero en medio ácido. Por su parte, las figuras 4.b) y 4.c) dan cuenta del efecto de la densidad de corriente cuando se utiliza la menor velocidad de desplazamiento en un medio ácido (Fig. 4.b)) o en uno neutro salino (Fig. 4.c)).



a)



b)



c)

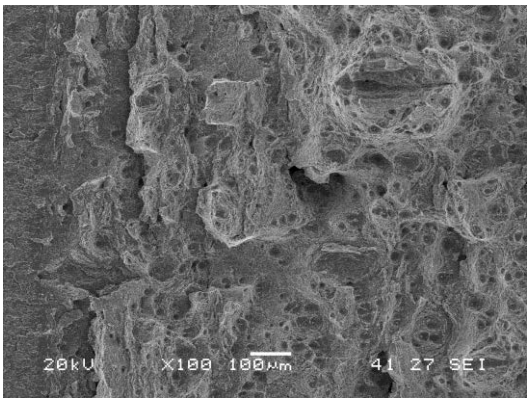
Figura 4. Curvas J-R a) *Efecto de la velocidad de desplazamiento, electrolito ácido, densidad de corriente* 0.5 mA/cm^2. *Efecto de la densidad de corriente para una velocidad de 0.01 mm/min utilizando b) electrolito ácido y c) electrolito salino.*

La tabla 3 resume todos los resultados obtenidos con el acero 42CrMo4. En cada condición se realizaron dos ensayos y el valor expuesto es la media de los dos resultados. La tabla muestra también los contenidos de hidrógeno medidos en cada condición. Se destaca que la tenacidad a la fractura del acero 42CrMo4 disminuye a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno acumulada en la zona de proceso situada delante de la grieta, es decir, cuando aumenta la densidad de corriente y/o disminuye la velocidad de ensayo.

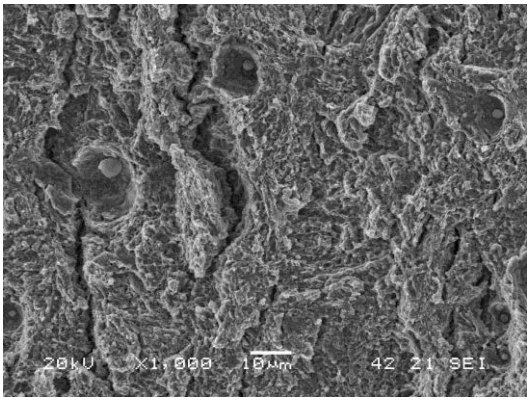
Tabla 3. Tenacidad a la fractura, $J_{0.2}$ e índice de fragilización IF respecto a la tenacidad $J_{0.2}$. 42CrMo4.

Ambiente	Velocidad [mm/min]	Contenido H [ppm]	$J_{0.2}$ [kJ/m^2] (%IF*)
Al aire	1	---	417
electrolito ácido 0.5 mA/cm^2	1	1.24	317 (24)
	0.1		237 (43)
	0.01		143 (66)
electrolito ácido 0.2 mA/cm^2	0.01	0.86	206 (51)
electrolito salino 0.2 mA/cm^2	0.01	0.63	254 (39)
electrolito salino 0.5 mA/cm^2	0.01	0.88	238 (43)

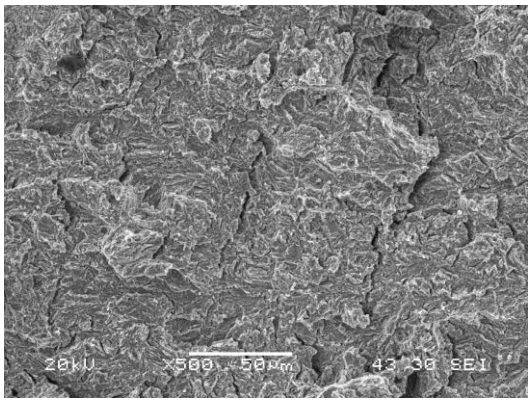
*%IF calculado a través de la expresión (1)



a)



b)



c)

Figura 5. Micromecanismos de fractura en el acero 42CrMo4; a) ensayo al aire, b) electrolito salino, 0.01 mm/min y 0.2 mA/cm², c) electrolito ácido, 0.01 mm/min y 0.5 mA/cm².

Por otro lado, en la figura 5 se recoge algunas de las superficies de fractura observadas en estos ensayos. Se puede observar una clara evolución de los micromecanismos operativos conforme aumenta la cantidad de hidrógeno introducida y disminuye la velocidad de desplazamiento empleada. La figura 5.a), correspondiente a la probeta ensayada al aire, muestra un micromecanismo totalmente dúctil, caracterizado por la coalescencia de microhuecos (CMH). Cuando se ensayó el acero en una condición de hidrogenación moderada (0.2 mA/cm² con electrolito salino), el mecanismo de fallo predominante fue la descohesión matriz - carburos (DMC), figura 5.b), mientras que en la situación más desfavorable (medio ácido bajo 0.5 mA/ cm² y 0.01 mm/min) se observó el desarrollo de un mecanismo de descohesión en las lajas de martensita, figura 5.c).

3.2.2. Acero inoxidable dúplex 2205

La figura 6 muestra el descenso de las curvas de resistencia J-R debido a la entrada de hidrógeno en el acero 2205, mientras que la tabla 4 expone los valores de J para el inicio del crecimiento de grieta, $J_{0.2}$, medidos en este acero.

Con este acero se ha medido una fuerte fragilización en los ensayos realizados en el electrolito ácido, con índices de fragilización respectivos del 86% y del 70% bajo las densidades de corriente de 0.5 y 0.2 mA/cm², y una fragilización ya menor pero todavía significativa en el ensayo realizado con el electrolito salino. Debe tenerse en cuenta que en este caso los contenidos de hidrógeno indicados en la tabla 4 no son contenidos reales en las probetas de fractura ya que corresponden a los determinados tras 24 h de carga en las probetas de 1 mm de espesor, que no llegan a saturarse tras este tiempo.

En cuanto a los micromecanismos de fallo operativos, se hace constar que en el ensayo realizado en ausencia de hidrógeno el mecanismo observado fue totalmente dúctil, como el observado en el acero anterior.

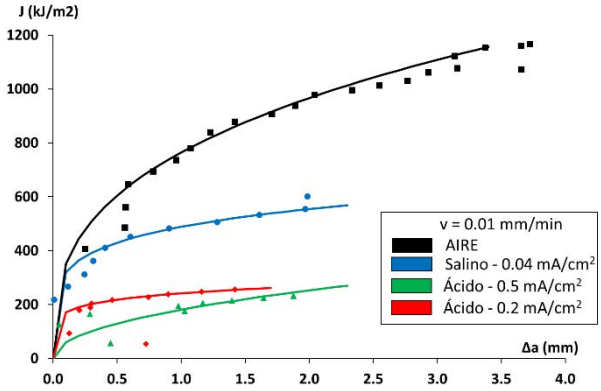


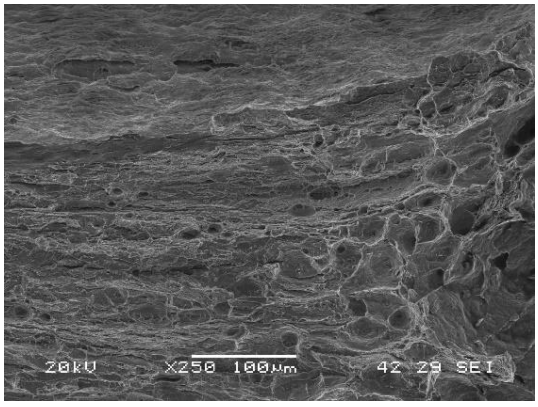
Figura 6. Curvas J-Δa de acero 2205. Efecto del electrolito y de la densidad de corriente aplicada.

Tabla 4. Parámetros de tenacidad a la fractura e IF respecto a la tenacidad $J_{0.2}$, para el acero 2205.

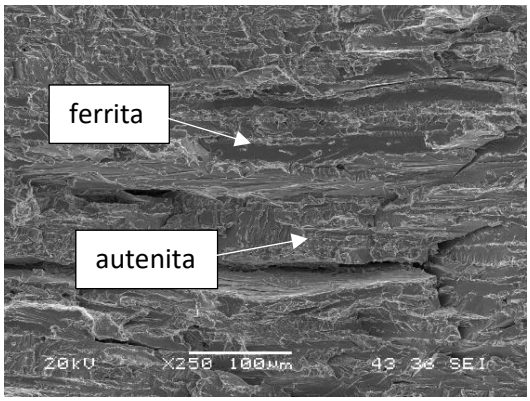
Ambiente	Velocidad [mm/min]	Contenido H [ppm]	$J_{0.2}$ [kJ/m²] (%IF*)
Al aire	1	---	685
electrolito ácido 0.2 mA/cm²	0.01	---	208 (70)
electrolito ácido 0.5 mA/cm²	0.01	27	97 (86)
electrolito salino 0.04 mA/cm²	0.01	4	438 (36)

*%IF calculado a través de la expresión (1)

En el caso de los ensayos con carga electroquímica de hidrógeno *in-situ* con electrolito salino, al comienzo del crecimiento de grieta se observa un micromecanismo totalmente dúctil (CMH). Sin embargo, una vez avanzado el crecimiento, se observaba tanto la rotura por descohesión(clivaje) de las bandas de ferrita como otras zonas con una indudable plastificación que asociamos a las bandas de austenita. Este mismo comportamiento, pero sin microhuecos se observó en los ensayos con el electrolito ácido (figura 7).



a)



b)

Figura 7. Micromecanismos de fractura en el acero 2205, a) electrolito salino 0.04 mA/cm^2, b) electrolito ácido 0.5 mA/cm^2.

Finalmente, debe tenerse en cuenta que la tenacidad a la fractura medida en ambos aceros con contenidos de hidrógeno intermedios (con el medio salino) son bastante altas, 238-254 kJ/m^2 para el 42CrMo4 y 438 kJ/m^2 para el dúplex 2205.

4.CONCLUSIONES

En este estudio se evaluó la fragilización por hidrógeno en la tenacidad a la fractura de un acero estructural 42CrMo4 y de un acero inoxidable dúplex 2205.

La fragilización medida es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de hidrógeno introducido (medio más hidrogenante y/o mayor densidad de corriente) y cuanto más lenta es la velocidad de desplazamiento utilizada en el ensayo (mayor tiempo para la difusión del hidrógeno). Con el medio ácido se introduce una cantidad de hidrogeno muy alta que da lugar a una fuerte fragilización, mientras que el medio salino reproduce mejor los contenidos de hidrógeno que entrarían en los aceros en contacto con hidrógeno a presión. A pesar de que la fragilización en este caso es menor, 43% y 36% para el 42CrMo4 y 2205 respectivamente, ésta sigue siendo importante. La agresividad del ambiente determina el micromecanismo de fallo operativo, siendo el más frágil y peligroso la descohesión de las lajas de martensita en el 42CrMo4 y el clivaje de las bandas de ferrita en el 2205.

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación recibida en el marco del proyecto RTI2018-096070-B-C31 y PID2021-124768OB-C22 y de la ayuda FPI PRE2019-088533 concedida a V. Arniella. Al Principado de Asturias por la financiación con referencia AYUD-2021-50985 y la ayuda “Severo Ochoa” PA-20-PF-BP19-087 concedida a G. Álvarez. También a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo por el uso del MEB Jeol-JSM5600.

REFERENCIAS

[1] Hydrogen Roadmap Europe Report, 2019.

[2] A. Martin, M.F. Agnoletti, E. Brangier, Users in the design of Hydrogen Energy Systems: A systematic review, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 11889–11900.

[3] J.P. Hirth, Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel, Metall. Mater. Trans. 11 (1980).

[4] R. Singh, V. Singh, A. Arora, D.K. Mahajan, In-situ investigations of hydrogen in fl uenced crack initiation and propagation under tensile and low cycle fatigue loadings in RPV steel, J. Nucl. Mater. 529 (2020) 151912.

[5] H. Birnbaum, Hydrogen-enhanced localized plasticity--a mechanism for hydrogen- related fracture, 176 (1994) 191–202.

[6] Z. Tarzimoghadam, M. Rohwerder, S. V Merzlikin, A. Bashir, L. Yedra, S. Eswara, Acta Materialia Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni e Nb model alloy reveals the role of the d phase in hydrogen embrittlement of alloy 718, Acta Mater. 109 (2016) 69–81.

[7] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for and adsorption-induced localised-slip process, Acta Metall. 36 (1988) 2639–2661.

[8] B.N. Popov, J. Lee, M.B. Djukic, Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking, Third Edit, Elsevier Inc., 2018.

[9] M. Wang, Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation, 48 (2006) 2189–2202.

[10] V. Arniella, A. Zafra, G. Álvarez, J. Belzunce, C. Rodríguez, Comparative study of embrittlement of quenched and tempered steels in hydrogen environments, Int. J. Hydrogen Energy. 47 (2022) 17056–17068.

[11] V. Arniella, G. Álvarez, J. Belzunce, C. Rodríguez, Hydrogen embrittlement of 2205 duplex stainless steel in in-situ tensile tests, Theor. Appl. Fract. Mech. 124 (2023).

[12] A. Zafra, L.B. Peral, J. Belzunce, Hydrogen diffusion and trapping in A 42CrMo4 quenched and tempered steel: Influence of tempering temperature, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 31225–31242.

[13] F. Iacoviello, J. Galland, M. Habashi, A thermal outgassing method (T.O.M.) to measure the hydrogen diffusion coefficients in austenitic, austeno-ferritic and ferritic-perlitic steels, Corros. Sci. 40 (1998) 1281–1293.

CARACTERIZACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO MEDIANTE ENSAYOS DE FRACTURA HIDRÁULICA A ELEVADA PRESIÓN INTERNA EN EL ACERO 42CrMo4: EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO

[1,2*]L.B. Peral, [1]A. Díaz, [2]V. Arniella, [2]J. Belzunce, [1]J.M. Alegre, [1*]I.I. Cuesta

[1] Structural Integrity Research Group (GIE). Universidad de Burgos
[2] SIMUMECAMAT Research Group. Universidad de Oviedo

[*] Persona de contacto: lbperal@ubu.es & iicuesta@ubu.es

RESUMEN

El desarrollo de materiales metálicos capaces de trabajar en ambientes de hidrógeno es, hoy en día, un reto para la comunidad científica. En el presente trabajo, el comportamiento frente al hidrógeno de acero 42CrMo4 se ha caracterizado mediante ensayos de fractura hidráulica a elevada presión interna. Para ello, se han utilizado probetas miniatura entalladas que han sido precargadas electrolíticamente durante un tiempo de 3 horas bajo una densidad de corriente de 1.2 mA/cm^2. Se han utilizado dos electrolitos diferentes: una disolución ácida 1 M H_2SO_4 + 0.25 g/l As_2O_3 y una disolución salina 3.5% de NaCl. Los ensayos de fractura hidraúlica sobre las probetas precargadas se han realizado a diferentes velocidades: 220, 80, 60 y 30 MPa/h. La interacción entre el hidrógeno y la microestructura se ha analizados mediante ensayos de desorción a temperatura ambiente y ensayos de permeación electroquímica. Finalmente, la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno ha sido discutida en función del tamaño de grano (PAGS) y de los micromecanismos de fractura operativos en cada caso.

PALABRAS CLAVE: presión interna alta, 42CrMo4, PAGS, fragilización por hidrógeno.

ABSTRACT

The use of metallic materials able to work in hydrogen environments, under high working pressures, is now a challenge for the scientific community. The influence of hydrogen on the mechanical behavior of a 42CrMo4 steel grade, with two different PAGS, has been evaluated by means of high pressure hydraulic fracture tests. Hydraulic fracture tests have been carried out on hydrogen precharged notched cylindrical specimens. Notched cylindrical specimens were precharged for 3 h and 1.2 mA/cm^2, with two different solutions: 1 M H_2SO_4 + 0.25 g/l As_2O_3 and 3.5% of NaCl, respectively. Hydraulic fracture tests were performed under different ramps of pressure: from 220 to 30 MPa/h. The interaction hydrogen/microstructure is analyzed by Thermal Desorption Analysis (TDA) and electrochemical permeation experiments. Finally, hydrogen embrittlement susceptibility is discussed through the PAGS and the operative hydrogen embrittlement micromechanisms.

KEYWORDS: high-internal pressure, 42CrMo4, PAGS, hydrogen embrittlement.

1 INTRODUCCIÓN

El inminente aumento de la demanda energética a nivel mundial hace pensar en la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía alternativas. Es importante tener en cuenta que desde la década de los 60, el ser humano ha emitido alrededor de 350 mil millones de toneladas de carbono a la atmósfera debido al uso de combustibles fósiles como el carbón, el gas natural o el petróleo. Por este motivo, debemos encontrar un combustible alternativo que nos permita afrontar los nuevos retos energéticos. En este sentido, el hidrógeno surge como un potencial candidato.

Para dar cabida a la nueva sociedad basada en el uso del hidrógeno como fuente de energía alternativa, sería necesario almacenar y distribuir grandes cantidades. Los recipientes y tuberías destinados al almacenamiento y distribución de hidrógeno se han fabricado comúnmente con aceros martensíticos templados y revenidos, pertenecientes a los grados cromo, cromo-molibdeno o cromo-molibdeno-vanadio, entre otros. Estos tipos de componentes mecánicos han demostrado su capacidad para manejar presiones de hidrógeno de 3 a 18 MPa. Sin embargo, el mencionado aumento de la demanda energética requeriría alcanzar mayores presiones de trabajo, hasta 70 o incluso 100 MPa [1]. Por lo tanto, es esencial proporcionar una buena resistencia contra el

fenómeno de fragilización por hidrógeno (FPH). A pesar de que muchos estudios han evaluado el deterioro de las propiedades mecánicas de los aceros martensíticos en presencia de hidrógeno [2], todavía no hay acuerdo en la comunidad científica sobre los mecanismos de fragilización y su interacción con la microestructura de los aceros. En este sentido, también existe un desacuerdo en cuanto al efecto del tamaño de grano en la FPH. Pese a que mayormente, existe un consenso en que el refinamiento de grano puede contribuir a mitigar el efecto de la fragilización [3], algunos autores han reportado el efecto contrario [4]. Para contribuir a este punto controvertido, es necesario comprender el complejo fenómeno de fragilización que tiene lugar cuando el hidrógeno difunde en los mencionados componentes estructurales sometidos a cargas estáticas y cíclicas en entornos de hidrógeno.

En el presente trabajo se ha estudia la influencia del hidrógeno en una acero martensítico templado y revenido. Se ha estudiado la influencia del tamaño de grano (PAGS) en la cinética de difusión y atrapamiento de hidrógeno que posteriormente, se han relacionado con los mecanismos de fragilización observados en los ensayos de fractura hidráulica realizados sobre depósitos miniatura precargados con hidrógeno. Con esta geometría, se puede reproducir un estado biaxial de tensiones semejante a la de un cilindro de pared delgada con tapa.

2 MATERIAL

En el presente trabajo se ha empleado un acero al carbono de baja aleación, 42CrMo4, en condición de temple y posterior revenido. La Tabla 1 muestra la composición química del acero objeto de estudio.

Tabla 1. Composición química (% en peso)

C	Mn	Si	Cr	Mo
0.42	0.62	0.18	0.98	0.22

Se aplicaron dos tratamientos térmicos diferentes. El primer tratamiento consistió en austenizar el acero a una temperatura de 1200ºC durante un tiempo de 20 minutos, seguido por un temple en aceite y posteriormente, se realizó un revenido a 700ºC durante un tiempo de 2 horas. En el segundo tratamiento térmico, el acero fue austenizado a 845ºC durante un tiempo de 45 minutos; acto seguido, fue templado en agua y finalmente, fue revenido a 700ºC durante 2 horas. El la Figura 1 se muestra la microestructura obtenida tras los citados tratamientos térmicos. En ambas calidades, la microestructura está principalmente compuesta por martensita revenida. La importante precipitación de carburos (Fe_3C) que tiene lugar durante el curso del tratamiento térmico de revenido puede ser vista a lo largo de las fronteras de grano y entre las lajas martensíticas. En el acero de grano grueso se determinó una tamaño de grano de 150 µm (PAGS – Prior Austenite Grain Size) mientras que, en el acero de grano fino, se determinó un tamaño de grano menor, de 20 µm, debido principalmente a su menor temperatura de austenización.

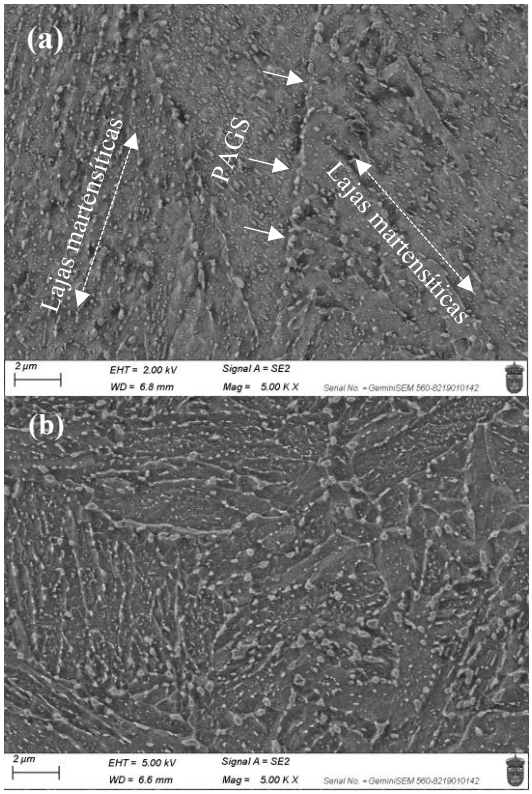


Figura 1. Microestructuras. (a) Grano grueso (PAGS~150µm). (b) Grano fino (PAGS~20µm)

En la Tabla 2 se recogen las propiedades mecánicas fundamentales: 'HV' es la dureza Vickers, 'σ_{ys}' el límite elástico, 'σ_{uts}' la resistencia última y 'A' representa el alargamiento a rotura.

Tabla 2. Propiedades mecánicas fundamentales

HV_{30}	σ_{ys} (MPa)	σ_{uts} (MPa)	A (%)
230	600	750	24
207	622	710	23

3 METODOLOGÍA

3.1 Carga de hidrógeno

Con el objetivo de simular las condiciones de fragilización por hidrógeno, los depósitos miniatura fueron inicialmente precargados con hidrógeno. En la Figura 2, se muestra el montaje experimental utilizado para realizar la precarga electrolítica de hidrógeno. Se aplicó una densidad de corriente de 1.2 mA/cm^2 durante un tiempo de tres horas. Para llevar a cabo la precarga de

hidrógeno se utilizaron dos disoluciones. Una disolución ácida compuesta por 1M H_2SO_4 + 0.25 g/l de As_2O_3, con un pH~0.95 y otra disolución salina, 3.5% de NaCl, con un pH~6.7.

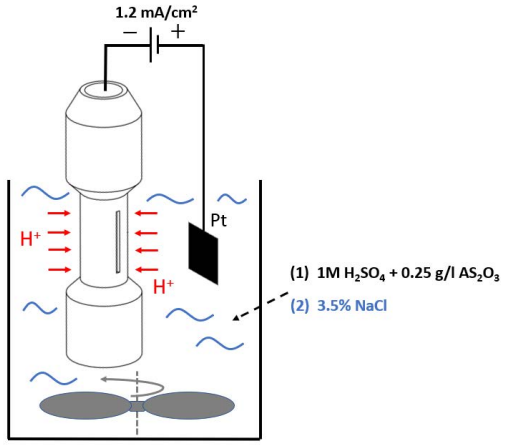


Figura 2. Carga electrolítica de hidrógeno

3.2 Ensayos de desorción y permeación electroquímica de hidrógeno

Para caracterizar la cinética de difusión y atrapamiento de hidrógeno a temperatura ambiente (TA), se mecanizaron probetas planas de 2 mm de espesor que también han sido precargadas bajo las condiciones descritas previamente en el apartado 3.1. El contenido de hidrógeno introducido fue medido mediante un analizador de hidrógeno LECO DH603. Para evaluar la desorción de hidrógeno, algunas de las muestras fueron expuestas a TA durante tiempos de 2, 4 y 24h, tras el proceso de carga de hidrógeno.

En cuanto a los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno, estos se llevaron a cabo en una celda de dos compartimentos conforme a la norma ASTM G-148. Se emplearon probetas planas de 1 mm de espesor. En el compartimento de generación de hidrógeno se utilizó un electrolito 1M H_2SO_4 + 0.25 g/l de As_2O_3 y se aplicó una densidad de corriente de 1.2 mA/cm^2. En el compartimento de detección de hidrógeno se utilizó un electrolito 0.1M NaOH (pH~12). Los ensayos se realizaron con un bipotenciostato IVIUM VERTEX C.

3.3 Ensayos de fractura hidráulica

Los ensayos de fractura hidráulica se han llevado a cabo en un dispositivo de ensayo de alta presión desarrollado por el equipo de investigación capaz de alcanzar 6000 bares de presión interna. Los depósitos miniatura fueron inicialmente precargados con hidrógeno y acto seguido, mediante un émbolo acoplado y controlado por una máquina MTS 820 se inyectó agua a presión en el interior del depósito miniatura hasta alcanzar la presión de rotura. En el ensayo realizado sin hidrógeno se empleó una velocidad de 220 MPa/h. En el caso de la probetas precargadas, las velocidades empleadas fueron: 220, 80, 60 y 30 MPa/h, respectivamente. En la Figura 3, se muestra la geometría de los depósitos miniatura ensayados. Para asegurar que la rotura se produce en la zona central, se mecanizó una entalla longitudinal con una profundidad de 250 µm, un ángulo de 60º y un radio de punta de 0.1 mm. El ligamento resistente es de 250 µm.

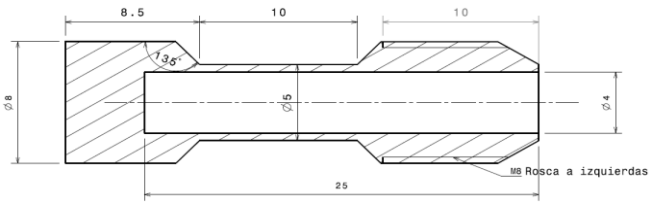


Figura 3. Depósitos miniatura. Cotas en 'mm'

3.4 Modelización numérica (MEF) de la desorción de hidrógeno

Las características de difusividad y atrapamiento de hidrógeno se han ajustado a partir de la curva de desorción experimental, considerando dos enfoques numéricos diferentes [2]. Ambos han sido implementados en el módulo 'transport of diluted species', mediante el software de elementos finitos 'Comsol Multiphysics'.

4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1 Interacción Hidrógeno-microestructura

En la Figura 4, se muestran las curvas de desorción de hidrógeno obtenidas en ambos aceros. Se puede observar que en el acero de grano fino se introdujo una concentración de hidrógeno de ~1.7 wt ppm mientras que, en el de grano grueso, la concentración inicial medida fue de ~0.9 wt ppm.

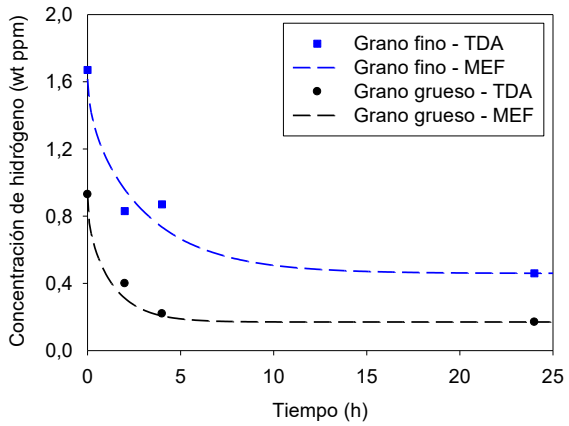


Figura 4. Análisis de desorción a TA. Muestras precargadas en 1M H_2SO_4 + 0.25 g/l de As_2O_3

Las curvas de desorción de hidrógeno fueron ajustadas mediante el mencionado modelo de elementos finitos (MEF) con el objetivo de determinar el coeficiente de

difusión (D_{app}), la densidad de trampas (N_T) y la energía de activación (E_b) de las trampas de hidrógeno. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3. Se ha determinado una mayor densidad de trampas ($5 \cdot 10^{24}$ sitios/m^3) en el acero de grano fino lo que se explica en virtud de la mayor densidad de fronteras de grano que presenta este acero. Como consecuencia, también se ha obtenido un coeficiente de difusión aparente más bajo ($3 \cdot 10^{-11}$ m^2/s). La energía de interacción determinada se asocia principalmente con el hidrógeno atrapado en las fronteras de grano de alto ángulo [5]. Zhang et al. [6] también reportaron que la solubilidad del hidrógeno aumenta como consecuencia del refinamiento de grano mientras que, el coeficiente de difusión disminuye.

Tabla 3. Interacción hidrógeno-microestructura

Acero	D_{app} (m^2/s)	N_T ($1/m^3$)	E_b (kJ/mol)
Grano grueso	$7 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{24}$	48
Grano fino	$3 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{24}$	45

En el caso del acero de grano fino, también se determinó el coeficiente de difusión aparente mediante ensayos de permeación, obteniéndose un D_{app} muy similar al determinado en los ensayos de desorción a TA.

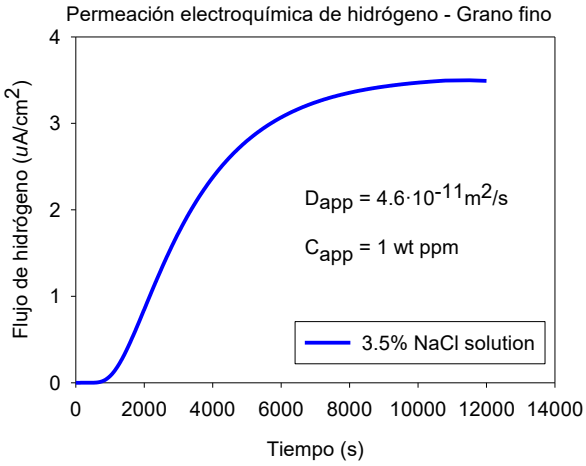


Figura 5. Ensayo de permeación electroquímico de hidrógeno en 3.5% NaCl realizado en el grado de acero de grano fino (PAGS~20µm)

4.2 Ensayos de Fractura hidráulica

En la Figura 6, Figura 7 y Figura 8, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de fractura hidráulica sobre los depósitos miniatura precargados en los electrolitos mencionados. En la Tabla 4, se muestra la presión de rotura obtenida en los ensayos realizados sin hidrógeno, mientras que, en la Tabla 5, se muestran las presiones de rotura obtenidas en los depósitos miniatura precargados y ensayados a diferentes velocidades: 200, 80, 60 y 30 MPa/h, respectivamente.

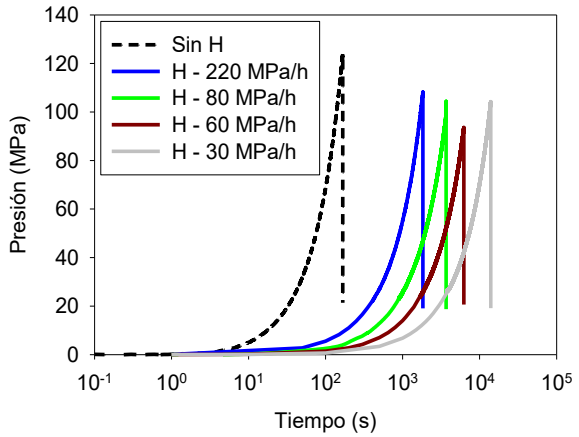


Figura 6. 42CrMo4 grano grueso en 1M H_2SO_4 + 0.25g/L As_2O_3

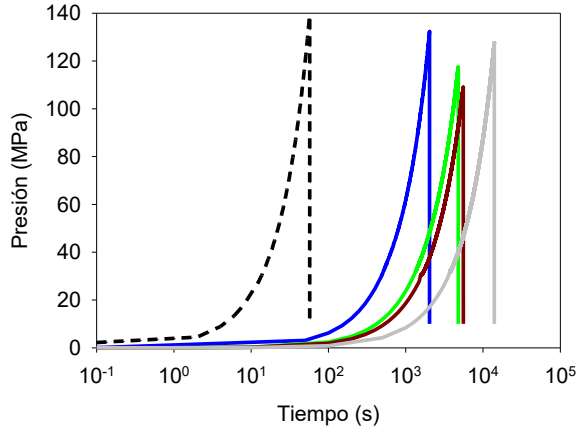


Figura 7. 42CrMo4 grano fino en 1M H_2SO_4 + 0.25g/L As_2O_3

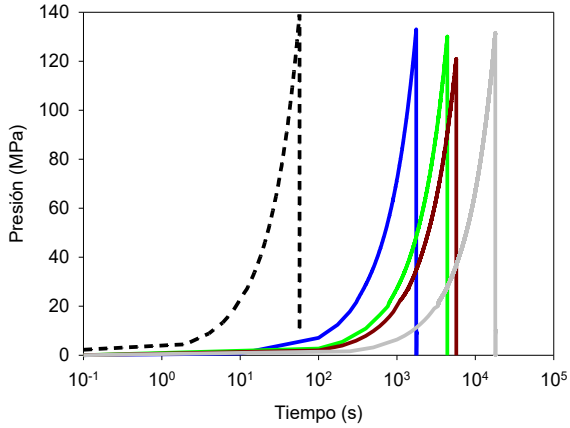


Figura 8. 42CrMo4 grano fino en 3.5% NaCl

Tabla 4. Ensayos de fractura hidráulica realizados a 220 MPa/h (sin hidrógeno) sobre el acero 42CrMo4

Grado de acero	Presión de rotura (MPa)
Grano grueso (PAGS=150µm)	115 ± 10
Grano fino (PAGS=20µm)	134 ± 7

Tabla 5. Ensayos de fractura hidráulica sobre probetas precargadas de hidrógeno y ensayadas a diferentes velocidades

Grano grueso en 1M H_2SO_4 + 0.25g/L As_2O_3	
Rampa de presión (MPa/h)	Presión de rotura (MPa)
220	108
80	99
60	88
30	100
Grano fino en 1M H_2SO_4 + 0.25g/L As_2O_3	
Rampa de presión (MPa/h)	Presión de rotura (MPa)
220	132
80	118
60	110
30	128
Grano fino en 3.5% NaCl	
Rampa de presión (MPa/h)	Presión de rotura (MPa)
220	132
80	130
60	120
30	131

En base a los resultados obtenidos, en la Figura 9, se representan los índices de fragilización (IF) calculados para cada caso.

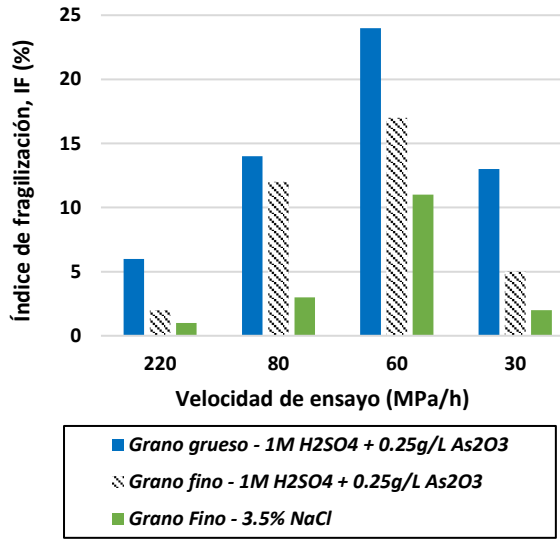


Figura 9. Índices de fragilización (IF) por hidrógeno.

$$IF(\%) = \frac{P_{no-H} - P_H}{P_{no-H}} \cdot 100$$

Se puede apreciar que la susceptibilidad a la FPH aumenta conforme disminuye la velocidad de ensayo. Cabe destacar que los mayores índices de fragilización se han obtenido en los ensayos realizados a una velocidad de 60 MPa/h (Figura 9), lo que corresponde a un tiempo aproximado de ensayo de 1.5 horas. Se puede observar también que, en el caso de los ensayos realizados a la velocidad más baja, 30 MPa/h, la susceptibilidad al efecto del hidrógeno ha sido menor. En este caso, tras aproximadamente 4 horas de ensayo, la mayor parte del hidrógeno difusible habría difundido ya fuera de las muestras (Figura 4) en virtud del coeficiente de difusión aparente determinado en ambos grados de acero, lo que contribuye a justificar la disminución de los IF determinados para tiempos de ensayos superiores a 4 horas (30 MPa/h). En cuanto al efecto del tamaño de grano en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, se puede apreciar que los índices de fragilización han sido menores en el acero de grano fino (PAGS~20µm). Debido al refinamiento de grano, disminuye la movilidad del hidrógeno en la microestructura del acero. La mayor densidad de trampas (N_T=5·10^{24} sitios/m^3) homogeneamente distribuidas en la microestructura del acero de grano fino contribuye a mejorar el comportamiento frente al fenómeno de FPH. Cabe recordar que en este grado de acero el porcentaje de hidrógeno fuertemente atrapado es del 30% mientras que en el acero de grano grueso ese porcentaje disminuye al 18%. Por otro lado, Dadfarnia et al. [7] han reportado que en base a la densidad y movimiento de dislocaciones se puede alcanzar una mayor concentración de hidrógeno en punta de grieta. Sin embargo, reduciendo el tamaño de grano de 150 a 20 µm también se reduce la longitud efectiva para el deslizamiento de las dislocaciones. La mayor densidad de fronteras de grano, que posee el acero de grano fino, contribuye a bloquear el movimiento de dislocaciones, mitigando así el transporte de hidrógeno a través de estas. De esta manera, podemos evitar que se alcance una mayor concentración de hidrógeno en la zona entallada, lo que también contribuye a explicar el mejor comportamiento encontrado en el acero de grano fino. En la Figura 10, se muestra la superficie de fractura analizada en el acero de grano fino (sin hidrógeno) caracterizada por la nucleación, coalescencia y crecimiento de microhuecos (CMH) típicos de un proceso de fractura dúctil. En la Figura 11, se muestra la superficie de fractura del mismo grado de acero observada bajo la máxima condición de fragilización (60 MPa/h) en la que se observa un mecanismo de rotura más frágil, principalmente, en la zona más próxima a la entalla (Figura 11b). Finalmente, en la Tabla 6, se recogen los micromecanismos de fractura observados para las diferentes condiciones de ensayo.

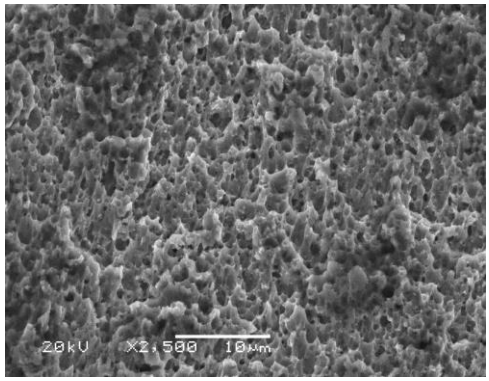


Figura 10. 42CrMo4 Grano fino. Sin hidrógeno

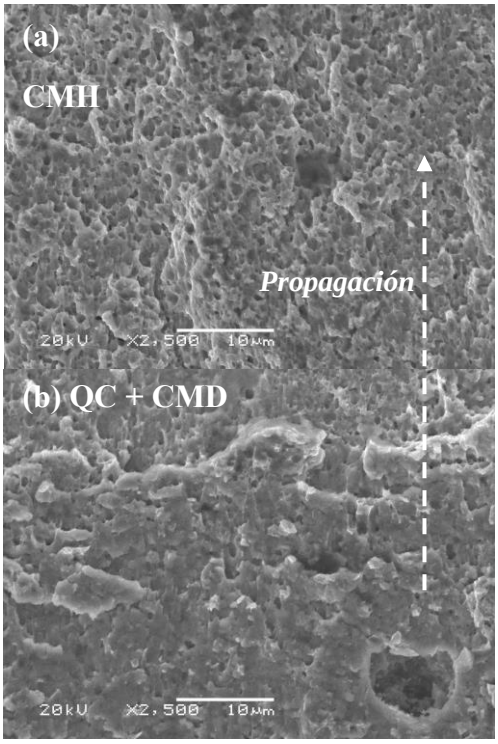


*Figura 11. 42CrMo4 grano fino. Probeta precargada con hidrógeno y ensayada a 60 MPa/h. (a) Zona final de rotura. (b) Zona próxima a la entalla. IF=17% (*Figura 9*)*

Tabla 6. Micromecanismos de fragilización por hidrógeno observados por orden de importancia. CMH: coalescencia de microhuecos. CMD: descohesiones carburo-matriz. QC: Quasi-cleavage

Grano grueso en 1M H_2SO_4 + 0.25g/L As_2O_3 [2]	
Rampa de presión (MPa/h)	Micormecanismos
220	CMH
80	CMH + CMD + QC
60	CMH + QC + CMD
30	CMH + CMD
Grano fino en 1M H_2SO_4 + 0.25g/L As_2O_3	
Rampa de presión (MPa/h)	Micromecanismos
220	CMH
80	CMH + CMD
60	CMH + CMD + QC
30	MVC + CMD
Grano fino en 3.5% NaCl	
Rampa de presión (MPa/h)	Micromecanismos
220	CMH
80	CMH
60	CMH
30	CMH

Como se ha comentado, en la Figura 11(a) se puede apreciar un micromecanismo de cuasi-clivaje en la zona más próxima a la entalla, en la que también se han observado huecos muy pequeños originados por las descohesiones provocadas a lo largo de las intercaras carburo-matriz por el efecto del hidrógeno. Estos micromecanismos contribuyen a explicar la disminución observada en la presión de rotura (17%) en este grado de acero. En la zona más alejada de la entalla, se ha apreciado un mecanismo de fractura dúctil caracterizado por la coalescencia de microhuecos. Por último, cabe destacar también que el acero de grano fino ensayado en agua de mar (3.5% de NaCl) mostró una menor susceptibilidad al efecto del hidrógeno lo que se explicaría en virtud del menor contenido de hidrógeno introducido en este acero ($\sim C_{app}/2$=0.5 wt ppm) en comparación con los ensayos realizados en el medio ácido [8]. En los ensayos realizados en agua de mar el micromecanismo de fractura operativo a las diferentes velocidades no se vió modificado por el efecto del hidrógeno bajo los niveles de observación realizados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida dentro de los proyectos PID2021-124768OB-C21 y TED2021-130413B-I00 financiados por el gobierno de España. L.B. Peral también desea agradecer la financiación recibida a través de su contrato postdoctoral MU-21-UP2021-030 (Margarita Salas) financiado por la Universidad de Oviedo a través de la Next Generation EU.

REFERENCIAS

[1] Matsunaga H. Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere. Int J Hydrogen Energy 2015;40:5739–48.

[2] Peral LB. Hydraulic fracture behavior in the presence of hydrogen in notched miniature cylindrical specimens of a 42CrMo4 steel. Eng Fract Mech 2022;274.

[3] Martiniano GA. Effect of specific microstructures on hydrogen embrittlement susceptibility of a modified AISI 4130 steel. Int J Hydrogen Energy 2021;46:36539–56.

[4] Nakamura M. Effect of grain size on crack propagation of high strength steel in gaseous hydrogen atmosphere. Materials Science and Technology 1990;6:604–10.

[5] Nagao A. Hydrogen-enhanced-plasticity mediated decohesion for hydrogen-induced intergranular and “quasi-cleavage” fracture of lath martensitic steels. J Mech Phys Solids 2018;112:403–30.

[6] Zhang D. Effect of microstructure refinement on hydrogen-induced damage behavior of low alloy high strength steel for flexible riser. Materials Science and Engineering: A 2019;765:138278.

[7] Dadfarnia M. Modeling hydrogen transport by dislocations. J Mech Phys Solids 2014;78:511–25.

[8] Arniella V. Comparative study of embrittlement of quenched and tempered steels in hydrogen environments. Int J Hydrogen Energy 2022;47:17056–68.

INFLUENCIA DEL RECUBRIMIENTO Zn-Ni EN LA RESISTENCIA DEL ACERO 300M ESTIMADA MEDIANTE SMALL PUNCH TESTING

I. Miguel[1], E. Mardaras[1*], A. Salicio[2], M. Lekka[2], G. Artola[1], C. Angulo[3]

[1] AZTERLAN, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Durango, Spain.
[2]CIDETEC, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Po. Miramón 196, 20014 Donostia-San Sebastián, Spain
[3]Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Departamento de Ingeniería Mecánica, Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao, Spain
[*] Persona de contacto: emardaras@azterlan.es

RESUMEN

La eliminación de los recubrimientos de Cd por normativa plantea la necesidad de utilizar recubrimientos alternativos como los base Zn-Ni. Las condiciones de electrodeposición de estos materiales provocan en los aceros de alta resistencia fenómenos de absorción de hidrógeno y, en consecuencia, riesgo de fragilización del acero base. El empleo de electrodos rotativos para el estudio de las condiciones de recubrimiento limita la posibilidad de utilizar ensayos mecánicos convencionales para la evaluación de la fragilización. En este trabajo se presenta el estudio simultáneo de la captación de hidrógeno y la fragilización asociada durante el recubrimiento de Zn-Ni sobre el acero 300M, utilizando los discos de electrodo rotativo directamente como probeta de Small Punch Testing. Los resultados indican que la mayor parte del hidrógeno incorporado a las muestras se encuentra en el recubrimiento y que la estimación de la resistencia mecánica a partir de los resultados del Small Punch Testing es el parámetro más afectado por la presencia de hidrógeno.

PALABRAS CLAVE: Small Punch Testing, Recubrimiento Zn-Ni, 300M, Fragilización por hidrógeno, electrodo rotativo.

ABSTRACT

The elimination of Cd coatings by regulation raises the need to use alternative coatings such as Zn-Ni. The electroplating conditions of these materials cause hydrogen absorption phenomena in high-strength steels and, consequently, risk of embrittlement of the base steel. The use of rotating electrodes for the study of coating conditions limits the possibility of using conventional mechanical test for the evaluation of embrittlement. This paper presents the simultaneous study of hydrogen uptake and associated embrittlement during Zn-Ni coating on 300M steel, using rotary electrode discs directly as a small punch testing specimen. The results indicate that most of the hydrogen incorporated into the samples is found in the coating and that the estimation of tensile strength from the results of small punch testing from the results of Small Punch Testing is the parameter most affected by the presence of hydrogen.

KEYWORDS: Small Punch Testing, Zn-Ni coating, 300M, Hydrogen embrittlement, rotating electrode.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros de ultra alta resistencia (UHSS) son aceros martensíticos con una mínima resistencia de 1380 MPa [1] que se utilizan en la industria de automoción, aeronáutica y transporte por su extraordinaria resistencia. Para mejorar su resistencia a corrosión se utilizan con un recubrimiento que normalmente contiene Cadmio. Aunque el recubrimiento de Cd es ampliamente utilizado para estos aceros es cancerígeno y tóxico. Por ello, su uso está desaconsejado[2,3].

Con la estrategia de avanzar hacia un escenario más sostenible, el sector aeronáutico está trabajando en sustituir el Cd por recubrimientos más innovadores que respeten el medio ambiente.

Los recubrimientos Zn-Ni por electrodeposición pueden ser una opción factible y no tóxica. Estos revestimientos se realizan a menudo en baños ácidos que no son adecuados para aceros con alta resistencia debido a su mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno (FH). La fragilización por hidrógeno es un proceso en el que el hidrógeno atómico generado en la superficie del acero debido a reacciones catódicas se difunde dentro de la microestructura causando un efecto perjudicial en sus propiedades mecánicas. A partir de ese momento, se produce un fallo repentino e impredecible del componente. El hidrógeno atómico puede generarse durante los procesos de galvanoplastia o cuando lo aceros están expuestos en servicio a cualquier fluido acuoso; sobre todo en ambientes corrosivos como los ambientes marinos [4,5].

El acero 300M es un acero de ultra alta resistencia comercial utilizado en diferentes aplicaciones aeroespaciales. 300M pertenece a los aceros al carbono medio aleado, que se modifican añadiendo los elementos de aleación de silicio y vanadio en el acero AISI 4340[1]. Estos elementos de aleación afinan los granos y mejoran la resistencia, dureza, y la resistencia a la corrosión bajo tensión [6].
La microestructura del acero 300M en estado de templado y revenido está formada por martensita, bainita y austenita retenida. Estas fases tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas [7]. A su vez, el acero 300M tiene una gran susceptibilidad a la fragilidad por hidrógeno y a la corrosión bajo tensión.
En el proceso de deposición del recubrimiento el 300M tiende a captar hidrógeno y evaluar el impacto en la fragilización de la sustitución del Cd por Zn-Ni en los recubrimientos es, por tanto, un ámbito de interés
El objetivo de este trabajo consiste en estudiar la influencia de la captación de hidrógeno debido la electrodeposición de Zn-Ni y su impacto en las propiedades mecánicas mediante Small Punch Test (SPT).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material y tratamiento térmico

El material estudiado fue el acero de alta ultra resistencia 300M Clase A y condición 1 de la especificación LAT1-9042, cuya composición química de las muestras utilizadas en el estudio se recoge en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química (% en peso) del acero 300M.

C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	V	Cu
0,41	1,70	0,70	0,010	0,78	0,40	1,73	0,065	0,052

Este acero fue austenizado a 870ºC durante 45 minutos y templado en agua. Después, el acero fue revenido dos veces, mediante la repetición de un tratamiento a 300ºC durante dos horas de mantenimiento y enfriamiento al aire.

Posteriormente, se mecanizaron cupones cilíndricos, mostrados en la Figura 1. Para recubrir con Zn-Ni mediante electrodeposición.

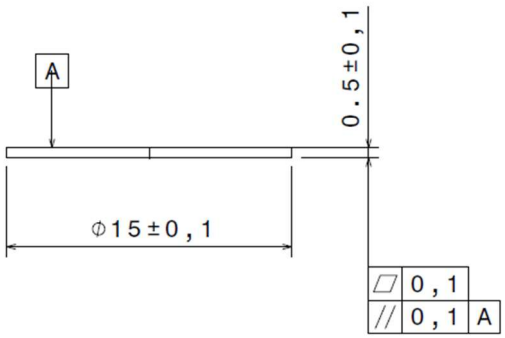


Figura 1. Dimensiones de los cupones cilíndricos.

2.2 Deposición del recubrimiento Zn-Ni

El proceso de galvanoplastia se ha realizado en base a las normas SAE/AMS 2401 y SAE/AMS 2417.
En primer lugar, para eliminar las tensiones residuales en los cupones de 300M se ha realizado un tratamiento térmico a 191º C ± 14º C durante 4 horas. Después, una activación de granallado con alúmina (90Mesh) en condiciones de 3 bares y una distancia entre muestra y boquilla de 10-20 cm. A continuación, los cupones se han sometido a un primer desengrase para garantizar la eliminación de los residuos de granallado. Posteriormente, las muestras se han sometido a un segundo desengrase alcalino por inmersión a 50-60ºC con una solución desengrasante multimetal para piezas aeronáuticas.
La siguiente etapa previa al recubrimiento ha sido la etapa de activación, consistente en 30 segundos de inmersión en un baño de H_2SO_4 al 5%.

Las muestras para realizar el recubrimiento se han montado en el soporte mostrado en la Figura 2, delimitando una zona circular catódica a recubrir con un diámetro 12 mm. La parte metálica de soporte se fijó al electro de disco giratorio.

Figura 2. Soporte adaptador para el electrodo rotatorio.

El montaje para realizar el recubrimiento se muestra en la Figura 3. Los ánodos consistían en Ni y Zn,

respectivamente, embebidos en resina metalográfica de montaje en frío con un cable de contacto.

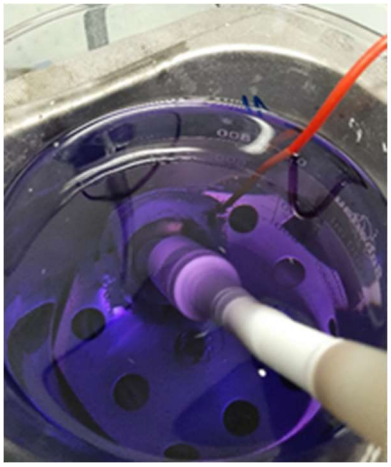


Figura 3. Montaje del recubrimiento de Zn-Ni en los cupones.

Tras el revestimiento, las muestras electrodepositadas de Zn-Ni se han pasivado en una disolución comercial de Cr (III) (GC Multipass ZnNi de Hillebrand Chemicals) en las siguientes condiciones; 40ºC, pH 2,5, a 300 rpm durante 40s.
Finalmente, se ha aplicado una limpieza con agua desionizada a 65ºC durante 1 minuto.

La deposición del Zn-Ni se ha realizado en rango de densidades de corriente entre 0,5-8 A/dm2, en tres velocidades de rotación (100 rpm,400rpm y 1200rpm) para obtener una morfología objetivo.

2.3 Medidas de contenido de hidrógeno

El equipo empleado para medir el contenido de hidrógeno de las probetas fue el analizador de hidrógeno LECO RH 402 y mediante el procedimiento interno establecido P-327. Para asegurar la completa extracción del hidrógeno, la muestra se calienta en las siguientes condiciones, 65% de potencia y 100 segundos. Monitorizando la efusión hidrógeno de las muestras se determinan las curvas de desorción. Estas curvas muestran cómo varía la concentración de hidrógeno en el acero (ppm) en función del tiempo de permanencia. La integral bajo la curva constituye el contenido total de hidrógeno de la muestra.

2.4 Proceso de deshidrogenado

Con objeto de poder comparar las propiedades mecánicas de las muestras con el material habiendo incorporado hidrógeno de la electrodeposición y habiéndolo extraído térmicamente, las muestras electrodepositadas se han sometido a tratamientos térmicos de deshidrogenado. Se han utilizado dos temperaturas distintas, 190º C y 230ºC, y a dos tiempos, 12 horas y 24 horas.

2.5 Ensayos experimentales de SPT

El ensayo de SPT se ha realizado en base a la norma ASTM E3205-20 [8] de los ensayos convencionales. Las dimensiones de probeta utilizadas han sido; ⌀ 15 ± 0,01 mm, espesor 0,5 mm ± 0.005 y Ra ≤ 0,25 µm. El utillaje utilizado para el ensayo se puede observar en la Figura 4.

Figura 4. Utillaje del ensayo SPT.

Para iniciar el ensayo, se introduce la matriz en el tubo posicionador. A continuación, se coloca la probeta en la ranura de la matriz y se introduce la abrazadera en el tubo posicionador y se fija a la matriz con 4 tornillos. El par de apriete de los tornillos debe estar comprendido entre 5 y 15 kN, para garantizar una correcta sujeción. Una vez finalizado el montaje, se introduce la bola de 2,5 mm de diámetro en el orificio central y a continuación el punzón. Se coloca el útil en el equipo, se ajustan los parámetros necesarios y se realiza el ensayo SPT aplicando una fuerza de compresión al punzón en sentido axial.

Por regla general, el ensayo finaliza cuando se registra un salto de fuerza del 20% con respecto a la fuerza máxima (Fm), momento en el que se retira la carga. Al final del ensayo, se obtiene la curva de ensayo F-v, que contiene información sobre la deformación de la zona elastoplástica y las propiedades de resistencia del material ensayado, como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.

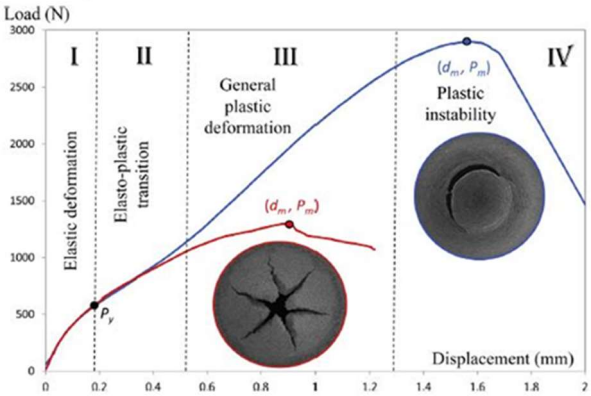


Figura 5. Curva teórica del ensayo SPT [9].

La fórmula para calcular la estimación del Rm se presenta la norma ASTM E3205-20. En este trabajo se ha considerado el parámetro β=1, ya que sólo se valorarán las ratios de $R_{m\ est}$ para distintos contenidos de hidrógeno.

$$Rm_{est} = \frac{F_m}{h_0 * u_m}$$

3. RESULTADOS

3.1 Microestructura y propiedades mecánicas

En la Figura 6 se muestra la microestructura del acero 300M tras temple y revenido. La microestructura es martensita revenida.

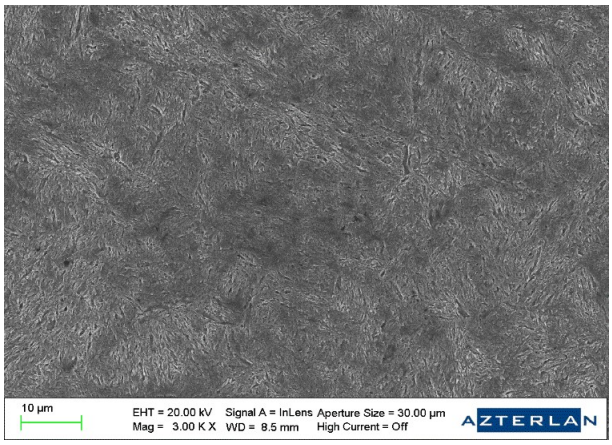


Figura 6. Microestructura del 300M.

Las propiedades mecánicas se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero 300M.

σ_{ys} (MPa)	σ_{uts} (MPa)	A (L_o=5d)(%)	Z (%)	HRC
1664	1986	10	42	54

3.2 Definición de los parámetros de electrodeposición

Tras la caracterización de los recubrimientos realizados en todas las condiciones de electrodeposición probadas. Se han seleccionado tres condiciones de electrodeposición óptimas para el acero 300M:

- Morfología "Closed layer": 2 A/dm^2, 1200 rpm
- Morfología "Semi-open layer": 2,5 A/dm^2, 100 rpm
- Morfología "Open layer": 4/dm^2, 100 rpm

La morfología "Closed layer" mostraba una estructura compacta que solo se mostraba altera en los bordes de los nódulos coalescentes que producían trayectorias estrechas a través del espesor. A su vez, presenta una superficie ondulada en la parte superior redondeada de los nódulos de revestimiento.

La morfología "Semi-Open layer" se caracteriza por una superficie super lisa perturbada por la aparición de nódulos y poros, que corresponden a canales anchos (5-10µm) que casi alcanzaban la interfaz entre el revestimiento y el sustrato.

La superficie del espécimen de estructura "Open layer" estaba formada por nódulos esféricos en contacto, que crecían de forma paralela a una distancia variable dando lugar a la formación de canales hacia la interfaz.

3.3 Contenido de hidrógeno

Los resultados del contenido de hidrógeno en función de la morfología del recubrimiento se pueden observar en la Figura 7 sin ningún tratamiento de desgasificación.

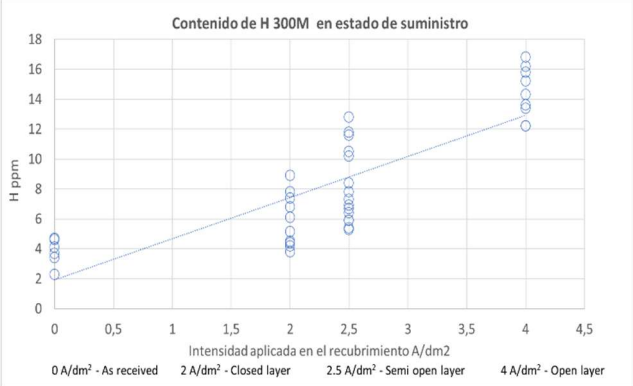


Figura 7. Influencia del recubrimiento en el contenido de H en el acero 300M.

Tras realizar los tratamientos de deshidrogenado los contenidos de hidrógeno se pueden observar en las Figuras 8-9.

En las figuras se marca con una banda verde el intervalo de contenidos de hidrógeno medido en el acero antes de ser sometido a las electrodeposiciones. Los resultados confirman la tendencia a la disminución del contenido de H debido al deshidrogenado en todos los casos. Se observa que tiene una influencia muy relevante en el caso de los recubrimientos "Open layer", en términos de la cantidad e hidrógeno extraído. Sin embargo, sólo las muestras "Closed" y "Semi-open" han llegado a niveles cercanos al contenido de hidrógeno inicial. Estos materiales deberían comportarse mecánicamente de forma similar al acero previo al recubrimiento, aunque su contenido en hidrógeno es ligeramente mayor. Asimismo, se observa que no hay diferencias relevantes entre las temperaturas de deshidrogenación escogidas, y que el tiempo, sin embargo, ha sido crítico para las muestras de mayor contenido en hidrógeno.

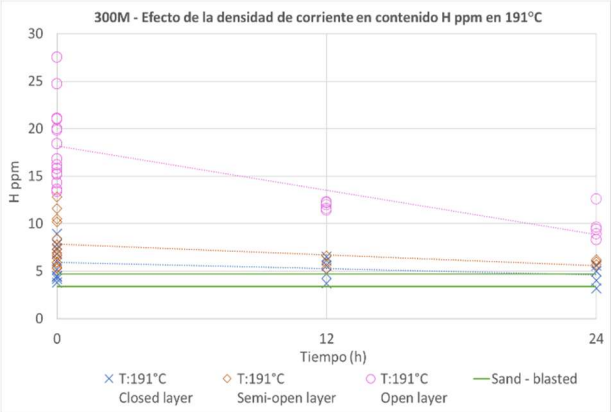


Figura 8. Efecto en el contenido de hidrógeno del tiempo de tratamiento a 191ºC para distintas densidades de corriente.

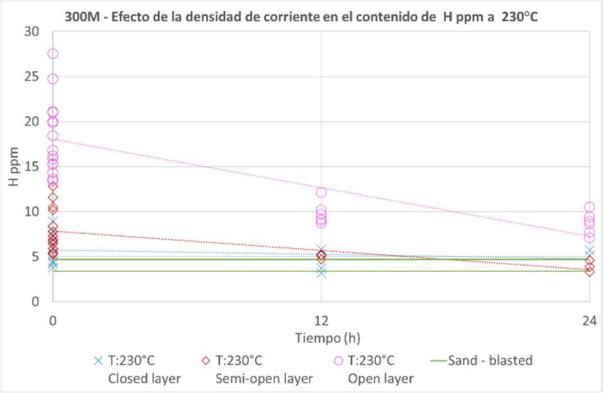


Figura 9. Efecto en el contenido de hidrógeno del tiempo de tratamiento a 230ºC para distintas densidades de corriente.

3.4 Resultados SPT

En cuanto a los resultados de SPT y a la vista de la evolución de los contenidos de hidrógeno, las figuras 10 y11 muestran que la deshidrogenación provoca, en la mayoría de los casos, un incremento de Rm est. Esto se atribuye a la reducción en la fragilización del material, que se entiende que supera el incremento de propiedades mecánicas provocado por la solución sólida de H.

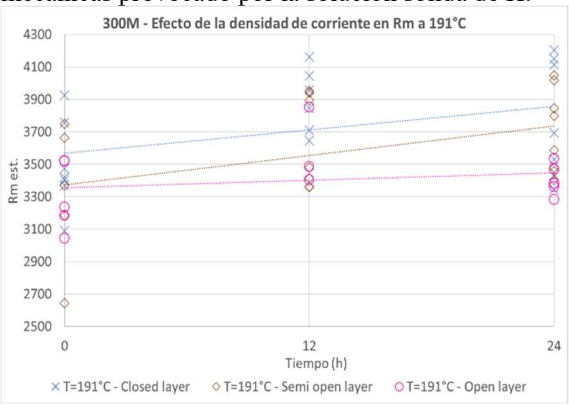


Figura 10. Efecto en Rm est del tiempo de tratamiento a 191ºC para distintas densidades de corriente.

Llama la atención el comportamiento de las muestras "Open", ya que estimados de resistencia cae con la reducción del contenido en hidrógeno. Esto se interpreta como un efecto debido a que la mayor parte del hidrógeno se concentra en el recubrimiento y el proceso de deshidrogenado ha provocado una rehidrogenación del sustrato. Esta hipótesis no ha podido ser verificada aún.

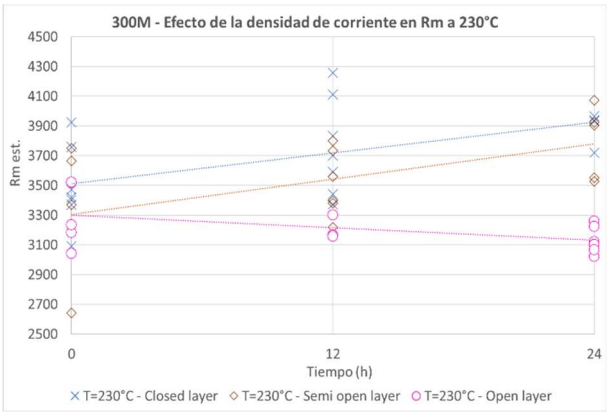


Figura 11. Efecto en Rm est del tiempo de tratamiento a 230ºC para distintas densidades de corriente.

Para hacer más visual el efecto de fragilización y tomando como referencia la forma de trabajo de la ASTM G129 [10] con el parámetro RNTS, se ha graficado a continuación la Ratio de Fragilización (RF) definida a partir de los valores medios de Rm est como:

$$RF = \frac{\bar{R}_{m\,est}}{\bar{R}_{ref}}$$

Donde $\bar{R}_{ref}$ se calcula como el promedio de los valores de $R_{m\,est}$ obtenido con SPT sobre muestras previas al recubrimiento y $\bar{R}_{m\,est}$ es el valor medio de los valores de $R_{m\,est}$ obtenidos en cada condición estudiada.

Las figuras 12 y 13 muestran los valores de RF obtenidos. Para 191ºC, se observa que el material "Closed" es el menos fragilizado, mientras que el "Open" es el deteriorado.

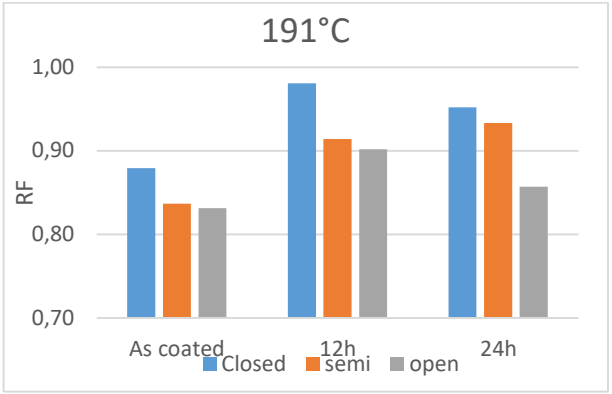


Figura 12. RF para el tratamiento a 191ºC.

En lo que respecta al deshidrogenado a 230ºC se observa un comportamiento anormal para la muestra “Open”, que como ya se ha mencionado, se hipotetiza que es debido a que el hidrógeno se acumula sobre todo en el recubrimiento en un principio.

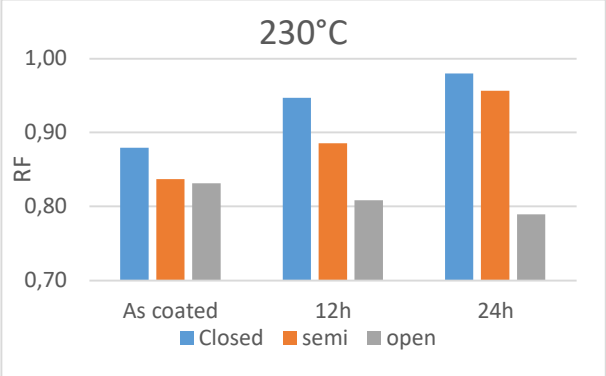


Figura 13. RF para el tratamiento a 230ºC.

4. CONCLUSIONES

La condición de recubrimiento es un factor crítico para la protección con Zn-Ni sobre 300M. En función de los parámetros empleados en la electrodeposición, el contenido y en el deshidrogenado posterior, se puede regular la captación de hidrógeno en el material y su influencia en la fragilización del mismo. Se han identificado como procesos deseables los recubrimientos “Closed” y “Semi-open”, que ofrecen factores de fragilización similares tras deshidrogenados de 24h.
La condición “Open” ha demostrado presentar riesgos asociados a un deterioro inesperado de propiedades, que se asocia en primera aproximación a una migración del hidrógeno desde el recubrimiento hacia el acero 300M.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida del programa HORIZON 2020 de la unión Europea a través del programa de ayudas CleanSky2.

REFERENCIAS

[1] G. Malakondaiah, M. Srinivas, P.R. Rao, Ultrahig-strength low alloy steels with enhanced fracture toughness. Prog. Mater. Sci. 42 (1997) 209-242.

[2] Nordic Council of Ministers. Cadmum Review. Report No. 1,04, 2003. Prepared CRL. EHN. <www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_cadmium.pdf>.

[3] Cadmium (CAS No. 7440-43-9) and Cadmium Compounds. <http://ntp.niehs.nih.goov/ntp/roc/eleventh/profiles/s028cadm.pdf>.

[4] D.F. Gordon Figueroa, Hydrogen Re-Embrittlement Susceptibility of Ultra High-Strength Steels. Diss. Cranfield University, School of Industrial and Manufacturing Science, 2005.

[5] G.A. Beobide, Susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de aceros de alta resistencia: comportamiento en ambientes marinos y modelización de patrones de agrietamiento, 2019.

[6] F. Liu, W. Zhang, X. Lin, C. Huang, F. Liu, W. Huang, P. Wang, X. Li, Effect of isothermal temperature on bainite transformation, microstructure and mechanical properties of LSFed 300M steel. Materials Today Communications. 25 (2020) 101452.

[7] J. Dang, H. Zhang, A. Qinglong, Ming, W. Ming, M. Chen, On the microstructural evolution pattern of 300 M steel subjected to surface cryogenic grinding treatment. J. Man. Proc. 68 (2021) 169-185.

[8] ASTM E3205; Standard Test Method for Small Punch Testing of Metallic Materials. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2020.

[9] C. Rodríguez, M. Fernández, J.G. Cabezas, T.E. García, F.J. Belzunce, The use of the small punch test to solve practical engineering problems. Theor. Appl. Fract. Mec. 86 (2016) 109-116.

[10] ASTM G129 - 00 2013 Standard Practice for Slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking, ASTM International, West Conshohocken, PA

CALIBRACIÓN DEL CRITERIO SED PARA LA ESTIMACIÓN DE CARGAS DE ROTURA DEL ACERO ESTRUCTURAL S275JR CON COMPORTAMIENTO NO-LINEAL

Marcos Sánchez*, Sergio Cicero, Sergio Arrieta

University of Cantabria, LADICIM (Laboratory of Materials Science and Engineering), Spain.
* E-mail: sanchezmam@unican.es

RESUMEN

En este trabajo se presenta la aplicación del criterio de Densidad de Energía de Deformación (SED, *Strain Energy Density*) para la estimación de las cargas de rotura en materiales con comportamiento no lineal que contienen entallas en U. El criterio SED fue originalmente definido para predecir la rotura en presencia de entallas en materiales con comportamiento elástico-lineal. Sin embargo, la mayoría de los materiales estructurales (ej. aceros ferrítico-perlíticos) son capaces de desarrollar comportamiento no-lineal (ej., elasto-plástico). En este sentido, este trabajo propone extender el uso del criterio SED en materiales que desarrollen plasticidad mediante una adecuada calibración de sus parámetros característicos. Para validar esta metodología se ha empleado el acero estructural S275JR operando tanto en la zona de transición dúctil frágil como en la región frágil y con 6 radios de entalla diferentes (0 mm, 0.15 mm, 0.25 mm, 0.50 mm, 1.0 mm y 2.0 mm). Los resultados obtenidos demuestran que la calibración propuesta del criterio SED permite predecir con precisión las cargas de rotura. Por lo tanto, se demuestra que es posible extrapolar el criterio SED para obtener estimaciones de carga de rotura en materiales con entallas en U que presenten un comportamiento dúctil.

PALABRAS CLAVE: Fractura, Entalla, Densidad de Energía de Deformación, Aceros Estructurales

ABSTRACT

This paper presents the application of the Strain Energy Density (SED) criterion for the estimation of critical loads in U-notched materials with non-linear behavior. The SED criterion was originally defined to predict failure in the presence of notches in materials with linear-elastic behavior. However, most structural materials (e.g. ferritic-pearlitic steels) are able to develop non-linear behavior (e.g., elastic-plastic). In this sense, this work proposes to extend the use of the SED criterion in materials that develop some plasticity by calibrating adequately their characteristic parameters. To validate this methodology, structural steel S275JR operating both in the brittle ductile transition zone and the lower shelf has been used, containing 6 different notch radii (0 mm, 0.15 mm, 0.25 mm, 0.50 mm, 1.0 mm and 2.0 mm). The results obtained show that the proposed calibration of the SED criterion allows accurate predictions of the critical loads to be obtained. Therefore, it has been shown that it is possible to extrapolate the SED criterion to provide estimates of critical loads in U-notch materials that show ductile behavior.

KEYWORDS: Fracture, Notch, Strain Energy Density, Structural Steels

1. INTRODUCCIÓN

Los componentes entallados presentan una mayor resistencia a la fractura en comparación con los componentes fisurados, tal como demuestra la literatura [1–3]. Este fenómeno afecta directamente a la capacidad de carga de los componentes estructurales. El desarrollo de metodologías adecuadas para la evaluación de la integridad estructural de elementos con este tipo de defectos o detalles reduciría en gran medida el conservadurismo propio de este tipo de procedimientos de evaluación, donde se suelen asimilar las entallas a defectos tipo fisura.

La comunidad científica ha desarrollado teorías y herramientas para comprender y analizar mejor este fenómeno. No obstante, la fractura frágil sigue siendo motivo de preocupación en diversas situaciones prácticas. Por ejemplo, la fractura por clivaje de las vasijas de los reactores es uno de aspectos más preocupantes debido a que supone la primera barrera de seguridad que poseen las centrales nucleares [4]. La fractura por clivaje puede producirse en los aceros estructurales cuando, por ejemplo, operan a bajas temperaturas ya sean propias del régimen frágil (lower shelf, LS) o en la Zona de Transición Dúctil-Frágil (DBTZ). Aunque los componentes estructurales fabricados con aceros estructurales se diseñan generalmente para trabajar a temperaturas pertenecientes al régimen dúctil (upper shelf, US), garantizando un comportamiento dúctil del material antes del fallo, bajas temperaturas de trabajo inesperadas o fragilización del

material pueden forzar al material a operar en la DBTZ o en el LS. En ambos casos, pero sobre todo en este último, la tenacidad a la fractura del material y la correspondiente capacidad de carga del componente estructural pueden reducirse significativamente. Con todo ello, es crucial desde el punto de vista de la integridad estructural el estudio de aceros que operan a bajas temperaturas.

Por otro lado, para analizar el comportamiento a fractura de materiales entalladas se pueden emplear distintos criterios. Dentro de los criterios locales pueden destacarse serían la Teoría de las Distancias Críticas (TDC) [1] y el criterio de densidad de energía de deformación (SED) [5], por ser de los más aceptados y aplicados.

El potencial del criterio SED para abordar problemas de ingeniería está ampliamente explicado y validado [6]. Sin embargo, el criterio SED está basado en un análisis elástico-lineal, por lo que no es posible su aplicación directa en materiales con comportamiento no-lineal. Este propone una calibración del criterio SED que permita predecir la capacidad de carga de materiales con entallas en U que desarrollen plasticidad, incluso a bajas temperaturas.

Con todo ello, la Sección 2 ofrece un breve resumen del criterio de la densidad de energía de deformación (SED), la Sección 3 describe los materiales y métodos, la Sección 4 proporciona las predicciones de carga de fractura obtenidas mediante el uso tanto del criterio SED como del SED calibrado con su correspondiente discusión, y finalmente la Sección 5 recoge las principales conclusiones.

2. EL CRITERIO SED

De acuerdo con el criterio SED [5] las condiciones de rotura se establecen cuando la densidad de energía de deformación media ($\bar{W}$) en un determinado volumen de control (Ω) en el frente de la entalla alcanza un valor crítico (W_c):

$$\bar{W} = W_c \tag{1}$$

El parámetro de resistencia (W_c) propiedad de cada material siempre y cuando su comportamiento sea elástico lineal. Por lo tanto, W_c puede ser simplemente evaluado a través de la tensión de rotura del material (σ_u) y el módulo de Young (E), ya que se corresponde con el área bajo la curva de un ensayo de tracción:

$$W_c = \frac{\sigma_u^2}{2E} \tag{2}$$

Por otro lado, el volumen de control tiene dos longitudes características (véase Figura 1): r_c, que depende de la geometría de la entalla y toma el valor ρ/2 en el caso de entallas en U; y R_c, que es propiedad del material.

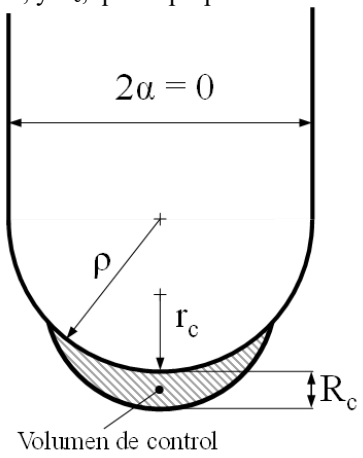


Figura 1. Volumen de control para entallas en U definido para cargas en modo I.

En condiciones de deformación plana, el valor del radio de control, R_c, puede ser derivado a partir del coeficiente de poisson, υ, la resistencia a fractura del material (K_c) (obtenida mediante probetas fisuradas) y la tensión de rotura:

$$R_c = \frac{(1+\upsilon)(5-8\upsilon)}{4\pi}\left(\frac{K_c}{\sigma_u}\right)^2 \tag{3}$$

Cuando dominan las condiciones de tensión plana, la ecuación que define R_c es [7]:

$$R_c = \frac{(5-3\upsilon)}{4\pi}\left(\frac{K_c}{\sigma_u}\right)^2 \tag{4}$$

Las condiciones de deformación plana son dominantes siempre que la resistencia a fractura sea menor que la definida por la ecuación [1]:

$$K_c = \sigma_y\left(\frac{B}{2.5}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

mientras que las condiciones de tensión plana se alcanzan cuando la resistencia a fractura es mayor que el valor definido por la ecuación [1]:

$$K_c = \sigma_y(\pi B)^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

donde σ_y es el límite elástico del material y B es el espesor de la probeta. Aquellas situaciones comprendidas entre las condiciones de tensión y deformación planas requieren una interpolación entre las ecuaciones (3) y (4) para definir R_c. Finalmente, la densidad de energía de deformación media (comprendida dentro de R_c) puede

ser evaluada directamente a través de la siguiente expresión analítica:

$$\bar{W} = F(2\alpha) \cdot H\left(2\alpha, \frac{R_c}{\rho}\right) \cdot \frac{\sigma_{max}^2}{E} \quad (7)$$

donde F(2α) depende del ángulo de apertura y toma el valor de 0.785 para entallas en U, H (2α, R_c/ρ) depende del ángulo de apertura y de la relación entre R_c y el radio de entalla ρ, y σ_{max} es la máxima tensión elástica en el fondo de la entalla. En la Tabla 1 se recogen valores tabulados de H para diferentes geometrías de entalla que fueron obtenidos originalmente mediante análisis numérico.

Tabla 1. Valores de H para entallas en U (2α=0) [6].

R_c/ρ	υ = 0.25	υ = 0.30	υ = 0.35	υ = 0.40
0.01	0.5813	0.5638	0.5432	0.5194
0.05	0.5258	0.5086	0.4884	0.4652
0.1	0.4687	0.4518	0.4322	0.4099
0.3	0.3216	0.3069	0.2902	0.2713
0.5	0.2401	0.2276	0.2135	0.1976
1	0.1399	0.1314	0.1217	0.1110

3. MATERIALES Y MÉTODOS

La validación del SED mediante la calibración de sus parámetros característicos (W_c y R_c), ha sido particularizada al acero estructural S275JR. Este acero ferrítico-perlítico, que fue suministrado en forma de chapa laminada, ha sido previamente estudiado en distintos trabajos [2], [3], en los cuales se llevó a cabo un extenso programa experimental en donde se caracterizaron tanto las propiedades a tracción y a fractura (0 mm, 0.15 mm, 0.25 mm, 0.50 mm, 1.0 mm y 2.0 mm) a cinco temperaturas distintas, cubriendo tanto la DBTZ como el LS del material. La Tabla 2 resume las principales propiedades mecánicas para las diferentes temperaturas consideradas. en la Figura 2 se muestran ejemplos de ensayos de tracción de las cinco temperaturas estudiadas. Como se puede observar, pese a las bajas temperaturas el acero S275JR sigue manteniendo un comportamiento dúctil a tracción.

Tabla 2. Principales propiedades mecánicas del acero estudiado [2], [3].

Temp. (°C)	E (GPa)	σ_Y (MPa)	σ_u (MPa)	K_c (MPavm)
-10	207	337	536	123
-30	208	344	548	101
-50	209	349	564	81
-90	211	380	597	63
-120	213	398	614	49

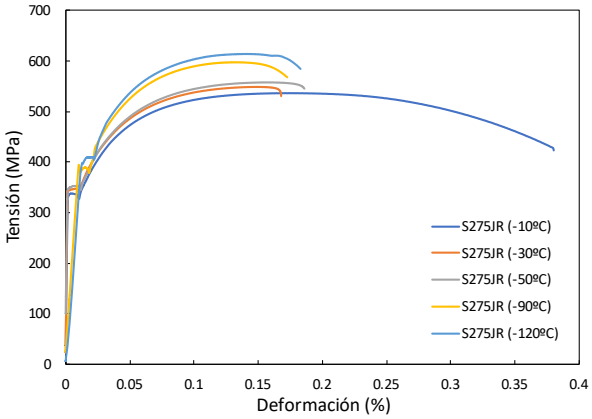


Figura 2. Ejemplos de curvas tensión-deformación obtenidas en las distintas temperaturas estudiadas.

3.1. Aplicación directa del criterio SED

Una vez determinadas las propiedades mecánicas básicas a partir de los resultados de tracción y fractura de cada material, se predijeron las cargas de rotura mediante la aplicación del criterio SED según su formulación original, es decir, asumiendo un comportamiento elástico lineal del material. El procedimiento seguido fue el siguiente, a partir del criterio de fallo establecido por el SED y siguiendo las ecuaciones (1), (2) y (7), la tensión máxima en el frente de la entalla puede derivarse sencillamente a partir de los valores tabulados de la función H y las propiedades mecánicas del material:

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{W_c \cdot E}{0.785 \cdot H\left(2\alpha, \frac{R_0}{\rho}\right)}} \quad (8)$$

En este punto es necesario tener en cuenta que los valores de H presentados en la tabla 1 han sido tabulados para un rango de R_c/ρ determinado (de 0.01 hasta 1). Sin embargo, hay materiales donde la relación R_c/ρ alcanza valores mucho mayores, por ejemplo, el acero S275JR empleado en este trabajo supera el valor de 100 a -10ºC. Por lo tanto, para cada material analizado, los valores tabulados de H deberían ser extrapolados para cada valor de poisson. En este trabajo se ha usado el ajuste mostrado en la ecuación (9), propuesto en [8].

$$H = \frac{a}{\frac{R_c}{\rho} + b} \quad (9)$$

donde los valores de a y b son los parámetros necesarios para el ajuste de la curva. En el caso del acero de este estudio, se ajustó la curva por el método de mínimos

cuadrados para un coeficiente de poisson de 0.3, resultando en unos parámetros de ajuste de 0.1896 y 0.3258 para a y b, respectivamente, como que se muestra en la Figura 3.

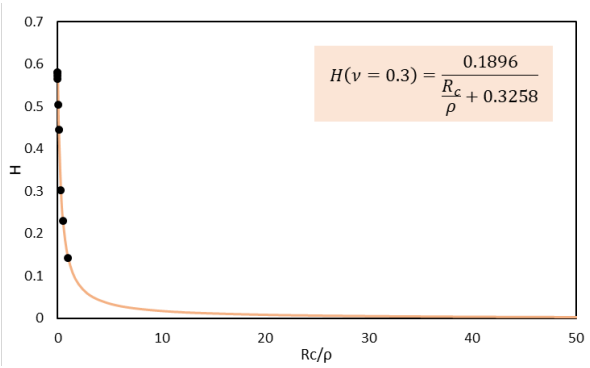


Figura 3. Valores tabulados de H extrapolados para v=0.3.

A continuación, considerando que σ_{max} (en el modo I) se alcanza en el fondo de la entalla (r = 0), y aplicando la distribución de tensiones de la entalla en U propuesta por Creager-Paris, el factor de intensidad de la tensión (K_I) puede derivarse directamente de la siguiente ecuación:

$$\sigma(r = 0) = \sigma_{max} = \frac{2K_I}{\sqrt{\pi\rho}} \qquad (10)$$

Finalmente, pueden utilizarse alguna de las soluciones analíticas de K_I para probetas comunes que pueden encontrarse en bibliografía para derivar los valores críticos de carga predichas siguiendo el criterio SED (P_{SED}). Para este trabajo se ha utilizado la ecuación (11) para probetas de fractura de tensión compacta (CT).

$$K_I = \left(\frac{P_{SED}}{B\sqrt{W}}\right) 6 \left(\frac{a}{W}\right)^{0.5} \left(\frac{1.99-\left(\frac{a}{W}\right)\left(1-\frac{a}{W}\right)\left(2.15-3.93\left(\frac{a}{W}\right)+2.7\left(\frac{a}{W}\right)^2\right)}{\left(1+2\frac{a}{W}\right)\left(1-\frac{a}{W}\right)^{1.5}}\right) \qquad (11)$$

siendo a, la longitud del defecto (25 mm para las probetas entalladas), B, el espesor de la probeta (25 mm) y W, la anchura de la probeta (50 mm).

3.2. Calibración del criterio SED

Como se ha mencionado anteriormente, el SED es un criterio local basado en principios elástico-lineales. En materiales que desarrollan plasticidad establecer como valor crítico de rotura el área bajo la curva de un material perfectamente elástico lineal (W_c) puede conllevar a predicciones excesivamente conservadoras. Hasta ahora, se han llevado a cabo distintos intentos para extender la aplicabilidad del criterio SED a materiales con comportamiento no-lineal mediante la combinación con otras herramientas, como, por ejemplo, el concepto del material equivalente (EMC) [9].

En el presente trabajo se propone realizar una calibración de los parámetros característicos del SED de manera similar a la utilizada en el método del punto (PM), propia de la TDC [1].

El PM permite calibrar los parámetros de la TDC mediante la intersección de dos perfiles tensionales calculados en el fondo de dos entallas de distinto radio. Extrapolándolo al criterio SED, se pueden obtener un perfil de densidad de energía de deformación (W) en función de la distancia al fondo de entalla (R). De esta manera obteniendo dos perfiles W para dos radios de entalla distintos se pueden calibrar los valores W_{cal} y R_{cal}, tal como se muestra en la Figura 4. Una vez definido los parámetros calibrados, las predicciones de carga de fractura (P_{SED} calibrado) para cualquier otro radio de entalla puede derivarse fácilmente siguiendo el procedimiento SED convencional expuesto en el apartado 3.1. Por lo tanto, con tan solo dos probetas de dos radios de entalla distintos sería posible predecir las cargas de rotura para entallas en U de distinto radio.

Para este trabajo, la calibración se ha llevado a cabo a partir de los datos experimentales de probetas con el menor y el mayor radio de entalla, es decir 0.15 y 2 mm, para las cinco temperaturas estudiadas. La curva W se ha calculado en función de R a partir de las cargas de rotura experimentales. Para ello, se calcula K_I con la ecuación (11) y se obtiene la σ_{max} mediante Creager-Paris, ecuación (10). Finalmente se calcula W para utilizando la ecuación (7). Con todo ello se obtienen las curvas W para los dos radios de entalla utilizados, como por ejemplo se muestra en la Figura 2. Como se puede observar en el ejemplo de la figura, el valor calibrado W dista del valor constante utilizado por el procedimiento original, la línea gris.

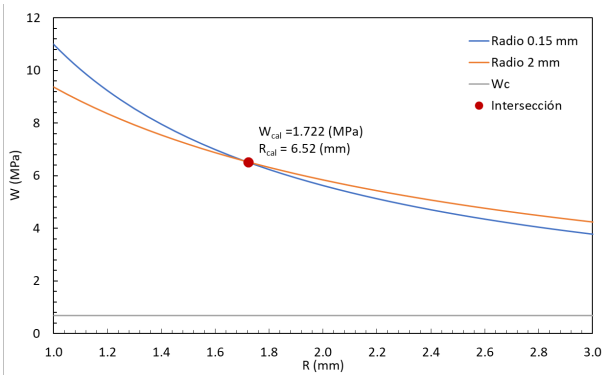


Figura 4. Calibración de los parámetros W y R_c para la temperatura -10ºC.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las cargas de rotura han sido estimadas utilizando el criterio SED directamente y con la calibración propuesta en el apartado con el fin de comparar los resultados obtenidos con cada uno y las diferencias entre ellos.

Los parámetros calibrados para cada temperatura se recogen en la Tabla 3, mientras la Tabla 4 recoge las cargas de rotura medias para cada radio de entalla y temperatura junto a las predicciones de carga del criterio SED y SED calibrado.

Tabla 2. Parámetros SED calibrados para cada temperatura.

	Temperatura (ºC)				
	-10	-30	-50	-90	-120
W_{cal} (MPa)	6.52	9.19	11.47	11.31	10.80
R_{cal} (mm)	1.722	1.151	0.857	0.695	0.548

Tabla 3. Promedio de cargas de rotura obtenidas tanto experimentalmente como calculados mediante el criterio SED y el SED calibrado.

Temp. (°C)	ρ (mm)	P_{EXP} (kN)	P_{SED} (kN)	$P_{SED,\ calibrado}$ (kN)
-10	0.15	65.04	65.04	65.04
	0.25	65.80	65.63	65.10
	0.50	69.85	67.10	65.25
	1.00	72.63	69.94	65.56
	2.00	75.30	75.30	66.17
-30	0.15	63.73	63.74	63.73
	0.25	61.98	64.60	63.82
	0.50	68.52	66.70	64.05
	1.00	72.50	70.71	64.52
	2.00	78.11	78.12	65.44
-50	0.15	62.00	62.02	62.00
	0.25	56.52	63.13	62.14
	0.50	65.48	65.81	62.51
	1.00	65.53	70.87	63.23
	2.00	80.02	80.04	64.66
-90	0.15	56.05	56.06	72.74
	0.25	57.00	57.28	72.80
	0.50	59.93	60.21	72.96
	1.00	69-63	65.67	73.26
	2.00	75.43	75.43	73.86
-120	0.15	49.28	49.30	73.99
	0.25	50.96	50.63	74.07
	0.50	59.17	53.80	74.26
	1.00	64.38	59.65	74.64
	2.00	69.88	69.89	75.41

En la Figuras 5 y 6 se muestran las estimaciones de la carga de rotura obtenidas usando el criterio SED y el SED calibrado, respectivamente. Se puede observar que las predicciones de las cargas de rotura obtenidas con el criterio SED son, en general, menores que las cargas de rotura experimentales, obteniendo resultados claramente conservadores. Estos resultados están relacionados con el uso de una formulación elástico-lineal en una situación real claramente elasto-plástica. Por tanto, las estimaciones de los valores críticos de W_c no son valores representativos para materiales que exhiben grandes deformaciones plásticas antes del fallo.

Por otro lado, se puede observar cómo utilizando los valores calibrados del SED las predicciones de carga mejoran significativamente, encontrándose todas dentro de un margen de error del ± 20%. El máximo error es del 12% para la temperatura -30ºC y radio 0.25 mm, siendo el promedio de error de todas las predicciones inferior al 3%. Por lo que queda demostrado la capacidad de predecir de forma precisa con esta calibración

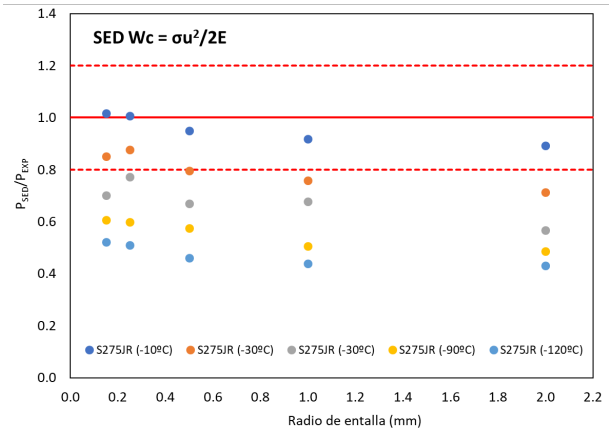


Figura 5. Comparación entre las predicciones de las cargas de rotura (criterio SED) y las cargas de rotura experimentales.

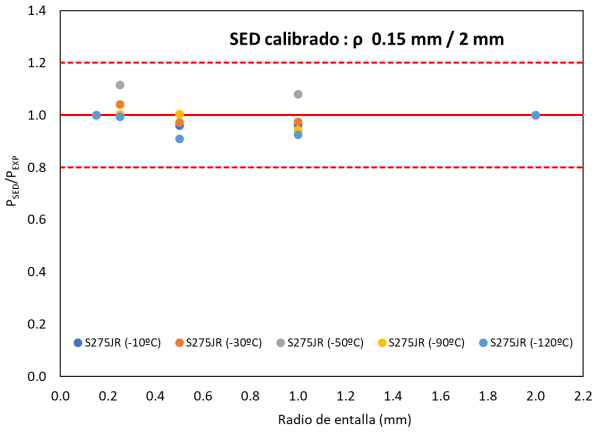


Figura 6. Comparación entre las predicciones de las cargas de rotura (criterio SED calibrado) y las cargas de rotura experimentales.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se evalúa la posibilidad de extrapolar el criterio SED para el cálculo de cargas de rotura en materiales entallados que presentan una plasticidad importante. Para ello, se ha analizado el acero estructural S275JR a cinco temperaturas (-10, -30, -50, -90 y -120ºC) y con seis radios de entalla diferentes (0, 0.15, 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 mm).

En vez de predecir los valores de carga a través del SED directamente, es decir, utilizando su parámetro característico W_c y asumiendo un comportamiento elástico-lineal, se han calibrado los parámetros característicos W_{cal} y R_{cal}, a partir de dos radios de entalla distintos (0.15 y 2 mm en este caso). Los resultados obtenidos demuestran que con una sencilla calibración

del criterio SED se consiguen predicciones de cargas de rotura precisas para materiales que claramente presentan un desarrollo dúctil antes del fallo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación por el apoyo financiero al proyecto MAT2014-58443-P: Análisis del comportamiento en fractura de componentes estructurales con defectos en condiciones debajo confinamiento tensional, en cuyos resultados se basa este trabajo.

REFERENCIAS

[1] D. Taylor, The Theory of Critical Distances, Elsevier, UK (2007).

[2] S. Cicero, V. Madrazo, and T. García, Analysis of notch effect in the apparent fracture toughness and the fracture micromechanisms of ferritic–pearlitic steels operating within their lower shelf, Eng. Fail. Anal. 36 (2014) 322–342.

[3] S. Cicero, V. Madrazo, T. García, J. Cuervo, and E. Ruiz, On the notch effect in load bearing capacity, apparent fracture toughness and fracture mechanisms of polymer PMMA, aluminium alloy Al7075-T651 and structural steels S275JR and S355J2, Eng. Fail. Anal. 29 (2013) 108–121.

[4] V. N. Shah and P. E. MacDonald, Aging and Life Extension of Major Light Water Reactor Components, 1st Edition. Elsevier Science (1993).

[5] P. Lazzarin and R. Zambardi, A finite-volume-energy based approach to predict the static and fatigue behavior of components with sharp V-shaped notches, Int. J. Fract. 112 (2001) 275–298.

[6] F. Berto, P. Lazzarin, and M. R. Ayatollahi, Recent developments in brittle and quasi-brittle failure assessment of graphite by means of SED approach, 13th International Conference on Fracture 2013, 2 (2013) 854–861.

[7] Z. Yosibash, Failure Criteria for Brittle Elastic Materials, Interdiscip. Appl. Math. 37 (2012) 185–220.

[8] J. Justo, J. Castro, and S. Cicero, Energy-based approach for fracture assessment of several rocks containing U-shaped notches through the application of the SED criterion, Int. J. Rock Mech. Min., 110 (2018) 306–315.

[9] J. D. Fuentes, S. Cicero, F. Berto, A. R. Torabi, V. Madrazo, and P. Azizi, Estimation of fracture loads in AL7075-T651 notched specimens using the equivalent material concept combined with the strain energy density criterion and with the theory of critical distances, Metals, 8 (2018) 87.

FRAGMENTACIÓN DINÁMICA DE MATERIALES METÁLICOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D: PENETRACIÓN AXIAL DE TUBOS Y EXPANSIÓN RADIAL DE ANILLOS

J.C. Nieto-Fuentes

Departamento de Mecánica de Medios Continuos, Universidad Carlos III de Madrid
Avenida de la Universidad, 30, 28911, Leganés, España
junietof@ing.uc3m.es

RESUMEN

Este trabajo presenta un montaje experimental flexible para estudiar la fragmentación dinámica de materiales metálicos fabricados por impresión 3D utilizando dos configuraciones diferentes: (i) penetración axial rápida de tubos de pared delgada, y (ii) expansión radial rápida de anillos. En el primer enfoque, el experimento consiste en un cañón de gas ligero que dispara un proyectil cilíndrico de nariz cónica que impacta axialmente en un tubo cilíndrico de pared delgada fabricado mediante impresión 3D. El diámetro de la parte cilíndrica del proyectil es aproximadamente dos veces mayor que el diámetro interior de la probeta cilíndrica, que se expande a medida que el proyectil avanza, hasta producirse múltiples fracturas. En el segundo enfoque, utilizando una técnica similar, se inserta un anillo sobre un tubo de alta ductilidad, que se expande tras la penetración del proyectil cónico, empujando el anillo metálico radialmente hacia fuera, que se fractura finalmente originando múltiples fragmentos. Los experimentos se han realizado para velocidades de impacto comprendidas entre 180 m/s y 390 m/s. Una característica destacada de este trabajo es que hemos caracterizado mediante tomografía de rayos X la microestructura porosa de las muestras seleccionadas antes y después del ensayo. Además, se han utilizado dos cámaras de alta velocidad para filmar los experimentos y obtener así información temporal sobre la mecánica de formación y propagación de las fracturas.

PALABRAS CLAVE: impacto a alta velocidad, fragmentación dinámica, metales impresos, tomografía de rayos X.

ABSTRACT

This work presents a flexible experimental setup to study dynamic fragmentation of additively-manufactured metallic materials using two different configurations: (i) rapid axial penetration of thin-walled tubes, and (ii) rapid radial expansion of rings. In the first approach, the experiment consists of a light-gas gun that fires a conical nosed cylindrical projectile that impacts axially on a thin-walled cylindrical tube fabricated by 3D printing. The diameter of the cylindrical part of the projectile is approximately twice greater than the inner diameter of the cylindrical target, which is expanded as the projectile moves forward, eventually breaking into fragments. In the second approach, using a similar technique, a ring is inserted over a high-ductility tube, which expands after penetration by the conical projectile, pushing the metallic ring radially outwards, ultimately breaking into multiple fragments. The experiments have been performed for impact velocities ranging from 180 m/s to 390 m/s. A salient feature of this work is that we have characterized by X-ray tomography the porous microstructure of selected specimens before and after testing. Moreover, two high-speed cameras have been used to film the experiments and thus to obtain time-resolved information on the mechanics of formation and propagation of fractures.

KEYWORDS: high-velocity impact, dynamic fragmentation, additively-manufactured metals, X-ray tomography

1. INTRODUCCIÓN

El test experimental de expansión de anillos desarrollado por Niordson en 1965 [1] fue un punto de inflexión en cuanto a la realización de ensayos dinámicos a alta velocidad. En este ensayo se expande una probeta en forma de anillo circular a altas velocidades, hasta ~400 m/s, mediante la aplicación de cargas electromagnéticas. El ensayo consiste en la descarga eléctrica de un condensador en una bobina, sobre la cual se inserta la probeta en forma de anillo. La corriente inducida por el campo electromagnético en el anillo interacciona con la corriente de la bobina, generándose fuerzas repulsivas entre estos que conducen a la rápida expansión del anillo. Esta técnica es especialmente apropiada para materiales que poseen una buena conducción eléctrica. Como

desventaja cabe destacar el calentamiento que se produce en la probeta debido al efecto Joule (comentar que Cliche and Ravi-Chandar [2] estimaron que este incremento de temperatura en anillos de AZ31B-O expandidos radialmente puede superar los 200 K). Una característica destacada del esquema de carga electromagnética es que la velocidad de carga se controla fácilmente mediante la variación de la frecuencia y la intensidad del pulso de corriente primaria. Además, la simetría radial tanto de la probeta como de la carga minimiza la intervención de las ondas de tensión a lo largo de la dirección circunferencial de la probeta, de modo que el anillo muestra un campo de deformación prácticamente uniforme hasta que la deformación deja de ser homogénea a grandes deformaciones, lo que conduce a la localización plástica y a múltiples fracturas.

Grady y Benson [3] implementaron experimentos similares a los de Niordson [1], ensayando anillos de cobre OFHC y aluminio 1100-O a velocidades radiales de hasta 200 m/s. La velocidad de deformación circunferencial máxima alcanzada en los anillos fue de aproximadamente 10^4 s^{-1} (aproximadamente el doble que en el montaje de Niordson, al tener las muestras ensayadas un diámetro menor). Mediante la utilización de cámaras de alta velocidad se pudo verificar que el proceso de expansión del anillo era uniforme y estable, con una región de aceleración inicial seguida de un intervalo de velocidad casi constante, momento en que la nucleación de múltiples localizaciones y grietas conducía a la fragmentación de las muestras.

Una alternativa al uso de cargas electromagnéticas se presenta unos años después del trabajo de Niordson por Rajendran y Fyfe, en 1982 [4]. Aquí, se hace estallar un hilo detonante a lo largo de un cilindro hueco. La propagación de ondas a consecuencia de la vaporización del hilo induce una onda de tensión en dirección radial, deformando el anillo de manera uniforme. La fragmentación de materiales metálicos también se ha investigado por medio de expansión a alta velocidad de membranas cilíndricas ([5], [6]) o membranas esféricas [7], donde la fragmentación de las muestras es precedida por la formación de bandas de localización (en materiales dúctiles) que normalmente se alinean con la dirección de elongación nula. Entre otros, Mercier et al. [7] utilizaron cargas explosivas para expandir membranas esféricas y, mediante el uso de cámaras de alta velocidad, observaron la formación de múltiples bandas de localización y posterior fragmentación de las muestras.

Sin embrago, la gran complejidad de realizar ensayos de fragmentación con anillos, cilindros o esferas, tanto con cargas electromagnéticas como con cargas explosivas, ha dado lugar recientemente al desarrollo de técnicas alternativas utilizando cañones de gas / aire. Por ejemplo, Rao et al. [8] estudiaron la fragmentación de membranas cilíndricas haciendo impactar un proyectil – acelerado mediante un cañón de gas – de policarbonato en una ojiva metálica, colocada dentro del cilindro, causando la expansión y fragmentación del mismo. Neel et al. [9] desarrollaron el llamado "conical impact fragmentation test, CIFT", en el que se hace impactar un proyectil cónico, acelerado mediante cañón de gas, en una probeta con geometría cónica y hueca, con velocidades de hasta 2 km/s.

En el presente trabajo, motivado por Rao et al. [8] y Neel et al. [9], se desarrolla un experimento novedoso – en dos distintas configuraciones – que utiliza un cañón de gas ligero de una etapa, para acelerar un proyectil cónico que impacta axialmente en un tubo de pared delgada. En la primera de las configuraciones, el tubo es esencialmente la probeta de ensayo. Al ser penetrado por el proyectil, el tubo se expande hasta producirse múltiples fracturas. En la segunda de las configuraciones, se utiliza un tubo dúctil para "empujar" un anillo (probeta de ensayo), que se coloca de manera concéntrica en la superficie exterior del tubo. La expansión del tubo de pared delgada empuja radialmente el anillo hasta producir su fractura en múltiples fragmentos.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Las probetas ensayadas, tanto tubos como anillos, han sido fabricadas mediante impresión 3D de AlSi10Mg, utilizando la técnica *Selective Laser Melting* (SLM). El material se ha caracterizado previamente mediante tomografía computerizada de rayos X, determinando la fracción volumétrica de poros, así como su distribución espacial y de tamaño. Asimismo, también se han realizado tomografías *post mortem* de fragmentos seleccionados.

El ensayo de impacto se realiza mediante un cañón de gas ligero (helio) de una etapa, con un diámetro interior de 25 mm, que acelera un proyectil cónico de acero de alta resistencia a velocidades axiales en el rango de 180 y 390 m/s. Para asegurar una trayectoria recta del proyectil durante la aceleración del mismo, este se introduce en un *sabot* cilíndrico de PLA, suficientemente largo para evitar el vuelo libre del proyectil antes del impacto. Los ensayos se filman con dos cámaras de alta velocidad (200 kfps) para obtener información espacial y temporal durante el impacto (i.e, velocidad de impacto, mecanismos de fractura / deformación, etc.).

2.1. Penetración axial de tubos

Las probetas cilíndricas (tubos) de AlSi10Mg impreso tienen una longitud de 40 mm, y se fabrican en diámetros de 12 y 14 mm, con espesores de 1 y 2 mm. Para la correcta sujeción de la probeta se utiliza un soporte piramidal fabricado mediante PLA impreso, en el cual se introduce un extremo del tubo, mientras el otro – el extremo impactado por el proyectil – se dispone en voladizo, ver Figura 1. El conjunto soporte-probeta se sitúa sobre una mesa de precisión con ajuste en XYZ, para un correcto alineamiento del tubo con respecto al eje

longitudinal del cañón. En el momento del impacto, el cilindro hueco estacionario es penetrado axialmente por el proyectil, expandiéndolo simétricamente hasta que la formación y propagación de múltiples grietas conduce a la fragmentación del espécimen (el diámetro de la parte cilíndrica del proyectil es aproximadamente dos veces mayor que el diámetro interior del tubo cilíndrico).

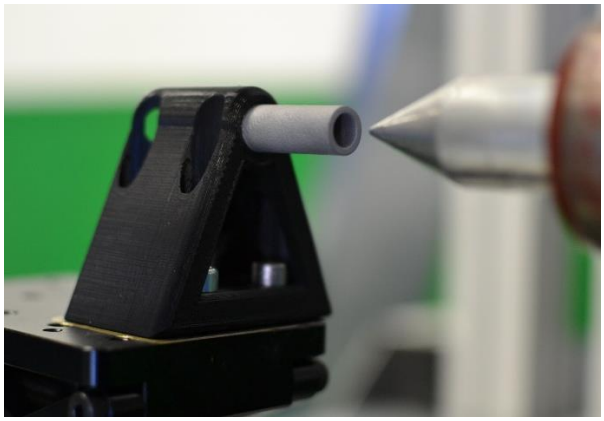


Figura 1 - Probeta cilíndrica de AlSi10Mg montada en el soporte de PLA antes del ensayo.

Bajo la suposición de que la pared del tubo se mueve perpendicular a la superficie cónica del proyectil, la velocidad de deformación alcanzada en el material varía entre 9000 s^{-1} y 23500 s^{-1}, dependiendo de la velocidad axial de impacto. La mayor parte de los fragmentos originados son recogidos por medio de una cortina de neopreno situada a la salida del cañón, para después realizar mediciones de peso y tamaño, y poder estudiar los efectos de: la velocidad de impacto, la porosidad del material, y las dimensiones de la probeta, en la fragmentación de este tipo de materiales.

2.2. Expansión radial de anillos

Tomando como referencia la configuración experimental para el ensayo de penetración axial de tubos, se propone sustituir el cilindro hueco objeto de ensayo por uno de un material metálico de alta ductilidad, i.e., acero inoxidable 316L, de diámetro 14 mm y espesor 2 mm, que servirá como transmisor de carga para la probeta en forma de anillo circular. El anillo, de diámetro interior 14 mm y sección transversal cuadrada de 2x2 mm^2, se coloca concéntricamente al tubo, en su superficie exterior, como se puede observar en la Figura 2 (etiqueta no. 5 para el tubo y no. 6 para el anillo). Una fina capa de grasa disminuye los efectos de fricción entre ambos. El extremo opuesto del tubo está sujeto por el soporte de PLA en forma piramidal mostrado en la Figura 2 (etiqueta 1), el cual dispone de ocho *pétalos* que abrazan el cilindro y evitan que el anillo se desplace antes del impacto debido a la gran masa de aire que expulsa el cañón. Al igual que en la configuración presentada en la Sección 2.1, en el momento del impacto el proyectil avanza expandiendo el tubo metálico – cuyo diámetro es la mitad de aquel – y empujando el anillo, expandiéndolo radialmente hasta que se fractura en múltiples fragmentos. Espumas colocadas alrededor del soporte piramidal, dentro de un marco con forma de túnel (ver etiqueta 2 en la Figura 2), permiten la suave recuperación de los fragmentos eyectados durante el impacto.

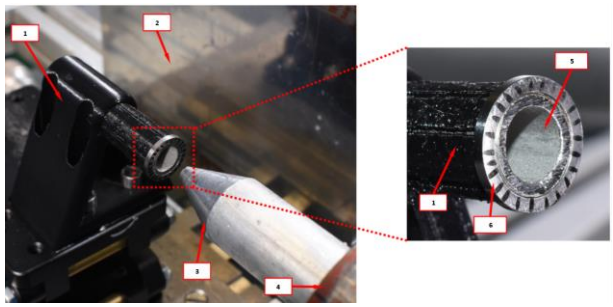


Figura 2 - Soporte y ensamblaje para ensayos de expansión de anillos. Imagen adaptada de [10].

2.3. Medición de la porosidad

Las probetas de AlSi10Mg se fabricaron en dos calidades de impresión distintas que, según nomenclatura y porosidades proporcionadas por el fabricante (*Materialise*, Belgium), son: *standard* (3% porosidad), y *performance* (0.5% porosidad).

Cuatro de las probetas tubulares (y sus fragmentos) de AlSi10Mg se sometieron a análisis microestructural mediante micro-tomografía computerizada de rayos X. En la Figura 3 se puede observar una imagen de la sección transversal (a 1 mm del extremo posteriormente impactado) de una probeta de AlSiMg en calidad *standard*, de diámetro exterior 12 mm y espesor 1 mm. Los poros aparecen visualizados como puntos oscuros, con una forma aproximadamente esférica. Se puede apreciar que la porosidad se encuentra concentrada cerca de los bordes libres de la probeta – este hecho se repite para las muestras impresas en calidad *performance*

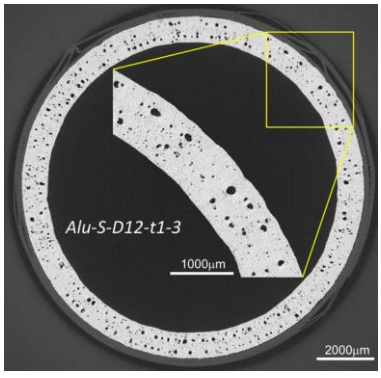


Figura 3 - Imagen extraída mediante tomografía de rayos X, de una sección perpendicular al eje principal de la probeta tubular Alu-S-D12-t1-3.

Las porosidades medidas por tomografía de rayos X, en contraste con las proporcionadas por el fabricante, se sitúan en aproximadamente un 6% para las probetas *standard*, y en un 2% para las probetas *performance*. En

cuanto al tamaño de poros observados, el diámetro equivalente máximo de los 10 poros más grandes en el caso de las probetas con calidad *standard* es igual a 216 µm, y se reduce a 143 µm para la calidad *performance*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La campaña de fragmentación dinámica en tubos (penetración axial) y anillos (expansión radial) consta de 68 experimentos, 34 para cada una de las dos configuraciones. Mencionar que aquellos ensayos en los que la trayectoria del proyectil se desvía más de 0.2 mm de una trayectoria recta ideal, no son considerados como válidos. Tanto en los experimentos de penetración axial como en los de expansión radial se consideraron 4 rangos de velocidades, i.e.: ≈200 m/s, ≈260 m/s, ≈320 m/s, y ≈380 m/s. Los fragmentos recuperados se midieron en dirección radial (espesor), circunferencial y axial, y se pesaron individualmente para su posterior análisis estadístico.

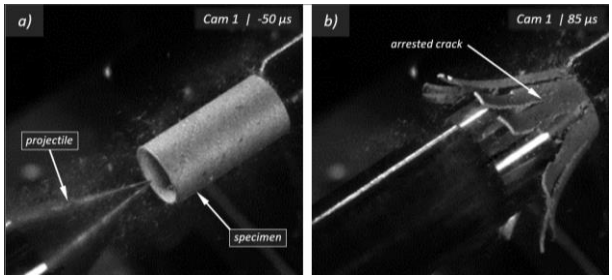


Figura 4 – Secuencia de imágenes del ensayo de una probeta tubular de 14 mm de diámetro exterior y 1 mm de espesor, fabricada mediante impresión 3D de AlSi10Mg: a) 50 µs antes del impacto, b) 85 µs después del impacto. La velocidad axial de impacto es de 386 m/s. Imagen adaptada de [11].

En la Figura 4 se muestra la secuencia de imágenes correspondiente a la muestra tubular Alu-S-D14-t1-4, i.e., un cilindro hueco de 14 mm de diámetro exterior y 1 mm de espesor. La probeta fue impactada a una velocidad axial de 386 m/s. En instantes previos al impacto se observa el alineamiento del proyectil respecto al eje de la probeta tubular cilíndrica. Después de producirse el contacto uniforme entre el proyectil y la circunferencia interna de la probeta (esencial para asegurar una deformación homogénea de dirección circunferencial). La penetración axial provoca la expansión radial y la flexión axial del tubo, que desarrolla una forma de trompeta, seguida de la formación de múltiples grietas en el extremo libre de la probeta, que se propagan en la dirección axial de la misma – ver Figura 4b. Los fragmentos generados tienen diferentes geometrías y tamaños, en función de las características geométricas de la probeta y de la velocidad de ensayo (en este tipo de ensayos aún no se ha demostrado el efecto que la porosidad del material pueda tener en las características de los fragmentos). Específicamente, si se dibuja el tamaño medio de fragmento frente a la velocidad de impacto para todos los ensayos realizados, indiferentemente de las características geométricas de la probeta, se puede comprobar como la dispersión y el tamaño de los fragmentos disminuye a medida que se aumenta la velocidad de impacto – estos resultados estando en línea con aquellos mostrados en la literatura desde el trabajo original de Niordson [1].

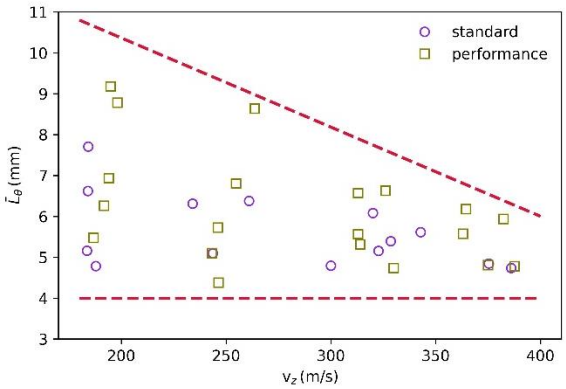


Figura 5 - Variación de la anchura media de fragmento con la velocidad axial de impacto. Resultados para todos los ensayos de penetración axial de tubos. Los círculos color violeta corresponden a probetas de calidad "standard", mientras que los cuadrados color verde a probetas de calidad "performance".

En cuanto a los ensayos dinámicos de expansión de anillos, la Figura 6a muestra el momento en el que el proyectil hace contacto con el tubo dúctil o transmisor de la carga. A partir de este instante, la carga comienza a distribuirse de manera (cuasi) homogénea a lo largo de la dirección circunferencial del anillo, empujándolo y expandiéndolo radialmente hasta que, instantes después (t=50 µs), aparecen numerosas fracturas a lo largo del perímetro del anillo (Figura 6b). Tras el análisis estadístico que sigue a la recuperación de los fragmentos eyectados de cada experimento, se observaron tendencias similares a las mostradas en la Figura 5 para los ensayos de penetración axial de tubos, i.e., se obtienen un número mayor de fragmentos a medida que se aumenta la velocidad de impacto – resultados en línea con el de muchos otros autores, e.g., ver Zhang y Ravi-Chandar [12].

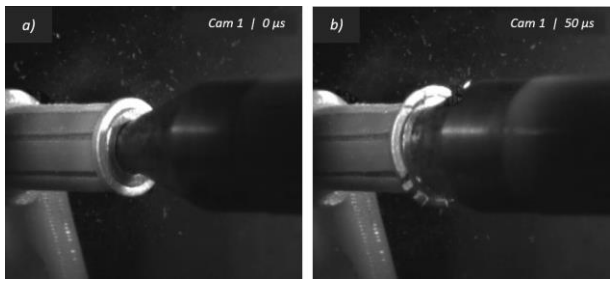


Figura 6 - Secuencia de imágenes del ensayo de una probeta anular de 18 mm de diámetro exterior y 2x2 mm² de sección transversal, fabricada mediante impresión 3D de AlSi10Mg: a) antes del impacto, b) durante el impacto. La velocidad axial de impacto es de 205.5 m/s.

4. CONCLUSIONES

Se han presentado dos configuraciones experimentales originales y de gran potencial para estudiar la fragmentación dinámica de probetas anulares y tubulares fabricadas mediante impresión 3D. En comparación con otras técnicas disponibles en las que la expansión de la probeta se impulsa mediante explosivos o cargas electromagnéticas, las técnicas aquí mostradas destacan por su sencillez, rapidez de funcionamiento y montaje, lo que facilita la realización de extensas campañas experimentales. Las muestras se han fabricado con dos calidades de impresión distintas: *standard* y *performance*. Según los análisis realizados mediante tomografía computerizada de rayos X, las porosidades totales de ambas calidades se sitúan en un 6% para las muestras de calidad *standard*, mientras que las muestras *performance* disminuyen su porosidad a un 2%. Se ha observado que los patrones de fragmentación dependen de las características geométricas de la probeta, así de como la velocidad de impacto. Por otro lado, el aumento de la velocidad de carga favorece la formación de fragmentos más pequeños que muestran una menor dispersión de tamaños. Aunque las diferencias en la fracción volumétrica de poros entre las muestras *standard* y las *performance* son importantes, no se ha observado ninguna influencia notable de la calidad de impresión ni en el patrón de fragmentación ni en la distribución del tamaño de los fragmentos.

AGRADECIMIENTOS

La investigación que ha conducido a estos resultados ha recibido financiación del Consejo Europeo de Investigación (ERC) en el marco del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea (Proyecto PURPOSE), acuerdo de subvención nº 758056. Además, se agradece el apoyo del programa CONEX-Plus financiado por la Universidad Carlos III de Madrid y el programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea, bajo el acuerdo de subvención Marie Sklodowska-Curie nº 801538.

Por otro lado, se agradece la colaboración de Dr. Federico Sket, Dr. Nicolas Jacques, Dr. José A. Rodríguez-Martínez, Mr. Jonathan Espinoza, y Mr. Thomas Virazels, en la elaboración de los resultados.

REFERENCIAS

[1] F. I. Niordson, “A unit for testing materials at high strain rates,” Exp Mech, vol. 5, no. 1, pp. 29–32, 1965, doi: 10.1007/bf02320901.

[2] N. Cliche and K. Ravi-Chandar, “Dynamic strain localization in magnesium alloy AZ31B-O,” Mechanics of Materials, vol. 116, pp. 189–201, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.mechmat.2017.09.008.

[3] D. E. Grady and D. A. Benson, “Fragmentation of metal rings by electromagnetic loading,” Exp Mech, vol. 23, no. 4, pp. 393–400, 1983, doi: 10.1007/bf02330054.

[4] A. M. Rajendran and I. M. Fyfe, “Inertia effects on the ductile failure of thin rings,” Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME, vol. 49, no. 1, pp. 31–36, 1982, doi: 10.1115/1.3162066.

[5] T. Hiroe, K. Fujiwara, H. Hata, and H. Takahashi, “Deformation and fragmentation behaviour of exploded metal cylinders and the effects of wall materials, configuration, explosive energy and initiated locations,” Int J Impact Eng, vol. 35, no. 12, pp. 1578–1586, 2008, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2008.07.002.

[6] H. Zhang and K. Ravi-Chandar, “On the dynamics of localization and fragmentation-IV. Expansion of Al 6061-O tubes,” Int J Fract, vol. 163, no. 1–2, pp. 41–65, 2010, doi: 10.1007/s10704-009-9441-5.

[7] S. Mercier, N. Granier, A. Molinari, F. Llorca, and F. Buy, “Multiple necking during the dynamic expansion of hemispherical metallic shells, from experiments to modelling,” J Mech Phys Solids, vol. 58, no. 7, pp. 955–982, 2010, doi: 10.1016/j.jmps.2010.05.001.

[8] P. Rao et al., “Fragmentation studies by non-explosive cylinder expansion technique,” Int J Impact Eng, vol. 146, no. September, p. 103714, 2020, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2020.103714.

[9] C. Neel, P. Sable, P. Flater, and D. Lacina, “Conical impact fragmentation test (CIFT),” Int J Impact Eng, p. 103540, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2020.103540.

[10] J. C. Nieto-Fuentes, T. Virazels, N. Jacques, and J. A. Rodríguez-Martínez, “Gas gun driven dynamic expansion of 3D-printed AlSi10Mg rings.” Accessed: Feb. 22, 2023. [Online]. Available: https://engrxiv.org/preprint/view/2823

[11] J. C. Nieto-Fuentes, J. Espinoza, F. Sket, and J. A. Rodríguez-Martínez, “High-velocity impact fragmentation of additively-manufactured metallic tubes,” J Mech Phys Solids, p. 105248, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jmps.2023.105248.

[12] H. Zhang and K. Ravi-Chandar, “On the dynamics of necking and fragmentation – I. Real-time and post-mortem observations in Al 6061-O,” Int J Fract, vol. 142, no. 3–4, pp. 183–217, Jan. 2007, doi: 10.1007/s10704-006-9024-7.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT AND NOTCH PRESENCE ON FATIGUE BEHAVIOUR OF AlSi10Mg ALUMINIUM ALLOY SUBMITTED TO LASER POWDER BED FUSION

R. Fernandes[1], J.S. Jesus[1,2], L. P. Borrego[1,3*], J.A.M. Ferreira[1], J.D.M. Costa[1]

[1] Univ Coimbra, CEMMPRE, Department of Mechanical Engineering.
P-3004 516 Coimbra, Portugal
[*] Persona de contacto: ruifvfernandes@gmail.com
[2] Department of Mechanical Engineering, Lisbon Polytechnic – ISEL.
R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal
[3] Department of Mechanical Engineering, Coimbra Polytechnic – ISEC.
Rua Pedro Nunes, 3030-199 Coimbra, Portugal

RESUMEN

El comportamiento a la fatiga de la aleación de aluminio AlSi10Mg fabricada por fusión de lecho de polvo con rayo láser será estudiada em este trabajo para diferentes condiciones como: probetas sim tratamiento, con tratamiento térmico de alivio de tensiones y con prensado isostático en caliente, incluyendo diferentes accidentes geométricos. Las pruebas de fatiga (R=0) se realizaron a la temperatura ambiente e en modo de control de fuerza. Los principales resultados muestran que el tratamiento aplicado para alivio de tensiones tuvo una influencia em la vida de fatiga aumentando la misma. La presencia de diferentes entalladuras disminuyó la vida a la fatiga cuando se compara con las probetas sin entalladuras. También, se verifico que el parámetro Smith-Watson-Topper fue aplicado con suceso para hacer la predicción de la vida a la fatiga.

PALABRAS CLAVE: Aleación de aluminio AlSi10Mg, Fusión de lecho de polvo, Fatiga, Tratamiento Térmico, Entalladura, Predicciones em Fatiga

ABSTRACT

The fatigue behavior of the aluminum alloy AlSi10Mg manufactured by laser powder bed fusion for as-build, residual stress relief and hot isostatic pressing conditions with different notch geometries were studied in this work. The fatigue tests (R=0) are carried out at ambient temperature and in load control mode. The main results showed that the heat treatment applied for stress relieved led to a fatigue strength improvement. The presence of different notches decreased the fatigue life when compared to the specimens without notches. Also, the Smith-Watson-Topper parameter was successfully applied to predict fatigue life.

KEYWORDS: Fatigue; Notches; LPBF, Aluminium alloy, Fatigue Life predictions.

1. INTRODUCTION

In the last years, the effort done in the field of additive manufacturing allowed a generalized improvement in the AM processes. In this sense, Metal additive manufacturing processes allows the production of complex shapes that are unsuitable to achieve by the conventional methods [1].

The most widely study metal AM process is Laser Powder Bed Fusion (LPBF) which it is based on the layer-by-layer philosophy, using a laser beam that melts the powder that was earlier spread, ensuring a good quality, in terms of the densification of the component [2].

The possibility of using aluminum alloys based on the LPBF process opens new alternatives within design area, favoring the weight reduction of the components. Based on the suitable properties, as excellent fusion weldability, high strength, low density, and excellent corrosion resistance, the AlSi10Mg alloy it is a good option for LPBF process. These are advantages that make the application of the alloy processed by LPBF interesting for industries such as aerospace and automobile [3].

It is important to note that the LPBF process is responsible to introduce some defects, as pores, inclusions, lack of fusion, and to generate residual stresses due to the high thermal gradients that occur

during the melting of the material that are unfavorable in terms of mechanical and fatigue behavior [4].

Considering the possible applications of the alloy, it is necessary to understand the behavior of the alloy under such exigent loads, i.e., it is important to understand the fatigue behavior of the material processed by LPBF.

Fiocchi et al. [5] have described the microstructure of AlSi10Mg, characterized by a fine Al-Si network, which is influenced by different heat treatments and the massive impact of high temperatures (above 260ºC) on the mechanical properties of the material, since it contributes to the precipitation of Si and disappearance of the Al-Si network.

Combining the different arguments introduced in the last work [5], the authors wanted to study the fatigue behavior of an optimized heat treatment that shows a balanced behavior between strength and ductility [6], without compromising the Si-network. In this sense, the authors choose the application of a stress relief with temperature (250ºC) bellow 260ºC.

Regarding this, Chen et al. [7] developed a work with the goal of finding a heat treatment that has a balanced behavior between strength and ductility. They conclude that annealing at 280ºC for 2 hours has the better strength-ductility synergy, due to the effective stress relief done by the heat treatment.

Besides that, most of the components have stress concentrations zones, which need to be deeply understood, as it has impact in the fatigue lifetime of components. Regarding this, Nicoletto [8] has studied the fatigue behavior of notch components in AlSi10Mg processed by LPBF with different building orientations and found that fatigue strength is very sensitive to the building direction and that residual stress affect all specimens.

Besides that, Maleki et al. [9] have studied the influence of heat and surface treatments on notch components. The hybrid treatment of heat treatment (T6) and Laser shock peening had highest influence on pore closure and combined with electro-chemical polishing are the best treatment to improve the fatigue life.

Based on this, there were selected two different heat treatment, and the purpose of this work is to understand how two different notches combined with these heat treatments will affect the fatigue behavior. Furthermore, it was applied the SWT method to predict the lifetime of notched components.

2. EXPRIMENTAL PROCEDURE

In order to produce the “dog bone” round specimens, a Renishaw machine model “AM 400” was used applying the Laser Powder Bed Fusion process, with a maximum laser powder of 350 W, a scan speed of 1.8 m/seg, and a layer thickness of 30 µm. The used feedstock has a chemical composition in agreement with the DIN 1706 standard [10].

The specimens were produced in the vertical direction, wherein the layers were deposited perpendicular to the loading direction, as it is represented in Figure 1. This geometry followed the ASTM E466 recommendation, as well as fatigue test that were done at room temperature, in load control mode for R=0. In a way of understanding the notch sensitivity of the material, there were introduce two different notches: D, with a semicircular geometry around the surface, and O, with a through-hole in the center of the specimen which are represented in Figure 1b) and 1c), respectively.

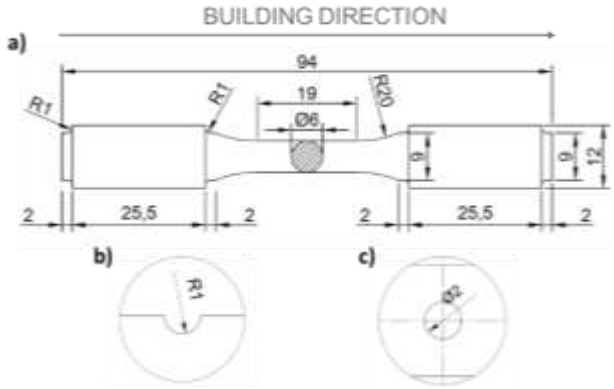


Figure 1. a) Smooth specimen, b) D – Semicircular and c) O – Hole. (mm)

Besides that, the work has covered the study of different heat treatments and the comparison with the As-built (AB) condition. In this way, it was applied two different heat treatment: Stress Relief (SR) with a temperature of 250 ºC for 2 hours, followed by water quenching and Hot Isostatic Pressing (HIP) at 250 ºC followed by cooling to room temperature in air.

3. Results and discussion

It was made a preliminary study of residual stresses for each condition, heat treated and non-treated specimens. For the As-built material, the residual stresses have a value of 138 MPa for a depth of 500 µm. For the same depth, the HIP and Stress Relief series have a value of 44.5 and 51 MPa, respectively. It is ongoing a detailed study on this subject. From this point of view, it is possible to conclude that the application of the heat treatments has done a homogenization of residual stresses, where the SR shows the best result. These results agree with the obtained by Chen et al [7].

Regarding the fatigue results, Figure 2a) displays the fatigue results of smooth specimens, for the As-built (AB), Stress relief (SR) and Hot Isostatic Pressing (HIP) series.

Observing the results, it is possible to understand that the SR and HIP series follow similar behavior, with trend lines close to each other. The AB series has a lower fatigue strength than the heat treated series. Comparing the results for a life of 10^5 cycles, it is possible to conclude that the heat treated series have a increase in the fatigue strength of 11%, aproximately. If it is considered higher lifes, the improvement could reach the 15%.

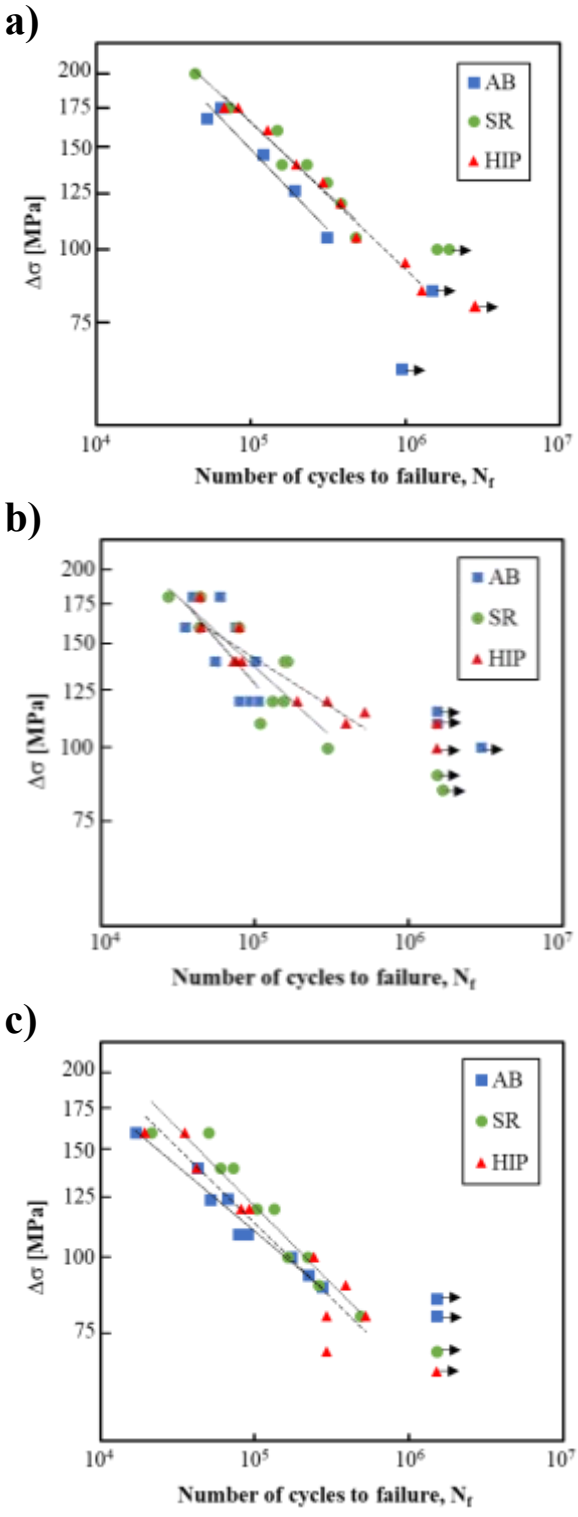


Figure 2. S-N curves for: a) smooth specimens; b) "D" notch specimens and c) "O" notch specimens

Futhermore, the SR series evidences the higher fatigue limite, with a value of 100 MPa. For the AB and HIP series, they have close fatigue limit of 85 and 80 MPa, respectively.

For this case, it is possible to be noted that the application of heat treatments has a good influence on the fatigue strength. This could be justified by the reduction of the residual stresses, introduced by the application of the heat treatments.

Then, Figure 2b) shows the fatigue behavior of specimens with notch "D". First of all, it is important to note some scaterring, higher than for the other study cases. For shorter fatigue lifes ($<10^5$), all the series have similar performance, with the trend lines starting from the same point.

For higher fatigue lifes ($>10^5$), the heat treated samples show improved fatigue strength with HIP showing higher improvement. Take into consideration the 10^5 cycles, and comparing the AB with HIP series, the improvement on the HIP series reach 10%. When it is compared the SR with AB series, the improvement is 7%. The AB series show lower fatigue strenght, however, AB and HIP series have similar fatigue limite of 115 and 110 MPa. Morover, the SR series shows lower fatigue limit of 90 MPa.

In this case, the improvement its only noticeble for higher fatigue lifes. This is also related with the residual stresses but the influence of subsurface and internal deffects should be study, to a better interpretation of the results. The lower fatigue lifes show an influence of the plasticity that reset the residual stresses, reducing its influence on fatigue.

Figure 2c) represents the fatigue results of "O" notch specimens. In this case, there is a difference in the fatigue behavior, because for shorter fatigue lifes, the AB series has lower fatigue strenght. In the other hand, SR has the higher fatigue strenght.

When it is framed the higher lifes ($>10^5$) there is an aproximation of the fatigue behavior of all series. Comparing the results of SR and AB for 10^5 cycles, the improvement is 10%. This improvement is not verified for higher lifes. Nevertheless, AB has the higher fatigue limit (85 MPa), while SR and HIP have similar fatigue limit of 70 and 65 MPa, respectively.

The residual stresses seems to have a beneficial influence in the results, however, the influence of the pores affected by the stress concentration generated by the notch seems to rule for higher life, it will be analised in other work.

To a better understanding of the results, the notch effect is outlined in Figure 3, for each treated and non-treated specimen. In a general way, it is possible to observe that the notches represent a decrease in the fatigue strength for each case.

Comparing the three cases, it is possible to understand that the "O" notch has a higher impact in the fatigue strenght, having the lower fatigue strength. For the "D" notch, it has a better fatigue strength than "O" notch, however, lower than the smooth specimens (SS).

Based on the geometry of each notch, it is simple to recognize that the sharper the notch, the more impact it will have on fatigue strenght, as it will have a higher stress concentration. This results are in agreement with the preliminar numerical simulation of the work.

Analizing the effect of the different notches by quantifiyng its impact on fatigue strength for a life of 10^5 cycles, "O" notch decrease the fatigue strenght in 26-30%, depending on the specimen treatement and comparing with smooth specimen. In case of "D" notch its impact is 14-17%. This impact of each condition is similar for each notch. However, for the HIP treatment "D" notch has an increase of strength for higher fatigue lifes, as it is possible to obseve in Figure 3c).

Observing the results in a more detailed way, it is possible to understand that the fatigue limite of the as-built (AB) material, is higher for the "D" notch with a value of 115MPa. The smooth specimen and "O" notch seems to have similar fatigue limite of 80 MPa.

For the Stress Relief (SR) heat treatment, it is possible to understand that the effect of the notches it is also noted and had influence also in the fatigue limite of each case. The values of the fatigue strength for the smooth specimen (SS), D and O notches are 100, 90 and 70 MPa, respectively. Moreover, for the HIP heat treatment, the results are similar to the as-built (AB) case, with the "D" notch having the higher fatigue limite of 110 MPa. However, the "O" notch evidences a lower fatigue limit of 65 MPa, while smooth specimen has a fatigue limit of 80 MPa.

The fatigue limit results of As-built (AB) and HIP series could be attributed to the impact of the residual stresses and their influence with the deffects, as pores, present in the subsurface region, as characterized by Yang et al [4], that are removed in the case of the "D" notch, contributing for its increase in the fatigue limit. However, this should be deeply study, so as to establish a good relationship between the effect of the pores and residual stresses on the fatigue limit.

A important archivement in the fatigue is the ability of obtain useful fatigue life preditions, that sastify a good quality relationship between the experimental results of smooth specimens and the predictive values, what represents a economy in terms of time and costs. In this sense, some preditions were done, based on a modified version of SWT parameter:

$$SWT = \sigma_{eff} \cdot \varepsilon_a \quad (1)$$

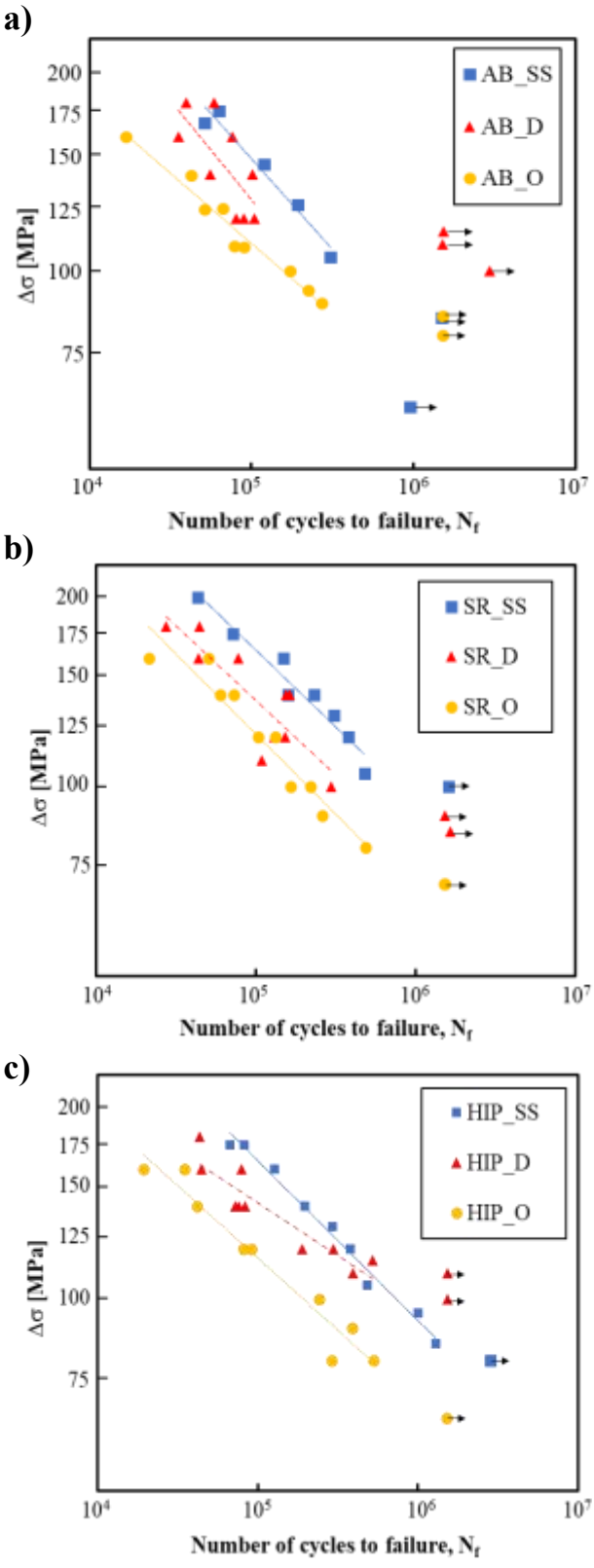


Figure 3. S-N curves for: a) As-built specimens; b) Stress Relief specimens and c) HIP specimens

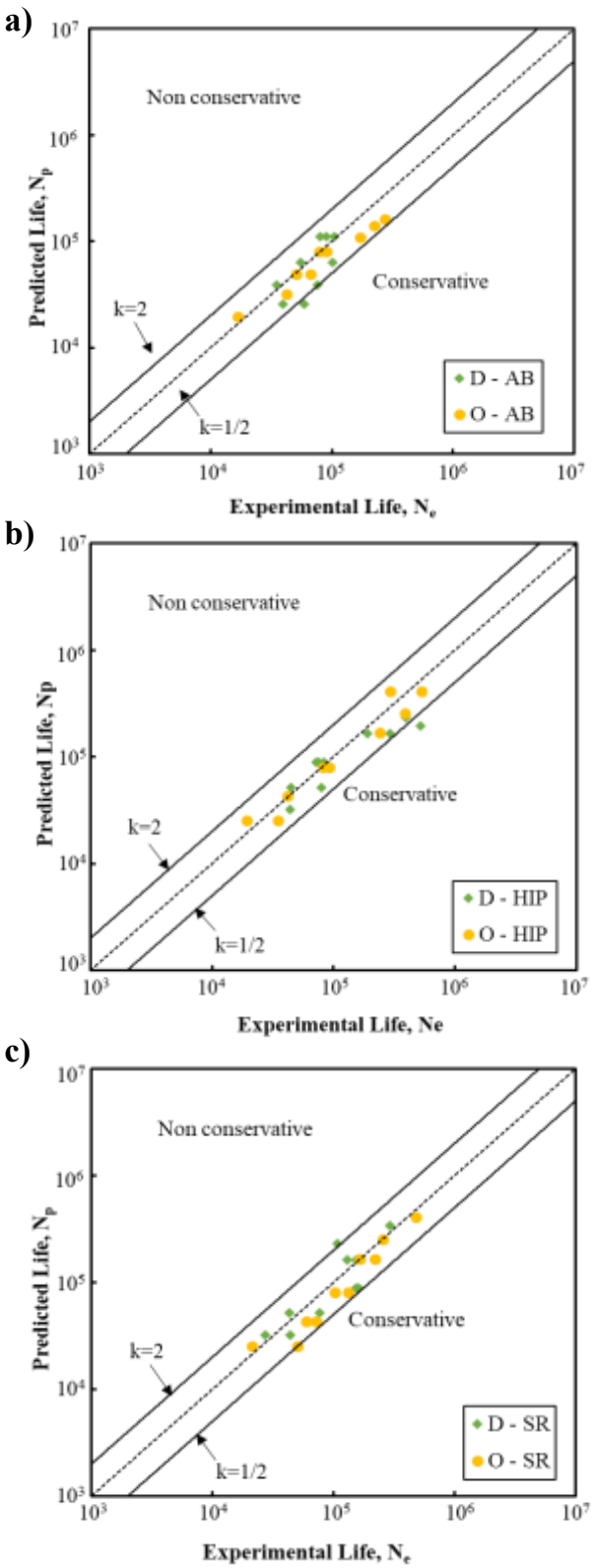


Figure 4. Predicted life vs Experimental life of each condition: a) As-built; b) Stress Relief; and c) HIP.

where, σ_{eff} represents the effective stress, and ε_a deformation amplitude. The use of the effective stress in this work allow better quality in the predictions and its value is based on the nominal stresses amplified by the dynamic stress concentration factor (K_f).

The following equation, (2), was used to correlate the SWT parameter, calucated based on the experimental results and the predicted number of cycles:

$$SWT = C \cdot N_p^b \quad (2)$$

where, N_p is the predicted number of cycles to failure, C and b are parameters of the linear regression for the smooth specimens. After determining the predicted number of cycles to failure (N_p), it was compared to the experimental life (N_e). This comparison is presented in Figure 4.

Analyzing in detail, Figure 4a) shows the values for the As-built series, in which the "O" notch predictions have 100% of the values between the confidence band and with the values near to the middle line that represents the same life (predited equal to experimental).

If it is focused on the "D" notch, 78% of the predicted values are inside the confidence band and more than 70% are near to the middle line. Then, 88% of the As built values are consider good predictions, and the rest tend to be to the conservative zone.

For the HIP case, the "D" notch and "O" notch has 90% and 100% of the predicted values inside the confidence band, respectively. This predicted values are near to the middle line or tend to the conservative zone.

Following, the stress relief have similar results to the HIP case, with 90% of the values of both notches inside the confidence band and near to the experimental life. So, the SWT method seems to have a good aplicability to predict the life of notched specimen in the AlSi10Mg alloy for the different conditions.

4. Conclusions

This work has focused on the experimental study of fatigue behavior of notched specimens fabricated with AlSi10Mg alloy processed by LPBF. From the outcomes it is possible to conclude that:

- The aplication of the heat treatments result in a decrease of the residual stresses;
- From the application of the heat treatments (SR and HIP) also results in higher fatigue strenght, when compared to As-built condition in the smooth specimens, and also notched specimens.
- For the "D" notch specimens, the application of the heat treatments seems to have more impact for the high cycle life;
- For the "O" notch specimens, the application of the heat treatments have less influence for high cycle fatigue;
- Sharper notches had higher impact on fatigue strenght, with 14-17% and 26-30% of fatigue

life reduction for the “D” notch and “O” notch specimen, respectively.
- The modified SWT parameter was used to predict the of notched specimens and it shows good relation when compared to the experimental results.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to acknowledge the Portuguese funding institution FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, through the individual research grant 2022.14234.BD and funds by the Portuguese Fundação para a Ciência e a Tecnologia with Grant UIDB/00285/2020 and Grant LA/P/0112/2020.

REFERENCIAS

[1] C.L. Druzgalski, A. Ashby, G. Guss, W.E. King, T.T. Roehling, M.J. Matthews, Process optimization of complex geometries using feed forward control for laser powder bed fusion additive manufacturing, Addit Manuf. 34 (2020) 101169.

[2] S. Pratheesh Kumar, S. Elangovan, R. Mohanraj, J.R. Ramakrishna, Review on the evolution and technology of State-of-the-Art metal additive manufacturing processes, Mater Today Proc. 46 (2021) 7907–7920.

[3] S.I. Shakil, A. Hadadzadeh, B. Shalchi Amirkhiz, H. Pirgazi, M. Mohammadi, M. Haghshenas, Additive manufactured versus cast AlSi10Mg alloy: Microstructure and micromechanics, Results in Materials. 10 (2021) 100178.

[4] K. v. Yang, P. Rometsch, T. Jarvis, J. Rao, S. Cao, C. Davies, X. Wu, Porosity formation mechanisms and fatigue response in Al-Si-Mg alloys made by selective laser melting, Materials Science and Engineering A. 712 (2018) 166–174.

[5] J. Fiocchi, A. Tuissi, C.A. Biffi, Heat treatment of aluminium alloys produced by laser powder bed fusion: A review, Mater Des. 204 (2021).

[6] R. Fernandes, J. de Jesus, R. Branco, L.P. Borrego, J.D. Costa, J.A.M. Ferreira, Effect of post-processing heat treatment on cyclic plastic behaviour of AlSi10Mg aluminium alloy processed by LPBF, Procedia Structural Integrity. 42 (2022) 992–999.

[7] S. Chen, Q. Tan, W. Gao, G. Wu, J. Fan, Z. Feng, T. Huang, A.W. Godfrey, M. Zhang, X. Huang, Effect of heat treatment on the anisotropy in mechanical properties of selective laser melted AlSi10Mg, Materials Science and Engineering A. 858 (2022) 144130.

[8] G. Nicoletto, INFLUENCE OF ROUGH AS-BUILT SURFACES ON SMOOTH AND NOTCHED FATIGUE BEHAVIOR OF L-PBF AlSi10Mg, Addit Manuf. 34 (2020) 101251.

[9] E. Maleki, S. Bagherifard, O. Unal, M. Bandini, M. Guagliano, On the effects of laser shock peening on fatigue behavior of V-notched AlSi10Mg manufactured by laser powder bed fusion, Int J Fatigue. 163 (2022) 107035.

[10] DIN EN 1706, Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition and mechanical properties, 2021.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FATIGA DE MATERIALES METÁLICOS MEDIANTE UN MÉTODO DE ENSAYO BASADO EN LA EVOLUCIÓN DEL DAÑO

S. Parareda[1,2*], D. Casellas[1,3], A. Mateo[2]

[1] Eurecat, Centre Tecnològic de Catalunya, Unit of Metallic and Ceramic Materials, 08243 Manresa, Spain
[2] CIEFMA – Department of Materials Science and Engineering, EEBE-, Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech, 08019 Barcelona, Spain
[3]Division of Mechanics of Solid Materials, Luleå University of Technology, 971 87 Luleå, Sweden

[*] Persona de contacto: sergi.parareda@eurecat.org

RESUMEN

Muchos componentes mecánicos están sometidos a cargas cíclicas que pueden deteriorar y, en el peor de los casos, llegar a provocar la fractura del material. Esta problemática se encuentra principalmente en componentes dinámicos de vehículos, aviones, ferrocarriles o generadores de energía, englobando así a las principales industrias. En consecuencia, dichos componentes deben estar dimensionados contra la fatiga, para lo que se requiere de datos experimentales y conocimientos sobre su resistencia a la fatiga. Pero la obtención de esos datos requiere de mucho tiempo dedicado a los ensayos, lo que generalmente dificulta el desarrollo de nuevos materiales y componentes. Para solventar esta problemática, se ha desarrollado un método de ensayo basado en la mecánica del daño que vence las limitaciones de tiempo y costo de los métodos actuales. Con el nuevo método es posible determinar el comportamiento a fatiga de un material en poco tiempo y utilizando solo unas pocas muestras. Este desarrollo reduce drásticamente el proceso de diseño del componente mecánico, ya que es factible analizar rápidamente numerosos materiales y también evaluar el efecto de diferentes aspectos que podrían influir en su comportamiento a fatiga, tales como las condiciones superficiales. Este trabajo aborda el conocimiento detrás del nuevo método de ensayo, probando múltiples materiales metálicos y comparando los resultados con los de ensayos de fatiga convencionales. Destaca la aplicación principal del método para el cribado de materiales y la optimización de parámetros para mejorar el rendimiento frente a la fatiga.

PALABRAS CLAVE: Fractura, Fatiga, Ensayo rápido, Daño por fatiga.

ABSTRACT

Many mechanical components are subjected to cyclic loads that can deteriorate and fracture the material in the worst-case scenario. This behaviour is mainly found in dynamic components of vehicles, aeroplanes, railways, or energy generators, encompassing the main industries. Such components must be fatigue dimensioned and require a broad comprehension of the fatigue strength of the material, which is time-consuming to obtain and often hampers the development of new materials and components. Therefore, a testing method based on damage mechanics has been developed to defeat the time and cost limitations of current testing methods. By using the new method, it is possible to determine the fatigue behaviour of a material in a short time and by only using a few specimens. This development dramatically reduces the designing process of the mechanic component since it is feasible to quickly analyse multiple materials and consider the effect of different aspects that could influence fatigue behaviour, such as surface conditions. This work addresses the knowledge behind the method by testing multiple metallic materials and comparing the results to conventional tests. It highlights the main application of the method for material screening and parameter optimisation for enhanced fatigue performance.

KEYWORDS: Fracture, Fatigue, Rapid test, Fatigue damage

1. INTRODUCCIÓN

El deterioro debido a las cargas cíclicas de un componente o material, conocido como fatiga, sigue siendo una preocupación en el diseño de componentes. En muchas aplicaciones existen piezas cargadas a fatiga que deben resistir toda la vida útil del producto sin reemplazo, lo que lleva a la adopción de una estrategia de diseño seguro. Este enfoque se basa en las curvas de esfuerzo frente al número de ciclos (S-N), para cuya obtención se requiere de una gran cantidad de probetas y de ensayos que consumen mucho tiempo. De este modo, la caracterización a fatiga de materiales y componentes se convierte en un proceso largo, lo que dificulta el

desarrollo de nuevos materiales y la optimización contra la fatiga. Por esta razón, el desarrollo de enfoques alternativos y métodos más rápidos está despertando el interés de los desarrolladores de materiales y de los diseñadores de piezas.

En una etapa inicial, la fatiga en materiales metálicos ocurre como una acumulación de microdeformaciones localizadas causadas por las cargas cíclicas. Esto da como resultado una gran densidad de dislocaciones, significativamente mayor que en la carga monotónica, formándose estructuras de dislocaciones como las bandas de deslizamiento persistente (PSB). En estos lugares es donde las microgrietas generalmente se nuclean, para después crecer, coalescer y, finalmente, dar lugar a una macrogrieta que se propaga hasta la fractura. Así, las metodologías destinadas a cuantificar el daño en fatiga pueden dividirse en monitoreo del daño y monitoreo de grietas [1]. El primer caso incluye la etapa previa a que se inicie la macrogrieta, mientras que en el segundo se sigue el crecimiento de la macrogrieta. La propagación de macrogrietas es sencilla de detectar y monitorear con técnicas ópticas avanzadas; en cambio, monitorear la etapa de daño por fatiga incipiente es complejo debido a la naturaleza inherente del fenómeno que ocurre a escala microscópica. Sin embargo, el daño por fatiga genera calor, deforma heterogéneamente la microestructura y aumenta la dureza de la superficie, lo que permite evaluar el daño por fatiga midiendo parámetros mecánicos y propiedades físicas, como la temperatura y la deformación. Este enfoque fue utilizado por primera vez en 1914, para evaluar en poco tiempo el comportamiento a fatiga de materiales metálicos mediante el seguimiento de la evolución térmica de la probeta durante un ensayo de fatiga [2]. Es comúnmente aceptado que la curva temperatura-ciclos tiene tres regímenes: aumento, estabilización y crecimiento exponencial (fractura). De modo que la monitorización de la energía disipada como energía térmica se puede utilizar para determinar la amplitud de la tensión en el punto de inflexión, es decir, el límite de fatiga y la curva de fatiga. La temperatura se puede monitorear usando cámaras infrarrojas o termopares conectados a la probeta. La mayoría de los investigadores que han utilizado dicho método han reportado resultados exitosos en la determinación del límite de fatiga de los materiales metálicos mediante el uso de un número reducido de probetas y tiempo. Sin embargo, los resultados obtenidos al medir la temperatura de la superficie a menudo dan lugar a una gran dispersión de datos, la cual depende de factores como la frecuencia de carga, la geometría de la muestra y las condiciones de contorno térmico. Aunque las mediciones térmicas y de emisión acústica (EA) son adecuadas para el monitoreo de daño por fatiga, existen algunas limitaciones para su implementación, principalmente debido al equipo disponible en un laboratorio y a la experiencia requerida para procesar los datos después de la prueba, especialmente cuando se utilizan mediciones EA. Por lo tanto, se requieren métodos de prueba nuevos, robustos, flexibles y fácilmente implementables para determinar el comportamiento a fatiga de una manera rápida y experimentalmente fácil. Recientemente, los autores del presente trabajo presentaron el método de rigidez, con resultados convincentes para un acero TWIP [3]. El método de rigidez monitorea la evolución del daño durante una prueba de fatiga a través de mediciones de deformación. Es simple y fácil de ejecutar experimentalmente y supera los principales inconvenientes de los métodos térmicos y ultrasónicos.

Este trabajo evalúa la aplicabilidad del método de la rigidez para determinar la resistencia a la fatiga de diez materiales metálicos con marcadas diferencias en sus propiedades mecánicas. El presente artículo se divide en tres partes. Primero se presentan las aleaciones investigadas. En la segunda parte, se describe el desarrollo de los ensayos de rigidez aplicables a cada material, considerando sus propiedades mecánicas. Y en la tercera parte se comparan los resultados obtenidos con los de los ensayos de fatiga convencionales y se discute la aplicabilidad del método de rigidez, considerando los parámetros de prueba, tales como la definición del inicio de la macrogrieta.

2. MATERIALES

Se han seleccionado cinco materiales metálicos, en formato plano, con diferentes composiciones químicas y microestructuras. Se pueden clasificar en dos familias diferentes:

• Aceros de alta resistencia: Cuatro grados de acero, que abarcan desde el rango de baja hasta el de alta resistencia, ampliamente utilizados en automoción. El S500MC es un acero laminado en caliente de alta resistencia y baja aleación (HSLA) con una microestructura ferrítico-perlítica que contiene una dispersión muy fina de carburos. Los otros dos grados pertenecen a la familia de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS). Los aceros complex pase (CP) y dual phase (DP) pertenecen a la primera generación de AHSS mientras que el acero de plasticidad inducida por maclado (TWIP) pertenece a la segunda generación. El HR CP800SF es un acero laminado en caliente diseñado para altas prestaciones, con matriz bainítico-ferrítica e islas de martensita/austenita. El DP1000 es un acero laminado en frío con una microestructura ferrítico-martensítica. Esta combinación de fases blandas y duras proporciona un excelente endurecimiento por deformación y elongación a rotura. El acero TWIP presenta una microestructura austenítica propensa a la deformación por maclado, lo que resulta en un mayor endurecimiento por deformación y alargamiento que los aceros DP para una resistencia a la tracción similar. Ambos muestran muy buena conformabilidad global.

• Aceros inoxidables. Un acero inoxidable perteneciente a la familia martensítica. El AISI 410S es una modificación del AISI 410, con menos contenido de

carbono y una pequeña adición de Nb o Ti. Este acero se endureció después de la austenización y templado al aire, exhibiendo una microestructura de ferrítico-martensita después de este tratamiento térmico. El proceso de estampación en caliente mejora la conformabilidad de estos aceros permitiendo obtener componentes con geometrías complejas y altas prestaciones mecánicas.
Las propiedades mecánicas que se muestran en la Tabla 1 se determinaron a temperatura ambiente en ensayos de tracción de acuerdo con la norma ISO 6892. Las familias seleccionadas de materiales metálicos ofrecen una amplia gama de resistencias máximas a la tracción, que van desde 330 hasta 1060 MPa.

Tabla 1. Espesor del material (t), limite elástico (σ_{YS}), resistencia máxima (σ_{UTS}) y alargamiento (A_{80}).

Material	t [mm]	σ_{YS} [MPa]	σ_{UTS} [MPa]	A_{80} [%]
S500MC	3.0	583	651	27.0
HR CP800 SF	3.4	778	835	16.5
TWIP	1.5	567	930	44.0
DP1000	1.9	798	1059	5.9
AISI 410S	3.8	807	996	9.6

3. METODOLOGÍA

3.1. Condiciones de ensayo

La geometría de la probeta de fatiga se muestra en la Figura 1. La probeta se diseñó de acuerdo con las recomendaciones dadas en la norma ISO 1099 para materiales planos asegurando que la fractura se produzca dentro de la zona calibrada de 2 mm de longitud. El área investigada es lo suficientemente grande como para considerar que el volumen ensayado es un volumen elemental representativo, ya que las dimensiones microestructurales son lo suficientemente pequeñas. Gracias a sus dimensiones reducidas, puede ser observada en el microscopio electrónico de barrido (SEM) después del ensayo. Las probetas se mecanizaron con corte por láser, transversalmente a la dirección de laminación de la chapa. Los bordes cortados con láser se rectificaron para eliminar la zona afectada térmicamente y se pulieron hasta obtener una rugosidad Ra < 0.2 μm.

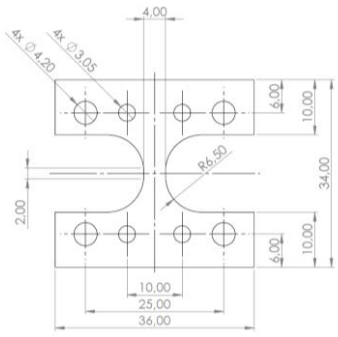


Figura 1. Geometría de la probeta de fatiga (K_f=1.15). Las dimensiones se expresan en mm.

La resistencia a la fatiga se evaluó en términos de resistencia a la fatiga (σ_f) a 10^6 ciclos, que es un valor comúnmente utilizado en muchas estructuras metálicas. Las probetas se ensayaron a temperatura ambiente en un equipo servohidráulico MTS 322 Test Frame controlado por tensión, utilizando una relación de tensión positiva ($R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$) de 0.1 para evitar el pandeo de la probeta. La frecuencia de carga se fijó en 30 Hz con una onda sinusoidal. El ensayo de rigidez consta en aplicar bloques de carga sucesivos de 6000 ciclos cada uno y un incremento de tensión máxima (σ_{max}) entre cada bloque de 25 MPa. Se describe esquemáticamente en la Figura 2. El rango de deformación total ($\Delta\varepsilon_t$) se midió al comienzo de la prueba, cuando el material no estaba dañado por fatiga, y después de cada bloque con una tensión elástica nominal de $\sigma_{YS}/2$ utilizando una tasa de carga-descarga de 5 MPa/s. El ensayo comienza con un σ_{max} de 50 MPa, muy por debajo del σ_f esperado, y finaliza con la fractura total de la probeta. El método se describe en la referencia [3].

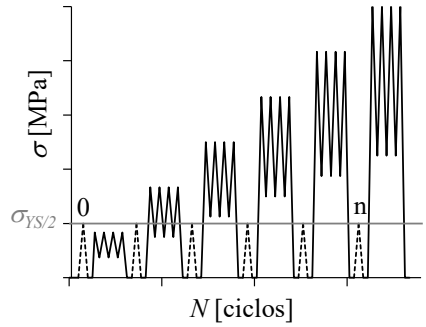


Figura 2. Representación esquemática del procedimiento de carga paso a paso y mediciones de deformación para el esfuerzo nominal entre cada bloque de fatiga.

La deformación se midió utilizando un sistema 3D Digital Image Correlation (DIC) con un equipo GOM Aramis SRX. Las cámaras se montaron en un soporte rígido unido a la máquina de prueba. La calibración 3D se realizó antes de la sesión de prueba utilizando un panel codificado de 150 mm por 120 mm. Se utilizó luz LED azul externa para iluminar la muestra y equilibrar el efecto de la luz ambiental del laboratorio. El tiempo de exposición se fijó en menos de 5 ms y la velocidad de fotogramas fue de 25 Hz. Se utilizó un tamaño de faceta de 11 x 11 píxeles. La longitud inicial (L_0) del extensómetro virtual colocado sobre la probeta de fatiga era de 9 mm.

3.2. Daño por fatiga

El proceso de fatiga se puede describir como la generación y acumulación de daño. Dicho daño por fatiga induce cambios en la respuesta mecánica del material, como esfuerzo o deformación, dureza, respuesta elástica y energía plástica o de deformación total. Por lo tanto, estas propiedades pueden usarse como variables de daño en el monitoreo de daño por fatiga acumulada [1]. En este

trabajo, $\Delta\varepsilon_i$ se usa para evaluar el daño por fatiga ya que es relativamente fácil de monitorear en una probeta. $\Delta\varepsilon_i$ se puede separar en deformación elástica ($\Delta\varepsilon_e$) y plástica o inelástica ($\Delta\varepsilon_p$). Está aceptado que $\Delta\varepsilon_e$ es reversible, mientras que $\Delta\varepsilon_p$ es irreversible y está relacionado con el daño por fatiga permanente. Aunque en el régimen elástico, un material elástico-plástico no muestra deformación plástica, algunas deformaciones inelásticas ocurren a escala microscópica. Esto se atribuye a fricciones internas que pueden nuclear microgrietas, que actúan como concentradores de tensiones, lo que lleva al desarrollo de una zona plástica en la punta de la fisura. Tal fenómeno de deformación local y evolución de la microestructura, como por ejemplo deslizamiento, multiplicación y acumulación de dislocaciones y creación de PSB, se puede observar a escala macroscópica como un cambio en la deformación inelástica que modifica el ancho y la posición del bucle de histéresis tensión-deformación. La evolución de $\Delta\varepsilon_p$ frente al número de ciclos permite identificar tres zonas caracterizadas por diferentes tasas de progreso de la deformación ligadas al proceso de daño: (*i*) comportamiento elástico tensión-deformación del material no dañado identificado por un despreciable $\Delta\varepsilon_p$; (*ii*) iniciación y crecimiento de grietas pequeñas que se muestran como un aumento de $\Delta\varepsilon_p$; y (*iii*) coalescencia y formación de una macrogrieta dominante identificada por un aumento repentino de $\Delta\varepsilon_p$. La relación de deformación plástica acumulada relacionada con el daño por fatiga (*D*) desde la nucleación de microgrietas (D = 0) hasta la coalescencia de grietas (D = 1) puede cuantificarse de acuerdo con:

$$D = \Sigma\left(\frac{\Delta\varepsilon_p - \Delta\varepsilon_{p0}}{\Delta\varepsilon_{pf} - \Delta\varepsilon_{p0}}\right)_i^{-1/c} \quad (1)$$

donde $\Delta\varepsilon_{p0}$ y $\Delta\varepsilon_{pf}$ son los $\Delta\varepsilon_p$ inicial y final, respectivamente, y *c* es una constante. En esta definición, la evaluación del daño es relativa al material no dañado. En consecuencia, el concepto de tasa de progreso del daño (*dD/dN*) se define como:

$$\frac{dD}{dN} = f(\sigma_{max}) \quad (2)$$

donde *N* es el número de ciclos del bloque y $f(\sigma_{max})$ se puede encontrar en el análisis de datos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de $\Delta\varepsilon_i$ medidos para los materiales investigados se trazan en una escala doble logarítmica en función del número de ciclos de carga como se muestra en la Figura 3 para el acero S500MC y el AISI 410S. La forma de todas las curvas es similar a la presentada en un trabajo anterior para un acero DP500 [4]. En estos gráficos se observan los tres regímenes ligados al daño por fatiga mencionado en el apartado anterior, desde el daño por fatiga incipiente hasta la propagación de macrogrietas. Estos regímenes se identificaron evaluando la tasa de progreso de la deformación ($d\Delta\varepsilon_i/dN$). Para el análisis del daño, en este trabajo, solo se consideraron los primeros rangos (*i*) y (*ii*), en cuanto al inicio y crecimiento del daño por fatiga. El tercer rango (*iii*) corresponde a la propagación de una fisura macroscópica y debe ser analizado en el marco de la Mecánica de la Fractura Elástica Lineal (MFEL), y está fuera del alcance de este artículo.

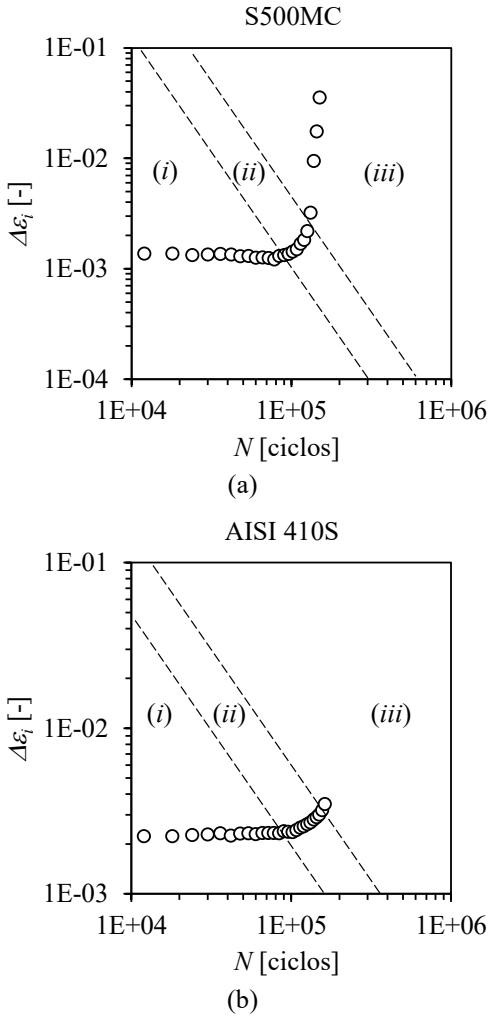


Figura 3. Rango de deformación total contra el número de ciclos después de los bloques de fatiga de la prueba de rigidez para a) S500MC y b) AISI 410S. Las líneas discontinuas separan los tres rangos (i), (ii) y (iii) del desarrollo del daño por fatiga (la pendiente de las líneas discontinuas es arbitraria).

El $\Delta\varepsilon_p$ obtenido de las mediciones de deformación se representó en función del σ_{max} aplicado para cada bloque de carga de fatiga (Figura 4). Los valores de $\Delta\varepsilon_p$ muestran una clara transición desde un valor constante cercano a cero hasta una tendencia alcista después de alcanzar un valor de tensión máximo determinado. Tal punto de inflexión se define aquí como el umbral de daño por fatiga (σ_{th}). El significado físico de este umbral puede explicarse mediante el modelo de dislocación de Granato-Lücke y la teoría de la multiplicación de dislocaciones de Frank-Read. Se supone que los materiales tienen muchos defectos a microescala, como inclusiones, vacantes, límites de grano y líneas de

dislocación. Estas dislocaciones se fijan a la red cristalina en puntos de fijación débiles o fuertes. Si se aplica una tensión muy por debajo del umbral, las líneas de dislocación comienzan a soltarse de los puntos débiles y se deslizan reversiblemente entre los puntos fuertes. Este comportamiento se denomina efecto no plástico y corresponde al micromecanismo reversible sin acumulación de daño por fatiga. Sin embargo, cuando la tensión aplicada está por encima de dicho umbral, las líneas de dislocación se sueltan de algunos puntos fuertes, lo que da como resultado fuentes de dislocación que generan nuevas líneas de dislocación. Una vez que la tensión aplicada es lo suficientemente alta, se supone que las microgrietas se iniciarán en los PSB formados, las inclusiones internas o los defectos superficiales y se observarán mediante mediciones de $\Delta\varepsilon_p$. A pesar de que σ_{th} puede definir el inicio de la microgrieta, no describe el límite de fatiga, σ_f, comúnmente evaluado a 10^6 o 10^7 ciclos. Es aceptado que σ_f se define como el valor de tensión por debajo del cual el daño generado, es decir, defectos como microgrietas, no se propagan durante un número determinado de ciclos. La diferencia entre σ_{th} y σ_f está relacionada con la capacidad de tolerancia al daño por fatiga de la microestructura.

En consecuencia, el método de rigidez se centra en la identificación del final del rango (*ii*) cuando las microgrietas se convierten en una macrogrieta. Se requiere este valor de deformación para obtener el daño del material utilizando la ecuación (1), donde se denota como $\Delta\varepsilon_{pf}$. El valor inicial del rango de deformación inelástica $\Delta\varepsilon_{p0}$ se calcula como el valor promedio de los puntos hasta $\sigma_{YS}/2$, y el valor actual de $\Delta\varepsilon_p$ se mide después de cada bloque de fatiga.

El daño calculado se analizó utilizando el concepto de tasa de progreso del daño definido en la ecuación. 2. Esta evolución del daño por fatiga está descrita por un *dD/dN* de 10^{-5} ciclo^{-1} para todos los materiales. Esta etapa de daño pertenece al rango (*ii*) identificado en la Figura 3, que contiene principalmente el crecimiento de microgrietas. Entonces, la intersección de la línea de regresión de estos puntos con el eje x define el valor de tensión por debajo del cual las microgrietas no se propagarán, es decir, el σ_f. La Figura 4 representa una curva representativa para cada familia de materiales metálicos investigada, mostrando el ajuste lineal de los puntos asociados con la propagación de microgrietas y su intercepción en el eje x. Cabe señalar que el daño por fatiga incipiente definido por una tasa de progreso en el régimen 10^{-6}-10^{-7} ciclo^{-1} no se utiliza para determinar el σ_f ya que está relacionado con la microplasticidad y las microgrietas incipientes.

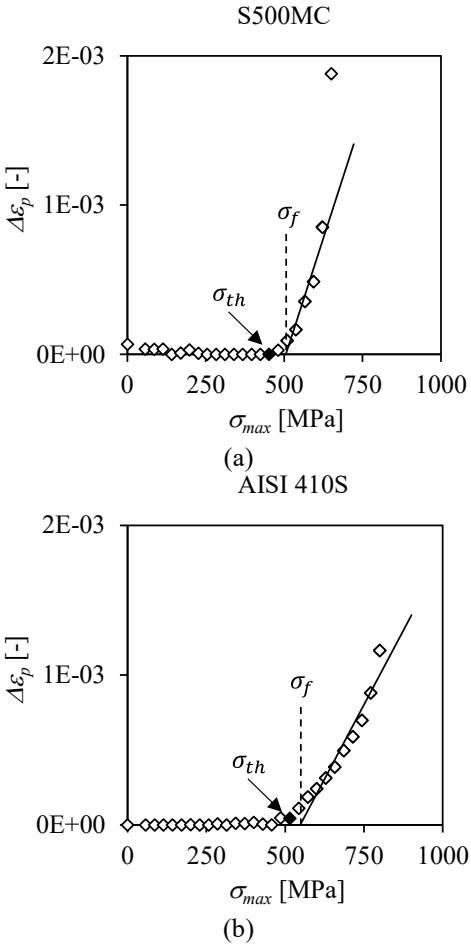


Figura 4. Curva del rango de deformación inelástica versus tensión máxima del método de rigidez para varios materiales: a) S500MC y b) AISI 410S. El marcador negro sólido resalta el valor de σ_{th}.

Los resultados se resumen en la Tabla 2, donde los valores de σ_f se comparan con los valores obtenidos de los ensayos convencionales. Los valores obtenidos presentan una buena concordancia con los del método convencional, mostrando un error relativo por debajo del 10 %.

Tabla 2. Umbral de daño por fatiga (σ_{th}), límite de fatiga con el método de la rigidez ($\sigma_{f\text{-}SM}$), resistencia a fatiga con el método de la desviación ($\sigma_{th\text{-}6\sigma}$) y método convencional ($\sigma_{f\text{-}SC}$).

Material	σ_{th} [MPa]	$\sigma_{f\text{-}SM}$ [MPa]	$\sigma_{f\text{-}6\sigma}$ [MPa]	$\sigma_{f\text{-}SC}$ [MPa]
S500MC	481	537	509	560 ± 48
HR CP800 SF	456	613	484	622 ± 9
TWIP	485	588	514	590 ± 23
DP1000	630	800	630	786 ± 3
AISI 410S	543	552	543	553 ± 9

Los datos de fatiga obtenidos en las pruebas del método de rigidez también se evaluaron utilizando el método propuesto por De Finis et al. [5] para determinar la

resistencia a la fatiga. El análisis consiste en evaluar la desviación estándar de los primeros cinco valores pertenecientes al rango (*i*) de cada muestra y establecer el valor umbral en seis veces la desviación estándar. La resistencia a la fatiga corresponde a la tensión del primer bloque que supera este umbral. Tal resistencia a la fatiga ($\sigma_{f\text{-}6\sigma}$) concuerda con el σ_{th} relacionado con el inicio o crecimiento muy lento de microgrietas por fatiga al principio del rango (*ii*). Al comparar el σ_f con el σ_{th} se observa que los valores son diferentes para la mayoría de los aceros y aceros inoxidables. Este comportamiento puede explicarse por la sensibilidad a la muesca de fatiga de los diferentes materiales. Los materiales resistentes o tolerantes a daños, como los aceros y los aceros inoxidables, pueden lidiar con pequeñas grietas o defectos. Sin embargo, los materiales de baja tolerancia no pueden hacer frente a las microgrietas o los defectos, ya que se propagan rápidamente. Por lo tanto, los materiales con alta sensibilidad a la muesca de fatiga muestran el mismo valor para microgrietas de iniciación y no propagación.

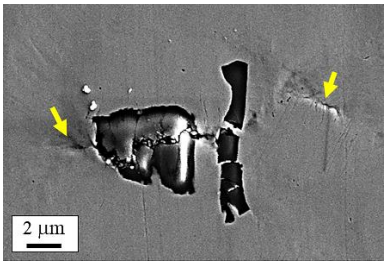


Figura 5. Microgrietas observadas en las muestras de fatiga interrumpidas del acero TWIP.

Para validar que las mediciones de $\Delta\varepsilon_p$ en el rango (*ii*) están relacionadas con la propagación de microgrietas, se interrumpieron algunas pruebas de fatiga en este rango antes de que las microgrietas se unieran y crecieran. Las probetas se cargaron cíclicamente en las mismas condiciones establecidas en el apartado 3.1. y se detuvieron en un nivel de esfuerzo de 650 MPa para el TWIP según el análisis de deformación realizado en la Figura 3. Las probetas se inspeccionaron en el SEM para detectar el daño generado. La Figura 5 muestra algunas microgrietas distribuidas en la probeta y orientadas perpendicularmente a la dirección de la carga. En este caso nucleadas en las inclusiones de AlN. Estas microgrietas son pequeñas, alrededor de menos de 8 μm. Se demuestra que el $\Delta\varepsilon_p$ medido en el régimen (*ii*) está relacionado con el desarrollo de microgrietas y puede usarse para predecir el límite de fatiga como microgrietas que no se propagan.

5. CONCLUSIONES

En base al trabajo experimental desarrollado, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La deformación inelástica es un buen parámetro para monitorear el daño por fatiga. La evolución de la deformación a través de los ciclos de fatiga permite identificar las diferentes etapas de la fatiga, desde el material no dañado hasta la fractura final, pasando por la iniciación de microgrietas y su coalescencia a macrogrietas.
- Mediante el método de la rigidez se pueden determinar dos valores de resistencia a la fatiga: el límite de fatiga convencional, σ_f a 10^6 ciclos, relacionado con microgrietas que no se propagan, y el umbral de daño por fatiga, σ_{th}, relacionado con el umbral de microplasticidad y la iniciación de microgrietas.
- La inspección de probetas del ensayo de fatiga interrumpido permitió discernir el daño incipiente, como pequeñas microgrietas superficiales, al final del rango (*ii*). Estas microgrietas crecerán y se fusionarán en una macrogrieta que propagará en el rango de fatiga (*iii*).

AGRADECIMIENTOS

La investigación que condujo a estos resultados ha recibido financiación del programa de acción de innovación Horizon 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención n.º 101006844 correspondiente al proyecto Fatigue4Light. Los autores agradecen a la Direcció General de Recerca del Comissionat per a Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya el reconocimiento de CIEFMA como Grup Consolidat de Recercap (2021SGR01053).

REFERENCIAS

[1] F. Bjørheim, S.C. Siriwardane, D. Pavlou, A review of fatigue damage detection and measurement techniques, Int. J. Fatigue. 154 (2022) 106556. https://doi.org/10.1016/J.IJFATIGUE.2021.106556.

[2] C.E. Stromeyer, The determination of fatigue limits under alternating stress conditions, Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character. 90 (1914) 411–425. https://doi.org/10.1098/rspa.1914.0066.

[3] S. Parareda, D. Casellas, A. Lara, A. Mateo, Fatigue resistance evaluation of high Mn-TWIP steel through damage mechanics: A new method based on stiffness evolution, Int. J. Fatigue. 156 (2022) 106643. https://doi.org/10.1016/J.IJFATIGUE.2021.106643.

[4] W. Moćko, P. Grzywna, Z.L. Kowalewski, J. Radziejewska, An influence of cyclic loading on the form of constitutive relationship for DP500 steel, Mater. Des. 103 (2016) 183–193. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.04.075.

[5] R. De Finis, D. Palumbo, F. Ancona, U. Galietti, Fatigue limit evaluation of various martensitic stainless steels with new robust thermographic data analysis, Int. J. Fatigue. 74 (2015) 88–96. https://doi.org/10.1016/J.IJFATIGUE.2014.12.010.

ENFOQUE SEGÚN LA MECÁNICA DE FRACTURA DEL MICRO-DAÑO ASISTIDO POR HIDRÓGENO EN ALAMBRES DE ACERO PERLÍTICO DE ALTA RESISTENCIA LAMINADO EN CALIENTE: *RECORDANDO LA TEXTURA DE LA ESCULTURA EN PIEDRA DE MICHELANGELO* (TEPM)

Jesús Toribio

Grupo de Investigación en Fractura e Integridad Estructural (GIFIE), Universidad de Salamanca (USAL)
Campus Viriato, Avda. Requejo 33, 49022 Zamora, España
Correo-e: toribio@usal.es

RESUMEN

Se presenta un enfoque según la mecánica de fractura del micro-daño asistido por hidrógeno y el análisis de fallo en acero perlítico de alta resistencia laminado en caliente. El análisis fractográfico reveló efectos micromecánicos en forma de *superficie con topografía de desgarro* (STD) o, en inglés*, tearing topography surface* (TTS). El progreso del micro-daño se puede representar como una fisura macroscópica que prolonga la pre-fisura de fatiga original e involucra de este modo principios de Mecánica de Fractura Elástico-Lineal (MFEL). En este caso, la transición desde micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) en forma de STD, o en inglés TTS (*modo sub-crítico*) a la topografía microscópica frágil en modo *clivaje* (*régimen crítico ligado al fallo catastrófico*) tiene lugar cuando se alcanza un factor de intensidad de tensiones (FIT) crítico (K_H), y dicho valor depende de la cantidad de hidrógeno que ha penetrado en las proximidades de la fisura actual (la pre-fisura de fatiga más la extensión STD (o TTS). Se muestra que el crecimiento de fisura mediante STD (o TTS) corresponde a la parte horizontal (*meseta*) de la curva de *cinética de crecimiento de fisuras* (CCF) d*a*/d*t*-*K* hasta alcanzar el nivel crítico K_H.

PALABRAS CLAVE: acero perlítico de alta resistencia; fragilización por hidrógeno (FH); fisuración asistida por hidrógeno (FAH); fractura asistida por hidrógeno (FAH); micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH); *tearing topography surface* (TTS); factor de intensidad de tensiones crítico (K_H); curva de cinética de crecimiento de fisuras (CCF); *Textura de la Escultura en Piedra de Michelangelo* (TEPM).

ABSTRACT

A fracture mechanics approach to hydrogen-assisted microdamage and failure analysis of high-strength pearlitic steel wires is presented. Fractographic analysis revealed micromechanical effects of hydrogen in the form of *tearing topography surface* (TTS). The progress of this microdamage is modelled as a macroscopic crack that extends the original fatigue precrack and involves linear elastic fracture mechanics (LEFM) principles. In this case, the transition from hydrogen-assisted microdamage (HAMD) in the form of TTS (*subcritical mode*) to cleavage-like topography (*critical regime associated with catastrophic failure*) takes place when a critical stress intensity factor (K_H) is reached, and this value depends on the amount of hydrogen which penetrated the vicinity of the actual crack tip (the fatigue precrack plus the TTS extension). It is seen that the crack growth by TTS corresponds to the horizontal part (*plateau*) in the *crack growth kinetics* (CGK) curve d*a*/d*t*-*K* until reaching the critical level K_H.

KEYWORDS: high-strength pearlitic steel; hydrogen embrittlement (HE); hydrogen assisted cracking (HAC); hydrogen assisted fracture (HAF); hydrogen assisted microdamage (HAMD); tearing topography surface (TTS); critical stress intesity factor (K_H); crack growth kinetics (CGK) curve, *Michelangelo Stone Sculpture Texture* (MSST).

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de *micro-daño asistido por hidrógeno* (MDAH) se manifiesta en forma de la denominada superficie con topografía de desgarro (STD) o, en inglés, *tearing topography surface* (TTS), término fractográfico científico acuñado por Thompson & Chesnutt [1] y por Costa &Thompson [2].

El artículo revisa investigaciones previas del autor sobre *fragilización por hidrógeno* (FH) en acero eutectoide de alta resistencia con microestructuras perlíticas.

2. EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN MICRO-ESTRUCTURAS PERLÍTICAS

Investigaciones previas de Toribio *et al*. [3,4] sobre FH de acero eutectoide de alta resistencia revelaron que la degradación al nivel de la micro-escala (MDAH) en el caso de microestructuras perlíticas se manifiesta en forma de un modo fractográfico no convencional: la llamada *superficie con topografía de desgarro* (STD) o, en inglés, *tearing topography surface* (TTS), cf. [1,2], consistente, sobre todo, en micro-desgarros (Fig. 1).

Toribio & Vasseur [5] fueron más allá en el estudio y analizaron la *evolución* del MDAH, describiendo otro sub-modo de fisuración/daño potenciado por el propio hidrógeno que recuerda mucho a la coalescencia de micro-huecos (CMH), pero que no alcanza tal condición debido a un insuficiente nivel de hidrogenación.

Toribio [6] propuso un enfoque del fenómeno según la Mecánica de Fractura Elástico-Lineal (MFEL), demostrando que la extensión (progreso) del micro-daño en muestras fisuradas puede modelizarse como una fisura macroscópica que prolonga la pre-fisura original de fatiga e involucra principios de MFEL. En este caso, la transición desde micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) en forma de STD, o en inglés TTS (*modo sub-crítico*) a la topografía microscópica frágil en modo *clivaje* (*régimen crítico ligado al fallo catastrófico*) tiene lugar cuando se alcanza en factor de intensidad de tensiones crítico (K_{H}), y dicho valor depende de la cantidad de hidrógeno que ha penetrado en las proximidades de la fisura actual (la pre-fisura de fatiga más la extensión STD (o TTS).

Más tarde, Toribio [7] re-formuló análisis previos y denominó a la zona de transición entre STD (o TTS) puro y el *clivaje* frágil como *cuasi*-CMH o CMH*, candidato a STD (o TTS) (STD o TTS *en potencia*) que no alcanza tal condición consolidada (es decir, la condición de STD o TTS *en acto*) por el hecho de una relativamente baja concentración de hidrógeno en dicha zona de transición. La secuencia de MDAH es, pues la siguiente: (i) STD (o TTS); (ii) *cuasi*-CMH (o CMH*) ; *(iii) fractura final catastrófica (frágil) por clivaje.*

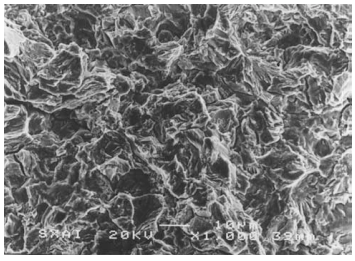


Fig. 1. Micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) en perlita: la *topografía de daño por hidrógeno* (TDH) es la denominada en español *superficie con topografía de desgarro* (STD) o, en inglés, *tearing topography surface* (TTS).

3. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS

La zona STD (o TTS) no es debida sólo al hidrógeno, sino que requiere también la combinación de estados tenso-deformacionales, de modo que la fractura tiene lugar cuando se alcanza una cierta concentración crítica de hidrógeno unida a dicho nivel tenso-deformacional. No obstante, existen claras evidencias experimentales de la asociación entre STD (o TTS) y la presencia de hidrógeno en perlita [3,4], como se describe en los siguientes párrafos:

- La apariencia microscópica de la zona STD (TTS) es de micro-daño o micro-degradación por hidrógeno.
- El modo STD (TTS) se produce en el estadio II (*meseta*) de la curva d*a*/d*t*-*K*.
- El modo STD (TTS) aparece sólo en régimen catódico de fisuración asistida por el ambiente.
- La extensión STD (TTS) aumenta a medida que el potencial electro-químico es más negativo.
- La extensión STD (TTS) aumenta a medida que el pH desciende (i.e., es más ácido).
- El efecto anterior es débil debido a la acidificación local en el entorno del extremo de la fisura.
- La extensión STD (TTS) decrece a medida que la intensidad de la fisuración por fatiga aumenta (en el caso de muestras pre-fisuradas por fatiga).
- Existe una tendencia creciente entre el tamaño STD (TTS) a medida que la velocidad de solicitación decrece, a consecuencia de un mecanismo de transporte de hidrógeno por difusión asistida por la tensión.
- La profundidad asintótica de la zona STD (TTS) en ensayos *cuasi-estáticos* (*estado estacionario*) alcanza la del punto de máxima tensión hidrostática, lo cual confirma que el hidrógeno se difunde hacia dicho punto.

4. ANÁLISIS DE LA CURVA DE CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE FISURAS (CCF) d*a*/d*t*-K_{I}

Toribio y Lancha [8] analizaron la curva de *cinética de crecimiento de fisuras* (CCF) d*a*/d*t*-K_{I} (Fig. 2) para el caso de ambiente catódico (generado mediante potencial electro-químico E = -1200 mV ECS) que promueve la FH de acero perlítico eutectoide de alta resistencia.

El *factor de intensidad de tensiones* (FIT) *umbral* de fisuración asistida por hidrógeno es $K_{\mathrm{th}} = 0.35\ K_{1\mathrm{C}}$ ($K_{1\mathrm{C}}$ es el FIT crítico en aire). Para niveles mayores de K_{I} existe una *meseta* (con d*a*/d*t* ≅ $1.5\mathrm{x}10^{-7}$ m/s), después un incremento brusco hasta unos 10^{-3} m/s, una fase de pendiente suave y, finalmente, la fractura final. La meseta corresponde al estadio II (sub-crítico), seguida por una suerte de pseudo-meseta (estadio III) que puede considerarse cuasi-crítica.

Mientras la primera meseta puede asumirse que es de carácter sub-crítico y está gobernada por el ambiente (FH), la segunda pseudo-meseta es más bien de naturaleza mecánica y crítica (cercana a la fractura final), aunque un efecto combinado de la presencia del hidrógeno y de la concentración tensional podría existir. Sin embargo, dada lea elevada tasa de fisuración en dicho estadio, se trata más bien de fractura mecánica que de un proceso relacionado con la corrosión.

Una importante cuestión es elucidar el significado de los niveles característicos del FIT en la curva de CCF (Fig. 2). Se comprueba que realmente existe un FIT crítico K_H = 0.55 K_{1C} para el cual se produce un súbito incremento de la velocidad de fisuración acompañada de un cambio en modo microscópico de STD (TTS) a clivaje (tras el estadio II o *meseta* en la curva de CCF).

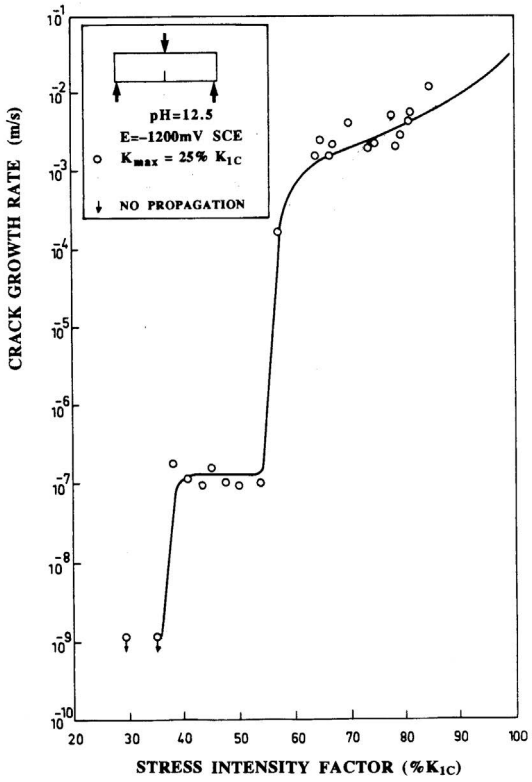


Fig. 2. Curva de cinética de crecimiento de fisuras (d*a*/d*t*-*K*) para un acero perítico eutectoide de alta resistencia [8].

5. CONCLUSIÓN

El parámetro de fractura K_H es el factor de intensidad de tensiones (FIT) de transición en la curva de cinética de crecimiento de fisuras (CCF) (d*a*/d*t*-K_I) para el cual la velocidad de fisuración progresa desde el régimen sub-crítico al crítico y el modo microscópico de fractura cambia de *superficie con topografía de desgarro* (STD) o, en inglés, *tearing topography surface* (TTS) a la propagación crítica por clivaje.

6. *Epílogo: Recordando la Textura de la Escultura en Piedra de Michelangelo* (TEPM)

La *topografía de daño por hidrógeno* (TDH) en forma de *superficie con topografía de desgarro* (STD) o, en inglés, *tearing topography surface* (TTS) en aceros perlíticos eutectoides de alta resistencia, cf. Fig. 1, en cierto sentido puede asociarse con la *textura de la escultura en piedra de Michelangelo* (TEPM) mostrada en la Fig. 2 (*Pietà di Firenze* & *Pietá Rondanini*.)

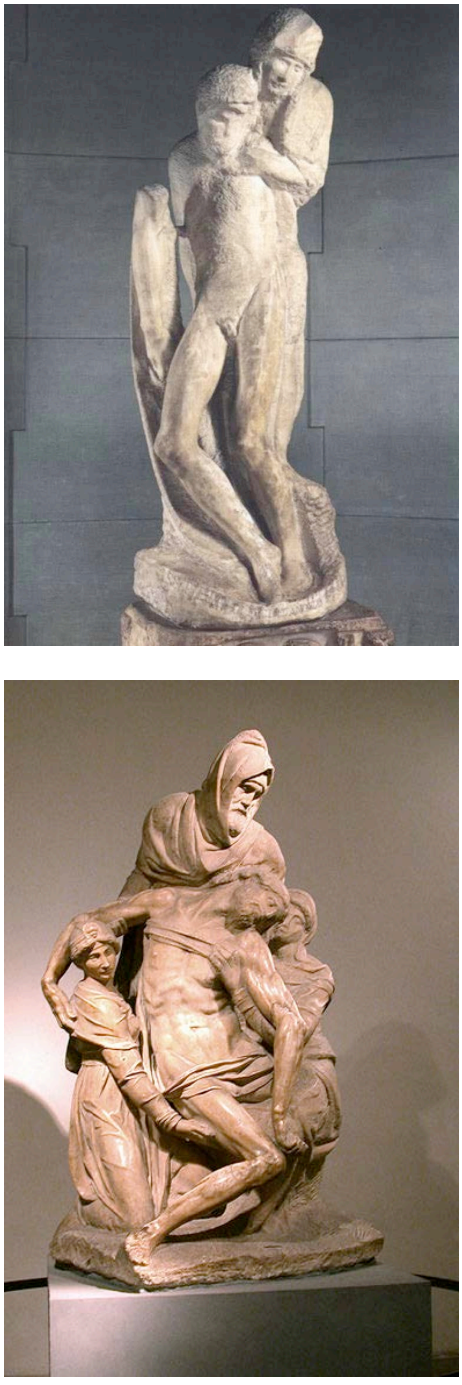


Fig. 3. Esculturas de Michelangelo: *Pietà di Firenze* & *Pietà Rondanini*.

REFERENCIAS

[1] Thompson, A.W., Chesnutt, J.C., 1979. Identification of a Fracture Mode: The Tearing Topography Surface. Metallurgical Transactions 10A, 1193-1196.

[2] Costa, J.E., Thompson, A.W., 1982. Hydrogen Cracking in Nominally Pearlitic 1045 Steel. Metallurgical Transactions 13A, 1315-1318.

[3] Toribio, J., Lancha, A.M., Elices, M., 1991. Characteristics of the New Tearing Topography Surface. Scripta Metallurgica et Materialia 25, 2239-2244.

[4] Toribio, J., Lancha, A.M., Elices, M., 1992. The Tearing Topography Surface as the Zone Associated with Hydrogen Embrittlement Processes in Pearlitic Steel. Metallurgical Transactions 23A, 1573-1584.

[5] Toribio, J., Vasseur, E., 1997. Hydrogen-Assisted Micro-Damage Evolution in Pearlitic Steel. Journal of Materials Science Letters 16, 1345-1348.

[6] Toribio, J., 1997. Fracture Mechanics Approach to Hydrogen Assisted Microdamage in Eutectoid Steel. Metallurgical and Materials Transactions 28A, 191-197.

[7] Toribio, J., 2012. Time-dependent Triaxiality Effects on Hydrogen-assisted Micro-damage Evolution in Pearlitic Steel. ISIJ International 52, 228-233.

[8] Toribio, J., Lancha, AM., 1998. Anisotropic Stress Corrosion Cracking Behaviour of Prestressing Steel. Materials and Corrosion 49, 34-38.

FISURACIÓN ASISTIDA POR HIDRÓGENO EN MICROESTRUCTURAS PERLÍTICAS ORIENTADAS: *RECORDANDO LA TEXTURA DE LA ESCULTURA EN MADERA DE DONATELLO* (TEMD) & *LA PERSPECTIVA DEL "CRISTO MUERTO" DE MANTEGNA* (PCMM)

Jesús Toribio

Grupo de Investigación en Fractura e Integridad Estructural (GIFIE), Universidad de Salamanca (USAL)
Campus Viriato, Avda. Requejo 33, 49022 Zamora, España
Correo-e: toribio@usal.es

RESUMEN

El trefilado progresivo de aceros eutectoides produce una orientación preferencial de las colonias perlíticas y de las láminas de ferrita/cementita, induciendo así *anisotropía resistente* en al acero y propagación en modo mixto. Mientras en el acero perlítico laminado en caliente (no trefilado en absoluto) la microestructura perlítica es encuentra orientada al azar y la fisura avanza en ambiente de hidrógeno rompiendo las láminas de ferrita/cementita, en los aceros más fuertemente trefilados la microestructura perlítica está fuertemente orientada y el mecanismo predominante de fisuración es la delaminación (o decohesión) en la interfaz ferrita/cementita.

PALABRAS CLAVE: acero perlítico; trefilado; orientación microestructural; fragilización por hidrógeno; micro-daño asistido por hidrógeno; PLPH; DEPH.

ABSTRACT

Progressive cold drawing in eutectoid steel produces a preferential orientation of pearlitic colonies and ferrite/cementite lamellae, thus inducing *strength anisotropy* in the steel and mixed mode propagation. While in the hot rolled steel (not cold drawn) the pearlitic microstructure is randomly oriented and the crack advances in hydrogen by breaking the ferrite/cementite lamellae, in the most heavily drawn steels the pearlitic microstructure is fully oriented and the predominant mechanism of hydrogen assisted cracking is the delamination (or decohesion) at the ferrite/cementite interface.

KEYWORDS: pearlitic steel; cold drawing; microstructural orientation; hydrogen embrittlement; hydrogen-assisted micro-damage; HELP; HEDE.

1. INTRODUCCIÓN

La microestructura del material condiciona el camino de fisuración. En aceros perlíticos trefilados, la orientación microsestructural de colonias y láminas perlíticas juega un papel relevante.

Este artículo ofrece un enfoque macro- y microscópico del problema de la *fragilización por hidrógeno* (FH), o *fisuración asistida por hidrógeno* (FAH), de alambres de acero perlítico eutectoide.

Se estudia el *micro-daño asistido por hidrógeno* (MDAH) y el *camino de fisuración asistida por hidrógeno* (CFAH), sobre todo en microestructuras perlíticas muy orientadas (aceros fuertemente trefilados).

2. TREFILADO PROGRESIVO (*MULTI-PASO*) DE ACEROS PERLÍTICOS

La fabricación de acero de pretensado comercial se realiza mediante trefilado progresivo (*multi-paso*) de un alambrón de acero perítico laminado en caliente, tal como se muestra en la Fig. 1. Dicha figura muestra dos fotografías distintas de la cadena real de fabricación en la trefilería, así como el esquema de un proceso de trefilado convencional consistente en seis pasos a través de las sucesivas hileras de trefilado.

La reducción progresiva de diámetro activa en el acero un mecanismo de endurecimiento por deformación progresiva, con el resultado final de un acero muy resistente utilizable como componente principal en estructuras de hormigón pretensado.

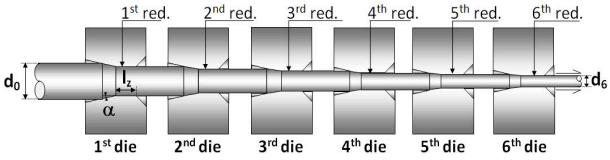
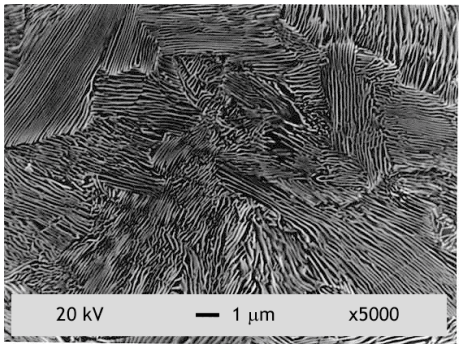


Fig. 1. Fabricación de acero de pretensado comercial mediante trefilado progresivo (*multi-paso*): (a) dos fotografías de un proceso real de trefilado (*in situ*) en la fábrica; (b) esquema de un proceso típico de trefilado en seis pasos con reducción progresiva de diámetro.

3. CAMBIOS MICROESTRUCTURALES EN LA PERLITA DURANTE EL TREFILADO

Los cambios microestructurales en la perlita durante el trefilado (en los niveles de colonias y láminas perlíticas) fueron analizados por Toribio & Ovejero [1-4], y se observaron las siguientes tendencias: (i) esbeltización de colonias [1]; (ii) reducción del espaciado interlaminar [2]; (iii) orientación en la dirección del trefilado (eje del alambre) de las colonias [3] y de las láminas [4].

La Fig. 2 muestra la microestructuras de un alambrón perlítico laminado en caleinte y de un acero perlítico fuertemente trefilado.



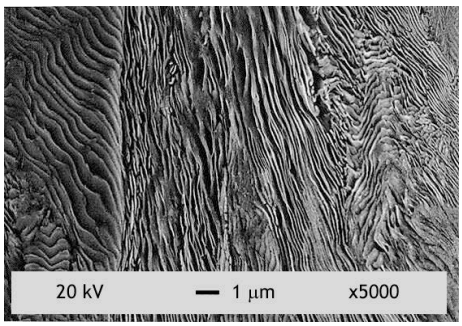


Fig. 2. Microestructuras de un alambrón perlítico laminado en caliente (*foto superior*) y de un acero perlítico fuertemente trefilado o acero de pretensado comercial (*foto inferior*) en secciones longitudinales. El lado vertical de las micrografías es siempre paralelo al eje del alambre o dirección de trefilado, mientras que el lado horizontal se asocia con la dirección radial en los cilindros.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Se realizaron ensayos a velocidad de solicitación constante en ambiente agresivo en alambres previamente fisurados por fatiga. Se utilizó una solución acuosa de 1g/l $Ca(OH)_2$ + 0.1g/l NaCl (pH=12.5). El dispositivo experimental consistió en un potenciostato y tres electrodos: muestra metálica (electrodo de trabajo), contra-electrodo de platino y electrodo de calomelanos saturado (ECS). Los ensayos se realizaron a un potencial electro-químico catódico de –1200 mV ECS con el fin de establecer condiciones de *fragilización por hidrógeno* (FH) o *fisuración asistida por hidrógeno* (FAH).

5. CONSECUENCIAS DEL TREFILADO EN LOS CAMINOS DE FISURACIÓN

La Fig. 3 muestra la evolución del camino de fisuración con el grado de trefilado en condiciones de FAH, donde se observa un deflexión progresiva en función del nivel de endurecimiento por deformación, deflexión que alcanza un ángulo de 90º (*escalón de propagación*) en los aceros fuertemente trefilados.

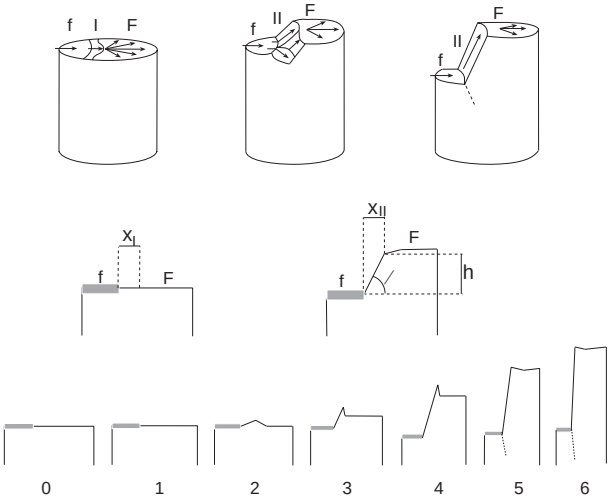


Fig. 3. Evolución de los caminos de fisuración asistida por hidrógeno (CFAH): (a) apariencia general de las superficies de fractura; (b) parámetros geométricos que describen al CFAH; (c) evolución de los perfiles de fractura; f: fatiga; I: modo I; II: modo mixto; F: fractura.

6. ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

La Fig. 4 muestra los modos microscópicos de fractura en el alambrón perlítico laminado en caliente (i.e., antes del trefilado). Tras la fisura de fatiga (Fig. 4a), aparece una *topografía de daño por hidrógeno* (TDH) en forma de un modo no convencional asociado en los efectos del hidrógeno en microestructuras perlíticas: la denominada *superficie con topografía de desgarro* (STD) o, en inglés, *tearing topography surface* (TTS), como describen Thompson & Chesnutt [5] y Costa & Thompson [6]. Dicha topografía consiste en micro-desgarros con cierto nivel de plasticidad, cf. Fig. 4b, y fractura final por clivaje (Fig. 4c). Así pues, el MDAH es una suerte de STD (o TTS) y el CFAH se desarrolla en modo I sin deflexión macroscópica respecto a la fisura de fatiga.

La Fig. 5 muestra los modos microscópicos de fractura en el acero perlítico fuertemente trefilado. Tras la fisura de fatiga (Fig. 5a), en el CFAH aparece una deflexión muy marcada (*ángulo de desviación cercano a 90º, i.e.,* se trata de un auténtico *escalón de propagación*) y la TDH que refleja el MDAH es una suerte de STD (o TTS) orientado y alargado (en la dirección del trefilado o eje del alambre), que podría denominarse, en español, STD *orientado y alargado* (STDOA) y, en inglés, *enlarged and oriented* TTS (EOTTS) siguiendo el CFAH deflectado, cf. Fig. 5b, y fractura final en el modo I original, a base de *coalescencia de micro-huecos* (CMH) y *clivaje* (Fig. 5c). Así pues, el CFAH se desarrolla en modo mixto (con una fisura marcadamente deflectada), un fuerte componente de modo II y evidencia de cizalladura y desgarro (Fig. 5b).

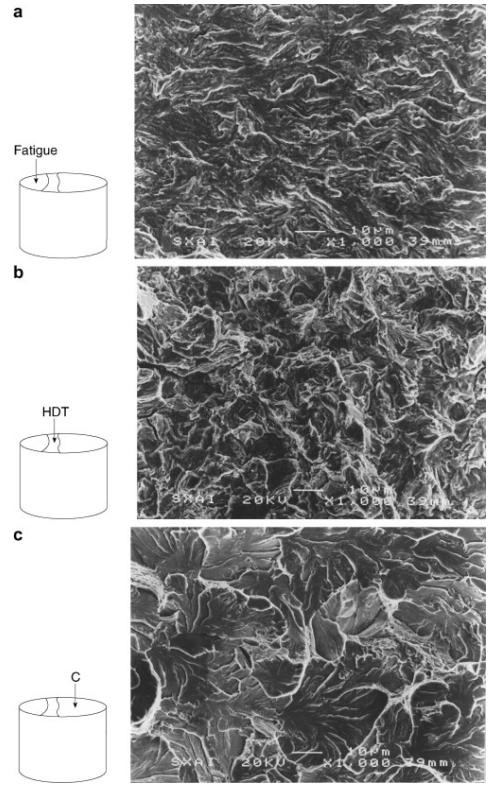


Fig. 4. Modos microscópicos de fractura en el acero 0: (a) fisura de fatiga; (b) topografía de daño por hidrógeno (TDH); (c) *clivaje*.

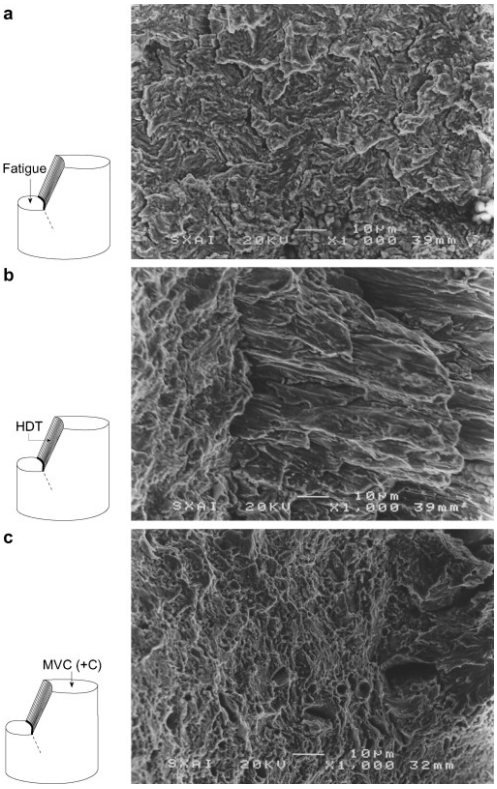


Fig. 5. Modos microscópicos de fractura en el acero 6: (a) fisura de fatiga; (b) topografía de daño por hidrógeno (TDH); (c) CMH + *clivaje*.

7. ENTRE DONATELLO Y MICHELANGELO

La sección previa (análisis fractográfico) mostró que el MDAH en la microestructura perlítica (*orientada o no*) se produce a un nivel microscópico mediante un modo de *desgarro micro-plástico* en forma de TDH (general) con *diferentes aspectos particulares en función del grado de trefilado específico*.

A modo de sumario, dicha TDH evoluciona desde la denominada STD (o TTS) en acero perlítico laminado (no trefilado) hasta una suerte de STDOA (o EOTTS) en acero perlítico fuertemente trefilado (siendo el marcado alargamiento y la orientación en la dirección del trefilado o eje del alambre).

Las siguientes secciones discuten los dos casos extremos de nivel de trefilado *nulo* (alambrón laminado en caliente) y *máximo* (acero de pretensado comercial), a saber:

(i) *isotropía microestructural* (microestructuras perlíticas no orientadas u orientadas al azar, asociadas con nivel de trefilado bajo o nulo).

(ii) anisotropía microestructural (microestructuras perlíticas marcadamente orientadas, asociadas con nivel de trefilado muy alto).

7.1. Perlita no orientada (orientada al azar) que posee isotropía microestructural en acero perlítico laminado: Recordando la Textura de la Escultura en Piedra de Michelangelo (TEPM)

En microestructuras perlíticas no orientadas (orientadas al azar) el MDAH es de tipo STD (o TTS), como se muestra en Fig. 6, cf. Fig. 4b, recordando la *Textura de la Escultura en Piedra de Michelangelo* (TEPM), cf. Fig. 7.

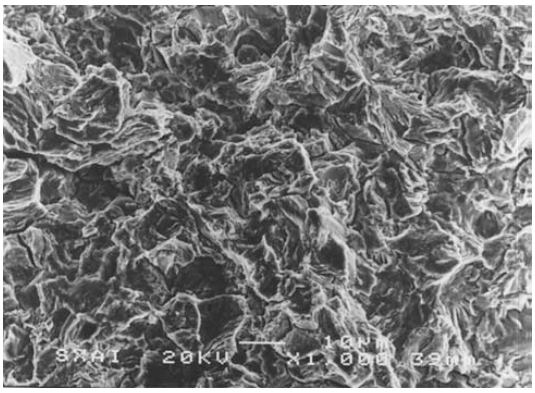


Fig. 6. Micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) en perlita *no orientada*: *superficie con topografía de desgarro* (STD), cf. Fig. 4b.

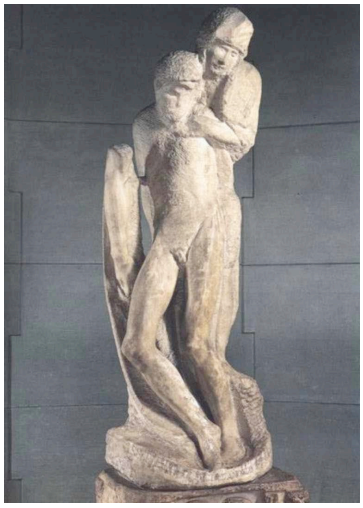


Fig. 7. Obras de Michelangelo: *Pietà di Firenze* & *Pietà Rondanini*.

7.2. Perlita orientada con anisotropía microestructural en acero perlítico fuertemente trefilado: Recordando la Textura de la Escultura en Madera de Donatello (TEMD)

En microestructuras perlíticas orientadas el MDAH toma la forma de STDOA (o EOTTS), como se muestra en la Fig. 8, cf. Fig. 5b, donde la micrografía de la Fig. 8 aparece en disposición vertical y con la propagación del MDAH (fisuración) de abajo hacia arriba, i.e., con una rotación de 90º respecto a la Fig. 5b. Así pues, el modo microscópico de fractura por STDOA (o EOTTS) muestra evidencia de MDAH en perlita orientada y se desarrolla en un plano cuasi-vertical (ver Fig. 8, izqda.), i.e., en una suerte de *escalón de propagación deflectado (o desviado) casi 90º* con respecto a la dirección de propagación original en modo I (transversal al eje del alambre o dirección de trefilado). El modo fractográfico de la Fig. 8 recuerda la *Textura de la Escultura en Madera de Donatello* (DWST), cf. Fig. 9.

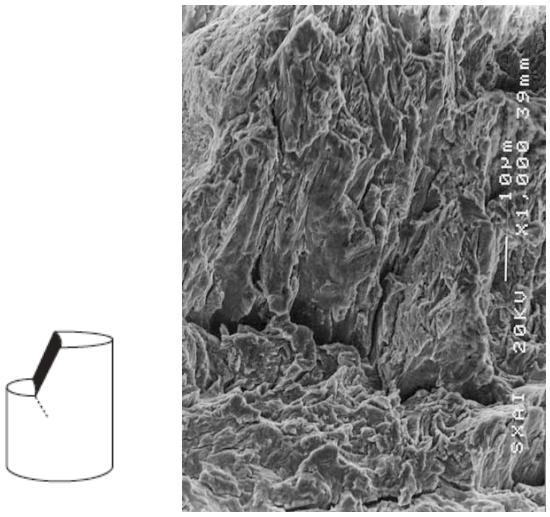


Fig. 8. Micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) en perlita *orientada*: STD *orientada y alargada* (STDOA) cf. Fig. 4b.

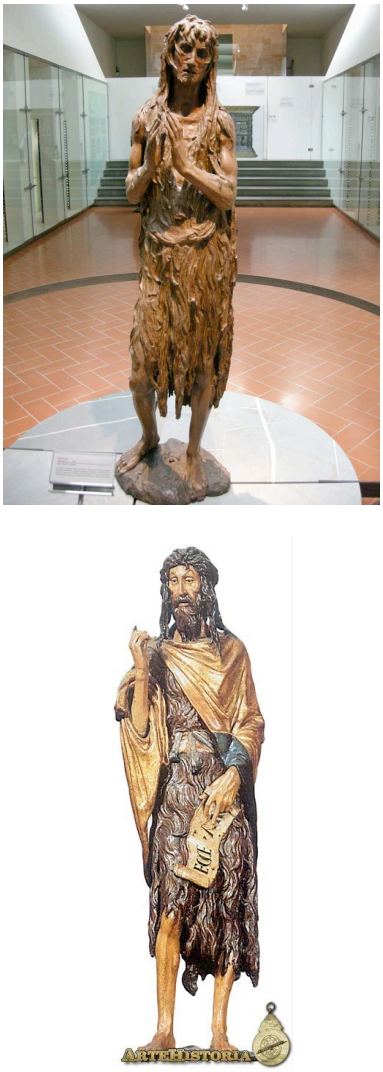


Fig. 9. Obras de Donatello: *Magdalena Penitente* & *San Juan Bautista.*

8. CAMINOS DE FISURACIÓN ASISTIDA POR HIDRÓGENO: PLPH *vs.* DEPH

8.1. Perlita no orientada (isotropía microestructural) en acero perlítico laminado o bien débilmente trefilado: Plasticidad Localizada Potenciada por Hidrógeno (PLPH)

Se realizó un *análisis fracto-metalográfico* para elucidar el CFAH. La Fig. 10 muestra el CFAH en un acero perlítico laminado en caliente (sin trefilado en frío) con isotropía microestructural, mostrando que las láminas de cementita se rompen a medida que la fisura progresa en modo STD (o TTS) potenciada por el ambiente de hidrógeno. Es un micro-daño causado por plasticidad a escala microscópica, y por tanto un mecanismo de *plasticidad localizada potenciada por hidrógeno* (PLPH) podría ser el operativo en este caso, recordado la TEPM.

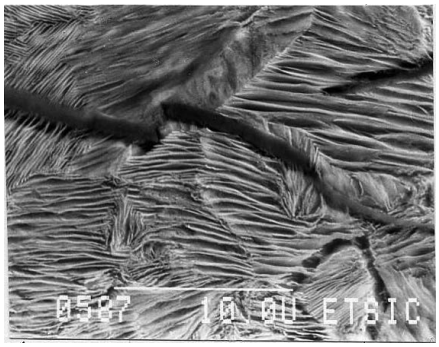


Fig. 10. Caminos de fisuración asistida por hidrógeno (CFAH) en acero perlítico laminado (sin trefilado) con isotropía microestructural.

8.2. Perlita orientada (anisotropía microestructural) en acero perlítico moderada- o fuertemente trefilado: Delaminación Potenciada por Hidrógeno (DEPH)

La Fig. 11 muestra el CFAH en un alambre de acero perlítico fuertemente trefilado que desarrolla anisotropía microestructural, mostrando fractura por delaminación a medida que la fisura progresa por STDOA (o EOTTS) potenciada por el ambiente de hidrógeno. Es una suerte de micro-daño por exfoliación, y un mecanismo de delaminación potenciada por hidrógeno (DEPH) podría ser el operativo en este caso, recordado la TEMD.

Fig. 11. Caminos de fisuración asistida por hidrógeno (CFAH) en acero perlítico fuertemente trefilado con anisotropía microestructural.

9. RECORDANDO LA PERSPECTIVA DEL "CRISTO MUERTO" DE MANTEGNA (PCMM)

Los aceros perláticos fuertemente trefilados exhiben en su CFAH evidencia de comportamiento anisótropo con un ángulo de deflexión/desviación de 90º. Ello recuerda la *Perspectiva del "Cristo Muerto" de Mantegna* (PCMM) en pintura, cuadro que contiene un relevante e innovador cambio de punto de vista en la imagen de Jesucristo que se muestra rotado 90ª con respecto al propio plano del cuadro (*perspectiva en escorzo*).

Fig. 12. Andrea Mantegna: *Cristo Muerto*.

10. CONCLUSIONES

En acero perlítico laminado en caliente o débilmente trefilado en frío (material con isotropía microestructural conteniendo láminas y colonias perlíticas *no orientadas*), el micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) se da mediante superficie con topografía de desgarro (STD) – en inglés *tearing topography surface* (TTS)– con un micro-mecanismo de avance de la fisura consistente en *plasticidad localizada potenciada por hidrógeno* (PLPH), pudiendo establecer una correlación de aspecto con la *Textura de la Escultura en Piedra de Michelangelo* (TEPM).

En acero perlítico fuertemente trefilado en frío (material con anisotropía microestructural conteniendo láminas y colonias perlíticas *orientadas*), el micro-daño asistido por hidrógeno (MDAH) se produce mediante superficie con topografía de desgarro orientada y alargada (STDOA) – en inglés *enlarged and oriented tearing topography surface* (EOTTS)– con un mecanismo de fisuración consistente en *delaminación potenciada por hidrógeno* (DEPH), pudiendo establecer una correlación de aspecto con la *Textura de la Escultura en Madera de Donatello* (TEMD).

El *camino de fisuración asistida por hidrógeno* (CFAH) es consecuencia de las peculiaridades microestructurales del material: se desarrolla en modo I en el caso de acero perlítico laminado en caliente o débilmente trefilado, mientras que en acero perlítico fuertemente trefilado se desarrolla en modo mixto (como consecuencia de la anisotropía microestructural y resistente) con la fisura deflectada (o desviada) un ángulo de 90º, recordando la *Perspectiva del Cristo Muerto de Mantegna* (PCMM).

REFERENCIAS

[1] Toribio, J., Ovejero, E., 1997. Microstructure Evolution in a Pearlitic Steel Subjected to Progressive Plastic Deformation. Materials Science and Engineering A234-236, 579-582.

[2] Toribio, J., Ovejero, E., 1998. Effect of Cumulative Cold Drawing on the Pearlite Interlamellar Spacing in Eutectoid Steel. Scripta Materialia 39, 323-328.

[3] Toribio, J., Ovejero, E., 1998. Microstructure Orientation in a Pearlitic Steel Subjected to Progressive Plastic Deformation. Journal of Materials Science Letters 17, 1037-1040.

[4] Toribio, J., Ovejero, E., 1998. Effect of Cold Drawing on Microstructure and Corrosion Performance of High-Strength Steel. Mechanics of Time-Dependent Materials 1, 307-319.

[5] Thompson, A.W., Chesnutt, J.C., 1979. Identification of a Fracture Mode: The Tearing Topography Surface. Metallurgical Transactions 10A, 1193-1196.

[6] Costa, J.E., Thompson, A.W., 1982. Hydrogen Cracking in Nominally Pearlitic 1045 Steel. Metallurgical Transactions 13A, 1315-1318.

EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO POST-SOLDADURA EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE UNIONES SOLDADAS DE ACERO CrMoV MEDIANTE EL USO DEL ENSAYO SMALL PUNCH

M.M. Llera[1], A. Zafra [2], S. Otero[1], G. Álvarez[1], I.I. Cuesta[3], C. Rodríguez[1]*

[1] SIMUMECAMAT Research Group, Universidad de Oviedo, Edificio Departamental Oeste, 7.1.10. Campus Universitario, 33203 Gijón, Principado de Asturias, Spain

[2] Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College London, London, SW7 2AZ, United Kingdom

[3] Structural Integrity Group, Universidad de Burgos, Escuela Politécnica Superior, Avd. Cantabria s/n 09006 Burgos, Spain

[*] Persona de contacto: lleramarcos@uniovi.es

RESUMEN

En este trabajo se analiza el comportamiento en ambiente de hidrógeno de las zonas características (material de aporte, zona afectada térmicamente y material base) de una unión soldada de acero CrMoV antes y después de un tratamiento térmico post-soldadura (PWHT) que consistió en un recocido a 705°C durante 10 horas. Para dicho análisis se han utilizado tanto ensayos de permeación como ensayos miniatura de punzonado (small punch test, SPT) en ambiente de hidrógeno (ensayos "in-situ"). La carga de hidrógeno se ha realizado mediante métodos electroquímicos, utilizando como electrolito una disolución 1 M H_2SO_4 + 0.25 g/L As_2O_3, y una densidad de corriente de 1 mA/cm^2. El efecto del hidrógeno sobre los distintos materiales se ha evaluado a través de la definición de índices de fragilización por hidrógeno (HEI) basados en varios parámetros característicos del ensayo SPT. Los resultados obtenidos vuelven a demostrar la aplicabilidad del ensayo SPT en la caracterización mecánica de uniones soldadas, y en la cuantificación del efecto fragilizador del hidrógeno cuando los ensayos se realizan en presencia de este elemento, ensayos con carga in-situ. El PWHT consigue homogeneizar el comportamiento mecánico de todas las zonas de la unión soldada, consiguiendo, además, mejorar su comportamiento frente al hidrógeno.

PALABRAS CLAVE: Fragilización por hidrógeno, unión soldada, ensayo miniatura SPT, PWHT.

ABSTRACT

This paper analyses the behavior in hydrogen environment of the characteristic zones (weld metal, heat affected zone and base metal) of a welded CrMoV joint before and after a post-welding heat treatment (PWHT) that consisted of an annealing at 705 °C for 10 hours. For this analysis, both permeation tests and miniature punch tests (small punch test, SPT) in hydrogen environment (in-situ tests) have been used. The hydrogen charge has been carried out in both cases by electrochemical methods, using as an electrolyte a solution 1 M H_2SO_4 + 0.25 g/L As_2O_3, and a current density of 1 mA/cm^2. The effect of hydrogen on the different materials was evaluated through the definition of hydrogen embrittlement indices (HEI) based on two characteristic parameters of the SPT test. The results obtained once again demonstrate the applicability of the SPT test in the mechanical characterization of welded joints, and in the quantification of the embrittlement effect of hydrogen when tests are carried out in the presence of this element (in-situ H-charging tests). The PWHT is able to homogenize the mechanical behaviour of all the regions of the welded joint, also managing to improve its behaviour in the presence of hydrogen.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement, weld joint, small punch test SPT, PWHT.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de fuentes de energía limpias es uno de los principales retos de la sociedad actual, frente a la gran problemática mundial que engloba el cambio climático y sus efectos. En este contexto, el hidrógeno se sitúa como uno de los vectores energéticos que está despertando mayor interés [1]. Pero el uso de este elemento como fuente de energía conlleva el desarrollo de la infraestructura necesaria para su transporte (redes de tuberías) y almacenamiento (depósitos a presión), que en su mayor parte serán de acero [2] y se construirán utilizando la soldadura como técnica de unión. En este contexto, y dado el efecto fragilizador que el hidrógeno ejerce sobre algunos aceros, será necesario analizar el comportamiento de aquellas familias susceptibles de ser utilizadas en la fabricación de dichas infraestructuras. Este es el caso de los aceros CrMoV, cuya microestructura les hace candidatos para la fabricación de recipientes a presión que deban trabajar en condiciones muy severas y necesiten un fuerte espesor de pared. Además, uno de los puntos críticos de estos recipientes de fuerte espesor se encuentra en las uniones soldadas, que incluso bajo los más estrictos controles de fabricación se caracterizan por presentar una elevada fragilidad, lo que requiere en muchos casos el uso de tratamientos térmicos post-soldadura (PWHT) e incluso tratamientos intermedios (ITT) en el curso de la fabricación [3].

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de un ambiente rico en hidrógeno en el comportamiento mecánico de las diferentes zonas características de una unión soldada de acero CrMoV, metal base (BM), metal fundido (WM) y zona afectada térmicamente (HAZ), utilizando para ello el ensayo Small Punch. Esta evaluación, además, se realizará sobre estas zonas inmediatamente después de la soldadura (as-welded: AW) y tras el tratamiento térmico post-soldadura (PWHT).

2. MATERIALES UTILIZADOS

Los materiales objeto de estudio eran los representativos de una unión soldada de un acero CrMoV (metal base, metal fundido y zona afectada térmicamente), tanto inmediatamente después de realizada la soldadura (BM_AW, WM_AW y HAZ_AW) como tras la realización de un tratamiento térmico post-soldadura (BM_PWHT, WM_PWHT y HAZ_PWHT) normalmente utilizado en este tipo de acero y que consistió en un recocido a 705°C mantenido durante 10 horas. En la investigación llevada a cabo por G. Álvarez et al. [4] se pueden encontrar más detalles tanto sobre la composición química de estos aceros como de los parámetros característicos con los que se realizó la soldadura. La figura 1 muestra una imagen representativa de las diferentes zonas de la soldadura analizada en condición AW.

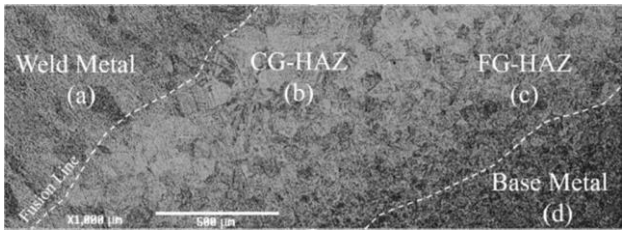


Figura 1. Micrografía de las diferentes zonas de la unión soldada (as-welded, AW) [4]

En ese mismo trabajo [4] también se obtuvieron las principales propiedades mecánicas a tracción (límite elástico, σ_{ys} y resistencia mecánica, σ_{ut}) y la tenacidad a fractura (J_{IC}) del BM y WM antes y después del PWHT, que a su vez se recogen en la Tabla 1. Obviamente, el reducido tamaño de la HAZ hace imposible la realización de este tipo de ensayos, por lo que no se dispone de estas propiedades para esa zona.

Tabla 1. Dureza HV1 y propiedades mecánicas a tracción y a fractura de las diferentes zonas de la unión.

CrMoV	*HV1*	σ_{ys} *[MPa]*	σ_{ut} *[MPa]*	J_{IC} *[kJ/m²]*
BM_AW	*228±2*	*597*	*710*	*622*
BM_PWHT	*206±2*	*550*	*695*	*649*
WM_AW	*381±11*	*1019*	*1120*	*22*
WM_PWHT	*222±2*	*533*	*631*	*630*
HAZ_AW	*405±7*	-	-	-
HAZ_PWHT	*247±6*	-	-	-

Por su parte, la Figura *2* recoge la variación de dureza Vickers *(HV1)* en las diferentes zonas de la unión soldada en ambas condiciones analizadas. Como puede observarse, antes del PWHT la dureza del BM sufre un incremento progresivo conforme nos desplazamos a través de HAZ hacia la línea de fusión, llegando prácticamente a duplicarse en la zona de grano grueso de la HAZ y estos altos valores de dureza prácticamente se mantienen en el WM. Tras el PWHT la dureza disminuye ligeramente en el MB, pero de forma drástica en las otras dos zonas, pudiendo decirse que el PWHT consigue homogeneizar la dureza en toda la unión. Los valores medios de la dureza en las distintas zonas se recogen en la tabla 1.

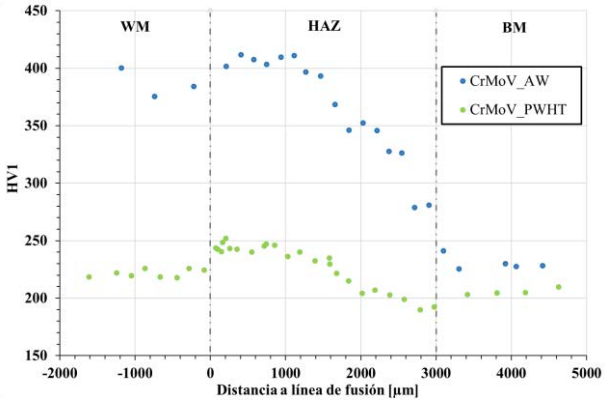


Figura 2. Perfiles de dureza de la unión soldada.

Para analizar más profundamente la interacción del hidrógeno en las diferentes microestructuras generadas durante la soldadura, se llevaron a cabo ensayos de permeación electroquímica obteniéndose el coeficiente de difusión efectivo *(D_{eff})* en las diferentes zonas. El electrolito utilizado en este ensayo ha sido una disolución 1 M H_2SO_4 + 0.25 g/L AS_2O_3 y se ha realizado con el dispositivo y procedimiento explicado con más detalle en el trabajo de A. Zafra et al. [5]. Haciendo uso de los resultados obtenidos del mismo ensayo de permeación electroquímica, también es posible estimar a concentración aparente de hidrógeno, C_{0app} (ppm), es decir, el hidrógeno generado en la superficie de carga de la muestra bajo las condiciones analizadas.

La Tabla *3* muestra, conjuntamente, los valores de ambos parámetros, D_{eff} y C_{0app}, obtenidos para cada una de las zonas de la soldadura antes y después del tratamiento térmico post-soldadura. Se puede observar una clara relación entre la dureza en cada zona y el comportamiento del material en presencia de hidrógeno. Conforme aumenta la dureza del material, menor es el coeficiente de difusión obtenido y mayor la concentración aparente de hidrógeno. De este modo, las grandes diferencias observadas entre el MB y el resto de zonas en el estado bruto de soldeo, prácticamente se anulan una vez aplicado el tratamiento térmico post-soldadura, consiguiéndose disminuir en más del 50% la cantidad de hidrógeno difusible en el WM y en la HAZ tras la aplicación del PWHT.

Tabla 3. Coeficientes de difusión efectivos y concentración aparente de hidrógeno en los materiales.

	D_{eff} [m²/s]		C_{0app} [ppm]	
Material	AW	PWHT	AW	PWHT
BM	2.63E-11	4.13E-11	5.5	3.4
HAZ	8.08E-12	3.47E-11	14.7	6.5
WM	1.25E-12	2.26E-11	11.0	4.7

3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA MEDIANTE EL SPT

3.1. Procedimiento experimental

Tras la preparación macrográfica de la unión soldada (Figura 3.1), que permitió identificar nítidamente las diferentes zonas características, se extrajeron lajas de 0.5 mm de espesor de las tres zonas de interés (WM, HAZ y BM) intentando conseguir siempre muestras lo más homogéneas posibles desde el punto de vista del material. En la figura 3.b, se esquematiza la sección transversal de las tres lajas (rectángulos azules), que se extendían longitudinalmente a lo largo del cordón. Finalmente, de las propias lajas se extrajeron, utilizando una cortadora de precisión, probetas SPT con unas dimensiones nominales de 10x10x0.5 mm³.

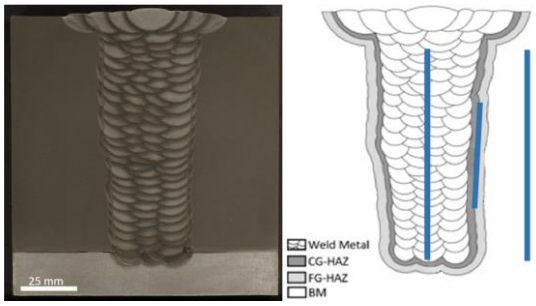


Figura 3. a) macrografía de la unión soldada y b) disposición de las lajas.[4]

El ensayo SPT se ha realizado con un dispositivo SPT fabricado en material cerámico y acoplado a una máquina electromecánica INSTRON de 5 kN de capacidad de carga. La medida del desplazamiento del punzón se realizó a través de un extensómetro tipo COD colocado entre la parte fija y la móvil. El dispositivo SPT utilizado (Figura *4*) cumple las recomendaciones de la norma UNE EN 10371 [6], con una matriz de apoyo con agujero central de 4 mm de diámetro y 0.2 mm de radio de acuerdo y utilizando un punzón con cabeza semiesférica de 2.5 mm de diámetro. Además, como puede verse en la figura 4, su diseño específico, permite introducir en la cavidad superior (contraria al punzón), el mismo electrolito utilizado en los ensayos de permeación (1 M H_2SO_4 + 0.25 g/L As_2O_3) y que se encontrará en contacto directo con la cara de la probeta sometida a tracción durante todo el ensayo. Gracias a un electrodo de Pt introducido en la cavidad del electrolito, se hace circular la corriente catódica a través de la probeta. Por su parte, y en base a resultados previos con materiales similares [7], se ha utilizado en esta ocasión una densidad de corriente de 1mA/cm² y una velocidad de ensayo de 0.02 mm/min, es decir, diez veces más lenta que la establecida en la norma [6], dado que el uso de estas condiciones producía comportamientos más frágiles en presencia de hidrógeno (ensayos con carga in-situ).

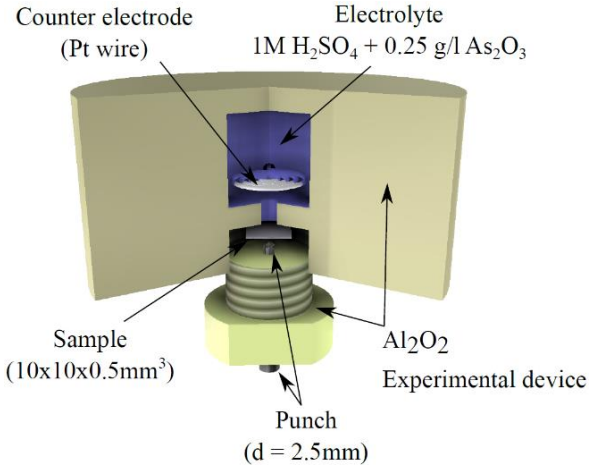


Figura 4. Dispositivo SPT con carga de hidrógeno [4]

Una vez finalizados los ensayos, se analizan las curvas carga-desplazamiento del punzón, obteniéndose los valores de carga y desplazamiento normalmente utilizados en el cálculo de los parámetros mecánicos a tracción mediante el uso de las ecuaciones[8]:

$$\sigma_{ys} = 0.346 \cdot \frac{Py}{t^2} \ [MPa] \qquad (1)$$

$$\sigma_{ut} = 0.277 \cdot \frac{Pm}{dm*t} \ [MPa] \qquad (2)$$

Donde P_y es la carga correspondiente al método de la pendiente elástica desplazada un valor igual al espesor de la probeta, t, dividido por 10 [8], P_m y d_m los valores de carga y desplazamiento correspondientes al punto de carga máxima del ensayo y los valores de las constantes son los propuestos por T.E. García et al. [8]. No obstante, y según la propuesta recogida en [8], cuando el comportamiento del material es muy poco dúctil (comportamiento elástico-lineal), la expresión que mejor representa la relación entre la resistencia a la tracción y la carga P_m es semejante a la utilizada para el límite elástico, es decir:

$$\sigma_{ut} = 0.346 \cdot \frac{Pm}{t^2} \ [MPa] \qquad (3)$$

Por su parte, una vez ensayadas, y utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido, todas las probetas fueron sometidas a un análisis fractográfico que además del aspecto general del fallo exhibido por las mismas, nos permite analizar los diferentes micromecanismos de fallo. Por último, y utilizando una cortadora de precisión, las probetas fueron seccionadas por la zona de rotura, con objeto de medir con precisión su espesor final, t_f, en dicha zona, como queda reflejado en la figura 5.

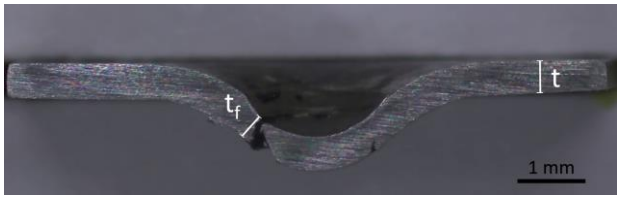


Figura 5. Sección transversal de probeta SPT tras el ensayo. Zonas de medida de espesor inicial, t y final t_f.

La relación entre el espesor inicial de la probeta y el final en la zona de rotura permite calcular la deformación biaxial equivalente, ε_{qf} (ecuación 4), parámetro que a su vez está estrechamente relacionado con la tenacidad a la fractura del material (ecuación 5) cuando el comportamiento de éste es suficientemente tenaz [8].

$$\varepsilon_{qf} = \ln \frac{t}{t_f} \qquad (4)$$

$$J_{Ic} = 1695\ \varepsilon_{qf} - 1320\ \left[\frac{kJ}{m^2}\right] \qquad (5)$$

Pero además de la deformación biaxial equivalente, otro parámetro que ha demostrado tener interés en el análisis del comportamiento a fractura de los materiales y más concretamente en la fragilización por hidrógeno a través del SPT, es la energía de fractura, definida como el área bajo la curva hasta la carga máxima, dividida por el espesor de la probeta al cuadrado (W_m/t^2) [4].

No obstante, sea cual sea el parámetro mecánico utilizado, la cuantificación del efecto del hidrógeno en el comportamiento de los materiales, se realiza a través de los denominados índices de fragilización por hidrógeno (Hydrogen Embrittlement Index, *HEI*), a través del análisis de la variación que experimenta cualquier propiedad mecánica, X, cuando se mide en presencia de hidrogeno, X_H, o en ausencia de él, X_{air}:

$$HEI_X = \frac{X_{air} - X_H}{X_{air}} \cdot 100\ [\%] \qquad (6)$$

De este modo, hablaremos de HEI_{Wm} si el parámetro utilizado en la cuantificación de la fragilización es la energía de fractura o de $HEI_{\varepsilon qf}$ si es la deformación biaxial equivalente.

3.2. Comportamiento mecánico de la unión en ausencia de hidrógeno: Efecto del PWHT

La figura 6 recoge conjuntamente, las curvas carga-desplazamiento representativas de las tres zonas características de la unión tanto en la condición AW como PWHT. En todos los casos los materiales mostraron un comportamiento predominantemente dúctil, con una rotura característica en forma de "sonrisa". Las curvas ya indican los mayores valores de resistencia mostrados por el WM y la HAZ antes del tratamiento térmico. Sin embargo, cuando se aplica el PWHT las curvas representativas de todos los materiales se igualan, con un comportamiento similar al exhibido por el metal base de partida. En la Tabla 4 se recogen los parámetros SPT más relevantes.

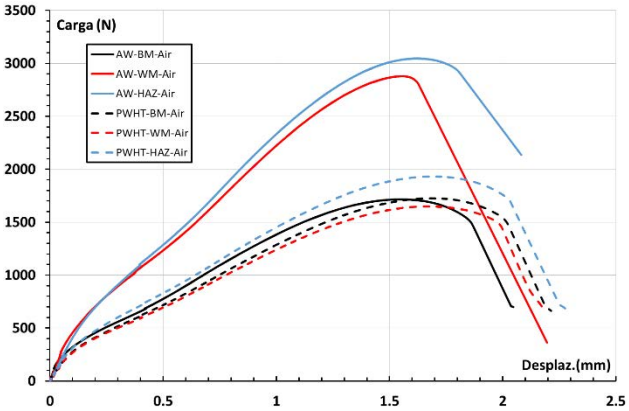


Figura 6. Curvas SPT de las zonas de la soldadura AW y tras el PWHT.

Tabla 4. Parámetros SPT de los materiales analizados.

Material		P_y/t^2	$P_m/t{\cdot}d_m$	ε_{qf}	W_m/t^2
AW	BM	1404	2204	1.23	7641
	WM	2686	3690	0.77	10478
	HAZ	2406	3755	0.94	12447
PWHT	BM	1418	1993	1.15	7155
	WM	1526	2001	1.12	7246
	HAZ	1651	2159	1.18	7356

Por su parte, en la Tabla 5 se presentan las propiedades mecánicas a tracción y a fractura calculadas utilizando las ecuaciones (1), (2) y (5). Señalar, en primer lugar, los buenos resultados obtenidos cuando se comparan estas propiedades con las obtenidas mediante los ensayos convencionales en el caso del BM y WM (Tabla 1). Esto vuelve a confirmar la aplicabilidad del ensayo SPT y permite aceptar como totalmente válidas las propiedades obtenidas en el caso de la HAZ, si bien su tenacidad no puede ser estimada con precisión al mostrar un valor de deformación biaxial por debajo del umbral estimado para la aplicación de la expresión (5) [8]. Los resultados obtenidos para las tres zonas tras el PWHT muestran una homogeneización de las propiedades.

Tabla 5. Propiedades mecánicas generales obtenidas por ensayos SPT.

	σ_{ys} [MPa]		σ_{ut} [MPa]		J_{IC} [kJ/m^2]	
	AW	PWHT	AW	PWHT	AW	PWHT
BM	486	490	610	552	773	637
WM	929	528	1022	554	<40*	580
HAZ	950	571	1040	598	280	683

**Deformación biaxial inferior al umbral.*

3.2. Fragilización por hidrógeno de la unión (AW)

La Figura 7 muestra las curvas SPT representativas de las diferentes zonas de la soldadura antes del tratamiento térmico cuando son ensayadas en condiciones de carga de hidrógeno in-situ. A modo de comparación, también se han vuelto a representar las correspondientes a estos materiales ensayados al aire (curvas a trazos). El efecto del ambiente de hidrógeno queda patente en todas las zonas de la soldadura, que presentan curvas SPT mucho más cortas, con valores de carga y desplazamiento máximo mucho menores que las originales. Por su parte, como se aprecia en la Figura 8, el aspecto de las fracturas de las probetas ensayadas en ambiente de hidrógeno (Figura 8.b), con signos evidentes de fragilidad, es también, muy diferente al original (Figura 8.a).

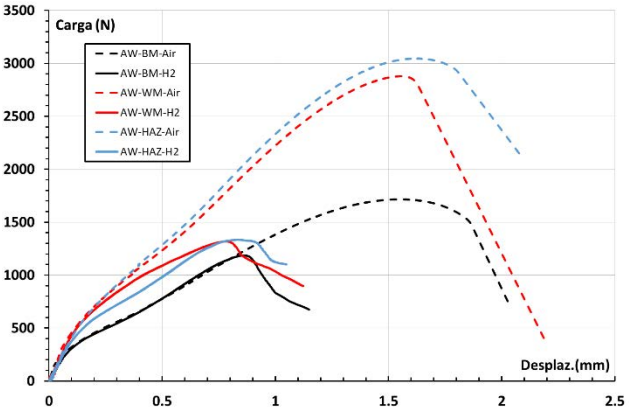
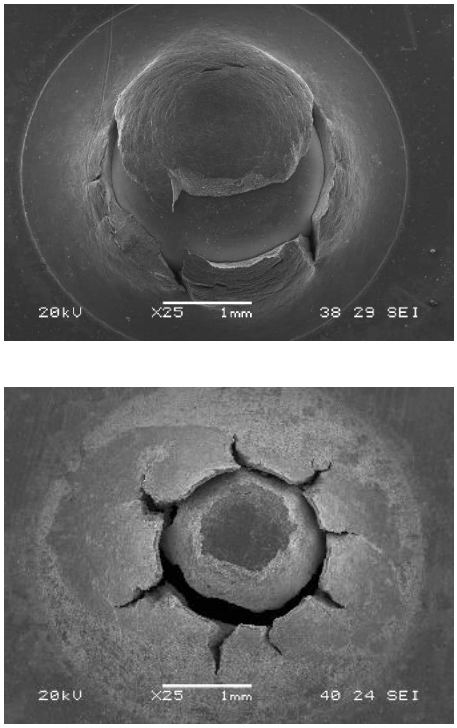


Figura 7. Curvas SPT soldadura AW.



(a)

(b)

Figura 8. Superficies de fractura de probetas SPT en condición AW: (a) WM-Aire; (b) WM- H_2.

Calculados los parámetros P_y/t^2 y $P_m/(t \cdot d_m)$ necesarios para el cálculo del límite elástico y la resistencia a la tracción a partir de las expresiones (1) y (2), se obtiene que, tal como ocurre en los ensayos de tracción, estos parámetros no se ven afectados por la presencia de hidrógeno. No ocurre lo mismo con la deformación biaxial equivalente, ε_{qf}, y la energía de fractura, W_m/t^2. En la Tabla 6 se recogen los valores medios de dichos parámetros en los ensayos in-situ, así como el índice de fragilización obtenido cuando se utiliza cada uno de ellos. Como puede observarse, antes del tratamiento térmico, e independientemente del parámetro elegido, el efecto fragilizador del hidrógeno es superior en el WM y sobre todo en la HAZ que en el BM.

Tabla 6. Índices de fragilización por hidrógeno de los materiales en condición As Welded (AW).

Material	ε_{qf}	HEIε_{qf} [%]	W_m/t^2	HEI$_{Wm}$ [%]
BM_AW	0.33	73	3362	56
WM_AW	0.17	77	3644	68
HAZ_AW	0.20	79	3282	74

3.3. Fragilización por hidrógeno de la unión tras el PWHT.

La Figura 9 muestra las curvas SPT representativas de las diferentes zonas de la soldadura tras el PWHT cuando son ensayadas en condiciones de carga de hidrógeno in-situ. A modo de comparación, también se han vuelto a representar las correspondientes a estos materiales ensayados al aire (curvas a trazos). También en este caso el efecto fragilizador del hidrógeno queda claramente patente en todos los materiales evaluados, si bien ahora todas las zonas de la soldadura muestran un comportamiento muy similar en presencia de hidrógeno, que se constata a partir de unos índices de fragilización por hidrógeno prácticamente idénticos para las tres zonas de la soldadura (Tabla 7).

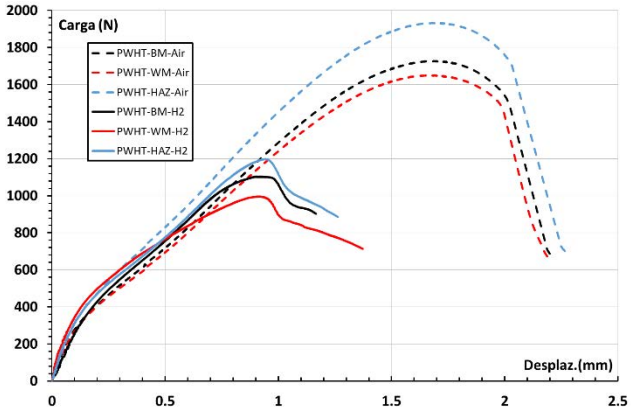


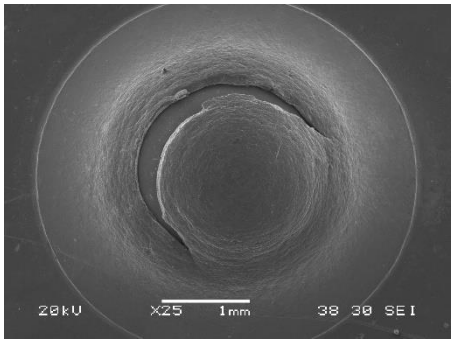
Figura 9. Curvas SPT soldadura tras PWHT.

Por su parte, la figura 10 recoge el aspecto de la superficie de fractura del BM_PWHT ensayado al aire (Figura 10.a) y en presencia de hidrógeno (Figura 10.b). Como puede observarse, los signos de fragilización son claramente visibles, con roturas que pueden describirse como una mezcla de comportamientos, entre la

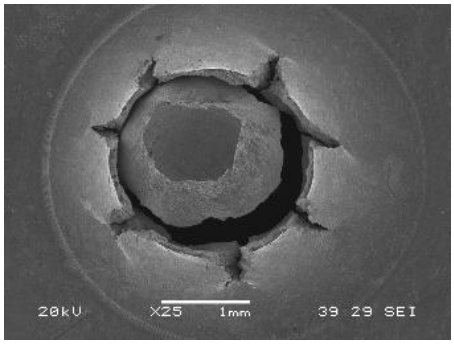
típicamente dúctil (grieta semicircular) y las grietas radiales en forma de estrella, representativas de un comportamiento frágil.

Tabla 7. Índices de fragilización por hidrógeno de los materiales tras el PWHT

Material	ε_{qf}	HEIε_{qf} [%]	W_m/t^2	HEI$_{Wm}$ [%]
BM_PWHT	0.32	73	2464	64
WM_PWHT	0.29	74	2423	65
HAZ_PWHT	0.31	73	2897	61



(a)



(b)

Figura 10. Superficies de fractura de probetas SPT tras PWHT: (a) BM-Aire; (b) BM-H_2.

Comparando, por último, los índices de fragilización de los materiales antes (tabla 6) y después (tabla 7) del PWHT, se aprecia como este tratamiento consigue mejorar, aunque de manera muy ligera, el comportamiento de los mismos frente al hidrógeno.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un estudio de la influencia del hidrógeno en las diferentes zonas de una unión soldada antes y después de un tratamiento térmico post-soldadura, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- El ensayo SPT ha permitido obtener las propiedades mecánicas de las diferentes zonas de la unión soldada, incluida la zona afectada térmicamente, de la cual no se pueden extraer probetas normalizadas.

- Para las condiciones electroquímicas de carga de hidrógeno utilizadas, el ensayo SPT ha conseguido detectar el fenómeno de fragilización en todas las zonas de la unión soldada, antes y después del PWHT.

- Se han definido unos índices de fragilización, basados tanto en la deformación biaxial equivalente, HEIε_{qf}, como en la energía de fractura, HEI$_{Wm}$, que permiten estimar, cuantitativamente, el efecto del hidrógeno en los diferentes materiales

- El PWHT consigue homogeneizar el comportamiento mecánico de las diferentes zonas de la unión soldada, cuya respuesta pasa a ser muy similar tanto en presencia de hidrógeno como en ausencia de este elemento. Con este tratamiento, además, mejora ligeramente el comportamiento frente al hidrógeno de la zona fundida y de la HAZ.

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación recibida en el marco del proyecto PID2021-124768OB-C22 y al Principado de Asturias por la AYUD-2021-50985. A los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo por el uso del MEB.

REFERENCIAS

[1] R. Delaporte-Mathurin, E. Hodille, J. Mougenot, G. De Temmerman, Y. Charles, and C. Grisolia, "Parametric study of hydrogenic inventory in the ITER divertor based on machine learning," *Sci. Rep.*, vol. 10, 1 (2020) 1–12.

[2] G. Álvarez, L. B. Peral, C. Rodríguez, T. E. García, and F. J. Belzunce, "Hydrogen embrittlement of structural steels: Effect of the displacement rate on the fracture toughness of high-pressure hydrogen pre-charged samples," *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (29), (2019) 15634–15643

[3] L. B. Peral, A. Zafra, J. Belzunce, and C. Rodríguez, "Effects of hydrogen on the fracture toughness of CrMo and CrMoV steels quenched and tempered at different temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44 (7), (2019) 3953–3965.

[4] G. Álvarez, A. Zafra, C. Rodríguez, F. J. Belzunce, and I. I. Cuesta, "SPT analysis of hydrogen embrittlement in CrMoV welds," *Theor. Appl. Fract. Mech.*, 110 (2020), 102813.

[5] A. Zafra, J. Belzunce, and C. Rodríguez, "Hydrogen diffusion and trapping in 42CrMo4 quenched and tempered steel: Influence of quenching temperature and plastic deformation," *Mater. Chem. Phys.*, 255, (2020) 123599.

[6] "Norma UNE-EN 10371.Materiales metálicos. Método de ensayo miniatura de punzonado." 2022.

[7] G. Álvarez, V. Arniella, F. J. Belzunce, and C. Rodríguez, "Study of the influence of current density and displacement rate on hydrogen embrittlement using Small Punch Tests," *Theor. Appl. Fract. Mech.*, (2023) 103838.

[8] T. E. García, C. Rodríguez, F. J. Belzunce, and C. Suárez, "Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test," *J. Alloys Compd.*, 582, (2014) 708–717.

OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN ACEROS MARAGING FABRICADOS SIN COBALTO Y SIN MOLIBDENO MEDIANTE "SELECTIVE LASER MELTING" (SLM)

I. Pérez-Gonzalo[1], A. González-Pociño[1], F. Alvarez-Antolin[1*]

[1] Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Oviedo
Escuela Politécnica de Mieres. Mieres. España
[*] Persona de contacto: alvarezflorentino@uniovi.es

RESUMEN

Los aceros maraging son aceros martensíticos sin C. Sus principales aleantes son Ni, Co, Mo, Ti y Al. Estos aceros son sometidos a un tratamiento de disolución y posterior envejecimiento a temperaturas en el rango de 450ºC a 600ºC. Las reacciones de envejecimiento producen un fuerte endurecimiento atribuido a la precipitación de Ni_3(Ti, Mo) y Fe_2Mo. La presencia de austenita retenida y de fases de Laves resulta desfavorable para la resistencia a tracción. La formación de austenita inversa, o revertida, se debe al enriquecimiento en elementos estabilizadores de la austenita. El proceso Selective Laser Melting (SLM) puede caracterizarse en términos de densidad de energía y un defecto importante que puede perjudicar la unión entre capas, afectando a su fractura, es el "balling". En este trabajo, se analiza la cinética de envejecimiento de un acero maraging, fabricado mediante SLM, sin Co, sin Mo y con contenidos reducidos en Ni. Para ello se sometió el material a diferentes temperaturas de envejecimiento, entre 460 y 580 ºC, y a diferentes tiempos de permanencia. Se realizaron ensayos de dureza, tracción, Charpy y se analizó la facies de fractura. Se detectaron fallos en la parametrización del proceso de fabricación.

PALABRAS CLAVE: aceros maraging, envejecimiento, selective laser melting, balling.

ABSTRACT

Maraging steels are martensitic steels without C. Their main alloy elements are Ni, Co, Mo, Ti and Al. These steels undergo solution treatments and subsequent ageing at temperatures in the range of 450ºC to 600ºC. The ageing reactions cause a strong hardening attributed to the precipitation of Ni_3(Ti, Mo) and Fe_2Mo. The presence of retained austenite and Laves phases is unfavourable for tensile strength. The formation of reverse austenite is due to the enrichment of austenite stabilising elements. The Selective Laser Melting (SLM) process can be characterised in terms of energy density and an important defect that can impair the interlayer bonding, affecting its fracture, which is "balling". In this work, the ageing kinetics of a maraging steel, manufactured by SLM, without Co, without Mo and reduced Ni content, is analysed. For this purpose, the material undergoes different ageing temperatures, between 460 and 580 ºC, and different holding times. Hardness, tensile and charpy tests were carried out and the fracture facies were analysed. Faults were detected in the process parameters that caused bonding defects in the specimens.

KEYWORDS: maraging steel, aging, selective laser melting, balling.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros maraging son aceros martensíticos reforzados por la precipitación de compuestos intermetálicos durante un tratamiento de envejecimiento [1-4]. Estos aceros son ampliamente utilizados en aplicaciones que requieren alta resistencia y buena tenacidad, por ejemplo, en piezas de aeronaves o componentes de reactores nucleares [1]. Son aleaciones de Fe con Ni, Co, Mo y Ti. En el estado templado su microestructura es martensítica. Esta martensita no contiene C y presenta alto contenido de Ni. El efecto de endurecimiento se produce por la precipitación de partículas finas de Ni_3(Ti,Mo) y Fe_2Mo en el rango de 450–650°C [2,5,6]. El Ti es el agente fortalecedor más efectivo en estos aceros. El contenido de C debe evitarse, para eludir la formación de carburos de Ti [7]. Si la composición química de la austenita permanece heterogénea por encima de AC_3, la austenita localmente enriquecida en elementos de aleación no se transforma en martensita durante el enfriamiento rápido y permanece estable hasta la temperatura ambiente [8]. Un aumento de la cantidad de austenita retenida implica, generalmente, un aumento de la ductilidad y de la tenacidad al impacto, a costa de una disminución en la resistencia a tracción [8]. Si la temperatura de austenización es inferior a 900 ºC pudiera no producirse

la disolución de las fases de Laves. Estos compuestos presentan estequiometría AB_2, del tipo (Ti, Mo) (Fe, Cr, Ni)$_2$, y permanecen integradas en las lajas de la martensita tras el enfriamiento [7]. La presencia de austenita retenida y de fases de Laves resulta desfavorable para la resistencia mecánica [4]. La formación de austenita inversa, o revertida, se debe al enriquecimiento en elementos estabilizadores de la austenita [8]. La austenita formada en el envejecimiento se denomina inversa. El porcentaje de esta austenita aumenta al incrementarse la temperatura y el tiempo de envejecimiento [9]. Li y Yin [10] sugieren que la austenita inversa resulta de la disolución parcial de Ni_3(Ti,Mo) y la formación de Fe_2Mo. Esta austenita se encuentra enriquecida en Ni, por lo que resulta muy estable y no se transforma al enfriarse a temperatura ambiente [4,11-14]. El proceso de fabricación "Selective Laser Melting" (SLM) se engloba dentro de los procesos "Powder Bed Fusion" (PBD) de la fabricación aditiva (AM). Mediante este proceso las partículas de polvo metálico se funden completamente. En consecuencia, el proceso de fusión por láser va acompañado del desarrollo de tensiones residuales, que surgen de los altos gradientes térmicos presentes en el material. El proceso SLM puede caracterizarse en términos de densidad de energía [15]. Además de los defectos inherentes a las tensiones térmicas, el "balling" es el defecto más importante que perjudica la unión entre capas. Este fenómeno ocurre cuando el material fundido no humedece el sustrato subyacente debido a la tensión superficial, que tiende a esferoidizar el líquido [16]. Para eliminar este defecto se recomienda elevar la densidad de energía. Es decir, elevar la potencia del láser, reducir la velocidad de escaneo y la distancia entre líneas de escaneo. También es recomendable reducir el espesor de la capa de fusión y eliminar el oxígeno presente durante el proceso [15-20]. En este trabajo, se pretende analizar la cinética de envejecimiento de un acero maraging, fabricado mediante el proceso Selective Laser Melting (SLM), sin Co, sin Mo y reduciendo el contenido en Ni lo cual permite disminuir considerablemente el coste. Para ello se sometió el material a diferentes temperaturas de envejecimiento, entre 460 y 580 ºC, y a diferentes tiempos de permanencia. Se realizaron ensayos de dureza, tracción y charpy y se analizó la facies de fractura.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se analizó la cinética de envejecimiento de un acero maraging, sin Co, sin Mo y con reducido contenido en Ni. La Tabla 1 muestra la composición química. Previamente, mediante análisis dilatométrico se determinó la temperatura de austenización. A su vez, Mediante Difracción de Rayos X se determinó el porcentaje y tipos de fases cristalinas precipitadas. El difractómetro empleado fue el PANalytical X'Pert Pro MPD, con fuente emisora de Mo. La determinación del porcentaje de fases cristalinas se ha realizado utilizando el método de afinamiento estructural de Rietveld. Para ello, a partir del registro de las gráficas de difracción, se realizó un afinamiento estructural empleando los ficheros de información cristalográfica presentes en la base de datos de estructuras inorgánicas ICSD (versión 2016) pertenecientes a las fases que, según la literatura técnica, podrían encontrarse precipitadas tras los diversos tratamientos térmicos. Se realizaron ensayos de dureza sobre muestras envejecidas a partir de muestras en estado de suministro ("as print") y a partir de muestras austenizadas. El tratamiento de austenización se realizó a 1000 ºC, con tiempos de permanencia de 30 minutos y enfriamiento en agua. Los tratamientos de envejecimiento se realizaron entre 460 y 580 ºC, y a diferentes tiempos de permanencia, hasta un máximo de 10 horas. Se ensayaron a tracción e impacto probetas envejecidas a estas mismas temperaturas, con los tiempos de maduración más cortos una vez alcanzada la "meseta" de dureza. Para revelar la microestructura del material y la facies de fractura se emplearon el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5600, equipado con el sistema de microanálisis por dispersión de rayos X característicos (SEM-EDX), el estereomicroscopio de fluorescencia Leica M205FA y el microscopio láser confocal espectral leica TCS-SP8X. Todos estos equipos pertenecen a los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Tabla 1. Composición química del acero (wt.%)

Cr	Ni	Si	Ti	Cu	Fe
8	7	1	1	1	resto

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra los resultados del análisis dilatométrico. Puede observarse que la transformación de ferrita en austenita ocurre en el intervalo 700-800 ºC, resultando un poco más retrasada, en su comienzo, en la muestra austenizada. A partir de los 800 ºC, en ambos casos, la microestructura se encuentra plenamente austenizada.

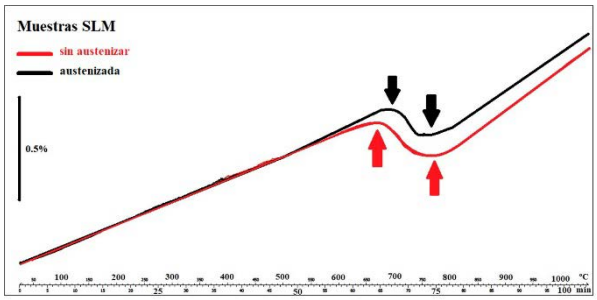


Figura 1. Curvas dilatométricas.

La Tabla 2 muestra los porcentajes en peso y el parámetro de red de la única fase cristalina detectada por Difracción de Rayos X en las muestras sin austenizar y tras austenización.

Las Figuras 2 y 3 muestran los perfiles de dureza de las muestras austenizadas y no austenizadas a diferentes temperaturas de envejecimiento. En todos los casos los

picos de dureza se encuentran por encima de los 600 HV, aunque resultan algo más elevados en las muestras austenizadas. Parece constatarse que estos picos se alcanzan antes a temperaturas más altas, aunque una vez alcanzado, la pendiente de ablandamiento es mucho más pronunciada.

Tabla 2. Resultados del análisis DRX

Muestra	Ajuste de Rietveld	Fase	a (Å)	wt. %
Sin austenizar	R_{wp}=11.8 Chi^2=1.82	Ferrita	2.874	100
Austenizada	R_{wp}=11.8 Chi^2=2.36	Ferrita	2.874	100

La dureza más alta que se alcanzó fue 642 HV sobre la muestra austenizada y envejecida a 460 ºC durante 4 horas. Entre las muestras no austenizadas, la mayor dureza alcanzada fue 616 HV sobre la muestra envejecida a 460 ºC durante 2 horas. La dureza en el estado "as print" fue de 366 HV y tras el tratamiento de austenización bajó ligeramente hasta un promedio de 323 HV.

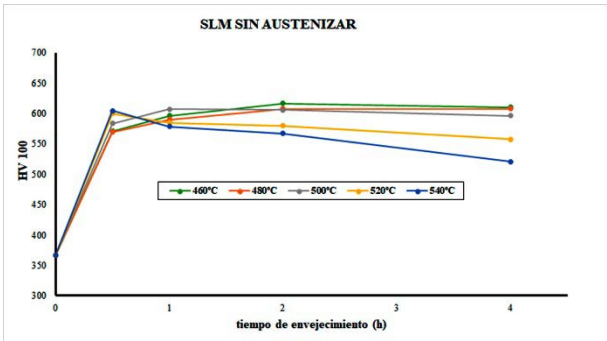


Figura 2. Perfil de durezas en muestras no austenizadas.

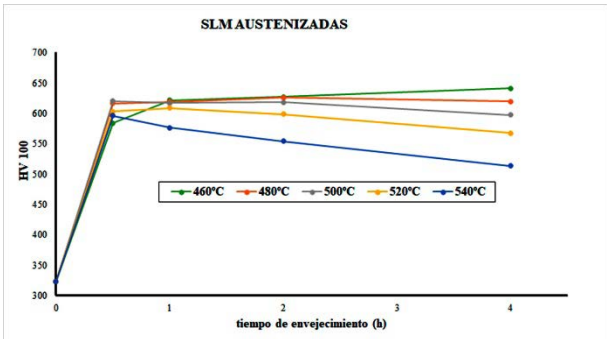


Figura 3. Perfil de durezas en muestras austenizadas.

Las Figuras 4 y 5 muestran las tensiones de rotura nominales obtenidas tras los tratamientos de envejecimiento en las muestras no austenizadas y austenizadas. Los tiempos de envejecimiento coincidieron con los tiempos en los que se alcanzaron los picos de dureza. Se observa una gran variabilidad resulta imposible correlacionar los resultados de dureza con los de tracción. Posteriormente se comprobó, que esto se debe a defectos de unión entre capas, que otorgan una elevada variabilidad e incertidumbre a los resultados. Todas las fracturas ocurrieron en el rango elástico, salvo en las probetas envejecidas a 580ºC. Estas probetas presentaron una pequeña deformación plástica antes de la fractura, lo que sugiere que a esta temperatura ya ha comenzado a formarse la austenita inversa. Todas las probetas sin envejecer sufrieron deformación plástica antes de la fractura. Las tensiones de rotura promedio de las probetas as print" y austenizadas fueron muy similares, alcanzando 936 MPa y 887 MPa respectivamente. La Figura 6 muestra los resultados de los ensayos Charpy. Se constata que las probetas envejecidas presentan una resistencia al impacto muy baja (en el entorno de los 4 J/cm^2) y muy inferior a la medida en el estado "as print" y tras el tratamiento de austenización, 140 y 200 J/cm^2 respectivamente, a pesar de los defectos de unión entre capas.

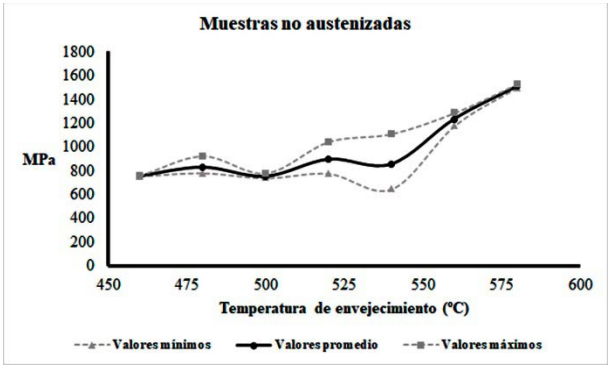


Figura 4. Perfil de resistencia a tracción en muestras no austenizadas.

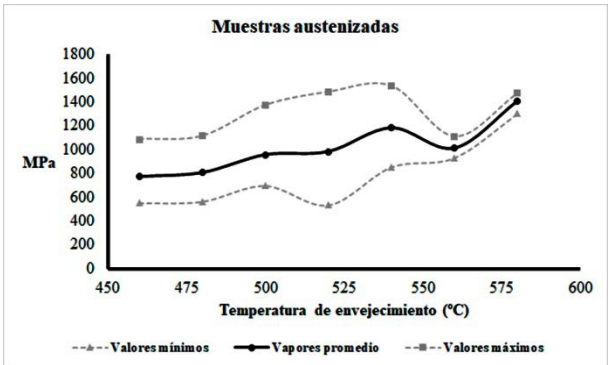


Figura 5. Perfil de resistencia a tracción en muestras austenizadas.

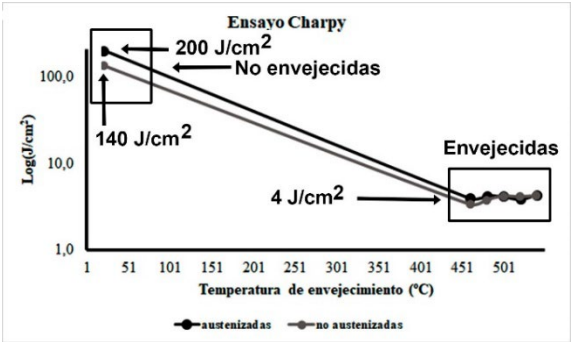


Figura 6. Resultados promedio de los ensayos Charpy

La Figura 7 muestra la facies de fractura de una de las probetas de tracción en estado “as print”. Puede observarse que presenta una clara deformación plástica. Sin embargo, la fractura es absolutamente frágil tras los tratamientos de envejecimiento, ver Figura 8.

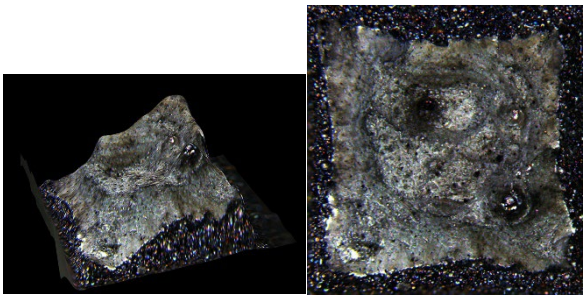


Figura 7. Facies de fractura de una probeta de tracción en estado “as print”

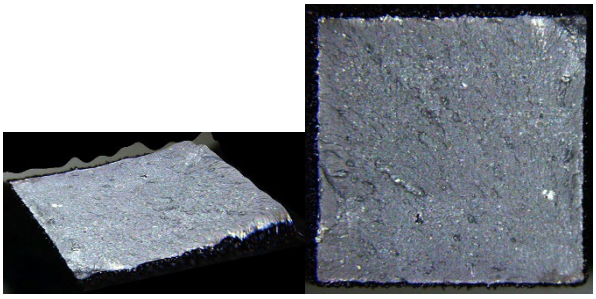
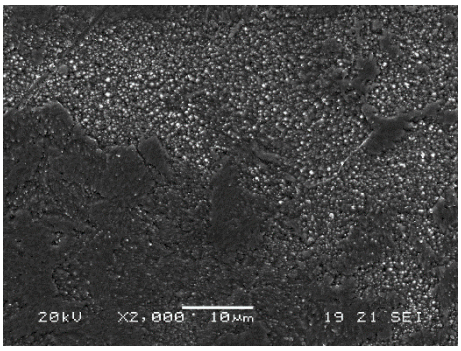
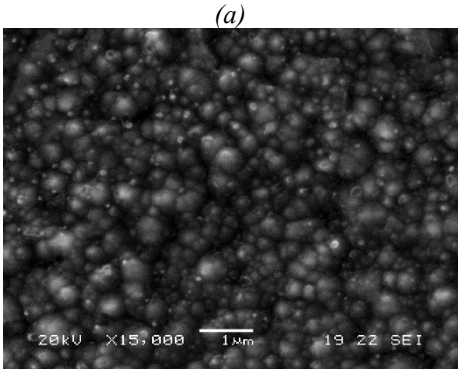


Figura 8. Facies de fractura de una probeta de tracción tras un el envejecimiento a 540 ºC

Las Figuras 9 y 10 muestran la microestructura de las muestras en estado “as print” y tras el tratamiento de austenización. Como se desprende del análisis DRX, ambas microestructuras deberían presentar una estructura monofásica (martensita). Sin embargo, las Figuras 9(a) y 10(a) parecen presentar una estructura bifásica. A mayores aumentos (15000x), Figuras 9(b) y 10(b), puede observarse que ambas muestras presentan amplias áreas con “balling”. En estas áreas la unión entre capas es muy deficiente. Este defecto de fabricación justifica los bajos tenores de resistencia a tracción y a impacto que presentaron las muestras. Se observa un aumento de la resistencia a tracción y la existencia de deformación plástica en aquellas probetas envejecidas a 580 ºC (Figura 5). Esto sugiere la formación de austenita inversa. También se han detectado otros defectos como la soldadura deficiente polvo metálico atomizado. Un ejemplo se muestra en las Figuras 11 y 12. Estas partículas tienen un tamaño promedio de 30 micras. En la Figura 12 se muestra la facies de fractura de probetas envejecidas rotas en el ensayo Charpy. Puede observarse la presencia de múltiples “hoyuelos” que se encontraban ocupados por partículas atomizadas sin soldar.

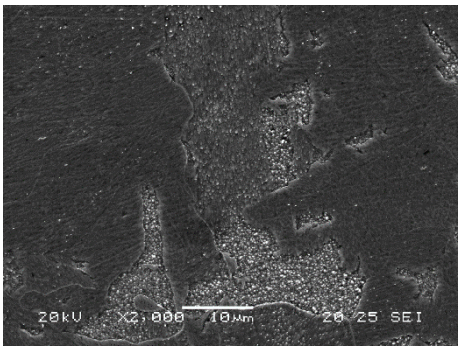


(a)

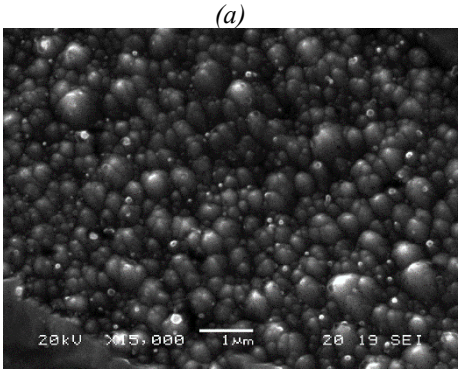


(b)

Figura 9. Fenómeno de “balling” en una de las probetas en estado “as print”

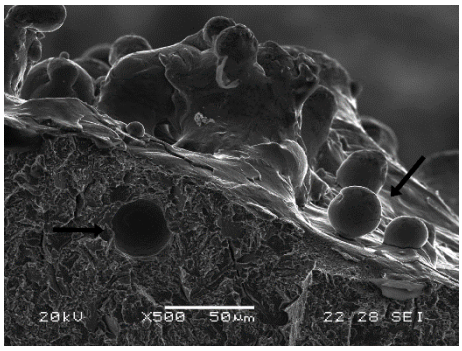


(a)

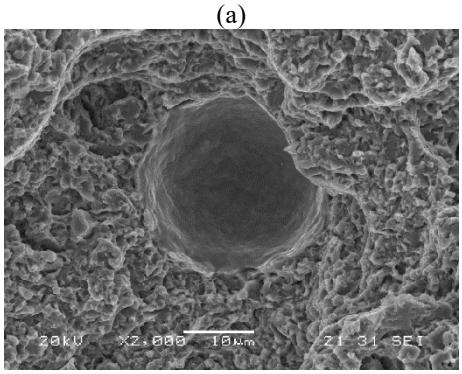


(b)

Figura 10. Fenómeno de “balling” en una de las probetas austenizadas

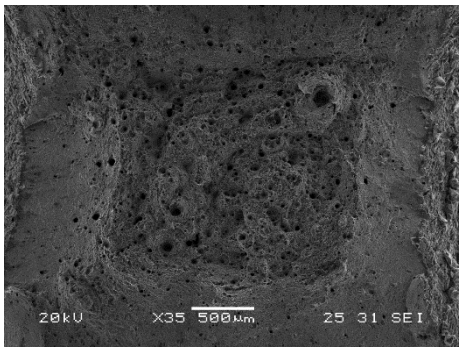


(a)

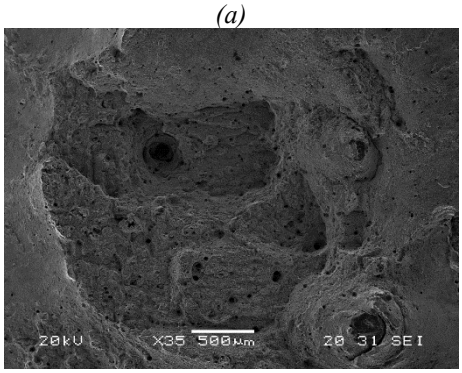


(b)

Figura 11. Huecos de partículas atomizadas sin soldar en probeta de tracción



(a)



(b)

Figura 12. Facies de fractura de probetas envejecidas, en probetas Charpy

La Figura 13 muestra la microestructura de probetas sobre envejecidas a 540 ºC durante 72 horas. Puede observarse la precipitación de equilibrio y engrosamiento, de la fase $Ni_3(Ti, Mo)$.

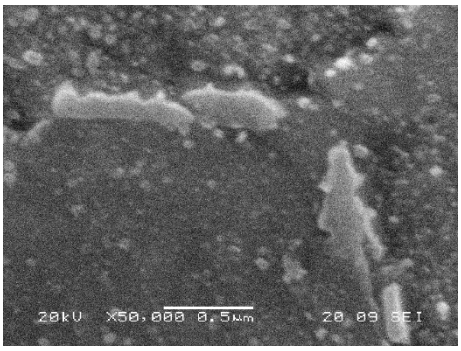


Figura 13. Precipitados de endurecimiento estructural en muestras sobre envejecidas.

4. CONCLUSIONES

Se analizó la cinética de envejecimiento y la resistencia a la fractura de un acero maraging, fabricado mediante el proceso Selective Laser Melting, sin Co, sin Mo y con contenidos reducidos en Ni. Las principales conclusiones son:

1. La austenización completa se alcanza a 800 ºC
2. En el estado "as print" la microestructura es plenamente martensítica.
3. Se constata la formación de austenita inversa a partir de envejecimientos a 560 ºC.
4. Tras los tratamientos de envejecimiento todos los picos de dureza se encuentran por encima de los 600 HV, aunque resultan algo más elevados en las muestras austenizadas.
5. Los picos de dureza se alcanzan antes a temperaturas de envejecimiento más altas, aunque las velocidades de ablandamiento son después más pronunciadas.
6. La dureza más alta fue 642 HV sobre la muestra austenizada y envejecida a 460 ºC durante 4 horas.
7. Las fracturas de todas las probetas envejecidas fueron frágiles. Únicamente se mostró deformación plástica en aquellas probetas no envejecidas.
8. Se constató una elevada densidad de "balling" y la presencia de polvo metálico atomizado sin soldar por una deficiente unión entre capas.
9. Estos defectos disminuyen considerablemente la resistencia mecánica del material, generando inconsistencia y variabilidad en la caracterización estructural del material.

REFERENCIAS

[1] Rosenauer, A.; Brandl, D.; Ressel, G.; Lukas, S.; Monschein, S.; Stockinger, M.; Schnitzer, R. Influence of delta ferrite on the impact toughness of a PH 13-8 Mo maraging steel. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2022**, *856*, doi:10.1016/j.msea.2022.144024.

[2] Viswanathan, U.K.; Tewari, R.; Dey, G.K. Precipitation hardening in Monel K500, 17-4 PH stainless steel and 350 Grade Maraging

Steel. *Transactions of the Indian Institute of Metals* **2006**, *59*, 107-121.

[3] Wang, G.; Yan, Y.; Li, J.; Huang, J.; Qiao, L.; Volinsky, A.A. Microstructure effect on hydrogen-induced cracking in TM210 maraging steel. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2013**, *586*, 142-148, doi:10.1016/j.msea.2013.07.097.

[4] Lian, Y.; Ma, M.; Zhang, J.; Huang, J.; Gao, W.; Zhang, Z.; Zhao, C. Influence of Austenitizing Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of an Fe-Cr-Ni-Mo-Ti Maraging Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2019**, *28*, 5466-5475, doi:10.1007/s11665-019-04279-6.

[5] Tavares, S.S.M.; Abreu, H.F.G.; Neto, J.M.; da Silva, M.R.; Popa, I. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *358*, 152-156, doi:10.1016/s0925-8388(03)00335-9.

[6] Tewari, R.; Mazumder, S.; Batra, I.S.; Dey, G.K.; Banerjee, S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. *Acta Materialia* **2000**, *48*, 1187-1200, doi:10.1016/s1359-6454(99)00370-5.

[7] Chales, R.; Martins Cardoso, A.d.S.; Pires Garcia, P.S.; da Igreja, H.R.; de Almeida, B.B.; Noris, L.F.; Pardal, J.M.; Maior Tavares, S.S.; da Silva, M.M. Behavior of constitutive models from slow strain rate test of maraging 300 and 350 steels performed in several environmental conditions. *International Journal of Fracture* **2022**, *234*, 159-175, doi:10.1007/s10704-021-00604-0.

[8] Ancey-Rocchi, S.; Vidal, V.; Poulain, T.; Billot, T.; Bechet, D.; Binot, N.; Huleux, V.; Dehmas, M.; Delagnes, D. Influence of Austenitization Parameters on the Precipitation Sequence and the Chemical Homogenization of Austenite in a High-Performance Fe-Ni-Cr-Al-Ti-Mo Stainless Maraging Steel. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **2021**, *52*, 4623-4635, doi:10.1007/s11661-021-06415-1.

[9] Makhneva, T.M.; Sukhikh, A.A.; Dement'ev, V.B. Inverse Martensitic alpha -> gamma Transformation in Nanostructured Maraging Steels. *Metal Science and Heat Treatment* **2017**, *59*, 473-478, doi:10.1007/s11041-017-0174-1.

[10] Li, X.D.; Yin, Z.D. Reverted austenite during aging in 18ni(350) maraging-steel. *Materials Letters* **1995**, *24*, 239-242, doi:10.1016/0167-577x(95)00109-3.

[11] Bai, Y.; Zhao, C.; Zhang, J.; Wang, H. Abnormal thermal expansion behaviour and phase transition of laser powder bed fusion maraging steel with different thermal histories during continuous heating. *Additive Manufacturing* **2022**, *53*, doi:10.1016/j.addma.2022.102712.

[12] Zhang, C.; Wang, C.; Wang, A.; Zheng, C.; Liu, Z.; Liang, J.; Su, J.; Ge, Q. Effect of Aging on Transformation Behavior of Reverted Austenite and Toughness in Co-Free Maraging Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2022**, doi:10.1007/s11665-022-07018-6.

[13] Khan, H.M.; Ozer, G.; Yilmaz, M.S.; Tarakci, G. Improvement of Corrosion Resistance of Maraging Steel Manufactured by Selective Laser Melting Through Intercritical Heat Treatment. *Corrosion* **2022**, *78*, 239-248, doi:10.5006/3972.

[14] Conde, F.F.; Escobar, J.D.; Oliveira, J.P.; Jardini, A.L.; Bose Filho, W.W.; Avila, J.A. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of an additively manufactured maraging 300 steel. *Additive Manufacturing* **2019**, *29*, doi:10.1016/j.addma.2019.100804.

[15] Morgan, R.; Sutcliffe, C.J.; O'Neill, W. Density analysis of direct metal laser re-melted 316L stainless steel cubic primitives. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 1195-1205, doi:10.1023/B:JMSC.0000013875.62536.fa.

[16] Kruth, J.P.; Froyen, L.; Van Vaerenbergh, J.; Mercelis, P.; Rombouts, M.; Lauwers, B. Selective laser melting of iron-based powder. *Journal of Materials Processing Technology* **2004**, *149*, 616-622, doi:10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051.

[17] Abe, F.; Osakada, K.; Shiomi, M.; Uematsu, K.; Matsumoto, M. The manufacturing of hard tools from metallic powders by selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology* **2001**, *111*, 210-213, doi:10.1016/s0924-0136(01)00522-2.

[18] Gusarov, A.V.; Yadroitsev, I.; Bertrand, P.; Smurov, I. Heat transfer modelling and stability analysis of selective laser melting. *Applied Surface Science* **2007**, *254*, 975-979, doi:10.1016/j.apsusc.2007.08.074.

[19] Mumtaz, K.; Hopkinson, N. Top surface and side roughness of Inconel 625 parts processed using selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal* **2009**, *15*, 96-103, doi:10.1108/13552540910943397.

[20]. Li, R.; Shi, Y.; Wang, L.; Liu, J.; Wang, Z. The key metallurgical features of selective laser melting of stainless steel powder for building metallic part. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **2011**, *50*, 141-150, doi:10.1007/s11106-011-9311-3.

MODELO DE ABLANDAMIENTO PARA MATERIALES METÁLICOS CON ANOMALÍA TÉRMICA

A. Cardeña[1], R. Sancho[1], F. Gálvez[1]

[1] Departamento de Ciencia de Materiales, ETSI Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España

RESUMEN

Las aleaciones de alto rendimiento están diseñadas para trabajar con un alto nivel de esfuerzo mecánico incluso a altas temperaturas, las cuales pueden sobrepasar los 1000ºC. Podemos englobar en este grupo aleaciones de Níquel, Cobalto o incluso aceros reforzados específicamente para estas condiciones tan exigentes.
Este tipo de aleaciones tiene como característica general que su comportamiento no puede describirse por un modelo tradicional como el Johnson-Cook en todo el intervalo de temperaturas. Es posible ajustarlo en un intervalo térmico limitado, pero no en todo el tramo desde temperatura ambiente hasta temperatura máxima de uso.
En este trabajo se propone un modelo nuevo, basado en el modelo constitutivo de Johnson-Cook, incorporando múltiples tramos de ajuste. El modelo se ha calibrado mediante distintos materiales. Su función es predecir la tensión de deformación plástica de diversos materiales en todo el intervalo de temperaturas de uso, teniendo en cuenta las diferentes fases de endurecimiento o ablandamiento que presentan.

PALABRAS CLAVE: Fractura, Impacto, Modelo constitutivo, Materiales metálicos, Anomalía térmica.

ABSTRACT

High performance alloys are designed to work with high mechanical stress, even at high temperatures, which can exceed 1000ºC. We can include in this group Nickel, Cobalt alloys or even high-performance steels.
The general characteristic of this type of alloys is that its behavior cannot be described by a traditional model such as the Johnson-Cook in the entire temperature range. It is possible to adjust it in a limited thermal range, but not in the whole range from room temperature to maximum in-service temperature.
In this paper, a new model is proposed based on the Johnson-Cook constitutive model, incorporating multiple adjusted parts. The model has been calibrated using different materials. Its function is predicting the flow stress of several materials in the entire range of in-service temperatures, taking into account the different phases of hardening or softening that they present.

KEYWORDS: Fracture, Impact, Constitutive model, Metallic materials, Yield Strength Anomaly.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de alto rendimiento incluyen un amplio rango de materiales entre cuyas características comunes se encuentran un excelente comportamiento mecánico hasta altas temperaturas, buena resistencia a la fluencia y a la corrosión u oxidación y alta estabilidad estructural.
El desarrollo de estas superaleaciones ha estado fuertemente ligado a la industria aeroespacial, una de las industrias más exigentes que existen debido a sus bajas tolerancias y condiciones extremas como las que encontramos en los compresores, en las cámaras de combustión o en las turbinas de los motores a reacción de las aeronaves [1].

En este grupo podemos encontrar principalmente superaleaciones con base níquel, cobalto o hierro. Suelen tener un amplio contenido de aleantes que les proporcionan distintas de las propiedades anteriormente mencionadas a la vez que influyen en el endurecimiento por precipitación o cambios de fase [2].

Un estudio común de estas aleaciones destinadas a condiciones extremas es el ensayo a impacto, simulando situaciones reales que se pueden dar en servicio.

El modelo más utilizado para describir el comportamiento mecánico de materiales mecánicos es Johnson-Cook, el cual tiene en cuenta factores como la deformación, la velocidad de deformación o el ablandamiento térmico y su correspondiente variación en la tensión de deformación [3].

El problema que presenta es que su ablandamiento cae de forma constante y no tienen en cuenta un factor frecuente en las superaleaciones llamado anomalía en la tensión de deformación (YSA son las siglas en inglés), de aquí en adelante llamada anomalía térmica.

Se llama anomalía térmica al aumento de la tensión de deformación a media-alta temperatura y puede ocurrir en uno o varios tramos según el material. Esta subida de la tensión de deformación es un valor añadido en sus propiedades mecánicas y está atribuida al movimiento y bloqueo de dislocaciones, a la difusión y/o el endurecimiento por cambio de fases [4].

En la *Figura 1* se puede apreciar el ablandamiento correspondiente al modelo Johnson-Cook frente a una aleación de alto rendimiento con tramos de endurecimiento, en este caso un Inconel. Es evidente que presenta varios tramos que provocan que se aleje del modelo constitutivo original.

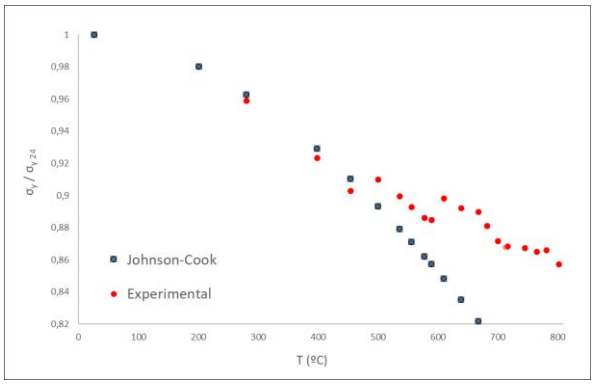


Figura 1. Comparación del modelo Johnson-Cook con el comportamiento experimental del Inconel.

En este artículo se presenta un modelo de ablandamiento-endurecimiento basado en Johnson-Cook que permite describir diferentes tramos de comportamiento a impacto de un grupo reducido pero representativo de varias superaleaciones, en un rango de temperaturas desde ambiente hasta máxima de servicio en cada caso. Este modelo permite estudiar el límite elástico en aleaciones que presentan un aumento de la tensión de deformación con la temperatura y predecirlo en un futuro sin necesidad de llevar a cabo más ensayos experimentales.

2. ENSAYOS EXPERIMENTALES

El presente documento incluye los ensayos experimentales propios y referenciados de seis aleaciones de alto rendimiento. En todos los estudios se obtiene la variación de la tensión de deformación según la temperatura. Las aleaciones incluidas en el ajuste del modelo propuesto son:

2.1. Inconel

Es una superaleación base Ni-Cr diseñada tanto para aplicaciones criogénicas como para altas temperaturas que impliquen una alta fracción de su temperatura de fusión en el uso en servicio.
Aunque la composición de la aleación ensayada está protegida, es de conocimiento público que los componentes principales del Inconel son Ni, Co, Cr y Mo junto con Al y Ti para facilitar el endurecimiento por precipitación.

Este material ha sido ensayado en el rango de temperaturas entre 26ºC y 850ºC en barra Hopkinson a velocidades de deformación en torno a 1500 s^{-1} a compresión.

2.2. Aleación base Co-Al-W

Las aleaciones de base Co son una alternativa competitiva frente a las superaleaciones en base Ni por su superior estabilidad y altas propiedades en condiciones extremas. Se han considerado los ensayos realizados por Casas et al. [5] de una aleación ternaria Co-Al-W y una aleación quinaria en la que se añaden Ti y Ta. Estos dos últimos elementos aumentan la temperatura de solvus de la γ' y facilitan el endurecimiento por precipitación [6], por lo que cabe esperar que la quinaria tenga mejores propiedades.

Los ensayos de impacto a compresión son hechos en un rango de 26ºC a 850ºC en barra Hopkinson a velocidades de deformación de 2500 s^{-1}. Las probetas cuentan con un tratamiento térmico que les permite alcanzar una microestructura bifase γ-(FCC)/γ'-(L12) más resistente.

2.3. Vascomax C250

Este material usado en la industria aeroespacial forma parte del grupo de los aceros maraging. Su microestructura es martensítica y está endurecido por precipitación. Sus aleantes principales son Ni, que se encarga de formar una estructura martensítica más tenaz que la del diagrama Fe-C, Co y Mo, ambos para formar precipitados y aumentar la estabilidad.

En este estudio se utilizan los resultados de los ensayos experimentales llevados a cabo por Sancho et al. [7], los cuales fueron hechos en barra Hopkinson a velocidades de deformación de 2000 s^{-1} con temperaturas entre 26ºC y 694ºC.

2.4. Acero FV535

Este material es uno de los materiales más utilizados para las carcasas de turbinas de avión. Es un acero martensítico inoxidable de altas propiedades mecánicas con alto contenido en Cr para una mayor resistencia a la oxidación [8].

Se han utilizado los resultados publicados por Gálvez et al. [9] y Erice [10]. Debido a la confluencia de los ensayos dinámicos de Gálvez y los cuasi-estáticos de Erice a partir de 800ºC, se ha extendido la curva dinámica desde 25ºC hasta los 1200ºC asumiendo dicha confluencia. La velocidad de deformación es de 1500 s^{-1}. Las probetas cuentan con tratamiento térmico para conseguir una microestructura martensítica templada.

3. MODELO PREDICTIVO DE LA TENSIÓN DE DEFORMACIÓN

El modelo que se presenta es una modificación del modelo original de Johnson-Cook, representado en la expresión (1):

$$\sigma_y = \left(A + B\varepsilon_p^n\right)\left(1 + Clog\dot{\varepsilon}^*\right)\left(1 - T^{*m}\right) \qquad (1)$$

Dentro de esta expresión encontramos los parámetros propios de cada material A, B, n referentes al comportamiento cuasi-estático, C para el comportamiento a alta velocidad de deformación y m, que influye en el comportamiento térmico. También se encuentran la deformación plástica ε_p, la velocidad de deformación adimensionalizada $\dot{\varepsilon}^*$ respecto a una de referencia $\dot{\varepsilon}_0$ (2) y el término del ablandamiento donde se encuentra la temperatura relativa del material T^*expresada en (3):

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \qquad (2)$$

$$T^* = \frac{T - T_{room}}{T_{melt} - T_{room}} \qquad (3)$$

La expresión de Johnson-Cook es usada ampliamente para describir el comportamiento de los materiales metálicos, ya que tiene en cuenta todos los factores anteriormente mencionados de forma independiente y representa los condicionantes que se pueden encontrar durante su vida en servicio.

Si tenemos en cuenta que durante ningún ensayo del punto 2 se ha variado la velocidad de deformación durante el estudio de cada material, la variación de velocidad de deformación es nula en todos ellos, por lo que el término referente a $\dot{\varepsilon}^*$ no forma parte de la ecuación constitutiva en este caso.

La modificación propuesta afecta al término del ablandamiento térmico, haciendo posible adaptar el comportamiento de este tipo de aleaciones que presenta un endurecimiento por tramos y no una caída constante como describe Johnson-Cook original (ver *Figura 1*).

De esta forma, se puede sustituir el término de la temperatura por una función a tramos que va a ser nombrada como μ(T) a partir de ahora.

El concepto que sigue el desarrollo de la función μ(T) se basa en una serie de funciones polinómicas que definan cada tramo de comportamiento, ya sea de endurecimiento o ablandamiento, como se muestra en la *Figura 2* de forma esquemática.

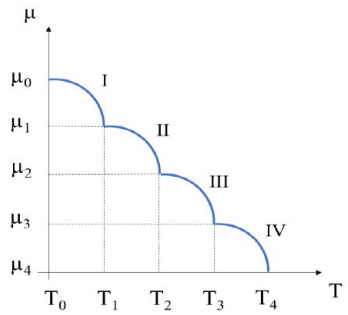


Figura 2. Modelo esquemático de la función de ablandamiento a tramos μ(T).

Cada curva es un tramo que representa un cambio de la tensión de deformación en la superaleación. La función μ(T) ha sido ajustada hasta en cinco áreas o tramos para describir la tensión de deformación de las cinco aleaciones estudiadas en el presente documento.

Para llegar hasta la expresión deseada, la aproximación matemática empieza por adaptar la expresión de una recta en el primer tramo, como se representa en la *Figura 3*.

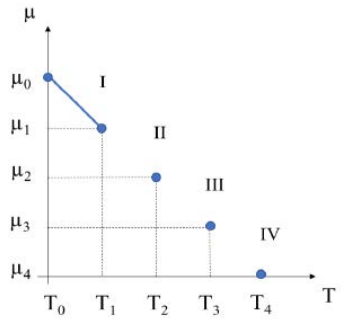


Figura 3. Primera aproximación a la expresión de μ(T) por una recta.

De esta manera, podemos definir tramo I como se expresa en (4).

$$\mu_I = \mu_0 + (\mu_1 - \mu_0)\left(\frac{T_1}{T_1 - T_0}\right) \qquad (4)$$

Antes de añadir curvatura, para que esta expresión sea válida, se debería cumplir en todos los tramos. Al final del tramo II (siendo $\mu_{II} = \mu_2$), vemos que la igualdad (5) no es cierta cuando $T = T_2$ ya que T_1 no es cero, por lo que se debe redefinir el factor dependiente de la temperatura.

$$\frac{T_2}{T_2 - T_1} \neq 1 \qquad (5)$$

Basándonos en la definición del modelo de JC, podemos apreciar que el término de la temperatura de la expresión (3) define un tanto por uno en el que se intuye lo cerca que estamos de la máxima temperatura en un rango entre esa y una de referencia o inicial. Utilizando este mismo razonamiento e incluyendo esta definición del término

térmico, encontramos que ahora sí se cumple la igualdad (5) cuando T = T_2 y estamos en el tramo 2, como podemos ver en (6).

$$\mu_{II} = \mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1}\right) = \mu_2 \qquad (6)$$

El siguiente paso es añadir la curvatura a la expresión para adaptarlo al comportamiento polinómico del ablandamiento. Para ello, se añade un exponente al término térmico que se ajustará más tarde dependiendo del tramo en el que nos encontremos.

El modelo final queda detallado en la expresión (7), donde N es el tramo de comportamiento en el que nos encontramos, cuyos límites están marcados por las temperaturas mínimas y máximas de cada uno. En estos tramos el material se endurece o ablanda debido a alguna variación microestructural.

$$\mu(T) = \mu_{N-1} + (\mu_N - \mu_{N-1})\left[\left|\frac{T - T_{N-1}}{T_N - T_{N-1}}\right|\right]^m \qquad (4)$$

Esta expresión se aplica a cada tramo y ha sido ajustado hasta N=5 (5 tramos) para las superaleaciones que forman parte de este estudio. Cuantos más tramos se incluyan en la curva final, mayor será la precisión, pero mayor el número de parámetros a incluir, por lo que se debe encontrar un equilibrio. En cada tramo N se tomará en cuenta única y exclusivamente la curva correspondiente a ese tramo entre T_{N-1} y T_N.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y AJUSTE DEL MODELO

4.1. Inconel

El Inconel es una aleación muy resistente cuyas propiedades caen lentamente hasta un 15% en su máxima temperatura de servicio, alrededor de 800ºC, para luego caer de forma exponencial a partir de ese límite, como se puede apreciar en la Figura 4. En cuanto al ajuste del modelo, los parámetros se pueden encontrar en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del modelo para Inconel en 5 tramos.

Tramos	T (ºC) [X]	μ_N [Y]	m
0	25	1,000	
1	440	0,905	2
2	590	0,880	4
3	610	0,900	0,3
4	720	0,870	1,5
5	900	0,400	4

En los parámetros correspondientes a los cinco tramos se puede encontrar: bajada de tensión de deformación hasta 440ºC, seguido de una breve estabilización con caída posterior hasta 590ºC. Tras este tramo, el material presenta una leve subida hasta los 610ºC seguida de otra nueva caída más pronunciada hasta los 720ºC para terminar estabilizándose brevemente de nuevo y caer de forma casi vertical a los 800ºC.

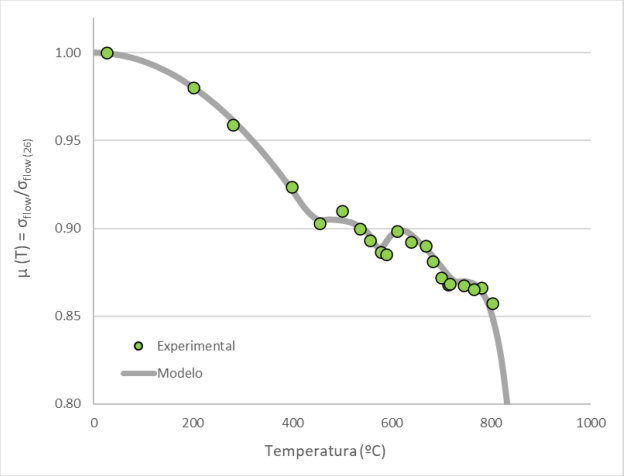


Figura 4. Ajuste del modelo de ablandamiento a la curva experimental del Inconel.

4.2. Aleación base Co-Al-W

Para la aleación ternaria de base Co, el modelo ajustado se muestra en la Figura 5, donde se puede apreciar que la tensión de deformación tiene fases de estabilización a temperaturas de 400ºC y de 600ºC con una caída más pronunciada a partir de 700ºC, donde baja hasta menos de la mitad de su valor nominal. En la Tabla 2 se pueden encontrar los parámetros correspondientes al ajuste de este material.

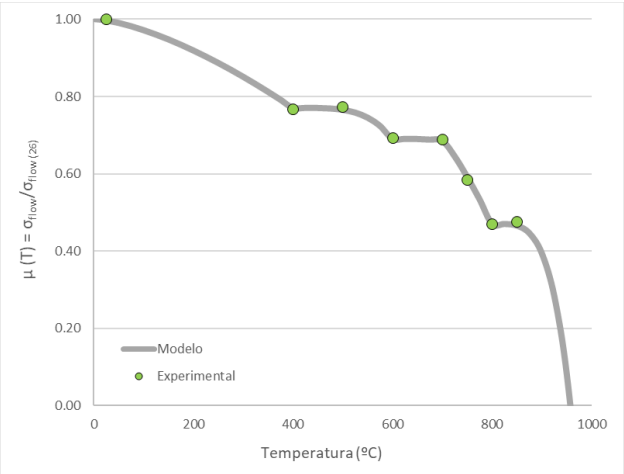


Figura 5. Ajuste del modelo de ablandamiento a la curva experimental de la aleación Co-Al-W (ternaria).

Tabla 2. Parámetros del modelo para la aleación ternaria Co-Al-W en 5 tramos.

Tramos	T (ºC) [X]	μ_N [Y]	m
0	25	1.000	
1	400	0.770	1.5
2	600	0.690	4
3	700	0.685	3
4	800	0.470	1.2
5	860	0.460	4

La aleación quinaria, ajustada en la Figura 6, presenta unas propiedades mecánicas muy superiores y una tensión de deformación con una pérdida mucho más lenta a medida que aumenta la temperatura, como era de esperar. Es interesante destacar que su comportamiento presenta una anomalía térmica a partir de los 700ºC, donde la tensión de deformación aumenta alrededor de un 5% hasta los 800ºC para luego caer en picado a partir de esa temperatura. Este comportamiento está representado en el ajuste con los parámetros correspondientes a la Tabla 3.

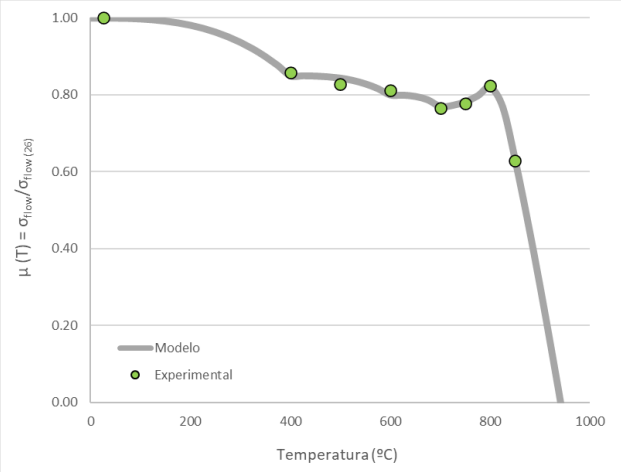


Figura 6. Ajuste del modelo de ablandamiento a la curva experimental de la aleación Co-Al-W (quinaria).

Tabla 3. Parámetros del modelo para la aleación quinaria base Co-Al-W en 5 tramos.

Tramos	T (ºC) [X]	μ_N [Y]	m
0	25	1.000	
1	400	0.850	3
2	600	0.800	3
3	700	0.770	3
4	810	0.830	2
5	900	0.300	1.2

4.3. Vascomax C250

Este material, como se ve en la Figura 7, es el que tiene el comportamiento más característico: a partir de los 300ºC presenta varias anomalías térmicas con tres tramos de endurecimiento de diferentes pendientes, manteniendo una tensión de deformación muy alta con pérdidas entre el 5 y 20% a temperaturas de hasta más de 600ºC.

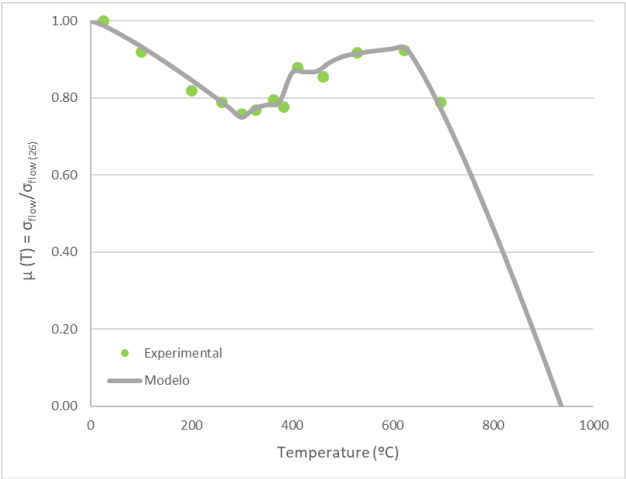


Figura 7. Ajuste del modelo de ablandamiento a la curva experimental de la aleación Vascomax C250.

En cuanto al ajuste del modelo, los parámetros correspondientes son los indicados en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros del modelo para la aleación quinaria base Co-Al-W en 5 tramos.

Tramos	T (ºC) [X]	μ_N [Y]	m
0	25	1.000	
1	300	0.750	1.2
2	380	0.790	0.5
3	470	0.870	0.05
4	625	0.930	0.3
5	850	0.300	1.2

Cabe destacar que la subida de la tensión de deformación más pronunciada es del 8% entre 375ºC y 425ºC. A los 625ºC alcanza su máximo endurecimiento, recuperando hasta un 93% de su valor a temperatura ambiente. A partir de esa temperatura, las propiedades se degradan y la tensión de deformación cae definitivamente.

4.4. Acero FV535

El acero FV535 es el que presenta una caída más continua con breves estabilizaciones que marcan los diferentes tramos de comportamiento, representados en la Figura 8.

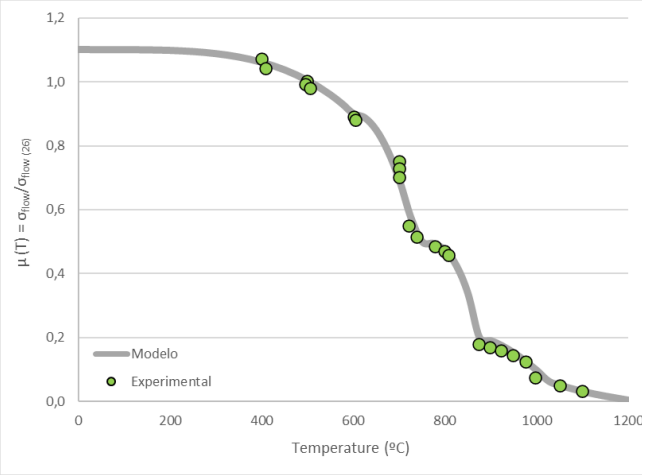


Figura 8. Ajuste del modelo de ablandamiento a la curva experimental del acero FV535.

Este acero no presenta tramos de endurecimiento, pero sí presenta pequeños escalones de bajada que muestran breves estabilizaciones de la tensión de deformación. También es interesante destacar que la tensión de deformación en tanto por uno supera el 100% hasta aproximadamente los 400ºC, lo que hace pensar que las propiedades a impacto son superiores comparadas con el comportamiento cuasi-estático. Los parámetros del modelo correspondientes de encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros del modelo para la aleación quinaria base Co-Al-W en 5 tramos.

Tramos	T (ºC) [X]	μ_N [Y]	m
0	25	1,100	
1	600	0,900	4
2	739	0,500	2
3	875	0,200	3
4	1000	0,098	1,5
5	1200	0,005	0,5

5. CONCLUSIONES

El comportamiento de las superaleaciones a alta temperatura no puede ser descrito por los modelos constitutivos tradicionales como Johnson-Cook, los cuales muestran una caída continua de propiedades según aumenta la temperatura. Las aleaciones de alto rendimiento pueden presentar anomalías térmicas que incluyan tramos de endurecimiento y/o ablandamiento a medida que aumenta la temperatura. El modelo propuesto ha conseguido representar el comportamiento de todas las aleaciones de este estudio, incluso habiendo presentado cada una un comportamiento característico diferente de las demás.

Es un modelo sencillo, lo que permite un manejo más rápido y simple por el usuario para poder ajustarlo a cualquier material que presente anomalías térmicas, ya sean tramos de endurecimiento o ablandamiento en el rango de temperaturas estudiadas.

El número de tramos que se añadan hacen que aumenten los parámetros necesarios para describir los materiales, por lo que es importante llegar a un equilibro que permita describir el comportamiento experimental del material sin necesidad de añadir demasiados parámetros. En este estudio se ha propuesto un ajuste por cinco tramos que ha dado muy buenas aproximaciones en todos los casos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido para este trabajo bajo la subvención PID2020-116440RA-I00 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

REFERENCIAS

[1] I. Moufadal. (2021) Diseño de una turbina para un vehículo aéreo. Universitat Politècnica de Catalunya.

[2] Alloy Wire International. (2022) What Are High Performance Alloys? Institute of Spring Technology.

[3] Johnson, G. R., & Cook, W.H. (1983, April). A constitutive model and data for metals subjected to large strain rates and high temperatures. In Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics (Vol 21, pp. 541-547).

[4] D. Caillard (2001). Yield-stress anomalies and high-temperature mechanical properties of intermetallics and disordered alloys. Materials Science and Engineering: A,Volumes 319–321, Pages 74-83.

[5] R. Casas, R. Sancho, M. Campos, F. Gálvez. (2022) The effect of temperature on the high-strain-rate response of Co-Al-W- base alloys: experiments and modeling. J. Alloy. Compd., 897, Article 163154.

[6] Nithin et al.(2020). Effects of Ti and Cr Additions in a Co–Ni–Al–Mo–Nb-Based Superalloy. The 14th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2020).

[7] R. Sancho, D. Cendón, F. Gálvez (2016). Modelo del comportamiento mecánico de materiales con cambios microestructurales. 33 encuentro del Grupo Español de Fractura (GEF).

[8] B. Erice, F. Gálvez, D. Cendón and V. Sánchez-Gálvez (2010). Mechanical Behavior of FV535 steel against ballistic impacts.

[9] F.Gálvez, D. Cendón, A. Enfedaque, V. Sánchez-Gálvez (2006). Journal de Physique IV (Proceedings) 134.

[10] Erice Echávarri, B. (2012). Flow and fracture behaviour of high-performance alloys (Doctoral Thesis, ETSICCP UPM).

TOLERANCIA AL DAÑO EN BARRAS DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA PARA CONSTRUCCIÓN CON ESTRUCTURA MARTENSÍTICA DE BAJO CARBONO

P. Santos[1], M. Iordachescu[1], A. Valiente[1]

[1] Departamento de Ciencia de Materiales, Escuela de Ingenieros de Caminos, Universidad Politécnica de Madrid
Calle Profesor Aranguren, s/n, Ciudad Universitaria, 28040-Madrid, España.
[*] Persona de contacto: patricia.santos@upm.es

RESUMEN

Los criterios de sostenibilidad y resiliencia están experimentando un fuerte impulso en ingeniería estructural, pero su aplicación requiere a menudo elementos estructurales de precisión en cuanto a configuración geométrica y control de carga mecánica. En el caso particular de los tendones destinados al pretensado o postensado estructural, las limitaciones que los cordones de acero eutectoide trefilado presentan a este respecto son muy superiores a las de las barras de acero de alta resistencia para construcción, pero este potencial resulta inaprovechable en gran medida debido a la fragilidad y la sensibilidad a la fisuración ambientalmente asistida de las barras. Los aceros con estructura martensítica de bajo carbono recientemente desarrollados para elevar la temperatura de transición dúctil-frágil y aumentar la tenacidad se han incorporado a la fabricación de barras de construcción de alta resistencia y su tolerancia al daño por fisuración asistida es caracterizada en este trabajo analizando mediante diagramas de fallo el comportamiento del acero en ensayos de carga lenta realizados con probetas pre-dañadas en un medio fuertemente agresivo.

PALABRAS CLAVE: Martensita de bajo carbono, tolerancia al daño, fisuración asistida, barras de acero de alta resistencia para construcción

ABSTRACT

The incorporation of sustainability and resilience criteria in structural engineering for design, construction and maintenance often requires very accurate structural members concerning geometrical configuration and loading control. The high strength steel bars intended for use in prestressed concrete construction meet these conditions, but their brittleness and sensitivity to environmentally assisted cracking entail a serious risk for structural integrity. However, high strength steels with lath martensitic microstructure that rises toughness and lowers the transition temperature are currently being developed and bars made from these steels have been commercialized for use in construction. The damage tolerance of these bars when precracked and tensile loaded up to failure in an environment that strongly charges the steel with hydrogen is assessed by comparing the recorded experimental behavior with different limit conditions in a failure assessment diagram.

KEYWORDS: Lath martensite, damage tolerance, assisted cracking, high strength steel bars for construction

1. INTRODUCCIÓN

Las barras de acero de alta resistencia para construcción son un producto de gran utilidad en la ingeniería estructural avanzada que se requiere en edificación y obra civil cuando los criterios de diseño incluyen los de versatilidad, sostenibilidad y resiliencia. Según la normativa [1, 2], la resistencia a tracción de estas barras tiene que superar 1GPa para ser empleadas como armaduras activas en hormigón pretensado, y este requisito condiciona en gran medida el proceso de fabricación, reduciendo su tolerancia al daño y a la fisuración asistida por el ambiente hasta límites difícilmente compatibles con los criterios indicados.

Los tratamientos térmicos de fabricación que proporcionan a las barras comerciales la resistencia a tracción requerida dan lugar a aceros de microestructura perlíticas o martensíticas. La sensibilidad de ambos tipos de barra a la corrosión bajo tensión en agua de mar y en medio FIP [3] ha sido investigada previamente [4, 5], con resultados poco satisfactorios como base para diseño resiliente por la elevada fragilidad o la baja resistencia a la fisuración asistida de las barras estudiadas. Sin embargo, las barras estructurales martensíticas han experimentado recientes innovaciones tendentes a mejorar su comportamiento frente a la fragilidad, incorporando al proceso de fabricación tratamientos térmicos para producir aceros martensíticos de alta resistencia con microestructuras que mejoran su tenacidad y temperatura de transición dúctil–frágil [6].

Los micromecanismos de resistencia a la fisuración asistida de estas barras fueron objeto de estudio por parte de

los autores en un número anterior de esta revista [7], llegándose a la conclusión de que la singular microestructura del acero, con tres niveles de agregación de sus componentes [8], no daba lugar a que las mejoras alcanzadas en cuanto a temperatura de transición no se extendían necesariamente a fisuración asistida, toda vez que los micromecanismos de daño determinantes de los comportamientos respectivos diferían significativamente por trasladarse de un nivel de agregación a otro.

En este trabajo se estudia el comportamiento macroscópico de las mismas barras frente a la fisuración asistida, mediante metodologías ingenieriles de evaluación de tolerancia al daño. Para ello se han realizado ensayos de tracción lenta del acero con probetas pre-dañadas en el ambiente altamente agresivo y fragilizante del medio FIP [3]. Los resultados son analizados con el apoyo fractográfico de la microscopía electrónica de barrido en términos del progreso de la fisuración en relación con las condiciones de carga y de la capacidad del acero fragilizado para oponerse al mismo.

2. MATERIALES Y EXPERIMENTACIÓN

2.1. Material

El material utilizado para llevar cabo la investigación es acero de alta resistencia y estructura martensítica, con la composición química dada en la tabla 1. Fue suministrado por el fabricante en barras lisas de 23 mm de diámetro por ser su forma final como producto comercial de construcción, principalmente para su uso en tendones estructurales y armaduras activas. Estas barras se conforman por laminado en caliente y adquieren sus características definitivas mediante un tratamiento térmico final de temple y revenido.

Tabla 1. Composición química del acero estudiado

C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
0,47	0,72	1,68	0,011	0,002	0,01	0,02	0,48	bal

Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero estudiado

Módulo elástico, E, [GPa]	Límite elástico $R_{p0.2}$, [MPa]	Resistencia a tracción Rm, [MPa]	Máxima elongación uniforme [%]	Constantes de Ramberg–Osgood $\sigma = \sigma_0 \varepsilon^n$
220	988	1110	8,0	n = 0,12 σ_0 = 1640MPa

Las propiedades mecánicas que indican el comportamiento del acero figuran en la tabla 2 y se han determinado mediante ensayos de tracción simple realizados con probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y cabezas roscadas que fueron extraídas de las barras haciendo coincidir las direcciones longitudinales respectivas. Una característica destacada del acero que ponen de manifiesto estos ensayos de tracción simple es su baja capacidad de endurecimiento por deformación

La microestructura martensitíca del acero, determinada por medio de análisis metalográfico y microscopía electrónica de barrido, puede observarse en [7].

2.2. Ensayos de tracción lenta

La figura 1 muestra las probetas empleadas para los ensayos de tracción lenta. La configuración elegida parte de un cuerpo cilíndrico de 5,5 mm de diámetro con cabezas roscadas de M5 y fuste coaxial de sección transversal rectangular de 2,5×5,3 mm^2. El fuste abarcaba 23 de los 60 mm comprendidos entre los arranques de las cabezas roscadas con las transiciones correspondientes. La dirección del eje de las probetas era la dirección longitudinal de las barras. En el centro de una las dos caras estrechas del fuste se practicó una entalla en V por electroerosión, con profundidad entre 0,1 y 0,5 mm.

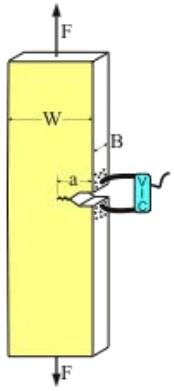


Figura 1. Geometría e instrumentación de las probetas SENT empleadas en los ensayos de tracción lenta (B=2,5 mm, W=5,3 mm)

Los ensayos realizados consistieron en someter las probetas a carga creciente de tracción con el fuste rectangular sumergida en la solución acuosa de tiocianato amónico al 20% y a 50°C que la Federación Internacional del Pretensado (FIP) prescribe para evaluar la sensibilidad de los aceros de pretensado a la corrosión bajo tensión [3]. La solución FIP genera un medio fuertemente agresivo que fragiliza localmente el acero a partir de un concentrador de tensiones y el área fragilizada se fisura; la concentración de tensiones se traslada al nuevo frente de fisura y el proceso se repite hasta que el tamaño de fisura es suficiente para acelerarlo inestablemente o para provocar el colapso por sobrecarga. La velocidad de carga aplicada ha sido propia de un ensayo de tracción lenta, con el actuador de la máquina de ensayos desplazándose a 0,0005 mm/min. Algunos ensayos se han instrumentado con el sistema digital computerizado de medida de deformaciones VIC-2D, recubriendo con pintura moteada la superficie de la boca de la entalla. Las motas se desplazan solidariamente con

la probeta y son fotografiadas digitalmente a la frecuencia programada por una cámara digital de alta resolución. El post-procesador del video-extensómetro analiza la serie de imágenes digitales para identificar en cada una las posiciones que las motas de la base de medida elegida ocupan sobre la matriz de píxeles de la cámara. Con esta información básica, el post-procesador calcula los desplazamientos relativos de interés a lo largo del ensayo, cuyos valores se transforman posteriormente en absolutos a través de la escala de las imágenes y se sincronizan con los de carga y desplazamiento del actuador registrados por la máquina de ensayos. En los ensayos instrumentados, la extensometía VIC permitió medir el COD o apertura de la fisura en la superficie de la probeta, tal como indica la figura 1.

En medio FIP se realizaron 4 ensayos de tracción lenta con probetas entalladas y otros 6 con probetas entalladas y posteriormente prefisuradas por fatiga hasta alcanzar profundidades de fisura (dimensión a de la figura 1) comprendidas entre 0,9 y 2,3 mm. Además, se realizaron otros 4 ensayos con probetas entalladas y prefisuradas por fatiga en medio inerte, con la velocidad de carga propia de los ensayos de tracción simple (0,05 mm/min). Los 4 ensayos realizados en medio FIP con probetas entalladas y uno de los realizados con probeta entallada y prefisurada fueron interrumpidos y llevados hasta rotura en aire, tras someter las probetas al tratamiento térmico descrito en [7] para tintado de las superficies fisuradas y deshidrogenación. Los 9 ensayos restantes realizados con probetas entalladas y prefisuradas, 4 en aire y 5 en medio FIP, fueron prolongados hasta rotura.

En todos los ensayos la observación de la superficie de rotura en el microscopio electrónico de barrido permitió medir las profundidades de la entalla, de la fisura de fatiga y de la fisura generada en su caso por el medio FIP durante el ensayo. En tres de estos últimos se pudo estimar además el tamaño de fisura en distintas fases del proceso de carga mediante las imágenes de una cara lateral de las probetas tomadas con una segunda cámara de alta resolución. Tales imágenes permitieron medir la profundidad exterior de las fisuras y estimar la profundidad media aplicando la correlación previamente establecida entre ambas a partir de los diferentes frentes de fisura observados directamente en las superficies de fractura de las probetas.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Resultados de los ensayos

En la figura 2 puede verse el registro carga-COD obtenido en el ensayo realizado en medio FIP sin llegar a la rotura con una probeta entallada y prefisurada por fatiga. El registro incluye la descarga de interrupción del ensayo de tracción lenta y la posterior recarga hasta rotura en aire. Los valores de la carga y del COD, medidos mediante la vídeo-extensometría VIC, proporcionan las pendientes de las rectas de carga inicial y de descarga, unívocamente relacionadas [9] con el tamaño a de fisura para la probeta de la figura 1 mientras el comportamiento dominante sea elástico-lineal.

$$\mathrm{COD} = 4\tilde{a}\,\frac{1{,}46 + 3{,}42\left(1-\cos\frac{\pi\tilde{a}}{2}\right)}{\left(\cos\frac{\pi\tilde{a}}{2}\right)^2}\,\frac{F}{E'B} \qquad (1)$$

donde ã = a/W es la profundidad relativa de la fisura y E′ es el módulo de elasticidad generalizado para tensión o deformación plana.

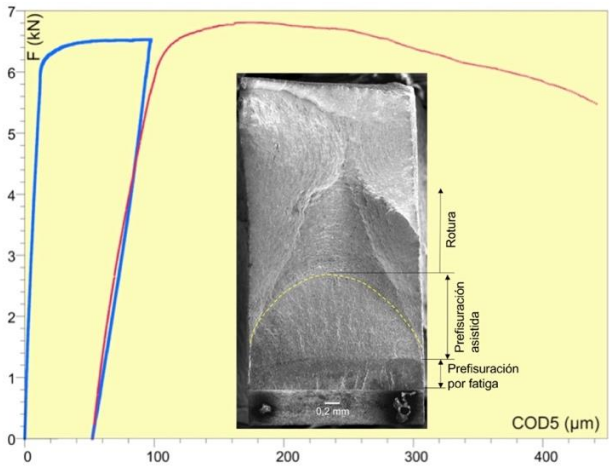


Figura 2. Superficie de rotura y registro carga-COD del ensayo de una probeta entallada y prefisurada por fatiga: tracción lenta en medio FIP, descarga y tracción hasta rotura en aire

Los valores del tamaño de fisura a, que se deducen de las pendientes de la figura 2 coinciden plenamente con los observados en la superficie de fractura incluida en la misma figura, una vez promediados a lo largo del frente

para asimilar éste al de la fisura de la figura 2.

En probetas planas como las empleadas en los ensayos, la zona plástica del frente de la fisura se mantiene confinada sin que la concentración de tensiones elástico-lineal deje de ser dominante (régimen SSY: small scale yielding) hasta que el factor de intensidad de tensiones K supera el valor límite [10]:

$$K \pounds R_{p0.2}\sqrt{0{,}4B} \qquad (2)$$

que para las propiedades del acero y el espesor de las probetas es de 31 MPam$^{1/2}$. En régimen SSY, el COD, la carga F y la profundidad a de fisura verifican la ecuación (1), de modo que los valores medidos de COD y F permiten determinar ***a***. Para la probeta de la figura 1, el factor de intensidad de tensiones es [9]:

$$K = \frac{F}{B}\sqrt{\frac{2}{W}\operatorname{tg}\frac{\pi\tilde{a}}{2}}\,\frac{0{,}752+2{,}02\tilde{a}+0{,}37\left(1-\operatorname{sen}\frac{\pi\tilde{a}}{2}\right)^3}{\cos\frac{\pi\tilde{a}}{2}} \qquad (3)$$

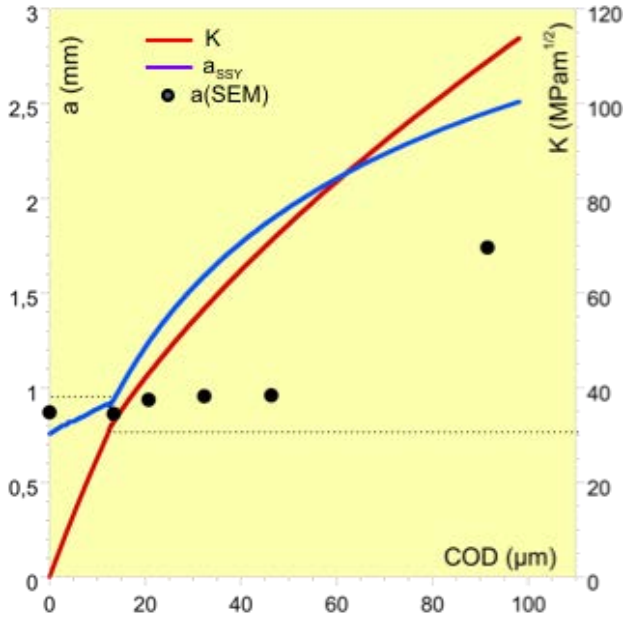


Figura 3. Tamaño de fisura y factor de intensidad de tensiones frente al COD en un ensayo de tracción lenta en medio FIP de una probeta entallada y prefisurada por fatiga.

La ecuación (2) determina el valor de la profundidad de fisura a para valores dados de la carga F y del COD, y la ecuación (3) el de K. Los valores a_{SSY} así hallados sólo son predicciones válidas si K verifica la desigualdad (2). La figura 3 muestra el resultado que se obtiene realizando estas predicciones para los valores F y COD de la figura 2 correspondientes a la fase de carga en medio FIP. En términos de K el límite del régimen SSY es de 31 MPam$^{1/2}$ y determina el de la profundidad de fisura a_{SSY} por encima del cual estos valores dejan de ser predicciones válidas del tamaño de fisura.

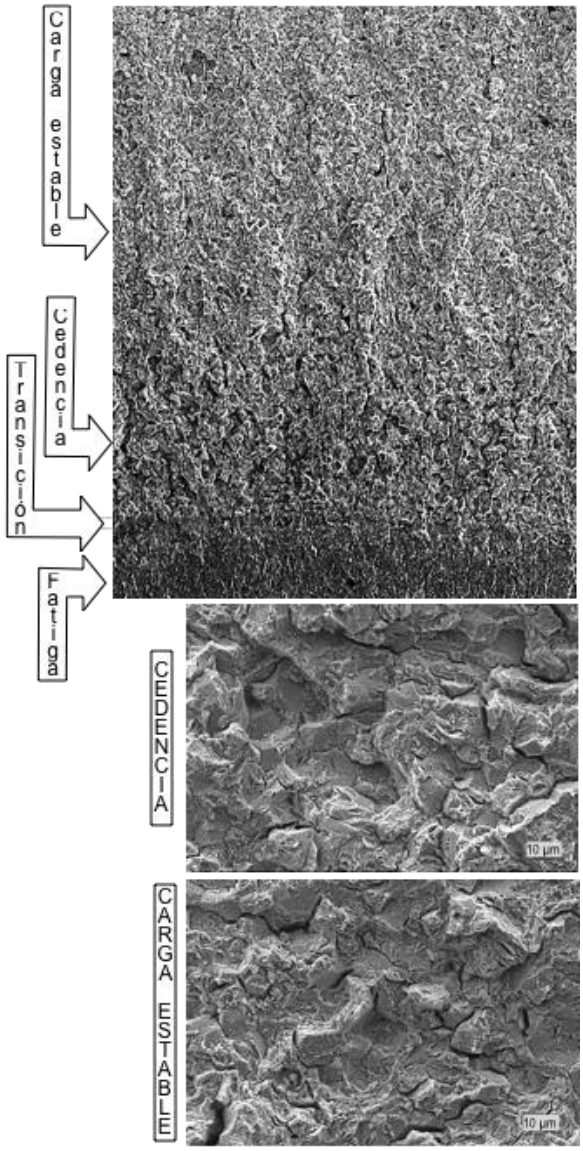


Figura 4. Morfología fractográfica general y de detalle de la fisuración asistida por el medio FIP en ensayos de tracción lenta.

Los valores de la profundidad de fisura medidos directamente, tanto en la superficie de fractura como en la cara lateral de la probeta, se han representado también en la figura 3 e indican que la transición de la fisura de fatiga a la fisuración asistida se produce en régimen SSY, y que al terminar éste, la capacidad de carga de la probeta cede hasta estabilizarse (figura 2). La fisuración asistida progresa durante la fase de transición a un ritmo superior al que mantiene mientras la capacidad de carga cede, pero muy inferior al de la fase de carga estable. Este proceso es consistente con las características fractográficas de la superficie de fisuración asistida, que pueden verse en la figura 4. La irregular morfología de la zona de transición difumina sus límites y dificulta la asignación de un tamaño de fisura diferenciado del de prefisuración por fatiga.

El tamaño de los componentes microestructurales cuya separación da lugar al avance de la fisuración en las fases de cedencia y de carga estable es análogo al observado para el mismo acero en probetas entalladas y sometidas a tracción lenta hasta rotura en medio FIP [7]. La separación se produce a través de las fronteras entre los paquetes martensíticos, que constituyen el último nivel de agregación de la cadena microestructural. La acción del hidrógeno las debilita y confiere a los paquetes la condición de eslabón más débil, detentada en ambiente inerte por los bloques de listones que componen los paquetes [7].

La morfología de fractura permite apreciar una diferencia relevante de las fronteras entre paquetes a través de las cuales se propaga la fisura en las fases de cedencia de la carga y de carga estable. Los entrantes y salientes que llenan las superficies de la fisura son huellas de los bloques de listones arrancados al separarse los paquetes, y la mayor fragmentación que presentan los generados en la fase de cedencia indica que los paquetes y/o conjuntos de paquetes separados proceden de distintos granos austeníticos previos, es decir la frontera entre paquetes a través de la cual la fisura se ha propagado fue también frontera de dichos granos. Las singularidades que contienen estas fronteras incrementan su capacidad como sumideros para el hidrógeno que el frente de fisura atrae por su carácter de concentrador de tensiones, y consecuentemente resultan más debilitadas que el resto. No obstante, esta diferencia de comportamiento entre las fronteras de los paquetes martensíticos deja de ser determinante en la captación de hidrógeno cuando la afluencia de éste al frente de fisura se multiplica al intensificarse la concentración de tensiones con el crecimiento de la fisura. La fase de carga estable se produce cuando la velocidad de fisuración asistida es suficiente para que la probeta aumente de longitud a la velocidad impuesta por el actuador de la máquina sin necesidad de incrementar la carga.

4. ANÁLISIS DE TOLERANCIA AL DAÑO

Los resultados de los ensayos de fisuración asistida y de rotura realizados en medio FIP y en medio inerte con probetas en diferentes estados de daño inicial se han representado en el diagrama de tolerancia al daño de la figura 5, cuyas ordenadas F/F_0 y abscisas A_f/A_0 son valores relativos de la carga de fisuración y/o rotura, F, aplicada a las probetas y del área fisurada A_f. Los valores de referencia correspondientes $F_0 = R_m BW$ y $A_0 = BW$ son la capacidad resistente y la sección transversal de la probeta de la figura 1 en ausencia de fisura, para la resistencia a tracción R_m del acero dada en la tabla 1.

Las dos curvas incorporadas al gráfico corresponden a la condición límite de régimen SSY y a la condición de agotamiento plástico, respectivamente determinadas por la ecuación (3) para el valor límite (2) de K, y por la carga de agotamiento plástico F_Y resultante de las tensiones indicadas en la figura 5:

$$\frac{F}{F_0} = \frac{F_Y}{A_0} = \sqrt{1 - 2\frac{A_f}{A_0} + 2\left(\frac{A_f}{A_0}\right)^2} - \frac{A_f}{A} \qquad (4)$$

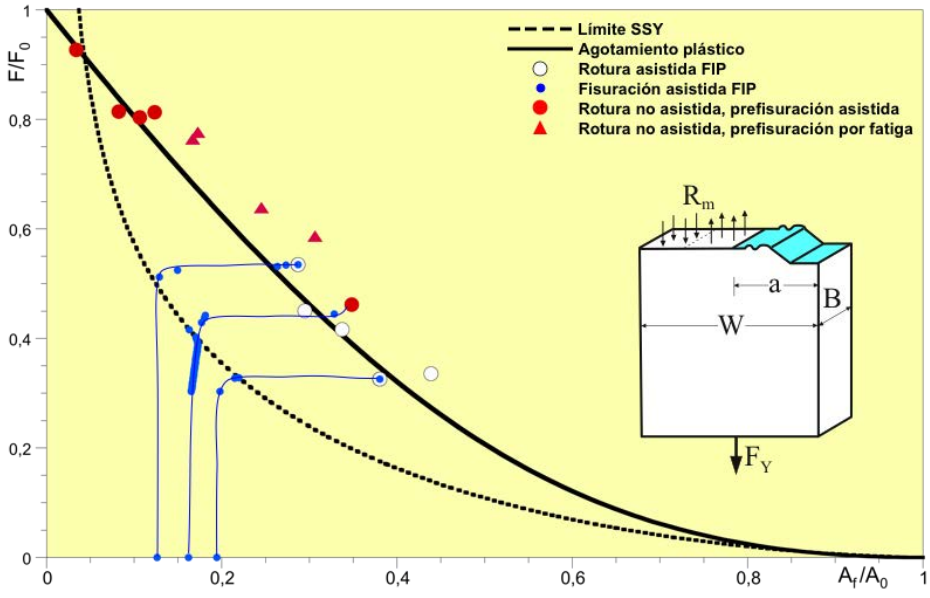


Figura 5. Diagrama de tolerancia al daño con los resultados de los ensayos realizados.

Los resultados experimentales de rotura representados en la figura 5 proceden de tres tipos de ensayos: a) carga hasta rotura sin fisuración asistida simultanea y con fisuración previa por fatiga (triángulos rojos); b) carga hasta rotura por tracción lenta en medio FIP y fisuración previa por fatiga (círculos rojos); c) carga hasta rotura sin fisuración asistida simultanea y con fisuración previa por tracción lenta en medio FIP (círculos blancos). En todos

los casos la carga de rotura considerada ha sido la carga máxima registrada en el ensayo. Los resultados de fisuración asistida de la figura 5 (círculos azules) proceden de los ensayos de tracción lenta en medio FIP durante los cuales se realizaron también medidas del tamaño de fisura sincronizadas con las de la carga aplicada y del COD. Dos de ellos se prolongaron hasta el colapso de la probeta y en el tercero (figura 2) la probeta fue descargada en la fase de carga estable para ser deshidrogenada y cargada de nuevo en ambiente inerte hasta rotura.

Las cargas de rotura medidas en los ensayos indican que el colapso de las probetas se produce tras el agotamiento plástico del ligamento resistente, tanto en medio FIP como en ambiente inerte, e independientemente de que la fisura inicial haya sido generada por fatiga o mediante tracción lenta asistida por hidrógeno. El efecto de la fisuración asistida, previa o simultánea al proceso de carga hasta colapso, se limita a reducir el margen que separa la carga de rotura de la de agotamiento plástico en ausencia de fisuración asistida. Estas últimas condiciones se dan en los ensayos con prefisuración asistida o por fatiga y tracción hasta rotura en ambiente inerte.

En términos del factor de intensidad de tensiones, el umbral de fisuración asistida por hidrógeno en medio FIP es inferior al valor límite de régimen SSY (31 MPam$^{1/2}$) para las probetas empleadas en los ensayos. El crecimiento de la fisura inicial en este régimen es muy reducido, pero una vez superado, el crecimiento de la fisura se acelera fuertemente y la fisuración asistida progresa sin aumento de carga hasta que el ligamento resistente se agota plásticamente y se produce el colapso de la probeta. Así pues, la acción del hidrógeno suministrado por el medio FIP da lugar a un severo proceso de fisuración asistida que no produce el fallo del acero antes del agotamiento plástico.

5. CONCLUSIONES

El acero con estructura martensítica de bajo carbono empleado en la fabricación de barras de alta resistencia para construcción no experimenta pérdidas drásticas de tolerancia al daño a causa de la fisuración asistida por hidrógeno.

Los ensayos de tracción lenta realizados en un medio con alta capacidad de fragilización sobre probetas previamente dañadas ponen de manifiesto la sensibilidad del acero al hidrógeno, cuya acción consiste en extender el daño pre–existente como fisuración asistida en una fase de iniciación y otra de propagación. El paso de una fase a otra se produce al concluir el régimen SSY y la resistencia que el acero opone a la fisuración se reduce fuertemente en la fase de propagación. Sin embargo, la fragilización del acero por la acción del hidrógeno se mantiene localizada en el frente de fisura y es insuficiente para provocar la rotura frágil de la probeta antes del agotamiento plástico del ligamento resistente. El micromecanismo de daño causante de este comportamiento es la separación de los paquetes martensíticos a través de sus fronteras, limitada en la fase de iniciación a las pertenecientes a granos austeníticos previos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida a través del proyecto RTI-2018-097221-B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “FEDER Una manera de hacer Europa” de la “Unión Europea”, así como por el proyecto PRE-2019-088263 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “FSE Invierte en tu futuro” de la “Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR”.

REFERENCIAS

[1] Comité Europeo de Normalización, *prEN10138-4: Prestressing steels-Part 4: Bars*, CEN 2005.

[2] American Society for Testing and Materials, *E722: Standard Specification for Uncoated-High Strength Steel Bars for Prestressing Concrete*, ASTM 2003.

[3] International Organization for Standardization, UNE-EN ISO 15630-3 *Steel for the reinforcement and prestressing of concrete — Test methods — Part 3: Prestressing steel*, ISO, 2019.

[4] A. Valiente, M. Pérez-Guerrero, M. Iordachescu, *New testing method for assessing the cracking sensitivity of stressed tendon rods in aggressive environments*, Engineering Failure Analysis, 68, 244-253, 2016.

[5] M. Iordachescu, A. Valiente, M. Pérez-Guerrero, M. Elices, *Environment-assisted failure of structural tendons for construction and building applications*, Construction and Building Materials,159, 499-507, 2018.

[6] J. W. Morris, *On the Ductile-Brittle Transition in Lath Martensitic Steel*, ISIJ International, 51 No. 10, 1569–1575, 2011.

[7] P. Santos, M. Iordachescu, A. Valiente y M. de Abreu, *Corrosión bajo tensión en barras estructurales de aceros de alta resistencia para construcción con microestructura martensítica de bajo carbono*, Revista de Mecánica de la Fractura, **3**, 219-234, 2022.

[8] J. W. Morris, C. Kinney, K. Pytlewski, Y. Adachi, *Microstructure and cleavage in lath martensitic steels,* Sci. Technol. Adv. Mater. 14 (2013) 014208 (9pp), doi:10.1088/1468-6996/14/1/014208.

[9] H. Tada, P. Paris y G. R. Irwin, *The stress analysis of cracks Handbook*, 3th ed, ASME Press, New York, 2000.

[10] ASTM E399, *Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials*, ASTM (2022).

GENERACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES TANGENCIALES EN MUESTRAS DE ACERO

D. Perez-Gallego[*1,2], J. Ruiz-Hervías[1,2], D.A. Cendón Franco[1,2]

[1]Centro de Investigación de Materiales Estructurales (CIME)
[2]Departamento de Ciencia de Materiales
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid.
C/ Profesor Aranguren 3, 28040-Madrid, España
[*] Persona de contacto: d.perez@upm.es

RESUMEN

La norma de ensayo para el análisis de la tensión residual por difracción de rayos X propone el empleo de patrones con un valor conocido de tensiones residuales normales para la validación del método. Tal como los autores han explicado en estudios anteriores, sería necesario disponer también de patrones con tensiones residuales tangenciales conocidas, de modo que pudiera validarse el método de ensayo de manera independiente para cada una de las componentes de la tensión residual. Mediante el ensayo de torsión se pueden generar tensiones residuales tangenciales si se controlan de forma precisa los parámetros del mismo, como por ejemplo el ángulo máximo de giro aplicado o el número de ciclos de carga y descarga del momento torsor aplicado. En el presente estudio se va a someter un alambrón eutectoide (microestructura perlítica) a ensayos de torsión, con el fin de generar tensiones residuales tangenciales en la superficie de las muestras de forma controlada. Las tensiones residuales se medirán por difracción de rayos X, con el fin de establecer un procedimiento para la fabricación de muestras patrón con tensiones residuales tangenciales conocidas.

PALABRAS CLAVE: Tensiones residuales, tensiones tangenciales, difracción de rayos X, torsión.

ABSTRACT

The standard for residual stress analysis by X-ray diffraction proposes the use of standards with a known value of normal residual stresses for the validation of the method. As the authors have explained in previous studies, it would be very interesting to also have standards with known shear residual stresses, thus enabling the test method to be validated independently for each of the residual stress components. The torsion test can generate shear residual stresses if the test parameters, such as the maximum applied rotation angle or the number of loading and unloading cycles of the applied torsional moment, are carefully controlled. In the present study, a eutectoid wire rod (pearlitic microstructure) will be subjected to torsional tests in order to generate shear residual stresses on the surface of the specimens in a controlled manner. The residual stresses will be measured by X-ray diffraction, in order to establish a procedure for the fabrication of standard samples with known tangential residual stresses.

KEYWORDS: Residual stresses, shear stresses, X-ray diffraction, torsion.

1. INTRODUCCIÓN

Las tensiones residuales son aquellas que permanecen en los materiales o componentes en ausencia de cargas externas. Estas tensiones son a menudo desconocidas ya que son independientes de las tensiones aplicadas, las cuales suelen conocerse por cálculo o especificaciones de diseño y producto. Eso hace que las tensiones a las que está realmente sometido el componente tengan una indeterminación que puede condicionar su durabilidad. Por ello, resulta de gran importancia determinar con precisión las tensiones residuales y establecer controles de fabricación y de calidad en aquellos componentes que puedan resultar críticos.

La técnica más extendida para la determinación de las tensiones residuales es la difracción de rayos-X. La norma de ensayo UNE-EN 15305 [1] establece la metodología para llevar a cabo este análisis. Para validar el método de ensayo, la norma establece que es necesario realizar medidas en muestras de referencia patrón de tensiones residuales conocidas provenientes de programas de intercomparación entre laboratorios [2] y cumplir ciertos criterios tanto para los valores de tensión normal como tensión tangencial en dichas muestras de referencia. Tal como los autores han explicado en estudios anteriores [3], la técnica del *shot peening* no resulta válida para la fabricación de muestras patrón con tensiones residuales tangenciales, dado que con esta técnica únicamente se obtiene una distribución

homogénea de tensiones residuales de compresión en la región superficial del material.

El principal objetivo de este trabajo es establecer un método de fabricación de muestras patrón con tensiones residuales de cortadura conocidas. Para ello se han realizado ensayos de torsión en muestras de alambrón eutectoide (acero perlítico). Las tensiones residuales se han medido mediante difracción de rayos X para diferentes condiciones de descarga del material.

2. MATERIAL

Para la realización de los ensayos experimentales se han fabricado muestras provenientes de un alambrón eutectoide (microestructura perlítica).

Tal y como describen los autores en estudios anteriores [3], con el fin de minimizar la magnitud de las tensiones generadas durante el mecanizado de las probetas de ensayo se ha realizado un tratamiento térmico de alivio de tensiones a una temperatura de 650ºC durante un tiempo de 3,5 horas. Para las probetas del ensayo de torsión, este tratamiento se ha hecho en condiciones de ultra alto vacío para evitar la oxidación superficial del material.

3. ENSAYOS MECÁNICOS

3.1. Ensayo de tracción

El comportamiento mecánico del material se ha caracterizado mediante ensayos de tracción simple en probetas cilíndricas cuyo perfil se muestra en la figura 1.

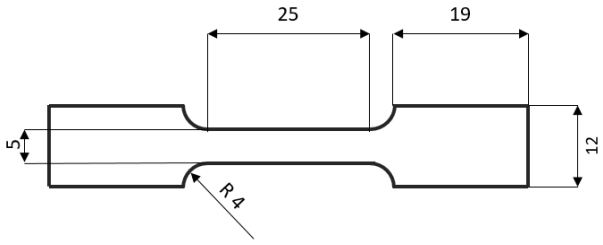


Figura 1. Perfil de las probetas de ensayo de tracción simple (medidas en mm).

Con el fin de comprobar si el comportamiento mecánico del material cambia debido al tratamiento térmico de alivio de tensiones, se han ensayado a tracción simple hasta rotura tres muestras sin el tratamiento térmico (M01, M02 y M03) y otras tres muestras con el tratamiento térmico (TT01, TT02 y TT03). En la figura 2 se muestran las curvas tensión-deformación para todas las muestras y puede observarse un decrecimiento en el valor del límite elástico, lo que supone un ligero ablandamiento del material.

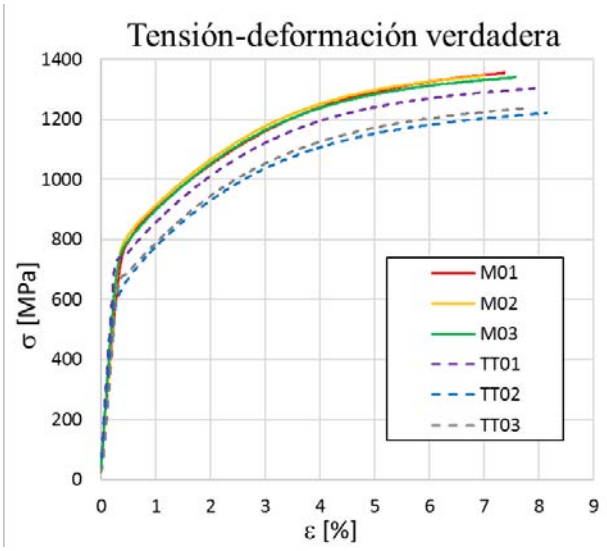


Figura 2. Curvas tensión-deformación verdadera de los ensayos de tracción simple paras las muestras sin tratamiento térmico (M) y con tratamiento térmico (TT).

Por tanto, para la caracterización mecánica del material se han escogido los valores de una de las muestras con el tratamiento térmico de alivio de tensiones, en particular de la muestra TT03: valor del módulo elástico de 232GPa y límite elástico de 650MPa.

3.1. Ensayo de torsión

Para la realización de los ensayos de torsión se han preparado probetas cilíndricas cuyo perfil se muestra en la figura 3.

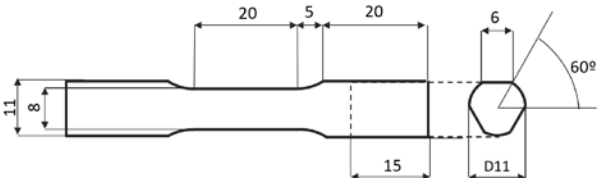


Figura 3. Perfil de las probetas de ensayo de torsión (medidas en mm).

Para caracterizar el límite de rotura del material a torsión se han ensayado dos probetas (T03 y T04), alcanzándose un ángulo de torsión en el momento de la rotura de 434º y 367º, respectivamente.

Para el posterior estudio de las tensiones residuales superficiales del material, se ha ensayado la probeta T06 hasta un ángulo de giro de 340º y posteriormente se ha descargado.

Se han realizado también ensayos de torsión con ciclos de carga-descarga (sobre las probetas T07 y T08). En la primera de ellas, se descargó la muestra para un valor del ángulo de giro igual a 100º hasta que la muestra alcanza el equilibrio, y se volvió a aplicar un momento torsor sobre la muestra en el mismo sentido hasta 180º. Como se puede observar en la figura 4, la pendiente de la

descarga no cambia en los ciclos realizados, lo que indica que no se produce daño. En la muestra T08 se realizó un ciclo de carga y descarga a +100º, posteriormente se aplicó un segundo ciclo en sentido opuesto hasta -100º, y por último se repitió un último ciclo hasta un valor de giro de +100º. En la Figura 5 se representa el ciclo de histéresis de este proceso. Se puede observar que el valor absoluto del momento torsor al final de cada ciclo prácticamente no cambia, lo que parece indicar que el material no ha sufrido daño por deformación.

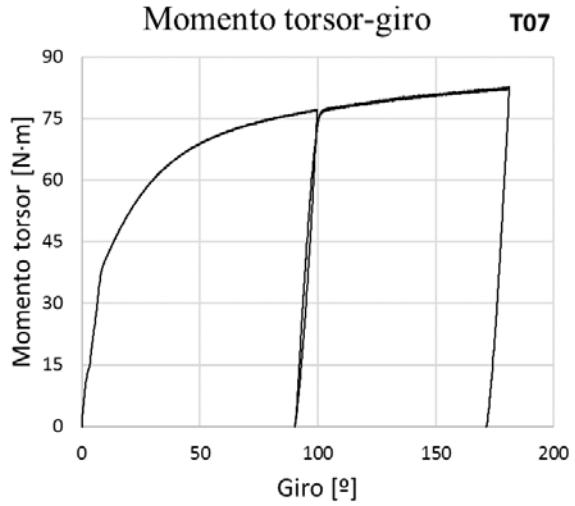


Figura 4. Ensayo de torsión en la muestra T07 (ciclo de carga y descarga a +180º)

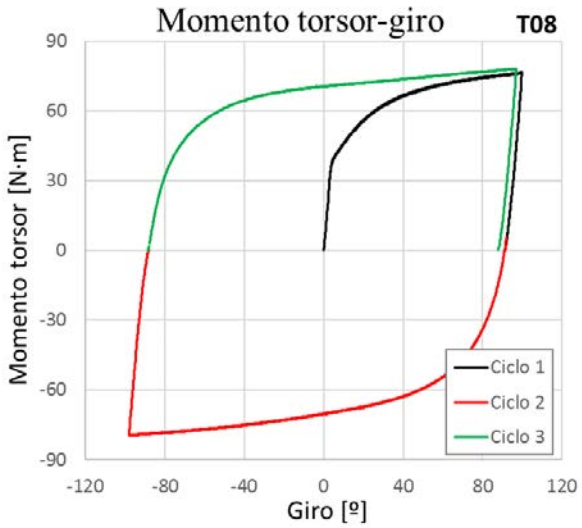


Figura 5. Ensayo de torsión en la muestra T08 (tres ciclos de carga y descarga: +100º, -100º, +100º).

4. MEDIDA DE TENSIONES RESIDUALES

Las medidas se han realizado en el Laboratorio de Medida de Tensiones Residuales (LMTR) de la Universidad Politécnica de Madrid. El laboratorio se encuentra acreditado por ENAC como laboratorio de ensayos (1308/LE2435). El equipo que se ha empleado es un difractómetro *X-Raybot* y se han realizado ensayos triaxiales para obtener el tensor de tensiones residuales completo (medidas a lo largo de tres direcciones). Los parámetros empleados en las medidas se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1. Parámetros empleados en las medidas de tensiones residuales por difracción de rayos X.

Material	Ferrita
Familia de planos	{211}
Ángulo de difracción 2θ	156º
Radiación	Cr-K_α: 2.291Å
Colimador	diámetro=2mm
Tiempo de exposición	20s
ϕ	Dir. axial = 0º Dir. circunferencial = 90º Bisectriz = 45º
ψ	x13 [-40º hasta 40º]
XEC	½S2=5.92·10^{-6} MPa^{-1} -S1=1.28·10^{-6} MPa^{-1}
Corrección LPA	Sí
Ajuste de 2θ	Pseudo Voigt

En la muestra T06 (muestra descargada a 340º), se han medido las tensiones residuales sobre cinco puntos diferentes localizados en el centro de la probeta. Los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 2, donde pueden observarse valores altos de tensiones residuales de cizalla, del orden de -250 MPa.

Tabla 2. Valor de las tensiones residuales en la superficie de la muestra de ensayo T06 (descargada a 340º).

	T06 *Descarga = 340º, [MPa]*
Punto 1	$\sigma = \begin{pmatrix} 12 & -238 & 10 \\ -238 & -2 & -6 \\ 10 & -6 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 19 & 17 & 4 \\ 17 & 19 & 4 \\ 4 & 4 & 14 \end{pmatrix}$
Punto 2	$\sigma = \begin{pmatrix} -26 & -236 & 12 \\ -236 & -9 & -9 \\ 12 & -9 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 16 & 14 & 3 \\ 14 & 16 & 3 \\ 3 & 3 & 11 \end{pmatrix}$
Punto 3	$\sigma = \begin{pmatrix} -6 & -257 & 16 \\ -256 & 13 & -8 \\ 16 & -8 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 19 & 17 & 4 \\ 17 & 19 & 4 \\ 4 & 4 & 14 \end{pmatrix}$
Punto 4	$\sigma = \begin{pmatrix} 13 & -258 & 21 \\ -258 & 21 & -7 \\ 21 & -7 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 17 & 15 & 3 \\ 15 & 17 & 3 \\ 3 & 3 & 12 \end{pmatrix}$
Punto 5	$\sigma = \begin{pmatrix} 12 & -250 & 12 \\ -250 & -2 & -6 \\ 12 & -6 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 19 & 17 & 4 \\ 17 & 19 & 4 \\ 4 & 4 & 14 \end{pmatrix}$

En la muestra T07 se han medido las tensiones residuales sobre un punto central de la superficie después de cada ciclo de carga y descarga: +100º y +180º,

respectivamente. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que el valor de la tensión residual de cizalla tras la descarga a 180º (-240 MPa aproximadamente) es muy similar a los valores obtenidos en la muestra T06 tras la descarga a 340º. Esto significa que no es necesario someter al material a un momento torsor cercano al límite de rotura para inducir tensiones residuales elevadas sobre el material.

Tabla 3. Valor de las tensiones residuales en el mismo punto de la superficie de la muestra de ensayo T07 después de los ciclos de carga y descarga a 100º y 180º.

	T07 *[MPa]*
Descarga +100º	$\sigma = \begin{pmatrix} 3 & -227 & 17 \\ -227 & -8 & -8 \\ 17 & -8 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 15 & 13 & 3 \\ 13 & 15 & 3 \\ 3 & 3 & 11 \end{pmatrix}$
Descarga +180º	$\sigma = \begin{pmatrix} -7 & -242 & 22 \\ -242 & 0 & -7 \\ 22 & -7 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 18 & 16 & 4 \\ 16 & 18 & 4 \\ 4 & 4 & 13 \end{pmatrix}$

En la muestra T08 se han medido las tensiones residuales sobre un punto central de la superficie después de cada ciclo de carga y descarga: +100º, -100º y +100º de nuevo. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos. Los valores de tensiones residuales tras finalizar el primer ciclo y el tercer ciclo de carga y descarga (+100º) no presentan diferencias significativas. Es bastante significativa la inversión del signo de las tensiones residuales después de la descarga a -100º, con valores de unos 250 MPa.

Tabla 4. Valor de las tensiones residuales en el mismo punto de la superficie de la muestra de ensayo T08 después de los ciclos de carga y descarga.

	T08 *[MPa]*
Descarga +100º	$\sigma = \begin{pmatrix} 14 & -211 & 5 \\ -211 & -5 & -1 \\ 5 & -1 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 15 & 13 & 3 \\ 13 & 15 & 3 \\ 3 & 3 & 11 \end{pmatrix}$
Descarga -100º	$\sigma = \begin{pmatrix} -20 & 248 & -14 \\ 248 & 32 & -9 \\ -14 & -9 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 19 & 17 & 4 \\ 17 & 19 & 4 \\ 4 & 4 & 14 \end{pmatrix}$
Descarga +100º (2)	$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & -206 & -2 \\ -206 & -9 & -1 \\ -2 & -1 & 0 \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 15 & 14 & 3 \\ 14 & 15 & 3 \\ 3 & 3 & 11 \end{pmatrix}$

Para la fabricación de muestras patrón de tensiones residuales tangenciales conocidas a partir de las probetas ensayadas a torsión, únicamente es necesaria la sección reducida de las probetas. Los autores han demostrado que pueden cortarse las probetas mediante electroerosión (EDM) sin modificar el estado tensional del material [3].

5. CONCLUSIONES

- Mediante el ensayo de torsión se han generado tensiones tangenciales residuales de manera controlada y reproducible en una muestra de alambrón eutectoide.
- Los ciclos de carga y descarga en torsión realizados no parecen causar daño al material y el nivel de tensiones residuales tangenciales se mantiene aproximadamente constante para un determinado valor del ángulo de giro, independientemente del número de ciclos de carga y descarga realizados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e innovación e Universidades de España (proyecto RTI2018-097221-B-I00 y a la Comunidad de Madrid (proyecto ADITIMAT-CM: S2018/NMT-4411) por la financiación recibida.

REFERENCIAS

[1] "Ensayos no destructivos. Método de ensayo para el análisis de la tensión residual por difracción de rayos X (EN 15305)," Normativa Europea, 20008.

[2] F. Lefebvre et al., "External reference samples for residual stress analysis by X-ray diffraction," in Advanced Materials Research, 2014, vol. 996. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.996.221.

[3] D. Perez-Gallego et al, "Generación de tensiones residuales de cortadura mediante torsión", en Material-ES 2022:6(1);1-20. ISSN: 2530-6405.

MICROMECANISMOS DE FRACTURA EN ACEROS PERLÍTICOS TREFILADOS SOMETIDOS A ESTADOS TRIAXIALES DE TENSIÓN

Iván Balboa[1*], Patricia Santos[2], Francisco-Javier Ayaso[1], Jesús Toribio[1]

[1]Grupo de Investigación en Fractura e Integridad Estructural (GIFIE), Universidad de Salamanca (USAL)
E. P. S., Campus Viriato, Avda. Requejo nº 33, 49022, Zamora, España
[*] Correo-e: balboa@usal.es

[2]Departamento de Ciencia de Materiales, Escuela de Ingenieros de Caminos, Universidad Politécnica de Madrid (UPM)
C/ Profesor Aranguren s/n, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid, España

RESUMEN

En el presente artículo, se analiza la influencia del proceso de fabricación sobre el comportamiento en fractura a nivel microscópico de probetas cilíndricas entalladas axisimétricas de acero perlítico con distintos grados de trefilado. Para ello, se tomaron muestras de los diferentes escalones de la cadena real de fabricación. Concretamente, además del alambrón inicial y del alambre de pretensado fuertemente trefilado, se han utilizado dos aceros con grado de trefilado intermedio. El estudio se ha llevado a cabo con técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de análisis de imagen para conseguir medir y establecer la *zona de proceso de fractura* (ZPF) en cada caso.

PALABRAS CLAVE: acero perlítico trefilado, entalla, micromecanismos de fractura.

ABSTRACT

This paper deals with the influence of the manufacturing process on the microscopic fracture behaviour of axisymmetric notched specimens of pearlitic steels with different degrees of cold drawing. To this end, samples from different steps of the manufacturing chain were obtained. Specifically, in addition to the initial hot rolled material and the heavily cold drawn prestressing steel, two steels with intermediate cold drawing degrees have been used. The study was made through scanning electronic microscopy (SEM) and image analysis techniques in order to measure and define the *fracture process zone* (FPZ) in each case.

KEYWORDS: cold drawn pearlitic steel, notch, fracture micromechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro del campo de la ingeniería civil, uno de los usos más comunes del acero perlítico trefilado es en forma de alambres o cables de pretensado, diseñados para soportar altos esfuerzos tensionales y medios agresivos. Estos aceros se fabrican mediante el trefilado de un alambrón inicial de acero previamente laminado en caliente.

El trefilado consiste en someter al alambrón a diferentes etapas de deformación en frío con la finalidad de aumentar, debido al fenómeno de endurecimiento por deformación, el límite elástico del material. Deben tenerse en consideración los apreciables cambios que sufre la microestructura de los citados aceros debido al trefilado [1-3] y que condicionan su comportamiento frente a la fractura y la fatiga en los diferentes ambientes en los que se emplean, pudiéndose ver comprometida la integridad estructural de los elementos y estructuras de hormigón pretensado en los que se usan.

Las entallas son consideradas como defectos y, por lo tanto, actúan como concentradores de tensiones en el fondo de las mismas [4] y generan una distribución tensional triaxial en sus proximidades, que condiciona tanto el comportamiento elastoplástico como el proceso de fractura [5, 6].

En este artículo, se analizan las superficies de fractura de probetas axisimétricas entalladas de acero perlítico pertenecientes a diferentes pasos de la cadena real de trefilado y con diferentes geometrías de entallas en “V”.

Para ello, se hizo uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB), que permitió elaborar mapas de fractura microscópica (MFM) que fueron examinados con un software de análisis de imagen. A partir de dicho análisis, se pudo elaborar un estudio para relacionar la ductilidad y el grado de trefilado y se delimitaron los diversos micromecanismos de fractura para las distintas geometrías de entalla y pasos de trefilado.

2. PROCEDIMIENTO

2.1. Material empleado y geometrías

Se realizaron ensayos de fractura bajo solicitación de tracción en probetas de acero perlítico obtenidas de la cadena real del proceso de trefilado, facilitadas por la empresa Trefilerías Quijano S. A.

Se han utilizado probetas de acero perlítico de composición eutectoide, con distinto límite elástico y varios niveles de endurecimiento por deformación. Además del alambrón inicial (E0) y del alambre de pretensado fuertemente trefilado (E7), se han incluido dos aceros con grado de trefilado intermedio (E3 y E4). La Tabla 1 contiene el diámetro (D) de los alambres, el límite elástico (σ_Y) y la resistencia a tracción ($\sigma_{máx}$) de los aceros. La Fig. 1 muestra la microestructura [7].

Tabla 1. Parámetros mecánicos del acero E [7]

Acero	E0	E3	E4	E7
D (mm)	11.03	8.21	7.49	5.04
σ_Y (GPa)	0.72	0.93	1.02	1.49
$\sigma_{máx}$ (GPa)	1.23	1.41	1.50	1.83

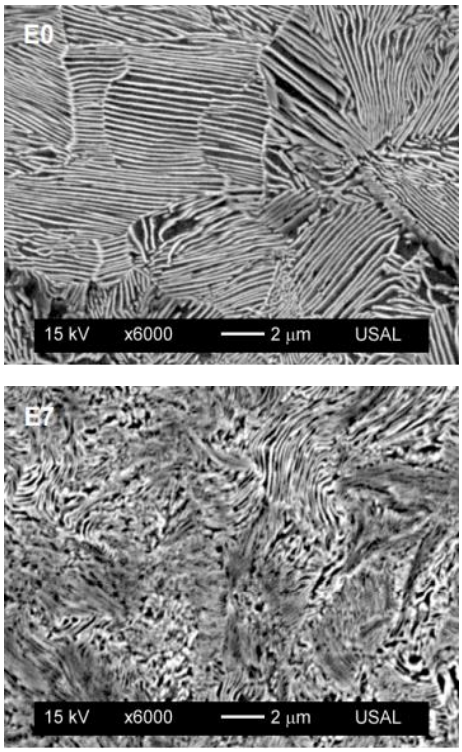


Fig. 1. Microestructura de la sección transversal del acero E0 y E7 [7]

Las probetas empleadas son de sección cilíndrica y poseen una entalla mecanizada en forma de "V" con diferentes geometrías (Fig. 2). Los parámetros que gobiernan la geometría de la entalla son: el ángulo de abertura entre flancos de la entalla (θ), que puede ser de 30 o 90º, y el radio de curvatura en el fondo de entalla (ρ), que toma tres valores distintos para cada ángulo. El parámetro C hace alusión a la profundidad de la entalla.

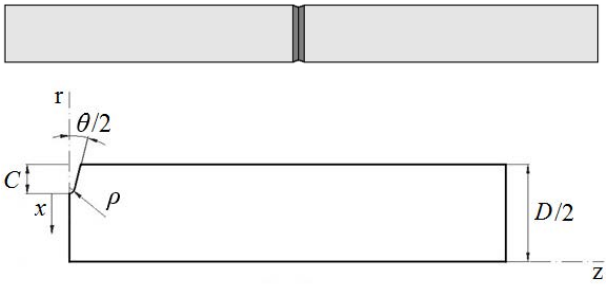


Fig. 2. Esquema de las probetas y de la entalla, donde se muestran los parámetros que la definen

En la Tabla 2 se recogen las medidas ideales de las entallas mecanizadas. Estas medidas prácticamente no difieren de las reales, excepto en algún caso. La nomenclatura de las probetas es la siguiente: una primera letra (E), que hace referencia a la composición química del acero, seguida del número correspondiente al paso de trefilado. A continuación, un número romano (I, II, III) indica cada uno de los radios de curvatura en el fondo de la entalla (siendo I > II > III) y, por último, un subíndice que hace alusión al ángulo de abertura de la entalla (30 o 90º).

Tabla 2. Medidas ideales de las entallas en mm (valores de θ de 30 y 90º)

Acero	Entalla					
	Tipo I		Tipo II		Tipo III	
	ρ	C	ρ	C	ρ	C
E0	0.33	1.65	0.17	1.65	≈0.00	1.65
E3	0.25	1.23	0.12	1.23	≈0.00	1.23
E4	0.22	1.12	0.11	1.12	≈0.00	1.12
E7	0.15	0.76	0.08	0.76	≈0.00	0.76

2.2. Ensayos de fractura

Las probetas se sometieron a ensayos de fractura en aire bajo solicitación de tracción. Se realizaron, excepto en casos en los que se necesitó un ensayo complementario, dos ensayos para cada geometría (6 en total) y grado de trefilado (4 en total).

3. ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

Una vez realizados los ensayos, se analizaron las superficies de fractura de cada una de las probetas, haciendo uso del microscopio electrónico de barrido (MEB). A partir de las fractografías, se elaboraron los mapas de fractura microscópica (MFM), que se estudiaron mediante un software de análisis de imagen.

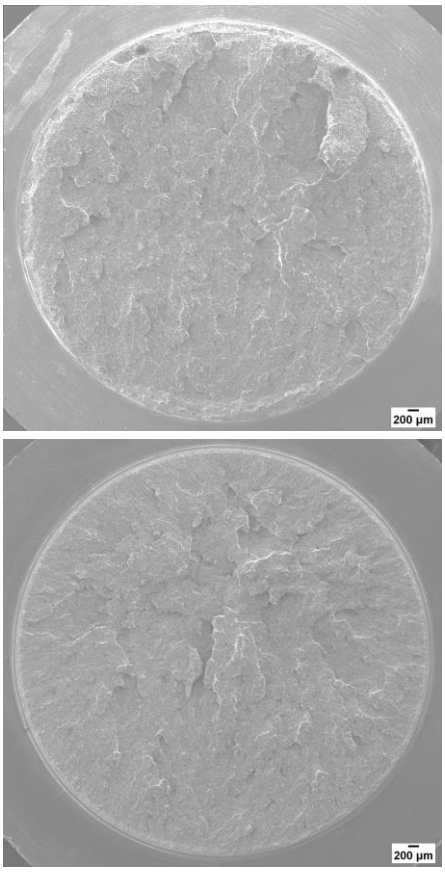


Fig. 3. Fractografías ($E0I_{90}$, superior, y $E0III_{30}$, inferior)

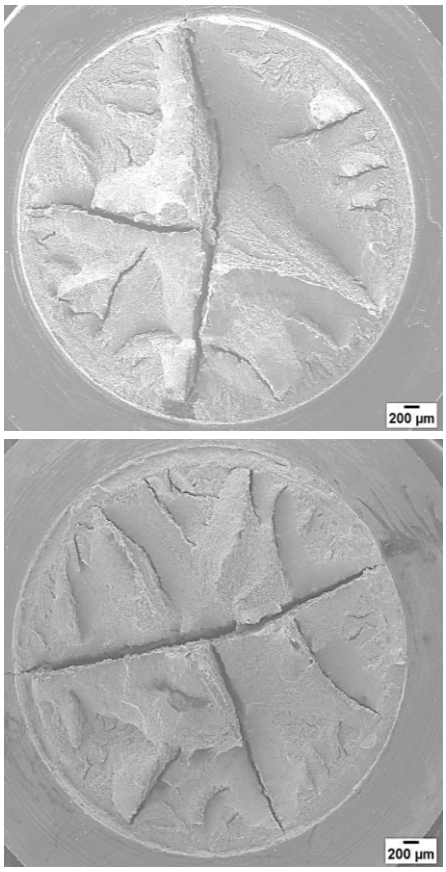


Fig. 5. Fractografías ($E4II_{30}$, superior, y $E4II_{90}$, inferior)

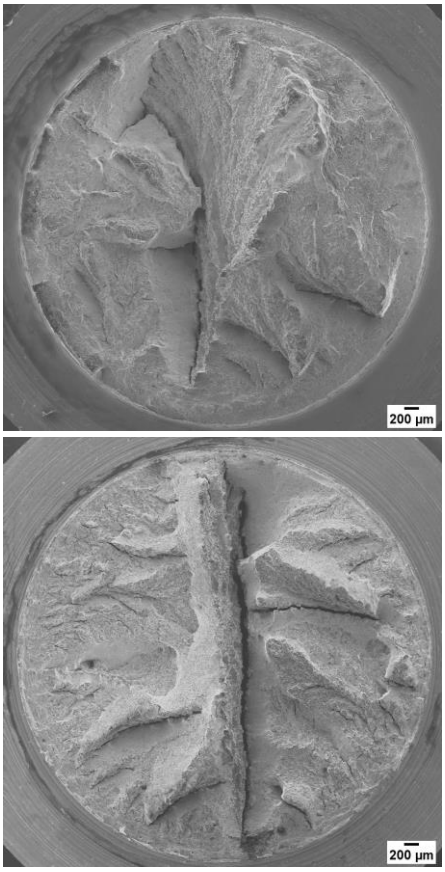


Fig. 4. Fractografías ($E3I_{30}$, superior, y $E3III_{90}$, inferior)

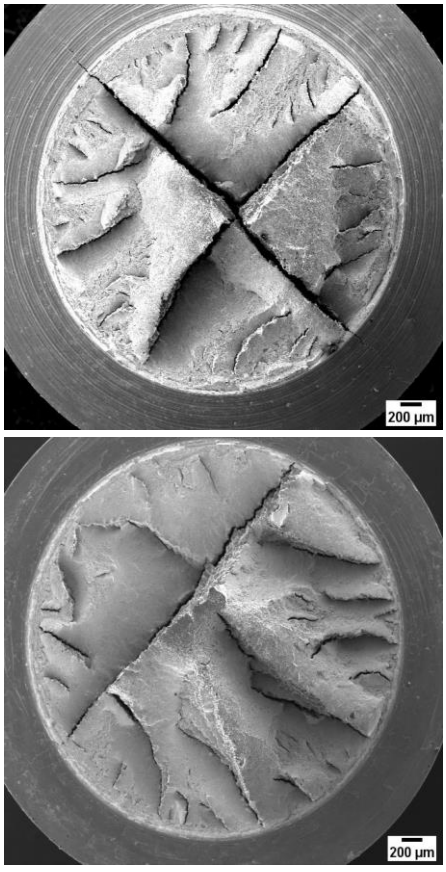


Fig. 6. Fractografías ($E7I_{90}$, superior, y $E7III_{30}$, inferior)

El comportamiento en fractura para el alambrón (E0) es isótropo, comenzando a observarse anisotropía en el acero débilmente trefilado (E3). El comportamiento es anisótropo en los aceros fuertemente trefilados (E4 y E7), apareciendo deflexiones en el camino de fractura. Se identifican tres regiones de fractura en las probetas ensayadas: (a) corona exterior, creada por coalescencia de microhuecos (CMH), (b) *zona de proceso de fractura* (ZPF), en la que hay una transición de CMH a CMH* (en ocasiones, se distingue con dificultad), y (c) zona interna, dominada por el clivaje (C).

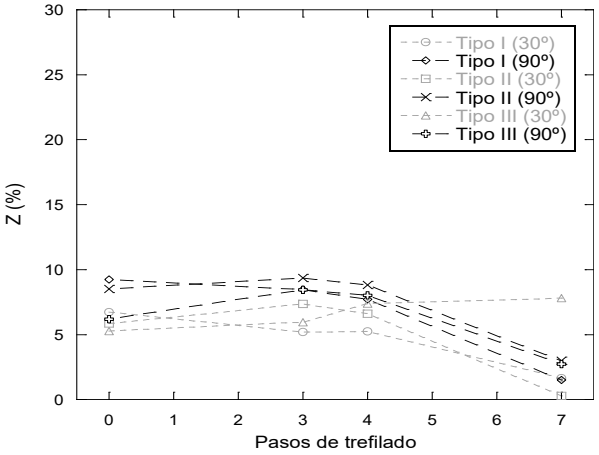


Fig. 7. Evolución de *Z* con el trefilado

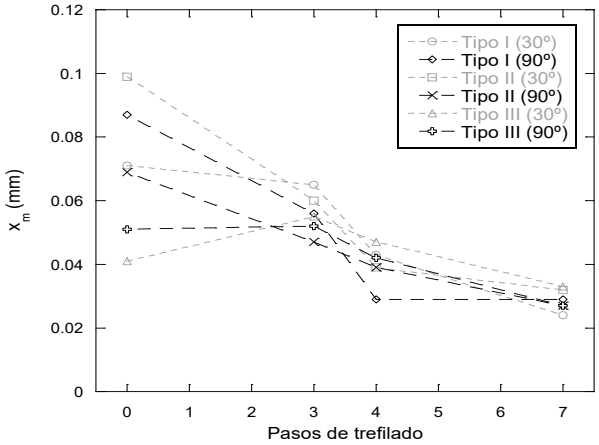


Fig. 8. Evolución de x_m con el trefilado

Los MFM han sido estudiados con detalle gracias al empleo de un software para el análisis de imágenes, con el que se midieron las superficies finales (S_F) y las superficies de la corona exterior, así como las profundidades máxima ($x_{máx}$), mínima ($x_{mín}$) y media (x_m) de ésta. Con los datos de superficie inicial (S) y final de las probetas, se calculó la reducción de área que éstas experimentan (Z) mediante la expresión (1).

$$Z = (100 \cdot (S - S_F)) / S \quad (1)$$

En la Fig. 7, se observa, en general, que los valores más elevados de Z pertenecen a las entallas con un mayor ángulo de abertura (90º). Los valores mínimos de reducción de área corresponden a las probetas del acero E7 (mayor trefilado). Los puntos anómalos que se pueden ver ($E4III_{30}$ y $E7III_{30}$) son debidos a un defecto en el mecanizado de las entallas (poseen una profundidad menor de la debida). Por tanto, las probetas con un mayor ángulo de abertura presentan mayor ductilidad.

El análisis de la evolución de x_m con el trefilado (Fig. 8.) muestra que, en general, salvo algún caso, la profundidad media de la corona exterior disminuye con el trefilado.

4. CONCLUSIONES

Al analizar los micromecanismos de fractura de las probetas entalladas descritas en este artículo, se llegó a la conclusión de que predomina el mecanismo dúctil denominado coalescencia de microhuecos (CMH) y la fractura por clivaje (C), que es un mecanismo frágil. Se elaboraron mapas de fractura microscópica (MFM) de las superficies de fractura de todas las probetas ensayadas. Esto permitió estudiar las fractografías con un software de análisis de imágenes, observándose que el acero se comporta de forma similar en los primeros pasos de trefilado, haciéndose más frágil en el último paso de la cadena debido a la anisotropía resistente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente artículo desean hacer constar su agradecimiento a las siguientes instituciones españolas: MICYT-FEDER (Proyecto MAT2002-01831), MEC (Proyecto BIA2005-08965), MICINN (Proyectos BIA2008-06810 y BIA2011-27870), JCyL (Proyectos SA078/04, SA067A05 y SA111A07) y USAL (Proyecto USAL 2005-09). Además, agradecen a Juan Monar el suministro de acero por parte de TREFILERÍAS QUIJANO S. A. (Cantabria).

REFERENCIAS

[1] M. A. P. Dewey y G. W. Briers, Structure of heavily cold drawn eutectoid steel, J. Iron and Steel Inst. 2, 102-103, 1966.

[2] J. D. Embury y R. M. Fisher, The structure and properties of drawn pearlite, Acta Metall. 14, 147-159, 1966.

[3] G. Langford, A study of the deformation of patented steel wire, Metall. Trans. 1, 465-477, 1970.

[4] R. E. Peterson, Stress Concentration Factors, John Wiley & Sons, New York, 1974.

[5] G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, New York, 1986.

[6] R. W. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley&Sons, New York, 1996.

[7] J. C. Matos, Iniciación y propagación de fisuras por fatiga en alambres de acero de pretensado, Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 2008.

COMPORTAMIENTO EN FRACTURA DE PROBETAS ENTALLADAS DE ACERO PERLÍTICO TREFILADO: INFLUENCIA DEL LÍMITE ELÁSTICO Y DE LA TRIAXIALIDAD TENSIONAL

Iván Balboa*, Francisco-Javier Ayaso, Jesús Toribio

Grupo de Investigación en Fractura e Integridad Estructural (GIFIE), Universidad de Salamanca (USAL)
E. P. S., Campus Viriato, Avda. Requejo nº 33, 49022, Zamora, España
* Correo-e: balboa@usal.es

RESUMEN

En el presente artículo, se analiza la influencia del proceso de fabricación sobre el comportamiento en fractura de probetas cilíndricas entalladas axisimétricas de acero perlítico con distintos grados de trefilado. Para ello, se tomaron muestras de los diferentes escalones de la cadena real de fabricación. Concretamente, además del alambrón inicial y del alambre de pretensado fuertemente trefilado, se han utilizado dos aceros con grado de trefilado intermedio. El límite elástico del acero (función del grado de trefilado) se considera la variable fundamental para esclarecer las consecuencias del proceso de fabricación en el comportamiento en servicio en presencia de defectos geométricos superficiales de tipo entalla. Además, el efecto de la triaxialidad tensional en el proceso de fractura también puede analizarse, ya que se han utilizado diferentes geometrías de entalla en el programa experimental llevado a cabo.

PALABRAS CLAVE: acero perlítico trefilado, entalla, comportamiento en fractura, triaxialidad tensional.

ABSTRACT

This paper deals with the influence of the manufacturing process on the fracture behaviour of axisymmetric notched specimens of pearlitic steels with different degrees of cold drawing. To this end, samples from different steps of the manufacturing chain were obtained. Specifically, in addition to the initial hot rolled material and the heavily cold drawn prestressing steel, two steels with intermediate cold drawing degrees have been used. The yield strength of the steel (which is a function of the cold drawing degree) is considered as the fundamental variable to elucidate the consequences of the manufacturing process on the posterior service behaviour in the presence of geometric defects such as notches. In addition, since very different notched geometries are used in the experimental programme, the effect of the stress triaxiality on the fracture process can also be analyzed.

KEYWORDS: cold drawn pearlitic steel, notch, fracture behaviour, stress triaxiality.

1. INTRODUCCIÓN

Los defectos de tipo entalla producen una concentración de tensiones en el fondo de la misma [1] y una distribución triaxial en sus proximidades que influyen significativamente en el comportamiento elastoplástico y en el proceso de fractura [2,3]. Tales imperfecciones suelen aparecer debido a defectos previos o bien a condiciones específicas de trabajo.

En este artículo, se ha modelizado numéricamente, a través del método de los elementos finitos (MEF) en régimen elastoplástico y con grandes deformaciones, el proceso de fractura bajo solicitación de tracción en probetas entalladas axisimétricas de acero perlítico con distintos grados de trefilado. Se han obtenido diferentes variables internas que han sido estudiadas. Además, se lleva a cabo un análisis del proceso de fractura en alambres entallados de acero de alta resistencia con diferente límite elástico originado por el trefilado progresivo del proceso de fabricación.

2. PROCEDIMIENTO

2.1. Material empleado y geometrías

Se han empleado probetas de acero perlítico de composición eutectoide. Este acero fue facilitado por la empresa Trefilerías Quijano S. A. y pertenece a la cadena real de fabricación del mismo. Son probetas con distinto límite elástico y varios niveles de endurecimiento por deformación. En concreto, además del alambrón inicial (E0) y del alambre de pretensado fuertemente trefilado (E7), han sido considerados otros dos aceros con grado de trefilado intermedio (E3 y E4). La Tabla 1 refleja el diámetro (D) de estos alambres, el límite elástico (σ_Y) y la resistencia a tracción ($\sigma_{máx}$) de los mismos.

Tabla 1. Parámetros mecánicos del acero E [4]

Acero	E0	E3	E4	E7
D (mm)	11.03	8.21	7.49	5.04
σ_Y (GPa)	0.72	0.93	1.02	1.49
$\sigma_{máx}$ (GPa)	1.23	1.41	1.50	1.83

Las probetas usadas en el presente estudio son cilíndricas y poseen entallas en forma de "V" con distintas geometrías (Fig. 1). Estas entallas cuentan con dos ángulos de abertura entre flancos (θ) diferentes (30 y 90º). Hay tres radios de curvatura (ρ) distintos en el fondo de la entalla, para cada uno de los dos ángulos anteriores. La profundidad de la entalla viene determinada por el parámetro C.

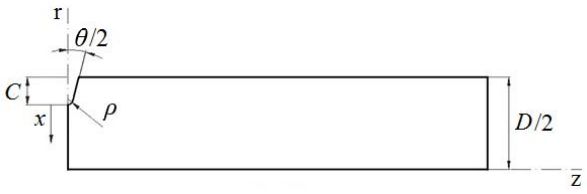


Fig. 1. Esquema de la porción de probeta entallada empleada para el cálculo

Las medidas ideales de las entallas que se enviaron a mecanizar a un taller externo se pueden observar en la Tabla 2. Éstas difieren muy poco de las reales, salvo en algún caso. Con el fin de facilitar la identificación de las probetas, se utiliza una nomenclatura que comienza con la letra que representa la composición química del acero (E) seguida de los números 0, 3, 4 ó 7, que indican los pasos de trefilado que ha sufrido la probeta entallada considerada. Después, se han usado los números romanos I, II y III para designar los tres radios de curvatura diferentes en el fondo de la entalla, de tal forma que las probetas de tipo I tienen el mayor radio de curvatura, las de tipo II poseen un radio de curvatura intermedio y las de tipo III son las que tienen el menor radio de curvatura. Por último, y mediante un subíndice, se indica el ángulo de abertura entre flancos que tiene la entalla correspondiente a la probeta en cuestión.

Tabla 2. Medidas ideales de las entallas en mm (valores de θ de 30 y 90º)

Acero	Entalla					
	Tipo I		Tipo II		Tipo III	
	ρ	C	ρ	C	ρ	C
E0	0.33	1.65	0.17	1.65	≈0.00	1.65
E3	0.25	1.23	0.12	1.23	≈0.00	1.23
E4	0.22	1.12	0.11	1.12	≈0.00	1.12
E7	0.15	0.76	0.08	0.76	≈0.00	0.76

2.2. Condiciones de cálculo

Para llevar a cabo el cálculo numérico mediante el programa informático MSC. Marc Mentat 2013, se han modelizado las probetas representativas de cada acero y geometría de entalla, a partir de las medidas reales de las mismas, es decir, incorporando las variaciones producidas en el mecanizado. De esta manera, se han llevado a cabo un total de 24 simulaciones. Debido a la doble simetría que tienen dichas probetas, basta con modelizar 1/4 de la fracción situada entre las dos cuchillas del extensómetro. Estas fracciones se han representado mediante mallas bidimensionales (Fig. 2).

La ley de comportamiento del material se ha definido en el programa de cálculo (MEF) a través de la curva tensión-deformación plástica verdadera propia de cada acero [4]. Además, se ha introducido el módulo de Young (E) para cada alambre, así como el coeficiente de Poisson (ν) del acero. El criterio de plastificación utilizado en todos los casos ha sido el de von Mises. Para poder realizar el cálculo para grandes deformaciones, se ha prolongado [5] la curva correspondiente a cada acero (E0, E3 y E4), utilizando la hipótesis de conservación del volumen, hasta el valor de la deformación necesaria para obtener mediante estirado en frío el E7 (producto final del trefilado). Se ha considerado un límite elástico (σ_Y) para éste de 1.55 GPa, un poco superior al suyo (Tabla 1), para tener en cuenta el efecto de la histéresis del material.

Por otra parte, se han aplicado unas condiciones de contorno a las mallas. Se ha impedido el movimiento en la dirección del eje de abscisas de los nodos de la malla situados en el fondo de la entalla. Los nodos que se encuentran en el eje de simetría axial tienen impedido el movimiento en la dirección del eje de ordenadas. Por último, se ha impuesto un desplazamiento al extremo libre de la malla, que representa uno de los extremos de la porción de probeta modelizada en contacto con una cuchilla del extensómetro, igual a la mitad del desplazamiento correspondiente a la carga de rotura con separación total de ambas superficies (desplazamiento máximo registrado por el extensómetro en el ensayo de fractura bajo solicitación de tracción).

El número de elementos que conforman la malla de cálculo se ha determinado a partir de un estudio de convergencia de malla. También se ha llevado a cabo un estudio de convergencia numérica para establecer el número de incrementos utilizado por el programa para realizar el cálculo. Se han empleado elementos cuadriláteros de 4 nodos. Debido a las peculiaridades de las geometrías modelizadas, las mallas cambian ligeramente conforme el radio de curvatura en el fondo de la entalla decrece. Asimismo, las mallas también varían entre los aceros correspondientes a los diferentes pasos de trefilado con objeto de mantener aproximadamente el aspecto de los elementos.

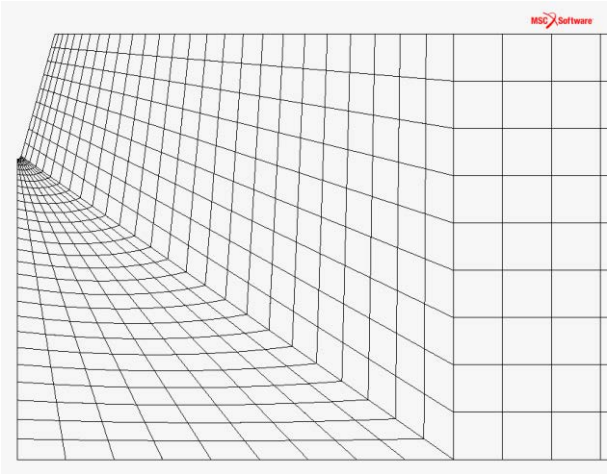


Fig. 2. Parte de la malla de la probeta E3III$_{30}$

Las variables internas analizadas son las siguientes:

- Tensión hidrostática (σ). Es la tercera parte de la traza del tensor de tensiones ($\underline{\underline{\sigma}}$).

- Tensión equivalente de von Mises (σ_{eq}). Se define a partir del tensor desviador de tensiones ($\underline{\underline{\sigma}}'$) mediante la expresión:

$$\sigma_{eq} = \left(3\underline{\underline{\sigma}}' \bullet \underline{\underline{\sigma}}' / 2\right)^{1/2} \qquad (1)$$

  donde el símbolo • representa un producto interno.

- Triaxialidad (t). Es una medida del grado de constreñimiento al que está sometido el material de estudio como consecuencia de la presencia de entallas. Se trata de una magnitud adimensional que se obtiene al dividir la tensión hidrostática (σ) entre la tensión equivalente de von Mises (σ_{eq}).

2.3. Ensayos experimentales

Se ha empleado la máquina de ensayo universal servomecánica MTS, modelo Alliance RT/100, para la realización de los ensayos de fractura bajo solicitación de tracción en aire. Se colocó un extensómetro dinámico axial MTS, modelo 634.25F-24, con base de medida de 50 mm, en las proximidades de la entalla de cada probeta. Antes del inicio, se aplicó una pequeña precarga, considerando en todo momento la extensión provocada, para evitar errores debidos al ajuste de las mordazas. La máquina registró continuamente las lecturas correspondientes al valor de la carga y del desplazamiento medido por el extensómetro, una vez comenzados los ensayos. La variable de control de los ensayos fue la velocidad de solicitación, común para todas las probetas y de un valor de 0.005 mm/s [5]. El ensayo se dio por finalizado cuando se produjo la rotura del material con separación total de ambas superficies. Los datos obtenidos se trataron posteriormente para generar las curvas carga-desplazamiento (F-u), cf. Fig. 3.

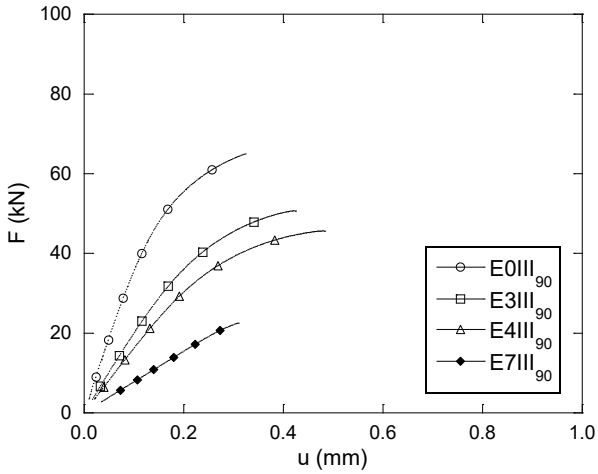


Fig 3. Curvas F-u (entallas de tipo III con $\theta = 90º$)

3. RESULTADOS

Se ha comprobado la semejanza (Fig. 4) entre la curva F-u obtenida para cada una de las probetas entalladas elegidas como representativas (curvas numéricas) y la lograda con los ensayos de fractura bajo solicitación de tracción (curvas experimentales) ejecutados en el laboratorio [6]. Se puede observar el buen ajuste que existe, síntoma de que la metodología de cálculo y las mallas empleadas han sido acertadas.

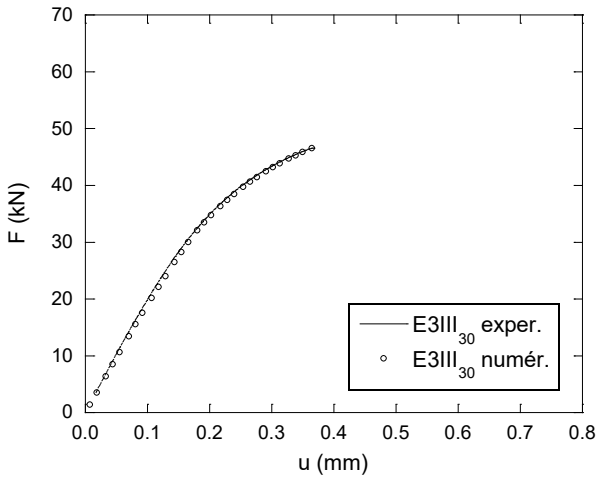


Fig. 4. Curvas F-u (experimental y numérica) de la probeta E3III$_{30}$

Para llevar a cabo el estudio objeto del presente artículo, se han hecho unos gráficos en los que se han representado los valores de la variable analizada en función del radio neto de la probeta medido en el fondo de la entalla (magnitud x) en el instante final (Fig. 1). Esta magnitud toma su valor mínimo (0) en el propio fondo de la entalla y su valor máximo en el eje de la probeta. En las Figs. 5 a 7 se presentan los resultados obtenidos para las probetas pertenecientes al acero E3, con sus diferentes geometrías de entalla. El análisis posterior se ha realizado considerando los datos de todos los aceros.

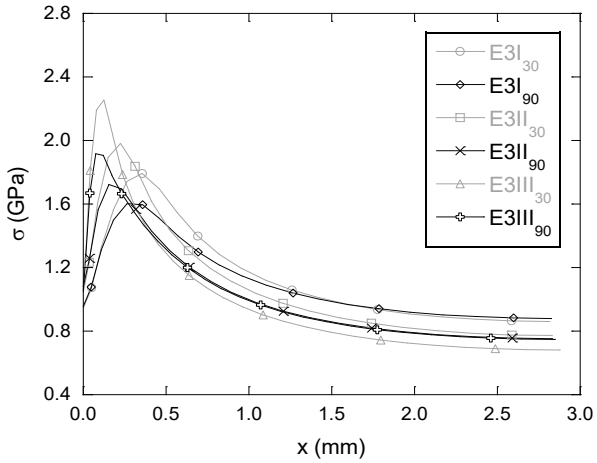


Fig. 5. Tensión hidrostática (acero E3)

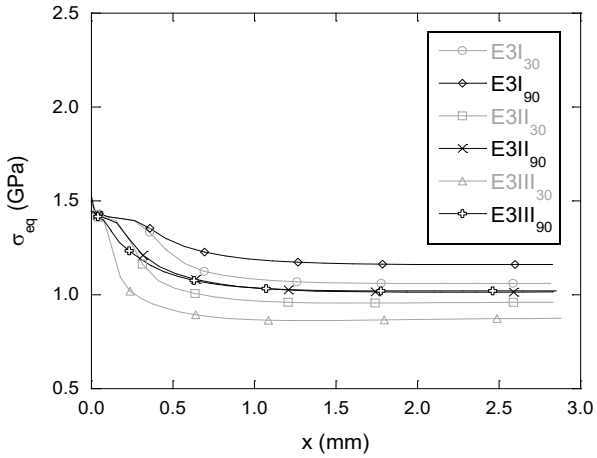


Fig. 6. Tensión equivalente de von Mises (acero E3)

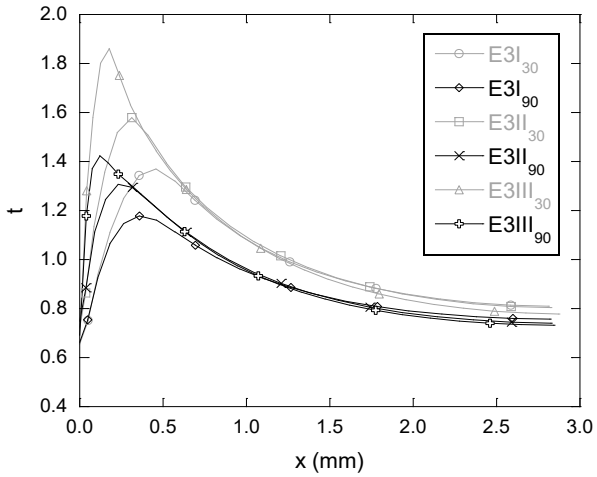


Fig. 7. Triaxialidad (acero E3)

4. DISCUSIÓN

Los resultados se dan en las Figs. 8-11. Se cumple siempre que el valor máximo de la tensión equivalente de von Mises se alcanza en el fondo de la entalla. En el caso de los aceros E0, E3 y E4, las probetas con entallas de tipo I y II (mayor radio de curvatura y radio de curvatura intermedio, respectivamente) presentan un primer tramo de descenso moderado para pasar después a una zona de mayor pendiente y, por último, a un tramo más horizontal hasta el eje. Las probetas de menor radio de curvatura en el fondo de la entalla y las pertenecientes al acero E7 exhiben un descenso más fuerte desde el primer momento. Se puede concluir que, para los dos ángulos de abertura, los tramos iniciales son más abruptos conforme disminuye el radio de curvatura.

En cuanto al valor máximo alcanzado, para las probetas con entallas de tipo I y II de los aceros E0, E3 y E4 las cuantías son prácticamente iguales (para un mismo acero). Las probetas con entallas de tipo III poseen valores máximos ligeramente mayores (en el caso del acero E4 el aumento es casi inexistente). En el acero E7, las diferencias son mayores, sobre todo de las probetas con entallas de tipo I y II con respecto a las de tipo III, y se cumple que, conforme disminuye el radio de curvatura, el valor máximo de la tensión equivalente de von Mises aumenta. Para un mismo radio de curvatura, las probetas tienen valores máximos similares.

Independientemente del grado de trefilado, cuanto más pequeño es el radio de curvatura en el fondo de la entalla, menores son los valores de la tensión equivalente, con alguna excepción. Además, las probetas con ángulo de entalla de 90º poseen mayores valores de esta variable que las de 30º, si se comparan para un mismo radio de curvatura. Los descensos suelen ser más fuertes en las probetas de menor angulosidad. Es importante mencionar que las probetas $E4III_{30}$ y $E7III_{30}$ tienen un defecto geométrico: la profundidad de la entalla es menor. Este hecho puede ser la causa de que las curvas sean notablemente diferentes a las demás.

Finalmente, a medida que el grado de trefilado crece, el valor de la tensión equivalente en el fondo de la entalla también aumenta para una misma geometría de entalla. Las curvas de las probetas con entallas de tipo I y II de los aceros E0, E3 y E4 experimentan un cambio de forma en el acero E7.

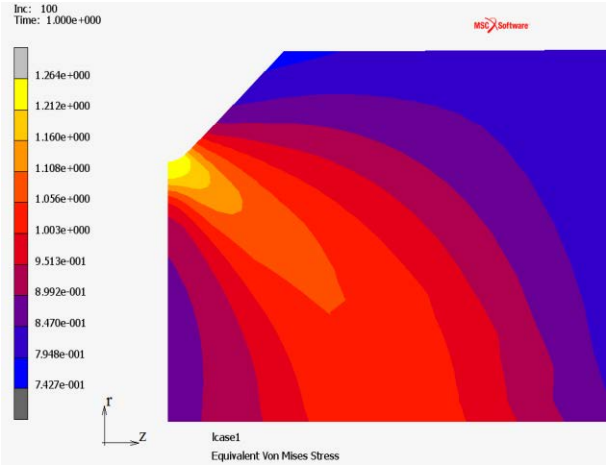


Fig. 8. Distribución de la tensión equivalente de von Mises ($E0I_{90}$) obtenida con elementos finitos

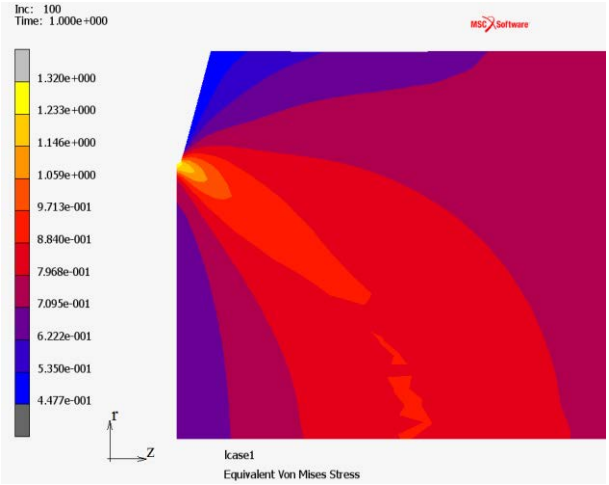


Fig. 9. Distribución de la tensión equivalente de von Mises (E0III$_{30}$) obtenida con elementos finitos

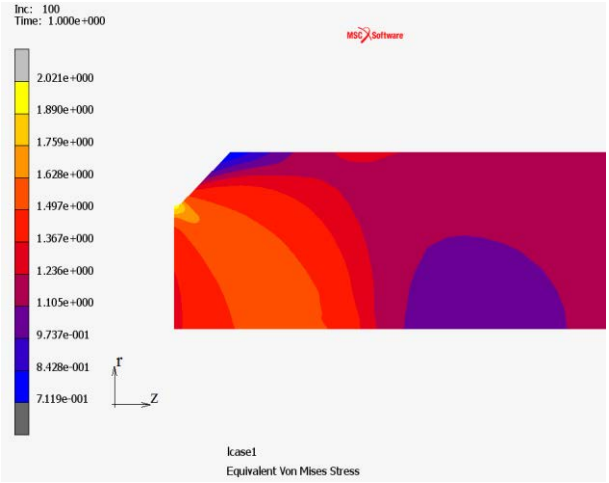


Fig. 10. Distribución de la tensión equivalente de von Mises (E7I$_{90}$) obtenida con elementos finitos

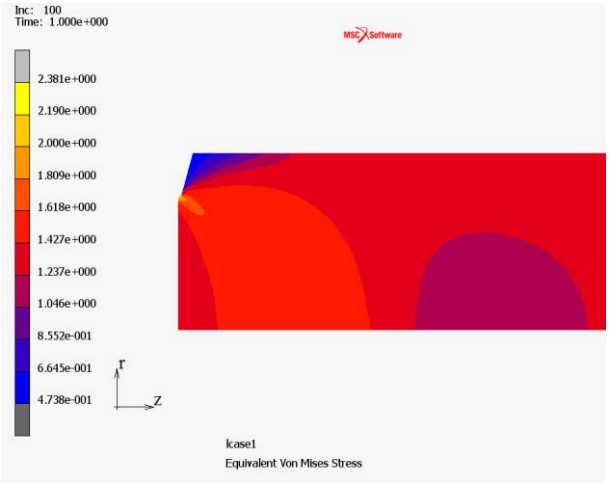


Fig. 11. Distribución de la tensión equivalente de von Mises (E7III$_{30}$) obtenida con elementos finitos

A lo largo del radio neto de las diferentes probetas entalladas, las distribuciones de la triaxialidad son muy similares para todos los pasos de trefilado: partiendo del fondo de la entalla, esta variable aumenta progresivamente hasta alcanzar un valor máximo y, posteriormente, presenta un descenso continuo hasta el eje.

De forma general, se cumple que, para un mismo ángulo de abertura de la entalla, el valor máximo alcanzado se incrementa a medida que disminuye el radio de curvatura en el fondo de la misma. Dicho valor máximo tiene lugar más cerca del fondo de la entalla conforme el radio de curvatura decrece.

Para un mismo radio de curvatura, se observa que el valor máximo es superior para las probetas provistas de entallas con menor ángulo de abertura. En el fondo de la entalla, los valores de la triaxialidad no muestran grandes variaciones.

En las zonas de descenso, las probetas se pueden separar, para un mismo acero, en dos grupos según el ángulo de abertura de la entalla. Las probetas con menor angulosidad muestran mayores valores de triaxialidad. Hay que tener en cuenta de nuevo el defecto geométrico de las probetas E4III$_{30}$ y E7III$_{30}$.

Por último, en cuanto a la evolución con el trefilado, se observa que los valores prácticamente no varían en el fondo de la entalla para una misma geometría. Los valores máximos permanecen más o menos invariables en algunos casos y en otros presentan pequeñas disminuciones puntuales entre determinados pasos o incluso progresivas a medida que el grado de trefilado aumenta. Esto provoca que la diferencia entre el valor máximo superior y el valor máximo más pequeño sea menor, es decir, que disminuya la dispersión entre ellos conforme avanza el trefilado.

El factor de triaxialidad (T) se define como el máximo valor de la triaxialidad sobre la sección neta de la probeta (S). En la Fig. 12, se representa la evolución del factor de triaxialidad con el trefilado. Para un mismo radio de curvatura en el fondo de la entalla, se observa que el valor es superior para las probetas provistas de entallas con menor ángulo de abertura.

De la misma manera, el valor alcanzado se incrementa a medida que disminuye el radio de curvatura en el fondo de la misma, para un mismo ángulo de abertura. El comportamiento exhibido está en concordancia con la geometría de las entallas: el menor radio y el ángulo más pequeño presentan los mayores valores del factor de triaxiladidad, mientras que los valores mínimos se corresponden con las entallas de mayor ángulo y radio de curvatura.

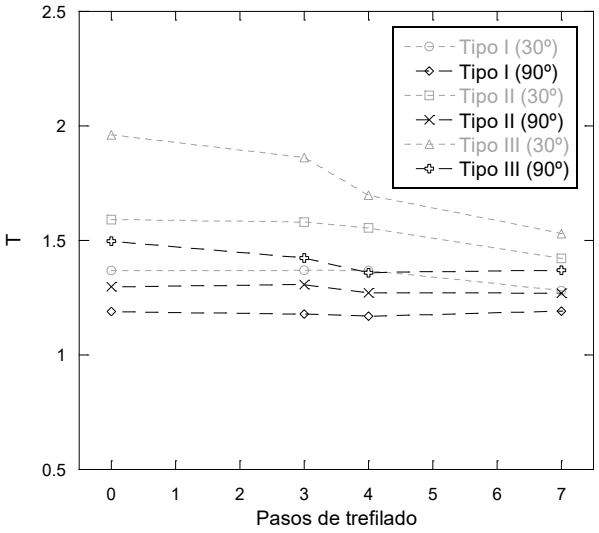


Fig. 12. Evolución del factor de triaxialidad (*T*) con el grado de trefilado

5. CONCLUSIONES

Se ha analizado el comportamiento mecánico de distintas probetas cilíndricas entalladas axisimétricas (con simetría de revolución) de acero perlítico con distinto grado de trefilado mediante la realización de ensayos de fractura bajo solicitación de tracción en aire.

Se observa que las diferentes geometrías de entalla generan unas curvas *F*-*u* crecientes hasta la fractura final. Por lo tanto, dichas entallas promueven un comportamiento macroscópicamente frágil. Esto se traduce en una disminución de la capacidad de las probetas para soportar deformaciones plásticas.

Se ha llevado a cabo una modelización numérica del proceso de fractura bajo solicitación de tracción de probetas entalladas axisimétricas de acero perlítico con distintos grados de trefilado, utilizando el MEF en régimen elastoplástico y con grandes deformaciones, con objeto de analizar diferentes variables internas. También se ha realizado un estudio de convergencia utilizando diferentes mallas de elementos finitos que ha permitido diseñar la malla óptima. El parecido entre las curvas *F*-*u* calculadas mediante el programa y las obtenidas mediante los ensayos resulta muy bueno.

La tensión hidrostática y la triaxialidad alcanzan su valor máximo en las proximidades del fondo de la entalla. En el caso de la tensión equivalente de von Mises, el valor máximo se encuentra en el fondo de la entalla. En cuanto al determinante factor de triaxialidad (máximo valor de la triaxialidad tensional en la probeta), los valores más altos son alcanzados por las geometrías de entalla con menor radio de curvatura en el fondo de la misma y menor ángulo de abertura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente artículo desean hacer constar su agradecimiento a las siguientes instituciones españolas: MICYT-FEDER (Proyecto MAT2002-01831), MEC (Proyecto BIA2005-08965), MICINN (Proyectos BIA2008-06810 y BIA2011-27870), JCyL (Proyectos SA078/04, SA067A05 y SA111A07) y USAL (Proyecto USAL 2005-09). Además, agradecen a Juan Monar el suministro de acero por parte de TREFILERÍAS QUIJANO S. A. (Cantabria).

REFERENCIAS

[1] R. E. Peterson, Stress Concentration Factors, John Wiley & Sons, New York, 1974.

[2] G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, New York, 1986.

[3] R. W. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley & Sons, New York, 1996.

[4] J. C. Matos, Iniciación y propagación de fisuras por fatiga en alambres de acero de pretensado, Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 2008.

[5] F. J. Ayaso, Fractura de alambres entallados de acero eutectoide progresivamente trefilado, Tesis Doctoral, Universidad de La Coruña, 2001.

[6] I. Balboa, P. Santos, F. J. Ayaso, J. C. Matos, B. González, J. Toribio, Comportamiento en fractura de probetas entalladas de acero perlítico trefilado sometidas a solicitaciones de tracción, *Anales de Mecánica de la Fractura* 36, 107-112, 2019.

INFLUENCIA DEL POSTPROCESADO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO A -50ºC DE UN ACERO 316L OBTENIDO POR FABRICACIÓN ADITIVA

G. Alvarez[1,2*], Z. Harris[3], C. Rodríguez[1], E. Martínez-Pañeda[1,2]

[1] SIMUMECAMAT Research Group. Universidad de Oviedo, España
[2]Dpto. de Ingeniería Civil y Medioambiental, Imperial College London, Londres
[3]Dpto. de Ingeniería Mecánica y Ciencia de los Materiales, Universidad de Pittsburgh, Pittsburgh
[*] Persona de contacto: alvarezdguillermo@uniovi.es

RESUMEN

La fabricación aditiva está teniendo un gran auge en la última década debido a la capacidad de crear piezas con geometrías muy complejas. Sin embargo, conseguir materiales homogéneos y sin prácticamente defectos, como por métodos convencionales, sigue siendo una tarea pendiente y que se encuentra en permanente estudio.
En este trabajo se estudia la influencia de diferentes tratamientos en las propiedades mecánicas del material, así como en la microestructura. En este caso se ha comparado el comportamiento de un acero 316L fabricado por métodos convencionales (CM) y de impresión 3D (AM). En este último caso la fabricación del material se ha realizado por la técnica de Laser Powder Bed Fusion (LPBF). Los tratamientos aplicados al material impreso fueron: tratamiento térmico de recocido (1100°C durante 60 minutos), Hot Isostatic Pressing (1100°C a 103MPa durante 200 minutos) y este último tratamiento, pero con una deformación en frío del 30%.
El comportamiento del material se ha analizado mediante ensayos de tracción uniaxiales (en ambas diferentes direcciones de impresión) a temperatura ambiente. Además, se han realizado ensayos en ambientes de -50°C con el fin de analizar el efecto de la temperatura en los diferentes materiales obtenidos.

PALABRAS CLAVE: Laser Powder Bed Fusion (LPBF), 316L, fabricación aditiva, Hot Isostatic Pressing (HIP), fragilización por hidrógeno.

ABSTRACT

Additive manufacturing has been booming in the last decade due to its ability to create parts with highly complex geometries. However, achieving homogeneous materials with practically no defects, as with conventional methods, is still a pending task that is constantly being studied.
In this work, the influence of different treatments on the mechanical properties of the material, as well as on the microstructure, is studied. In this case, the behaviour of a 316L steel manufactured by conventional methods (CM) and 3D printing (AM) has been compared. In the latter case, the material was manufactured using the Laser Powder Bed Fusion (LPBF) technique. The treatments applied to the printed material were annealing heat treatment (1100°C for 60 minutes), Hot Isostatic Pressing (1100°C at 103MPa for 200 minutes) and this last treatment, but with a cold deformation of 30%.
The behaviour of the material has been analysed by uniaxial tensile tests (in both different printing directions) at room temperature. In addition, tests have been carried out in -50°C environments in order to analyse the effect of temperature on the different materials obtained.

KEYWORDS: Laser Powder Bed Fusion (LPBF), 316L, additive manufacturing, Hot Isostatic Pressing (HIP).

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación aditiva es un procedimiento novedoso que permite la creación de elementos enormemente complejos. Esto permite eliminar procesos de mecanizado posteriores, así como la reducción de la perdida de material [1].

Sin embargo, este tipo de método tiene grandes ventajas cuando son necesarias piezas específicas y no realizar una producción en cadena. Uno de los materiales sobre el cual se han realizado diversos estudios es el acero inoxidable autentico 316L. Este material tiene muy buenas propiedades frente ciertos ambientes y además su impresión actualmente se considera sencilla. Por otro lado, uno de los principales inconvenientes de esta fabricación es la generación de defectos internos en el material como pueden ser poros, grietas etc.

Además, al tratarse de un procedimiento de adicción de capas una encima de otra el material acaba siendo heterogéneo, es decir, tiene diferentes propiedades en función de la dirección.

Para intentar reducir esta heterogeneidad y conjunto de defectos se están aplicando cada vez más tratamientos. El más simple de todos sería un tratamiento térmico, aunque uno de los más convencionales actualmente es el denominado Hot

Isostatic Press (HIP) [2], el cual consiste en mantener la muestra impresa a una temperatura y presión determinada.
En este trabajo se van a analizar las diferencias existenciales entre un material 316L, fabricado por procedimientos convenciones como por fabricación aditiva. Además, se les aplicarán diferentes tratamientos térmicos al material impreso con el fin de observar cual es el cambio de comportamiento producido en mismo. También se verá las diferencias en la dirección de impresión para los diferentes tratamientos realizados. Por último, se analizará lo descrito anteriormente, pero en un medio a -50ºC.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El material utilizado en este trabajo es un acero inoxidable austenítico 316L. En general se dispone de dos aceros de este tipo: uno fabricado de manera convencional (CM) y otro por fabricación aditiva (AM). El acero CM se compró como chapa de 25 mm de espesor con un temple previo. Por otro lado, el acero AM fue impreso en forma de prisma rectangular con unas dimensiones de 20mmx20mmx75mm utilizando una impresora de laser powder bed fusion (LBPF) tipo Renishaw AM400. Los prismas fueron impresos tanto perpendiculares a la dirección de impresión (dirección X) como paralelos (dirección Z).
Una vez impresos los prismas fueron cortados por corte por hilo identificando la dirección de fabricación. Una cuarta parte de los mismos se mantuvieron en dicho estado (AB), a otra parte se les realizó un temple en una atmósfera en vacío a 1100ºC durante una hora con un enfriamiento de 100ºC/min (estas muestras se las identificó como ANN). A los dos lotes restantes se les realizó un tratamiento de Hot Issostatic Press (HIP) a una temperatura de 1100ºC a 103.5MPa durante 200 minutos seguida de un enfriamiento a 10ºC/min y 0.76 Mpa/min de presión. Una vez finalizados los tratamientos se mecanizaron probetas de tracción de cada uno de ellos para las diferentes direcciones. Por último, a la mitad de las muestras HIP se les realizó una deformación hasta el 30% pasando a denominarse a las mismas (CW).
Con el fin de verificar las composiciones químicas de cada uno de los materiales (CM y AM) se medió la composición química con un dispositivo Optical Emission Spectroscopy (OES). El material CM muestra la siguiente composición química en % en masa: 69.49Fe, 0.022C, 0.282Si, 1.80Mn, 16.6Cr, 2.02Mo, 9.08Ni, 0.003N. Mientras que el material AM muestra el siguiente: 67.99Fe, 0.018C, 0.604Si, 0.57Mn, 16.3Cr, 2.40Mo, 11.7Ni, 0.003N.

2.3 Análisis microestructural

La caracterización de la microestructura se ha analizado mediante el uso de un electron backscatter diffraction (EBSD) instalado en un SEM Zeiss Gemini. Las muestras fueron preparadas con un proceso de lijado y pulido hasta 0.05um. Los datos obtenidos fueron analizados con un paquete de uso libre para Matlab denominado MTEX. Además, se realizaron diferentes imágenes con el SEM para detectar defectos en el material como grietas o poros.

2.2 Ensayo mecánico

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente y además a -50ºC. Para ello se utilizó una máquina MTS servohidráulica equipada con una célula de carga de 100 kN y un extensómetro axial con una longitud inicial de 10 mm. En ambos casos los ensayos se realizaron a baja velocidad de deformación (4E-4 s-1). Para lograr las condiciones de -50ºC se utilizó nitrógeno líquido controlado por una cámara ambiental MTS 651. Con el fin de comenzar el ensayo con una temperatura apropiada en la muestra, esta se mantenía en el interior de la cámara a -50ºC durante mínimo una hora.
Con el fin de comparar los diferentes materiales se ha decidido obtener parámetros mecánicos como son el límite elástico, y, el límite último, u, la elongación uniforme máxima, eu y finalmente la reducción de área, Z.
Es conocido que durante la deformación de estos materiales se puede generar martensita. Para la medición de la misma se utilizó un equipo Feritscope FMP30 de Fischer. Las medidas de las mismas se realizaron en las muestras rotas en varios puntos alejados de la zona de estricción estimando este punto como la deformación uniforme máxima, eu. Además, también se realizaron ensayos interrumpidos para observar la evolución de la misma a lo largo del ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructural

La Figura 1 muestra la estructura del grano de cada uno de los materiales analizados. El material CM316L (Figura 1.a) está compuesto por una estructura equiaxial de granos con un tamaño aproximado de 25 m. Sin embargo, en la Figura 1.b se puede ver el material AB donde se aprecia una dirección predilecta de los granos. Una vez aplicado el tratamiento térmico (ANN) se consigue la estructura mostrada en la Figura 1.c donde aunque se puede observar una posible mejora del grano, el tiempo aplicado no es suficiente como para conseguir una estructura equiaxial. Sin embargo, la aplicación del tratamiento HIP da lugar a una estructura equiaxial con un tamaño de grano aproximado de 75 m (Figura 1.d). Como era lo esperado en el caso del material CW, es decir, el anterior, pero con una pre-deformación, se observa una estructura similar, pero con variaciones en la orientación interna de los granos debida a la deformación plástica [3].

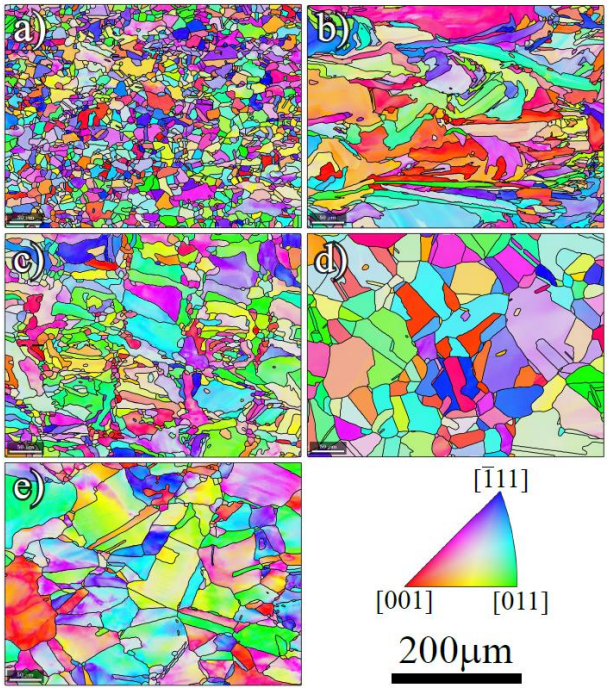
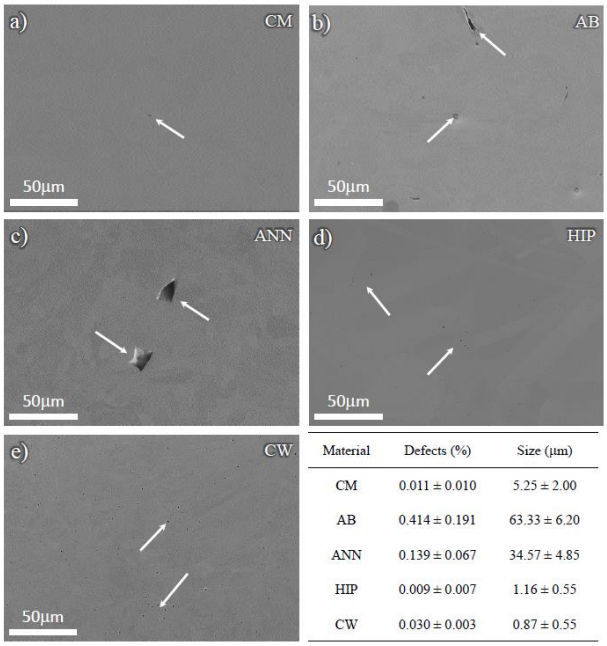


Figura 1. Resultados EBSD de los diferentes materiales. a) CM; b) AB; c) ANN; d) HIP; e) CW.

Los materiales obtenidos por fabricación aditiva suelen mostrar un mayor número de defectos que por procesos de fabricación convencional no se producen. Por ello en este estudio se ha realizado un análisis micrográfico de la superficie. De los diferentes materiales con el fin de observar como de influyentes pueden ser en las propiedades del material. En la Figura 2 se puede observar las imágenes de los diferentes defectos encontrados en todos los materiales. Como se puede apreciar el material CM (Figura 2.a), los defectos y el tamaño de los mismos son mínimos. Sin embargo, en el material AB (Figura 2.b) se pueden encontrar tanto poros como grietas a lo largo de la superficie. Estos defectos pueden dar lugar a una concentración de tensiones que provoque una rotura inesperada en el material. En el caso del material ANN (Figura 2.c) los defectos son un poco menores como se muestra en la Tabla comprendida en la Figura 2. Esta reducción permitirá tener un mejor comportamiento en el material, sin embargo, la cantidad y tamaño de los defectos continúa siendo considerablemente grande. Por último, la ejecución del tratamiento HIP consigue prácticamente eliminar los defectos como se puede apreciar tanto en la Figura 2.d y Figura 2.e. De acuerdo con investigaciones de [4] estos pequeños defectos que persisten en el material son debido a gas atrapado durante el proceso de fabricación. En este sentido como se observa en la Tabla el número de defectos, así como su tamaño se igualan al dado en el material fabricado por técnicas convencionales. En este caso se muestra un único plano de impresión (XY) ya que los otros planos continúan siendo similares. Por tanto, se puede concluir que el tratamiento HIP elimina prácticamente los defectos del material y además proporciona una estructura equiaxial.



Material	Defects (%)	Size (µm)
CM	0.011 ± 0.010	5.25 ± 2.00
AB	0.414 ± 0.191	63.33 ± 6.20
ANN	0.139 ± 0.067	34.57 ± 4.85
HIP	0.009 ± 0.007	1.16 ± 0.55
CW	0.030 ± 0.003	0.87 ± 0.55

Figura 2. Análisis de defectos (indicados con flechas blancas) en los diferentes materiales mediante SEM. a) CM; b) AB; c) ANN; d) HIP; e) CW.

3.2 Ensayo mecánico

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de tracción para los diferentes materiales, en función de su dirección de impresión y temperatura de ensayo. Además, se han añadido símbolos para identificar la máxima deformación uniforme cada uno de los ensayos. En el caso de el material CM, bajo una temperatura ambiente, se observa sus buenas propiedades dúctiles con una deformación superior a la dada en los materiales AM. Sin embargo, para temperaturas más bajas el material AM parece comportarse de manera similar mientras que el CM disminuye sus propiedades dúctiles y se podría equiparar a los obtenidos en los materiales AM. Dentro de los materiales AM se puede ver como al aplicar los tratamientos térmicos posteriores mejora claramente la ductilidad siendo el HIP el que mayor ductilidad proporciona de ellos. Estas diferencias de ductilidad pueden venir dadas por el número de defectos presentes en la muestra.

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del material es posible observar como los materiales AM tienen un comportamiento bastante próximo al CM. En todas las condiciones sucede algo similar: el material recién impreso AB supera notablemente al material CM en límite elástico. Posteriormente al aplicar el tratamiento de revenido se observa que los valores se igualan bastante, aunque el ANN sigue siendo un poco superior. En el caso del HIP el límite elástico cae levemente por debajo del material CM. Por último, el material CW ve incrementado notablemente su límite

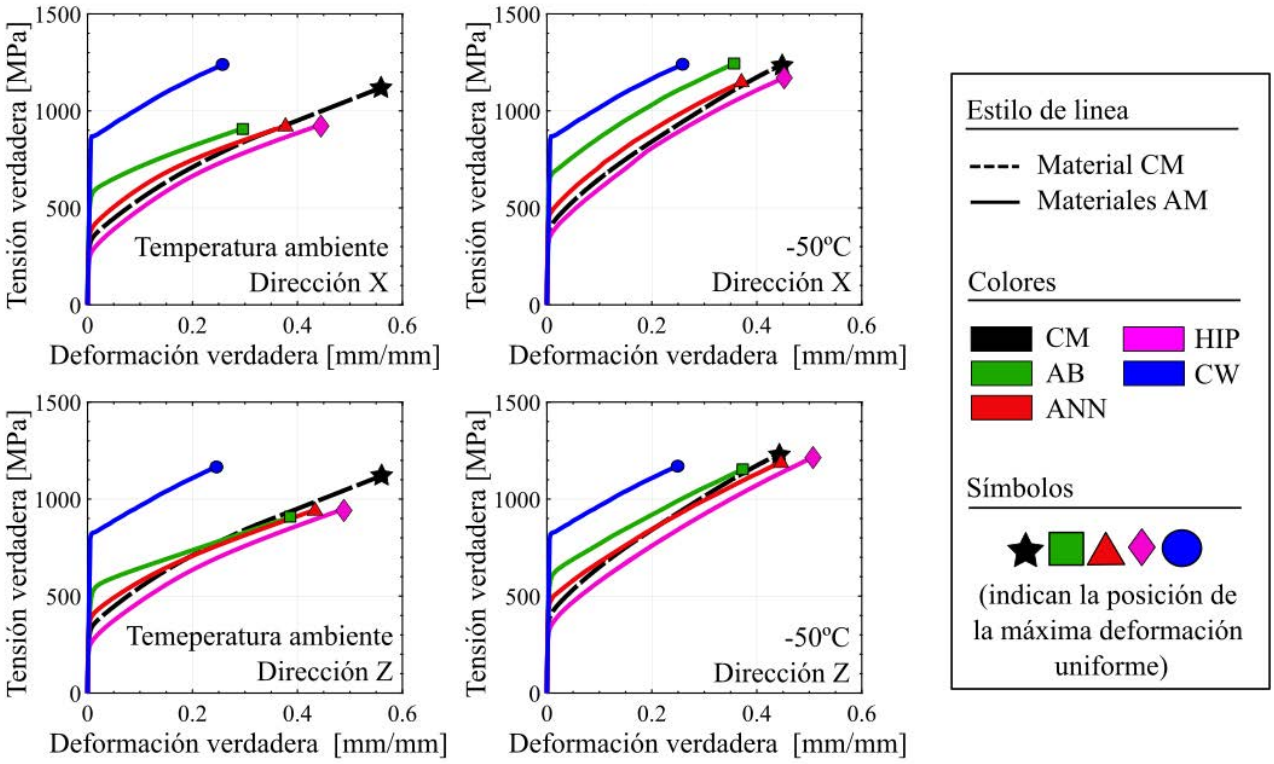


Figura 3. Curvas tensión – deformación de ensayos mecánicos sobre muestras de tracción en diferentes direcciones y temperaturas

elástico debido al endurecimiento inducido por la deformación plástica inicial. En el caso de la tensión última los materiales siguen la misma tendencia. En el caso de los ensayos a -50ºC en todos los casos estos valores se ven aumentados debido a un mayor endurecimiento por la baja temperatura.

Además, también es posible comparar las diferentes direcciones de impresión. Se puede observar, como independientemente de la temperatura, las propiedades mecánicas en la dirección X son mayores que en dirección Z, sin embargo, en ductilidad la dirección Z es mayor. Con el fin de representar de manera gráfica y mucho más intuitiva esta información se han realizado las gráficas dispuestas en la Figura 4 con todas las propiedades mecánicas mencionadas, para ambas direcciones y temperaturas. Estas características coinciden con lo dispuesto en la literatura [5]. Como se puede observar existen unas claras tendencias como se mencionaba anteriormente. Es interesante observar como los errores obtenidos son mayores cuando se mide la

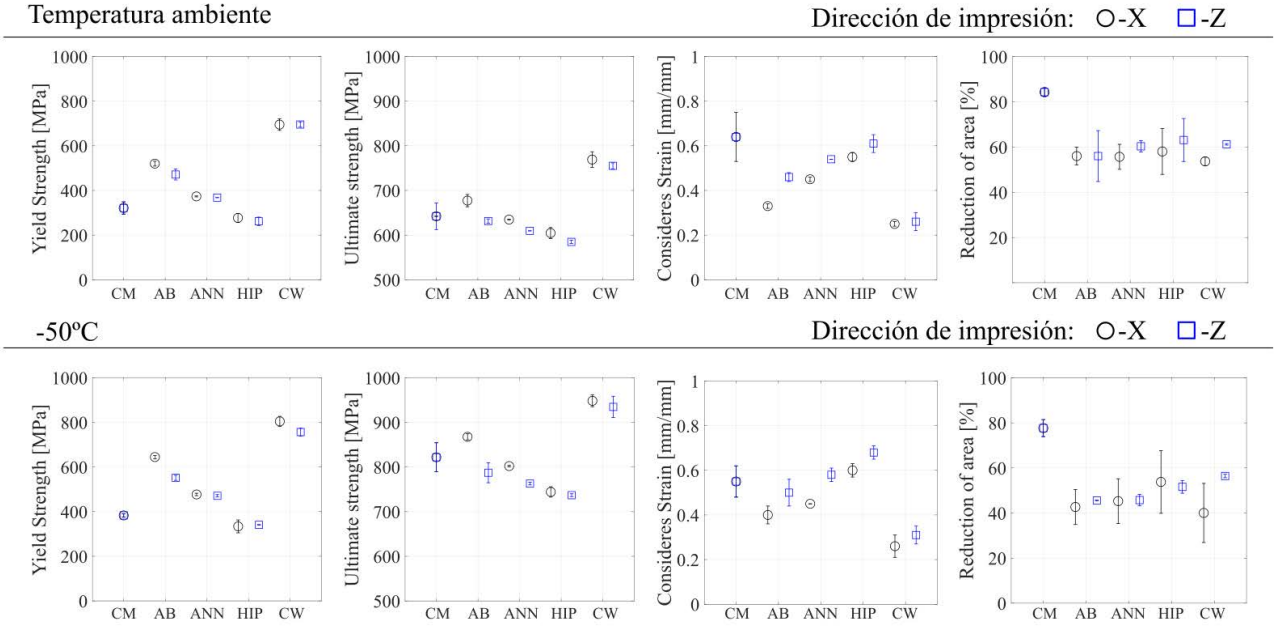


Figura 4. Resultados de ensayos mecánicos sobre muestras de tracción en diferentes direcciones y temperaturas

reducción del área debida a la gran variabilidad inherente en los materiales impresos en 3D y más con gran ductilidad como es un acero austenítico 316L.
A continuación, se analizó la superficie de fractura de las distintas muestras ensayadas (Figura 5). En este sentido no se observó gran diferencia entre las superficies de los materiales impresos en una dirección u otra. Por tanto, únicamente se muestran las superficies de la dirección X.

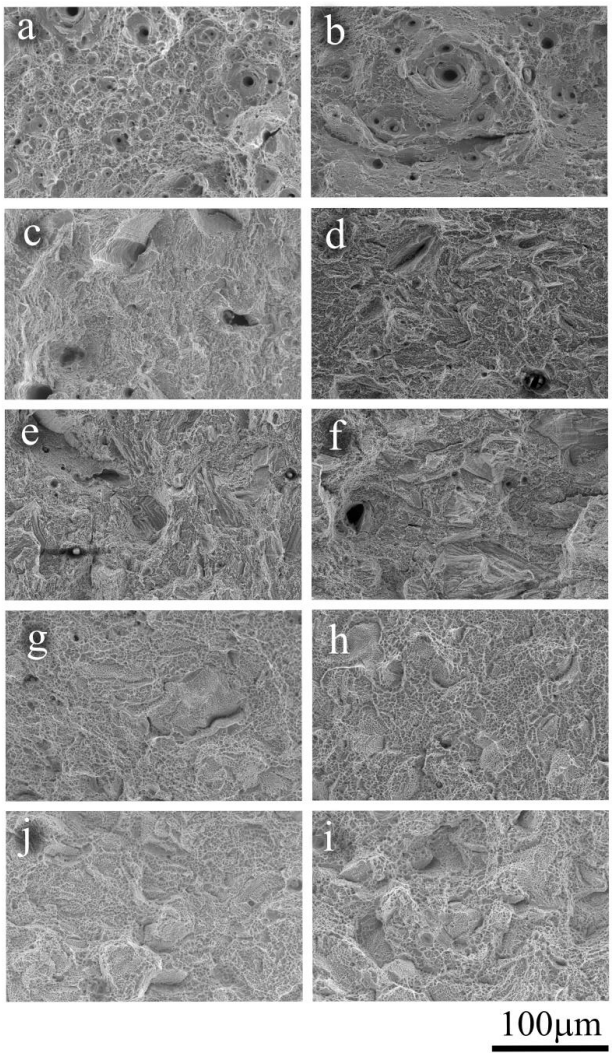


Figura 5. Superficies de fractura de probetas de tracción. a,b) CM; c,d) AB; e,f) ANN; g,h) HIP; i,j) CW. La columna de la izquierda son probetas a temperatura ambiente y la derecha a -50ºC.

Las muestras ensayadas del material CM muestran una clara fractura dúctil con microhuecos a lo largo de toda la superficie independientemente de si la temperatura de ensayo ha sido ambiente (Figura 5.a) o -50ºC (Figura 5.b). En el caso de las muestras impresas sin ningún tipo de tratamiento, AB, se observa una superficie menos dúctil que en el caso anterior, sin embargo, al ampliar se observa un micromecanismo completamente ductil con microhuecos. Lo mismo sucede en el caso de las muestras AB ensayadas a -50ºC donde se pude ver una rotura más frágil incluso con clivajes, pero al aumentar la magnificación se siguen observando microhuecos. Un caso similar es lo que sucede en el material ANN como se puede apreciar en la Figura 5.e,f. Por otro lado, los materiales con tratamiento HIP muestran roturas muy diferentes con una gran cantidad de microhuecos por toda la superficie. En este caso es independiente que el material sea HIP o CW.

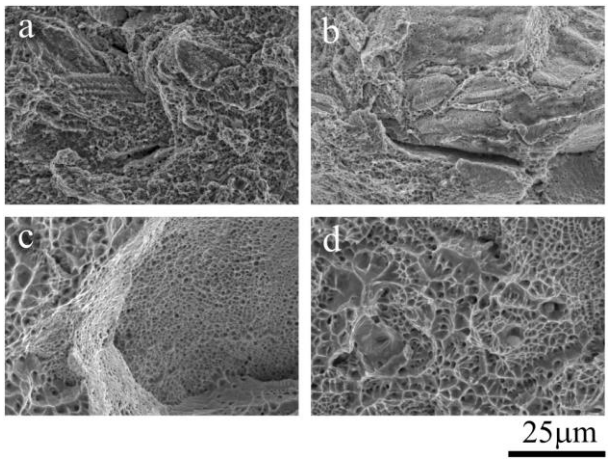


Figura 6. Detalles de ductilidad en probetas de tracción AM. a) AB; b) ANN; c) HIP; d) CW.

Por último, como se mencionó anteriormente, existe un efecto de la deformación en este tipo de material. Este efecto consiste en que la deformación provoca la transformación martensítica dentro del material. Esta transformación puede ser peligrosa en cuando se utiliza en ambientes agresivos por tanto la caracterización de la misma es extremadamente importante. La Figura 7 muestra la evolución de dicha transformación martensítica para todos los materiales, direcciones y temperaturas ensayadas. Se puede observar claramente como el acero impreso muestra una menor transformación que el CM. En otras palabras, el acero AM tiene una mayor estabilidad que el acero CM. Por otro lado, la dirección de impresión (cuadrados frente a círculos) no parece tener una gran influencia en la mayor o menor transformación martensítica. Sin embargo, el cambio de temperatura (reduciéndola hasta -50ºC) si queda lugar a un incremento de esta transformación ya sea en el material CM como en el AM [6]. Este efecto se atribuye a la disminución del movimiento de dislocaciones y un mayor twinning.

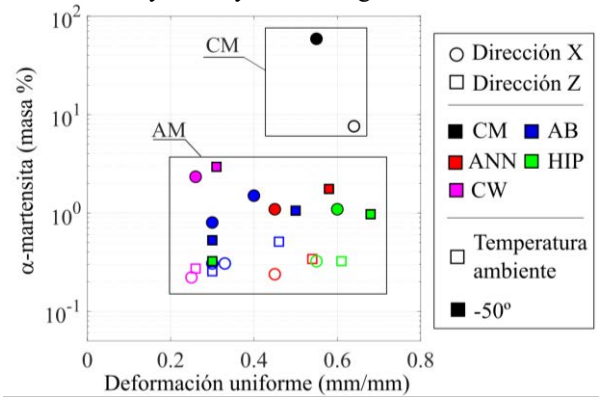


Figura 7. Resultados de transformación martensítica obtenidos del ferritoscopio.

Finalmente analizado la Figura 6 también destacan unos puntos rosas (CW) para una baja deformación con un gran contenido en martensita en comparación con el resto de materiales AM.

4. CONCLUSIONES

A lo largo de este artículo se han ido viendo las diferencias existentes entre un acero 316L fabricado de manera convencional como otro fabricado por métodos de impresión 3D a través de ensayos de tracción en temperatura ambiente y -50ºC. Además, también se han podido correlacionar los resultados con la transformación martensítica. A continuación, se enumeran las conclusiones más importantes de este trabajo:

- La dirección de impresión ha mostrado una influencia clara en las propiedades mecánicas del material. En el caso del límite elástico y tensión última la dirección X tiene unos valores más altos, mientras que la dirección Z muestra unos mayores índices de ductilidad. Sin embargo, la diferencia existente entre estas dos direcciones no se ha visto ni incrementada ni disminuida al realizar los ensayos a -50ºC.

- Los postratamientos aplicados muestran una clara variación de las microestructuras y de las propiedades mecánicas. El tratamiento de annealing consigue reducir levemente los defectos y aumentar la ductilidad del mismo, pero disminuye las propiedades mecánicas. Por último, el HIP consigue prácticamente eliminar los defectos de fabricación y aumenta en gran medida la ductilidad. Sin embargo, como con el annealing las propiedades mecánicas se ven reducidas incluso por debajo del acero convencional.

- La fabricación desde el punto de vista de estabilidad del material es mucho mejor la del acero AM. Se ha observado una menor transformación martensítica.

- La temperatura de -50ºC aumenta la tranformación martensítica tanto en el material CM como AM debido a la menor movilidad de las dislocaciones y aumento del efecto twinning. Sin embargo, parece que para materiales AM la temperatura ha afectado menos.

- El tratamiento HIP parece ser el idóneo desde el punto de vista del material sin defectos, estabilidad ante la transformación martensítica y gran ductilidad. Sin embargo, es necesario tener en cuenta el descenso de las propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTOS

G. Álvarez quiere agradecer al Principado de Asturias por la beca Severo Ochoa (PA-20-PF-BP19-087), a la BritishSpanish Society (Plastic Energy Award) y por último a la Next Generation European Union por la ayuda Posdoctoral Margarita Salas (MU-21-UP2021-030). Emilio Martinez-Pañeda le gustaría agradecer la financiación por parte de UKRI's Future Leaders Fellowship programme (MR/V024124/1).

REFERENCIAS

[1] Singamneni, S., LV, Y., Hewitt, A., Chalk, R., Thomas, W., Jordison, D., 2019. Additive manufacturing for the aircraft industry: A review. Journal of Aeronautics & Aerospace Engineering 08, 1–13. doi:10.35248/2168-9792.19.8.215.

[2] Afkhami, S., Dabiri, M., Piili, H., Björk, T., 2021. Effects of manufacturing parameters and mechanical post-processing on stainless steel 316l processed by laser powder bed fusion. Materials Science and Engineering A 802. doi:10.1016/j.msea.2020.140660.

[3] Brewer, L., Field, D.P., Merriman, C.C., 2009. Mapping and assessing plastic deformation using ebsd.

[4] Shoemaker, T.K., Harris, Z.D., Burns, J.T., 2022. Comparing stress corrosion cracking behavior of additively manufactured and wrought 17-4ph stainless steel. Corrosion 78, 528–546. doi:10.5006/4064.

[5] Marchi, C.S., Somerday, B.P., Tang, X., Schiroky, G.H., 2008. Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels. International Journal of Hydrogen Energy 33, 889–904. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.046.

[6] Hong, Y., Zhou, C., Wagner, S., Schlabach, S., Pundt, A., Zhang, L., Zheng, J., 2022. Strain induced twins and martensite: Effects on hydrogen embrittlement of selective laser melted (slm) 316 l stainless steel. Corrosion Science 208. doi:10.1016/j.corsci.2022.110669.

SUSCEPTIBILIDAD DE UN ACERO INOXIDABLE 316L OBTENIDO POR FABRICACIÓN ADITIVA A LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO: INFLUENCIA DE POSTRATAMIENTOS Y TEMPERATURA

G. Alvarez[1,2*], Z. Harris[3], K.Wada[4], C. Rodríguez[1], E. Martínez-Pañeda[1,2]

[1] SIMUMECAMAT Research Group. Universidad de Oviedo, España
[2]Dpto. de Ingeniería Civil y Medioambiental, Imperial College London, Londres
[3]Dpto. de Ingeniería Mecánica y Ciencia de los Materiales, Universidad de Pittsburgh, USA
[4]Dpto. de Ingeniería mecánica, Universidad de Fukuoka, Japón
[*] Persona de contacto: alvarezdguillermo@uniovi.es

RESUMEN

La fabricación aditiva permite la fabricación de componentes complejos o con características geométricas novedosas. Además, este proceso consigue la realización de las piezas con una cantidad mínima de material, reduciendo los pasos de mecanizado y por tanto los costes de producción. Debido al propósito de utilizar este procedimiento de fabricación en la industria es probable que estas piezas estén sometidas a condiciones y ambientes agresivos.
En este trabajo se estudiará la respuesta de este proceso de fabricación frente al fenómeno de fragilización por hidrógeno a temperatura ambiente y -50°C. Se ha comparado el comportamiento de un acero 316L fabricado por métodos convencionales (CM) y fabricación aditiva (AM). Los tratamientos aplicados al material impreso fueron: tratamiento térmico de recocido (1100°C durante 60 minutos), Hot Isostatic Pressing (1100°C a 103 MPa durante 200 minutos) y este último tratamiento, pero con una deformación en frío del 30%. El hidrógeno fue introducido en el interior de los materiales con un autoclave en el Instituto de Fukuoka en Japón (100 MPa a 270°C durante 400 horas). El comportamiento de los materiales se ha analizado mediante ensayos de tracción uniaxiales realizados a baja velocidad de deformación, en probetas con hidrógeno interno en ambas temperaturas. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos en muestras sin hidrógeno interno.

PALABRAS CLAVE: Laser Powder Bed Fusion (LPBF), 316L, fabricación aditiva, Hot Isostatic Pressing (HIP), fragilización por hidrógeno.

ABSTRACT

Metal additive manufacturing allows for geometrically complex components, such as those containing internal passages or novel geometric features, to be manufactured at near-net shape, thereby lowering the number of required machining steps, reducing material wastage, and decreasing production costs. Due to their increased use in industry, these parts will be probably exposed to extreme conditions and environments.
In this work, the behaviour of this manufacturing process to the phenomenon of hydrogen embrittlement at room temperature and -50°C has been studied. The behaviour of a 316L steel manufactured by conventional methods (CM) and additive manufacturing (AM) has been compared. The treatments applied to the printed material were thermal annealing treatment (1100°C for 60 minutes), Hot Isostatic Pressing (1100°C at 103 MPa for 200 minutes) and this last treatment, but with a cold deformation of 30%. Hydrogen was introduced inside the materials with an autoclave at the Fukuoka Institute in Japan (100 MPa at 270°C for 400 hours). The behaviour of the materials has been analysed by means of uniaxial tensile tests carried out at low strain rate, in specimens with internal hydrogen at both temperatures. These results were compared with those obtained in samples without internal hydrogen.

KEYWORDS: Laser Powder Bed Fusion (LPBF), 316L, additive manufacturing, Hot Isostatic Pressing (HIP), Hydrogen embrittlement

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la fabricación aditiva está siendo uno de los procedimientos más estudiados debido a su gran capacidad de fabricar piezas complejas reduciendo gastos y pérdidas de material. Uno de los materiales metálicos en el que más se ha desarrollado el proceso de impresión, estos últimos años, es el acero inoxidable 316L. Este acero además de tener buenas propiedades frente a la corrosión es también conocido por sus buenas propiedades frente a ambientes agresivos de hidrógeno. Estos ambientes favorecen el conocido fenómeno de fragilización por hidrógeno dando lugar a un deterioro del material produciendo su rotura antes de los esperado [1]. Sin embargo, según varios estudios, este material ha mostrado un comportamiento similar tanto en condiciones al aire como en ambiente de hidrógeno. Por tanto poder utilizar este acero en ciertos componentes con

geometrías complejas en estos ambientes daría lugar a un gran avance. No obstante, es necesario conseguir que el comportamiento del material conseguido por fabricación aditiva sea similar al fabricado por técnicas convencionales. Por tanto, en este trabajo se van a analizar las diferencias del acero 316L, fabricado por procedimientos convenciones y por fabricación aditiva frente al fenómeno de fragilización por hidrógeno. Además, se analizará el efecto de dos temperaturas de trabajo (ambiente y -50ºC), diferentes tratamientos térmicos en el material impreso y la posible influencia de la dirección de impresión.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En este trabajo se ha utilizado un acero inoxidable austenítico 316L fabricado con dos procedimientos: manera convencional (CM) y fabricación aditiva (AM). El acero CM se dispuso en un inicio como una chapa de 25 mm de espesor con un temple ya realizado por la empresa suministradora. El acero AM fue impreso en forma de prisma rectangular con las siguientes dimensiones 20x20x75mm^3 utilizando una impresora tipo laser powder bed fusion (LBPF) modelo Renishaw AM400. Se imprimieron prismas tanto perpendiculares a la dirección de impresión (dirección X) como paralelos (dirección Z). Una vez impresos se utilizó el corte por hilo para separarlos de la base de impresión. Una cuarta parte de los mismos se mantuvieron en dicho estado (AB), a otra parte se les realizó un revenido en una atmósfera en vacío a 1100ºC durante una hora con un enfriamiento de 100ºC/min (estas muestras se las identificó como ANN). A los dos lotes restantes se les realizó un tratamiento de Hot Isostatic Press (HIP) a una temperatura de 1100ºC a 103.5MPa durante 200 minutos seguida de un enfriamiento a 10ºC/min y 0.76 MPa/min. Una vez finalizados los tratamientos se mecanizaron probetas de tracción de cada uno de ellos en las diferentes direcciones de impresión. Por último, a la mitad de las muestras HIP se les realizó una deformación hasta el 30% pasando a denominarse a las mismas, CW.

La composición química tiene una gran relevancia en este tipo de materiales permitiendo tener una mayor estabilidad al mismo. Por ello se decidió realizar medidas de las composiciones químicas de ambos materiales (CM y AM). Para ello se utilizó un equipo Optical Emission Spectroscopy (OES). El material CM muestra la siguiente composición química en % en masa: 69.49Fe, 0.022C, 0.282Si, 1.80Mn, 16.6Cr, 2.02Mo, 9.08Ni, 0.003N. Mientras que el material AM muestra el siguiente: 67.99Fe, 0.018C, 0.604Si, 0.57Mn, 16.3Cr, 2.40Mo, 11.7Ni, 0.003N.

2.3 Carga de hidrógeno

La mitad de las muestras de cada tipología se precargaron con hidrógeno por medio de carga gaseosa utilizando un autoclave del National Institute of Advanced Industrial Sicence Technoloty (AIST). Debido a la baja difusión de estos materiales se tuvieron que exponer a 100 MPa H_2 a 270ºC durante 400 horas. En estas condiciones y aplicando los cálculos propuestos por Cranck et al. [2] se puede asegurar que este tiempo es suficiente como para introducir una carga homogénea de hidrógeno a lo largo del espesor de las muestras. Una vez se extrajeron las muestras del autoclave se mantuvieron en temperatura criogénicas en LN_2 antes de realizar los ensayos de tracción en la Universidad de Oviedo.

El hidrógeno introducido se midió utilizando un equipo Thermal Desortion Spectroscopy (TDS) con muestras de espesor similar a las de tracción. En este caso se elevó la temperatura hasta 800ºC a una velocidad de 100ºC/h en condiciones de ultravacío. La salida de hidrógeno del interior de la muestra se midió utilizando un espectrómetro de masas obteniendo unas medidas de hidrógeno en torno a 94±6 ppm para todos los materiales.

2.3 Análisis microestructural

En primer lugar, las muestras fueron preparadas con un proceso de lijado y pulido hasta 0.05µm. Posteriormente se analizó la superficie de todos los materiales en las diferentes direcciones de impresión con el fin de detectar defectos en el material como grietas o poros. Para ello se utilizó un SEM Zeiss Gemini del Imperial College London. Además, se realizó una caracterización microestructural con el uso de un Electron BackScatter Diffraction (EBSD) instalado en el SEM mencionado previamente. Los datos obtenidos fueron analizados con el paquete de uso libre para Matlab, MTEX.

2.2 Ensayo mecánico

Los ensayos meánicos de tracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente y -50ºC. Para ello se utilizó una máquina MTS servohidráulica equipada con una célula de carga de 100 kN y un extensómetro axial con una longitud inicial de 10 mm. Para los ensayos llevados a cabo a temperatura ambiente las muestras precargadas con hidrógeno se sacaron del nitrógeno líquido y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 1 hora antes de comenzar el ensayo para permitir la redistribución del hidrógeno [3]. Los ensayos realizados a temperatura ambiente (RT) se llevaron a cabo a baja velocidad de deformación (4E-4 s^{-1}). En el caso de los ensayos a -50ºC se utilizó nitrógeno líquido controlado por una cámara ambiental MTS 651 para mantener la temperatura estable durante la realización del mismo. Con el fin de comenzar el ensayo con una temperatura apropiada en la muestra como en el caso de las muestras RT esta se mantuvo al aire durante 1 hora y posteriormente en el interior de la cámara a -50ºC durante 30 minutos.

Con el fin de comparar los diferentes materiales se ha decidido obtener parámetros mecánicos como son el límite elástico, σ_y, el límite último, σ_u, la elongación uniforme máxima, e_u y finalmente la reducción final de

área, *Z*. Esta última propiedad se utilizará para determinar el Índice de Fragilización por Hidrógeno (HEI):

$$HEI\ (\%) = \frac{Z_A - Z_H}{Z_A} \cdot 100 \qquad (1)$$

donde el subíndice A hace referencia a probetas ensayadas sin hidrógeno y H con hidrógeno.
Por otro lado, se conoce la capacidad de estos materiales a generar martensita durante su deformación. Para la medición de esta se utilizó un método magnético indirecto haciendo uso de un Feritscope FMP30 de la marca Fischer. Estas medidas fueron realizadas sobre las muestras rotas. Debido a la gran ductilidad de este material en la zona de estricción puede existir una gran dispersión de resultados. Por ello se ha decidido realizar las medidas para el punto donde se alcanza la máxima carga, en otras palabras, donde la deformación es uniforme. Para ello sobre las muestras rotas se asume que esta deformación se da en puntos alejados de la zona de estricción en la zona calibrada de la muestra. Además, también se realizaron ensayos interrumpidos previos a la estricción para observar la evolución de la misma a lo largo del ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

El material CM316L está compuesto por una estructura equiaxial de granos con un tamaño aproximado de 25 µm. Sin embargo, en el material AB se aprecia una dirección predilecta de los granos como se espera de un material fabricado por AM. Tras el tratamiento de revenido, material ANN, se consigue una mejora de la de la microestructura. Por otro lado, se puedo ver que el tiempo aplicado no fue suficiente como para conseguir una estructura equiaxial. Al aplicar el tratamiento HIP da lugar a una estructura perfectamente equiaxial con un tamaño de grano aproximado de 75 µm. Por último, en el material CW se observa una estructura similar, pero con variaciones en la orientación interna de los granos debida a la deformación plástica [3].
El siguiente paso fue el análisis de la superficie en busca de defectos. En el caso procedimientos de fabricación convencional el número y tamaño de los mismo es muy pequeño, sin embargo, en el proceso de AM estos suelen abundar. Estos defectos pueden influir claramente en el comportamiento del material sobre todo cuando se encuentra en ambientes agresivos como puede ser de hidrógeno debido a la concentración de tensiones que estos generan y por tanto la cantidad de hidrógeno que se acumula en las cercanías de los mismo. Todos estos resultados se encuentran recogidos en la Tabla 1. Como se puede ver para el material CM el número de defectos y el tamaño de los mismos es muy bajo. Sin embargo, en el material AB se detectaron una gran cantidad de defectos como poros y grietas a lo largo de la superficie con tamaños considerables (Tabla 1). En el caso del material ANN los defectos disminuyen levemente permitiendo tener un mejor comportamiento en el material, sin embargo, la cantidad y tamaño de los defectos continúa siendo considerablemente grande. Por último, tras la aplicación del tratamiento HIP se eliminan prácticamente los defectos. Como se observa en la Tabla 1 el número de defectos, así como su tamaño se igualan al dado en el material fabricado por técnicas convencionales. En el caso del CW se siguen con valores similares a los mencionados para el HIP.

Tabla 1. Cantidad y tamaño de defectos encontrados.

Material	Defectos (%)	Tamaño (µm)
CM	0.011 ± 0.010	5.25 ± 2.00
AB	0.414 ± 0.191	63.33 ± 6.20
ANN	0.139 ± 0.067	34.57 ± 4.85
HIP	0.009 ± 0.007	1.16 ± 0.55
CW	0.030 ± 0.003	0.87 ± 0.55

3.2 Ensayo mecánico

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de tracción para el material CM a RT y -50ºC. Indicar que las curvas han sido truncadas en el punto de máxima deformación uniforme. Examinando la Figura 1 se puede observar como tanto a RT como a -50ºC el hidrógeno aumenta el límite elástico del material, pero, sin embargo, reduce la deformación uniforme máxima. Estos resultados están en línea con lo especificado en la literatura [4]. Por otro lado, la temperatura también provoca un aumento del límite elástico y tensión última, pero reduce la ductilidad del material.

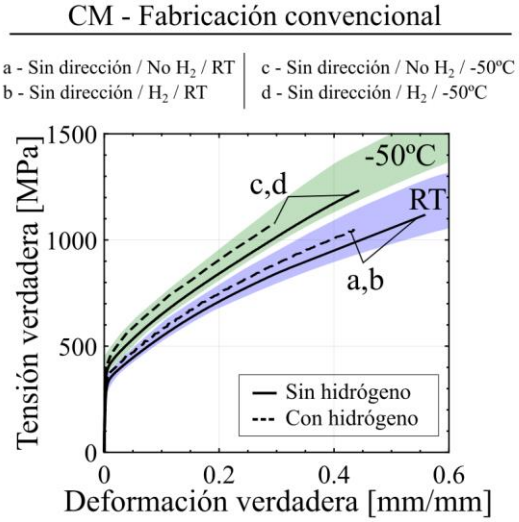


Figura 1. Curvas tensión verdadera – deformación verdadera del material CM.

La Figura 2 muestra las curvas resultantes del ensayo de tracción sobre el material AB para las diferentes condiciones, incluyendo las dos direcciones de impresión. Como en el caso anterior el hidrógeno y la baja temperatura dan lugar a un incremento del límite elástico y tensión última, pero en una reducción de la ductilidad. También se puede observar como la dirección

Z tiene unas propiedades mecánicas menores en comparación con la dirección Z, sin embargo, si se observa una mayor ductilidad.

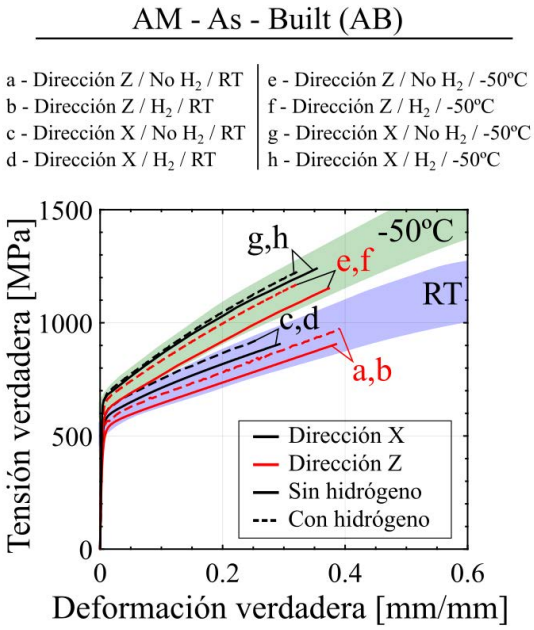


Figura 2. Curvas tensión verdadera – deformación verdadera del material AB.

Tras la realización del tratamiento de recocido se puede observar en la Figura 3 como el límite elástico disminuye frente al AB. De igual manera el efecto del hidrógeno y la temperatura a -50ºC también parece ser menos influyente en las propiedades finales del material. Como en el caso anterior la dirección de impresión Z muestra mayores valores de ductilidad y menores de resistencia.

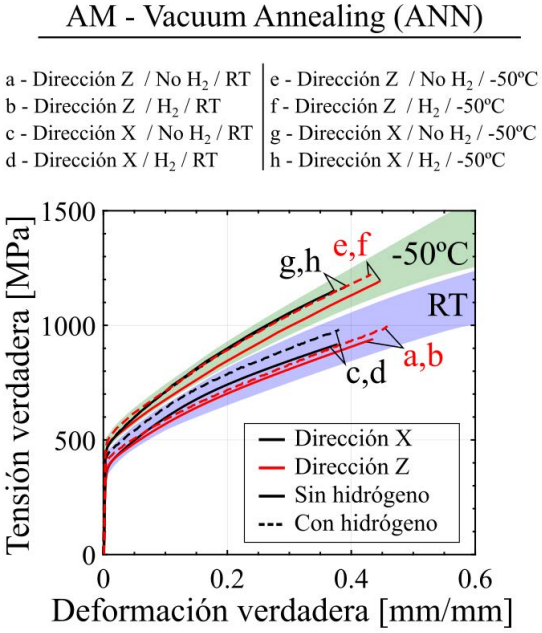


Figura 3. Curvas tensión verdadera – deformación verdadera del material ANN.

Una vez realizado el tratamiento HIP los resultados si tienen un gran cambio. El límite elástico y la tensión última se ven reducidos considerablemente respecto a los casos anteriores. Sin embargo se lograron obtener mejores propiedades de ductilidad sobre todo en condiciones de -50ºC. El hidrógeno también parece que reduce su influencia sobre el material respecto a los casos anteriores.

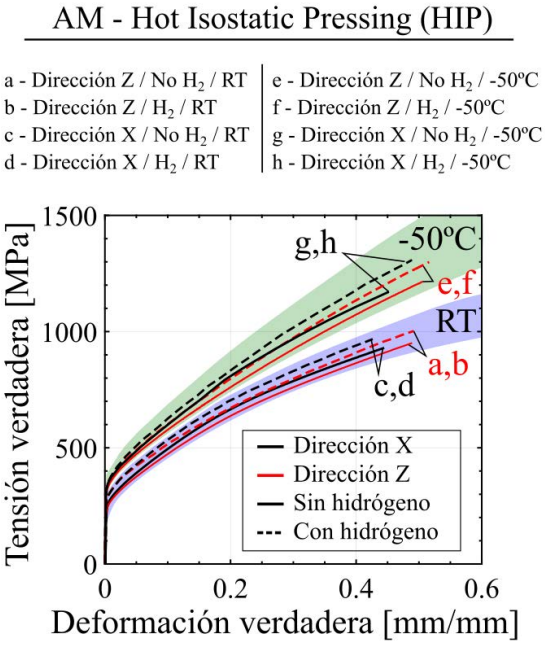


Figura 4. Curvas tensión verdadera – deformación verdadera del material HIP.

Por último, se ha analizado el material CW. Este material al estar predeformado se encuentra endurecido. Obviamente el límite elástico y tensión última están muy por encima del resto de materiales y las propiedades dúctiles disminuyen. En este caso parece observarse de nuevo un mayor efecto de la temperatura y del hidrógeno sobre los resultados.

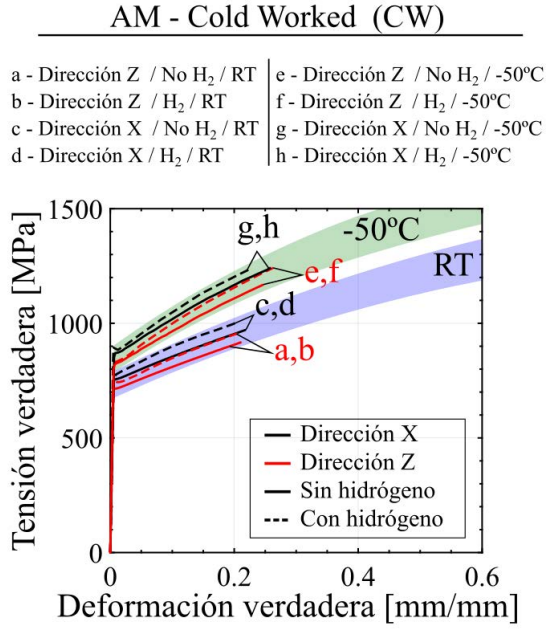


Figura 5. Curvas tensión verdadera – deformación verdadera del material CW.

4. DISCUSIÓN

En este trabajo se puede observar como el hidrógeno interno y la baja temperatura incrementa el límite elástico de los materiales. La carga gaseosa realizada ha conseguido generar de manera conocida y reproducible una cantidad de hidrógeno aproximada de 94 wppm. En todos los casos el hidrógeno ha aumentado el límite elástico de los materiales. Este comportamiento se debe a que el hidrógeno interno puede funcionar como endurecedor del material [4]. El hidrógeno permanece inmóvil frente al movimiento de las dislocaciones y por tanto reduce dicho movimiento. Aunque el efecto del hidrógeno en el incremento del límite elástico es claro, no existe una gran diferencia entre los valores. Este efecto se ve mucho más influenciado en el caso de la baja temperatura. Para observar mejor estos resultados se ha elaborado la Figura 6. Comúnmente el hidrógeno en este tipo de material no afecta prácticamente a la resistencia del mismo, si no que se ve más influenciada la ductilidad del material. Por tanto también se han representado en la Figura 6 los valores de deformación uniforme máxima y la reducción de área. Cabe destacar como la tendencia de las propiedades en todos los materiales es similar tras la realización de los tratamientos con una disminución de la resistencia y aumento de la ductilidad (menos en el caso del material CW debido a su pre-endurecimiento). Si se analiza la dirección de impresión y el efecto tanto del tratamiento como de la temperatura vemos como la tendencia mencionada sigue siendo similar y, como se comentaba previamente, la dirección Z muestra menor resistencia, pero mayor ductilidad que la dirección X. De igual manera se puede comparar el efecto del hidrógeno, viendo que en las gráficas de resistencia los símbolos rellenos (con hidrógeno) se encuentran por encima de los vacíos (sin hidrógeno) sin embargo, en las gráficas correspondientes a la ductilidad esto se ve cambiado. Aunque se pueda apreciar este incremento, conseguir apreciar el porcentaje de variación frente a las probetas al aire y por tanto el efecto del hidrógeno para cada condición es complicado. Por ello, la Figura 7 muestra el HEI obtenido mediante el uso de la ecuación 1.

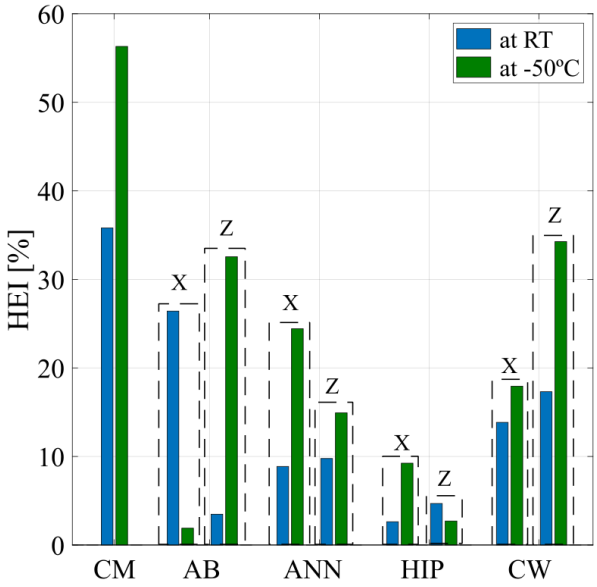


Figura 7. Valores de HEI para diferentes materiales y condiciones.

En la Figura 7 es posible observar como existe una mayor fragilización en el material fabricado de manera convencional frente a los obtenidos por fabricación aditiva. Por otro lado, en este caso no se puede ver una clara tendencia en la afección del hidrógeno en función de la dirección de impresión. Por último, esta gráfica

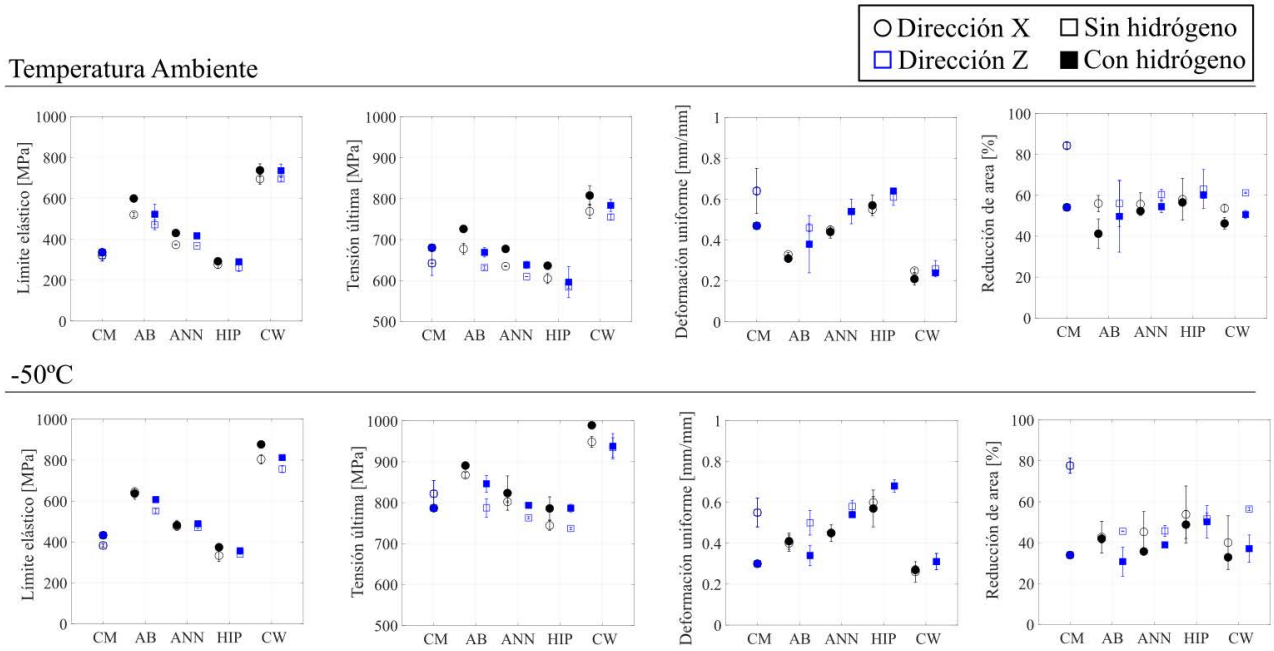


Figura 6. Propiedades mecánicas para diferentes condiciones.

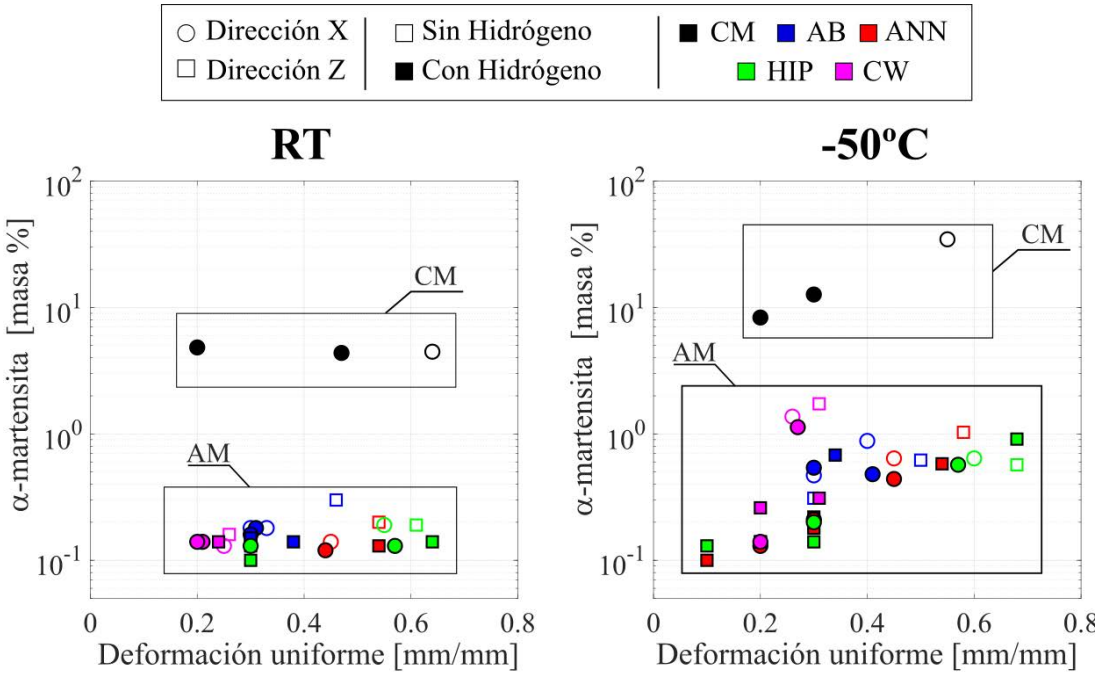


Figura 8. Resultados del Ferritoscopio frente a la deformación uniforme en la muestra.

también revela de manera clara como el hidrógeno tiene una mayor influencia en el material cuando este se encuentra a -50ºC. De acuerdo con la literatura una de las posibles causas de una mayor fragilización en este tipo de materiales es la transformación martensítica por deformación. Esta transformación depende de la estabilidad del material. Para poder analizar esta variable se ha elaborado la Figura 8 donde se observa la transformación martensítica para diferentes deformaciones en distintas condiciones. Claramente se puede apreciar como el material CM tiene una mayor cantidad de martensita que el AM. De igual manera cuando se encuentra a -50ºC la cantidad de martensita aumenta con la deformación. Esta transformación podría explicar por qué el hidrógeno afecta más al material CM y a las muestras ensayadas a -50ºC.

4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto del hidrógeno en un acero inoxidable 316L obtenido por fabricación aditiva. Para ello se han utilizado ensayos de tracción uniaxial. Los resultados obtenidos se compararon con los dados por un acero similar obtenido por métodos convencionales y los resultados fueron justificados con las medidas obtenidas de martensita. De este trabajo se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- La dirección de impresión tiene un claro efecto en las propiedades del material. Sin embargo, no se ha observado ninguna influencia en el efecto del hidrógeno.
- Los tratamientos térmicos aplicados han mejorado la microestructura del material disminuyendo los defectos en el caso del revenido y prácticamente eliminándolos en el caso del HIP.
- El hidrógeno interno produce un aumento del límite elástico y de la tensión última en todas las condiciones.
- El hidrógeno provoca una mayor fragilización en el material obtenido por técnicas convencionales que por fabricación aditiva. Una de las posibles razones es la transformación martensítica por deformación.
- La baja temperatura disminuye la movilidad de las dislocaciones y esto hace que aumente la cantidad de martensita en el material.

AGRADECIMIENTOS

G. Álvarez quiere agradecer al Principado de Asturias por la beca Severo Ochoa (PA-20-PF-BP19-087), a la BritishSpanish Society (Plastic Energy Award) y por último a la Next Generation European Union por la ayuda Posdoctoral Margarita Salas (MU-21-UP2021-030). Emilio Martinez-Pañeda le gustaría agradecer la financiación por parte de UKRI's Future Leaders Fellowship programme (MR/V024124/1).

REFERENCIAS

[1] Dwivedi, S.K., Vishwakarma, M., 2018. Hydrogen embrittlement in different materials: A review.
[2] Crank, J., 1975. Mathematics of Diffusion.
[3] Lassila, D., Birnbaum, H., 1986. The effect of diffusive hydrogen segregation on fracture of polycrystalline nickel. Acta Metallurgica 34, 1237–1243.
[4] Abraham, D.P., Altstetter, C.J., 1994. The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel. Metallurgical and materials transactions A.

EFFECT OF IN-SITU HYDROGEN CHARGING ON THE TENSILE BEHAVIOUR OF A 42CRMO4 STEEL SUBMITTED TO DIFFERENT HEAT TREATMENTS

A. Imdad[(1)] , J. Belzunce[(1)] and A. Zafra[(2)]

[(1)] Materials Science department, University of Oviedo, campus universitario, 33203 Gijón
[(2)]Imperial College, London, United Kingdom

RESUMEN

Se aplicaron diferentes tratamientos térmicos (recocido, normalizado y temple y revenido) a un acero 42CrMo4 para generar distintas microestructuras. Se realizaron ensayos de tracción sobre probetas entalladas, al aire y bajo carga electroquímica in-situ de hidrógeno, utilizando dos condiciones de hidrogenación diferentes. La fragilización por hidrógeno aumentó con la dureza (resistencia) del acero. También se constató que para optimizar las propiedades del acero en presencia de hidrógeno es necesario reducir progresivamente su resistencia conforme aumenta el contenido de hidrógeno presente. Las microestructuras de martensita revenida se comportan mejor que las ferrito-perlíticas y bainíticas de similar dureza.

PALABRAS CLAVE: Fragilización por hidrógeno, carga in-situ, tratamientos térmicos, aceros estructurales.

ABSTRACT

A 42CrMo4 steel was submitted to different heat treatments (annealing, normalizing and quenching and tempering) in order to obtain different microstructures. Tensile tests on notched specimens were then performed in air and also under in-situ electrochemical hydrogen charging using two different hydrogenated conditions. Hydrogen embrittlement increases as the hardness (strength) of the steel does and, in order to optimize the steel properties in presence of hydrogen, it is necessary to progressively decrease the strength of the steel as its internal hydrogen content increases. Otherwise, quenched and tempered martensite microstructures always behave better than ferrito-pearlitic and bainitic ones with similar hardness.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement, in-situ hydrogen charging, heat treatments, structural steels.

1. INTRODUCTION

Hydrogen, as an energy vector, is thought to be an excellent option for future energy systems due to its adaptability and absence of CO_2 emissions [1]. As a result, research on novel materials able to store and transport hydrogen has gained widespread interest in recent years [2]. Numerous studies have been performed on medium and high-strength steels to understand how hydrogen affects the mechanical properties of these materials [3,4].

The process of hydrogen embrittlement (HE) involves the accumulation of hydrogen in particular microstructural regions, such as grain boundaries and other internal interfaces. This process lowers the cohesive resistance of the aforementioned interfaces and promotes their failure at a lower mechanical load than would be necessary in the absence of hydrogen.

Although the impact of hydrogen on metallic materials has been thoroughly investigated, the underlying mechanics are still not fully understood. The mechanism of hydrogen induced failure has also been described by different possible theories. The most well-known are hydrogen-induced decohesion (HEDE) and hydrogen-induced localized plasticity (HELP) [5,6]. In this context, it is recognized that the absorption of hydrogen, its diffusion, and the microstructure of the steel are key aspects in these processes.

It is well known that hydrogen embrittlement, measured as the relative reduction of area of smooth specimens in monotonic tensile testing, increases as the strength of the steel does [7]. When a stress concentrator is present, both ductility and strength related parameters decrease drastically. A larger stress concentration factor results in a higher hydrostatic stress just ahead of the notch, allowing hydrogen atoms to accumulate there, raising the

local hydrogen content and lowering the stress required to break the specimen [8]. Moreover, under in-situ hydrogen charging, high levels of plastic deformation can occur in the notch tip region, which causes a considerably larger accumulation of hydrogen in the process zone of the notched tensile specimen, resulting in a significant loss of strength.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Steel and heat treatments

A commercial 42CrMo4 steel was the material employed in this work, and table 1 shows its chemical composition. This steel is used in high-pressure hydrogen situations due to its strength, toughness, and high fatigue resistance [9].

Table 1. Chemical composition of 42CrMo4 steel

C	Cr	Mo	Mn	P%	S
0.42	0.98	0.22	0.62	0.008	0.002

The steel was supplied by the manufacturer in the form of hot rolled plates. Their dimensions were 250 mm long, 250 mm width, with a thickness of 12 mm. The steel was submitted to the heat treatments shown in table 2 to produce ferrite-pearlite (FC), bainite (AC) and tempered martensite microstructures (Q+T). Two different austenitization temperatures were employed, 845ºC and 1050ºC, as to modify the prior austenite grain size in the annealed and normalized grades. In the case of Q+T treatments, tempering time at 600ºC was modified from a very short time (3 minutes) to a very large time (24 hours) and, finally, a fully tempered microstructure was prepared (725ºC for 4 hours).

Vickers hardness tests were conducted using a load of 32 kg for 15 s. The obtained hardness results along with the tensile properties measured at RT are presented in table 3 [10]. The grade tempered for the shortest time (only 3 min. at 600ºC), due to the extremely short duration of tempering, was barely tempered and a high hardness and strength were measured on it.

Table 2. Heat treatments: FC = Furnace cooled, AC = Air cooled, Q = Water quenched and T = Tempered

Steel grade		**Heat treatment**
845-FC	Annealed	845ºC/40min + FC
1050-FC		1050ºC/40min + FC
845-AC	Normalized	845ºC/40min + AC
1050-AC		1050ºC/40min + AC
QT600-3m	Quench and tempered	845ºC/40min + WQ + 600ºC/3m tempered
QT600-30m		845ºC/40min + WQ + 600ºC/ 30m tempered
QT600-2h		845ºC/40min + WQ + 600ºC/2h tempered
QT600-24h		845ºC/40min + WQ + 600ºC/24h tempered
QT725-4h		845ºC/40min + WQ + 725ºC/4h tempered

Table 3. Hardness, HV, yield strength, σ_{ys}, ultimate tensile strength, σ_{uts} and tensile elongation, e, at RT

Steel grade	**HV-30**	**σ_{ys} (MPa)**	**σ_{uts} (MPa)**	**e (%)**
845-FC	183	336	664	20
1050-FC	210	344	740	13
845-AC	301	677	1008	13
1050-AC	285	708	961	13
QT600-3m	484	1585	1770	7
QT600-30m	332	1119	1204	9
QT600-2h	307	910	1002	15
QT600-24h	280	796	884	13
QT725-4h	206	526	607	22

2.2. Tensile tests

According to ISO 6892-1:2017 [11], tensile tests were carried out using an Instron 5582 tensile testing machine on circumferentially notched specimens, whose geometry and dimensions are presented in Figure 1. The notch depth and radius were respectively 2 mm and 0.15 mm, and the notch cross-section radius was 2.5 mm. The stress concentration factor of the notched specimen, kt, was 4.25.

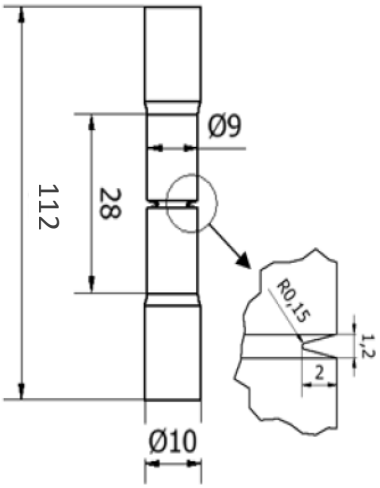


Figure 1. Geometry and dimensions of specimens

2.3.1 Testing conditions

Three testing conditions were always employed. The first tests were always performed in a hydrogen free environment (in air) at a conventional displacement rate of 0.4 mm/min and the other two conditions corresponded to in-situ electrochemical hydrogen charging tests. An acidic 1M H_2SO_4 solution under a current density of 1 mA/cm^2 was used to reproduce a relatively low hydrogenated condition and the same acidic solution with an addition of 0.25g/l of As_2O_3 under a current density of 0.5 mA/cm^2 reproduces a high hydrogenated condition, as As_2O_3 prevents the recombination of hydrogen atoms on the steel surface, increasing hydrogen entrance. All the in-situ hydrogen charged tests were performed under a very low displacement rate of 0.01 mm/min, to give enough time for hydrogen diffusion and accumulation in the process zone, as to facilitate hydrogen embrittlement.

The applied load against the specimen elongation was continually recorded in these tests and the ultimate strength at failure, σ_{uN}, was calculated dividing the maximum tensile load by the initial cross-sectional area of the notch region.

The degree of hydrogen embrittlement was quantified by means of the hydrogen embrittlement index (HEI). HEI varies from 0% (no embrittlement at all) to 100%. (highest possible hydrogen embrittlement, $X_H = 0$).

$$HEI\ \% = \frac{X - X_H}{X} .100$$

Where X_H and X are the measured steel property (in this case, σ_{uN}) respectively obtained with and without hydrogen.

3. RESULTS

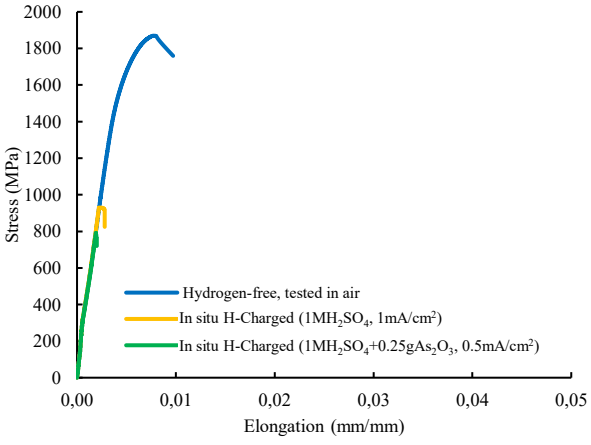
3.1. Quenched and tempered grade

Table 4 shows the results obtained with the quenched and tempered grades.

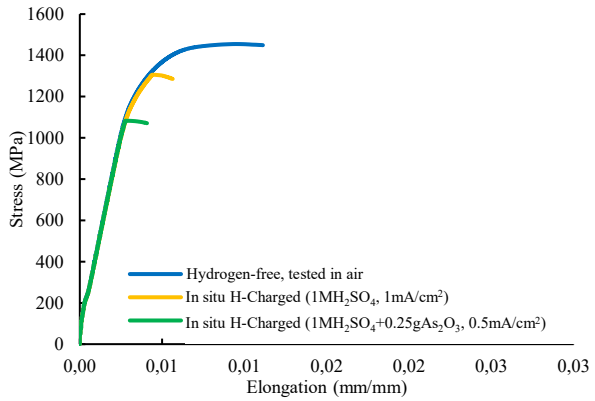
Table 4. Notched tensile tests results (QT steels)

Steel grades	Test condition	Time (min)	σ_{uN} (MPa)	HEI (%)
QT600-3m	air	7	2055	---
	low H	116	476	77
	high H	156	457	78
QT600-30m	air	8	1870	---
	low H	340	930	50
	high H	245	792	58
QT600-2h	air	7	1701	---
	low H	292	1299	31
	high H	357	891	48
QT600-24h	air	8	1455	---
	low H	340	1183	19
	high H	395	1083	26
QT725-4h	air	8	1053	---
	low H	274	961	9
	high H	212	851	19

The grade with the highest hardness and strength shows extraordinarily high embrittlement indexes in both hydrogenated conditions. HEI was also high for the rest of grades, but decreased gradually with the increase of tempering time and temperature. It is also worth noting that HEI was always higher in the solution with arsenic oxide (high H), as more hydrogen is provided under this condition. Two examples of stress-strain curves can be seen in Figure 2. Failure in presence of hydrogen took place in the elastic region in the QT600-30m grade and after a low plastic deformation in the case of the QT600-24h steel.



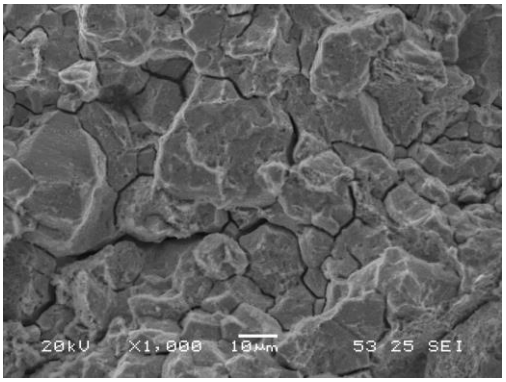
(a)



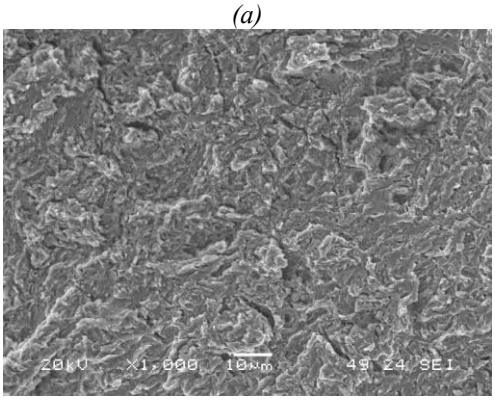
(b)

Figure 2. Stress-strain curves of notched tensile tests performed on a) QT600-30m and b) QT600-24h grade

The failure micromechanism observed in all notched tensile tests performed in air was always microvoids coalescence, MVC, whereas intergranular failure (IG) and quasi-cleavage (QC) were observed in all tests performed under hydrogenated conditions. IG appeared when the embrittlement index was larger than 50% and QC in the rest of cases. Figure 3 shows some examples of such micromechanisms.



(a)



(b)

Figure 3. Failed surfaces, (a) QT600-3m (low H),(b) QT725-4h (low H)

3.2. Annealed and normalized grades

Table 5 shows the results for the tensile tests performed on annealed and normalized grades. As expected, higher HEIs were always found under the high hydrogenated medium.

Table 5. Notched tensile tests results (FC and AC steels)

Steel grades	Test condition	Time (min)	σ_{uN} (MPa)	HEI (%)
845-FC	air	9	940	---
	low H	223	758	19
	high H	166	610	35
1050-FC	air	7	1021	---
	low H	221	763	25
	high H	157	656	34
845-AC	air	9	1585	---
	low H	154	1077	32
	high H	114	605	62
1050-AC	air	7	1348	---
	low H	271	1048	22
	high H	174	694	48

The stress-strain curve obtained in the notched tensile test performed on 845-FC, the grade with the lowest hardness (183HV), can be seen in Figure 4. It shows a significant reduction of the notched tensile strength under both hydrogenated conditions.

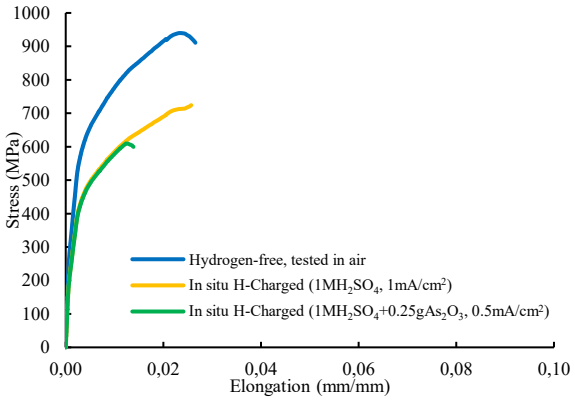


Figure 4. Stress-strain curves of notched tensile tests performed on the 845-FC steel grade

Quasi-cleavage (QC) was the predominant failure micromechanism observed in all these tests performed in the presence of hydrogen (high and low H). Figure 5 shows the failed surface of the 845-FC grade tested under low hydrogenated conditions.

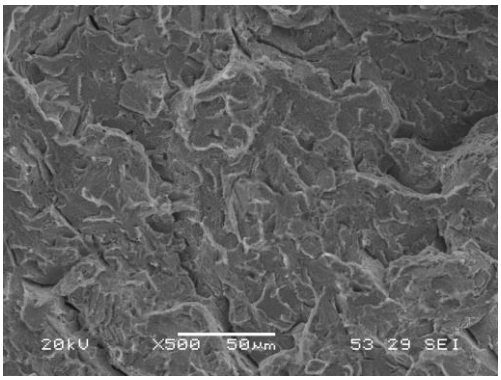


Figure 5. Failed surface of 845-FC grade (low H)

4. DISCUSSION

Hydrogen embrittlement is always better appreciated in presence of stress concentrators, as hydrogen diffuses and accumulates in the region located just ahead of the notch submitted to high hydrostatic stresses.

Figures 6 and 7 plot the evolution of the notched tensile strength measured on the different tested microstructures in air and under both hydrogenated conditions against the hardness of the steel. The maximum notched tensile strength in air corresponds to the grade with the highest hardness (484 HV, QT600-3m), but the highest notched tensile strength under low and high hydrogenation conditions correspond to the QT600 grades respectively tempered for 2 hours (307 HV) and 24 hours (280 HV). The dramatic decrease of the notched tensile strength under both hydrogenating conditions experimented by the grade with the highest hardness is also worth noting.

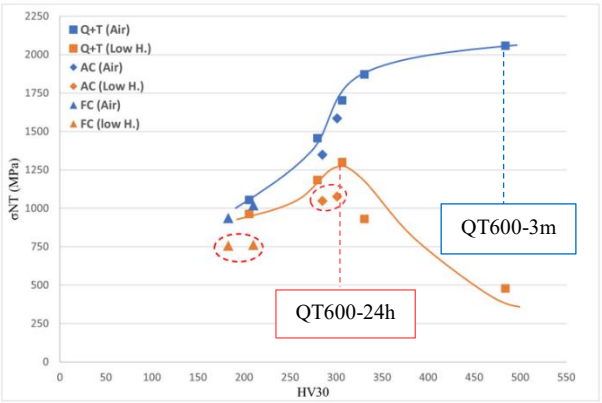


Figure 6. Notched tensile strength versus steel hardness of QT, AC and FC grades tested in air and under low H conditions.

The lower notched tensile strength of the normalized and annealed grades measured in both hydrogenated media in comparison with the quenched and tempered ones for the same hardness is also noted.

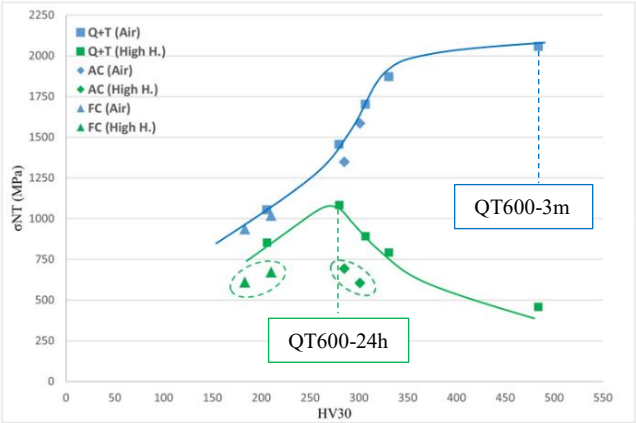


Figure 7. Notched tensile strength versus steel hardness of QT, AC and FC grades tested in air and under high hydrogenated conditions.

Important decreases of the notched tensile strength took place in steels with hardness respectively higher than 300 and 275 HV under low and high hydrogenated conditions.

Figure 8 shows the hydrogen embrittlement indexes obtained with all these grades under low and high hydrogenated conditions plotted versus the yield strength of steels. A clear linear increase of these indices with the yield strength of the steel is appreciated on the quenched and tempered grades. The modification of the failure micromechanism, from quasi-cleavage (QC) to intergranular failure (IG) helps to explain such behaviour. This figure also enhances the fact that bainitic and ferrito-pearlitic microstructures are more susceptible to hydrogen embrittlement than quenched and tempered ones with the same hardness.

Quenching and tempering treatments always give rise to the best combination of mechanical properties, strength and toughness, and also provide an optimal answer in presence of hydrogen.

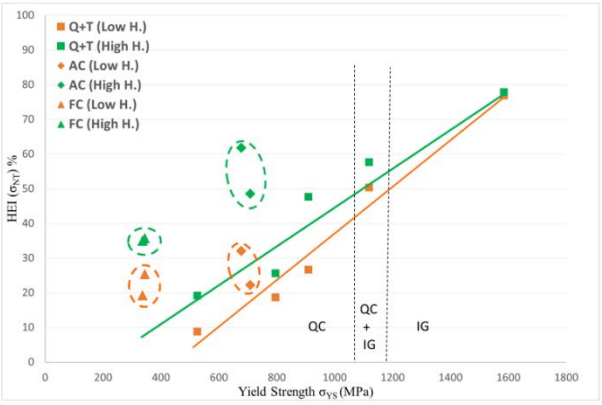


Figure 8. HEI related to notched strength vs steel yield strength (σ_{ys}) of QT, AC and FC grades tested in low and high hydrogenated conditions.

4. CONCLUSIONS

Hydrogen uptake takes place in the course of the in-situ electrochemical hydrogen charged tests performed using notched tensile specimens while these are mechanically loaded, and the steel surface is being plastically deformed. The notch tip region experiences very high levels of plastic deformation, which causes a very high build-up of hydrogen in the process zone submitted to high hydrostatic stresses present ahead of the notch in these tensile specimens.

Notched tensile strength dramatically decreases due to the entrance of hydrogen in steels with hardness above 300 HV tested in the low hydrogenated medium and in steels with hardness above 275 HV when the high hydrogenated medium was used. QT600-2h and QT600-24 grades are respectively the grades that have the highest notch tensile strengths under the low and high hydrogenated conditioned used in this work.

Lower notched tensile strength in presence of hydrogen and higher embrittlement indices were measured in the normalized and annealed grades in comparison with the quenched and tempered ones for the same hardness. Bainitic and ferrito-pearlitic microstructures are then more susceptible to hydrogen embrittlement than tempered martensite ones.

5. REFERENCES

[1] WHO (2021) – Fact sheet: Ambient (outdoor) air pollution

[2] The future of hydrogen, Report prepared by the IEA for the G20, Japan (2019)

[3] Murakami, Y. The effect of hydrogen on fatigue properties of metals used for fuel cell system, Advances in Fracture Research (2007) p. 167–195.

[4] Rajabipour, A., Melchers, R.E. Service life of corrosion pitted pipes subjected to fatigue loading and hydrogen embrittlement, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43 (2018) p. 8440–8450.

[5] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture, Materials Science and Engineering: A 176 (1994) 191-202

[6] Z. Tarzimoghadam, M. Rohwerder, S.V. Merzlikin, A. Bashir, L. Yedra, S. Eswara, D. Ponge, D. Raabe, Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a NieNb model alloy reveals the role of the d phase in hydrogen embrittlement of alloy 718. Acta Materialia 109 (2016) 69-81

[7] M. Wang, R.P. Gangloff, B.P. Somerday, Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: The problem, its characterization and effects on particular alloy classes, Woodhead Publishing, 2012.

[8] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test, Corros. Sci. 49 (2007) 4081–4097.

[9] A. Zafra, L, B. Peral, J. Belzunce, C. Rodríguez, Effect of hydrogen on the tensile properties of 42CrMo4 steel quenched and tempered at different temperatures. International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 9068-9082

[10] A. Imdad, Doctoral Thesis, University of Oviedo, 2023

[11] UNE-EN ISO 6892-1:2016, Metallic materials. Tensile test. Part 1: Test method at room temperature (RT).

FRACTURA DE MATERIALES CERÁMICOS Y PÉTREOS

ESTUDIO DE LAS RELACIONES ENTRE LAS RESISTENCIAS A COMPRESIÓN EN PROBETAS DE HORMIGÓN CON DISTINTOS TAMAÑOS Y GEOMETRÍAS

Á. De La Rosa*, G. Ruiz

E.T.S. Ingenieros de Caminos, C. y P. de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha
Edificio Politécnico. Avda. Camilo José Cela, s/n. 13071 Ciudad Real. España
* Persona de contacto: Angel.delaRosa@uclm.es

RESUMEN

Determinar las relaciones entre la resistencia a compresión en probetas cilíndricas y cúbicas de diferentes tamaños y de un mismo hormigón es un tema de interés en la tecnología del este material. Sin embargo, aún existen discrepancias en los coeficientes de paso propuestos, apareciendo valores aproximados en los códigos de diseño que, en la mayoría de los casos, no se ajustan a la realidad. El desarrollo de una zona de proceso de fractura en el hormigón solicitado a compresión es la causa de estos efectos de escala y de geometría, por lo que el uso de la Mecánica de la Fractura es una herramienta esencial para abordar el problema. Así, en este artículo presentamos los resultados del análisis realizado en varias series de hormigones (obtenidos de la literatura científica) sobre dichas relaciones a compresión, realizado por medio de un modelo de fractura. Con ellos obtenemos buenas aproximaciones a las relaciones de resistencia a compresión entre diferentes geometrías y tamaños de probeta.

PALABRAS CLAVE: Efecto del tamaño y de la geometría, Hormigón, Mecánica de la Fractura, Relación cilindro-cubo, Resistencia a compresión.

ABSTRACT

Deriving the relationships between the compressive strength in cylindrical and cubic specimens of different sizes and of the same concrete is a topic of interest in the technology of this material. However, there are still discrepancies in the proposed pitch coefficients, appearing as approximate values in the design codes that, in most cases, do not conform to reality. The development of a fracture process zone in concrete stressed in compression is the cause of these scale and geometry effects, so the use of Fracture Mechanics is an essential tool to address the problem. Thus, in this article, we present the results of the analysis carried out on several series of concretes (obtained from the scientific literature) on said compression ratios, carried out by means of a fracture model. With them, we obtain good approximations of the compressive strength relationships between different geometries and sizes of specimens.

KEYWORDS: Effect of size and geometry, Concrete, Fracture Mechanics, Cylinder-cube relationship, Compressive strength.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a que no existe una única geometría y tamaño de probeta recomendada por los diferentes documentos normativos estructurales internacionales, conocer la relación entre las resistencias a compresión en probetas cilíndricas y cúbicas es de sumo interés para la tecnología del hormigón. Tanto el Código Modelo 2010 [1] como el Eurocódigo 2 [2] incluyen equivalencias entre las resistencias a compresión de probetas consideradas como estándar (cilíndricas 150 × 300 mm^2, diámetro × altura, y cúbicas de 150 mm de lado). Sin embargo, la resistencia a compresión del hormigón no es una propiedad intrínseca del material, pues depende del tamaño y de la forma de la probeta como resultado de sus propiedades de fractura [3-5]. Pero para analizar dicha relación también hay que tener en cuenta otras consideraciones, como son las características del ensayo llevado a cabo [3,6,7], la clase resistente del hormigón (normal, si es menor o igual de 50 MPa; alta, si es mayor de 50 MPa) [3,8], o su consistencia (vibrado o autocompactante).

Así pues, el motivo de esta investigación se fundamenta en la observación de las diferencias encontradas (tanto en la literatura científica como en los códigos de diseño estructural mencionados) entre las relaciones de las resistencias a compresión en probetas de diferente geometría y tamaño de hormigones de características variadas. Para ello, se han estudiado un conjunto de resultados experimentales procedentes de la literatura cien-

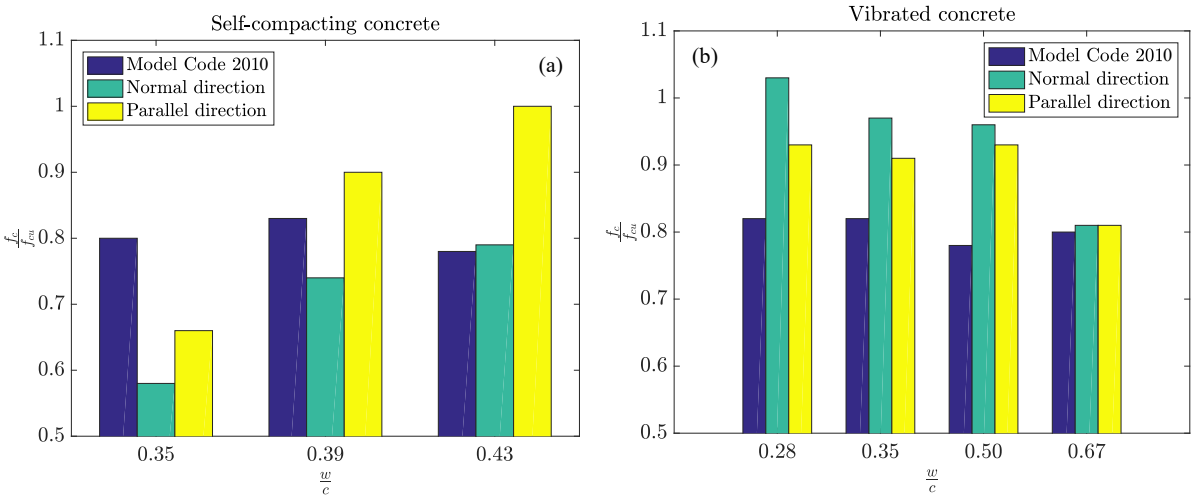


Fig. 1: Comparación de la relación de resistencia a compresión entre la probeta cilíndrica y cúbica estándar en función de la relación agua/cemento (w/c): resultados experimentales para hormigones autocompactantes (a) y vibrados (b), y resistencias previstas por el Código Modelo 2010.

tífica [3,9], a los que se les ha aplicado el modelo de comportamiento a compresión del hormigón desarrollado por Del Viso *et al.* [10], basado en la Mecánica de la Fractura.

2. EFECTO DE LA GEOMETRÍA Y DEL TAMAÑO EN LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN DEL HORMIGÓN

La Plasticidad indica que estructuras geométricamente semejantes se comportan de la misma forma debido a que la liberación de la energía de deformación tiene lugar en todo el volumen. Pero para explicar el comportamiento dependiente del tamaño hay que utilizar la Mecánica de Fractura, mediante el concepto de disipación de energía en las superficies de fractura [11]. La dependencia de la densidad de energía disipada en el ensayo de compresión uniaxial respecto del tamaño de la probeta es el fundamento del fallo energético [12].

Del Viso *et al.* [10] proponen un modelo que permite relacionar las resistencias a compresión entre la probeta cilíndrica de dimensiones 150 × 300 mm^2 (diámetro × altura) y probetas cúbicas de cualquier tamaño, basado en la ley de efecto de escala de Bažant (Ec. (1)) [13]:

$$\sigma_N = \sigma_\infty \left(1 + \frac{B}{\beta_H}\right)^{\frac{1}{r}} \quad (1)$$

σ_∞: resistencia a compresión teórica para una probeta de tamaño infinito ($\sigma_\infty = \kappa\, \sigma_0$)
σ_0: resistencia a compresión de referencia
B, κ: constantes empíricas dependientes de la forma de la probeta y de las propiedades de fractura del material, pero no del tamaño estructural
β_H: número de fragilidad de Hillerborg ($\beta_H = D / l_{ch}$)
D: tamaño representativo de la probeta (diámetro en probetas cilíndricas y lado en probetas cúbicas)
l_{ch}: longitud característica del hormigón ($l_{ch} = G_F\, E / f_t^2$)
G_F: energía de fractura del hormigón
E: módulo de elasticidad del hormigón
f_t: resistencia a tracción del hormigón
r: exponente cuyo valor está entre 1 y 2

El modelo considera el efecto del tamaño (a nivel interno y externo) y la forma de la probeta, mostrando muy buena capacidad predictiva si se mantienen las condiciones de contorno en los ensayos y el patrón de fisuración exhibido por las probetas es similar (Ec. (2)):

$$f_c = \sigma_{cu} \sqrt{\frac{L}{L+L_0}} \quad (2)$$

f_c: resistencia a compresión en probeta cilíndrica
σ_{cu}: resistencia a compresión en probeta cúbica (= f_{cu})
L: longitud del lado de la probeta cúbica
L_0: constante empírica para cada tipología de hormigón ($L_0 = B\, l_{ch}$)

La Ec. (2) es un factor de conversión, basado en la Mecánica de la Fractura, que permite obtener la relación entre resistencias a compresión en probetas de hormigón de diferente geometría y tamaño.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para este trabajo se han utilizado los resultados experimentales de las investigaciones publicadas por Yi *et al.* [3] y Nikbin *et al.* [9], realizadas en hormigón vibrado y hormigón autocompactante, respectivamente. En el caso del hormigón vibrado se han cubierto los rangos de resistencia normal y alta, mientras que solo se han diseñado resistencias normales para los hormigones autocompactantes. Además, se ha estudiado la respuesta a compresión según diferentes direcciones de vertido (paralela y normal a la dirección de carga).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Relaciones incluidas en los códigos de diseño estructural

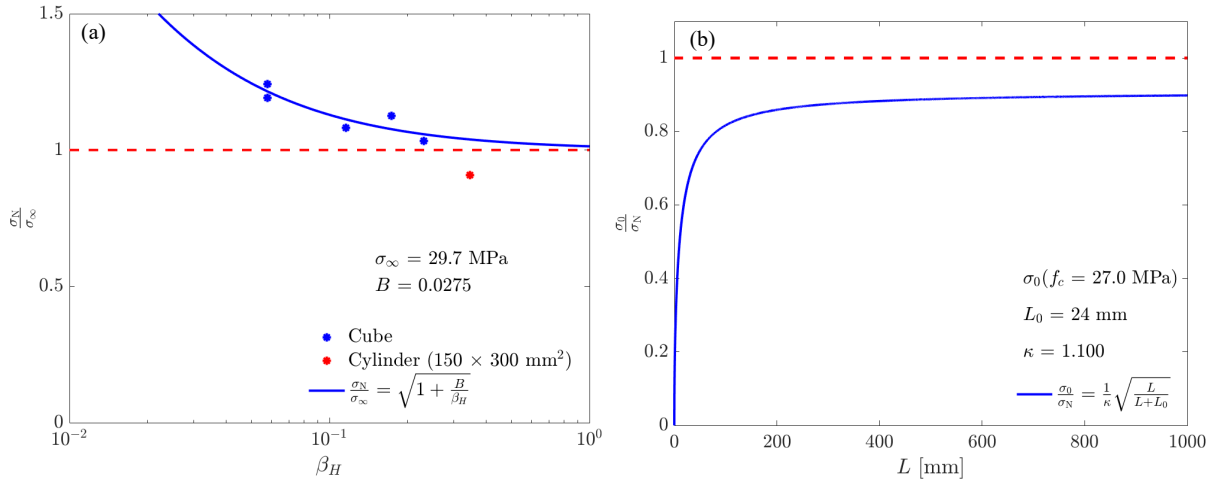


Fig. 2: Ley de efecto de escala (a) y relación entre resistencias a compresión en probeta cilíndrica estándar y cúbicas de diferentes tamaños (b). Caso de un hormigón vibrado, con relación w/c = 0.67 y dirección de aplicación de la carga normal a la dirección de vertido del hormigón [3].

Tanto el Código Modelo 2010 como el Eurocódigo 2 clasifican al hormigón en clases resistentes a compresión a 28 días de edad, conforme a ensayos realizados en probetas cilíndricas 150 × 300 mm^2 (diámetro × altura) y cúbicas de 150 mm de lado. En la Fig. 1 se representan los resultados experimentales de resistencia a compresión característica calculados por Yi *et al.* [3] y Nikbin *et al.* [9], así como los valores previstos por el Código Modelo 2010. Se pueden apreciar claras diferencias entre los resultados experimentales y los recogidos en la normativa, tanto para hormigón autocompactante (Fig. 1 (a)) como para hormigón vibrado (Fig. 1 (b)), en ambas direcciones de vertido y ensayo (normal y paralela). Esto también ha sido verificado por otros investigadores respecto a los valores dados por el Eurocódigo 2 [14].
Es interesante destacar que las direcciones de vertido y de ensayo tienen mayor efecto en el hormigón autocompactante que en el hormigón vibrado. Una posible explicación es el menor grado de isotropía de los primeros, aunque esta suposición debe explorarse más a fondo en futuras investigaciones.

4.2. Efecto del tamaño y de la geometría en la resistencia a compresión

Los resultados experimentales de Yi *et al.* [3] y Nikbin *et al.* [9] se han analizado siguiendo el procedimiento propuesto por Del Viso *et al.* [10] en su modelo. El cálculo de l_{ch} se ha hecho utilizando las ecuaciones que el Código Modelo 2010 incluye para estimar los valores de G_F, E y f_t. La Fig. 2 incluye un ejemplo de aplicación de dicho modelo [10] (ley de efecto de escala y relación entre resistencias a compresión en probeta cilíndrica estándar y cúbicas de diferentes tamaños).

4.3. Factor de conversión de la relación entre resistencias a compresión en probetas cilíndricas y cúbicas

En este subapartado se presenta la Ec. (3), similar a la desarrollada por Ruiz *et al.* [15] para el modelo de Del Viso *et al.* [10], que permite obtener el factor de conversión de la relación entre resistencias a compresión en probetas cilíndricas y cúbicas en función de la clase resistente del hormigón. El cálculo de los parámetros A y C se lleva a cabo por medio del ajuste de los resultados experimentales utilizados en esta investigación para cada una de las tipologías de hormigón:

$$\frac{f_c}{f_{cu}} = \sqrt{\frac{L}{L+\left(\frac{A}{(f_{cu}-C)^{0.5}}\right)}} \tag{3}$$

La Fig. 3 muestra el ajuste de los resultados experimentales de Yi *et al.* (Fig. 3 (a)) [3] y Nikbin *et al.* (Fig. 3 (b)) [9] para el cálculo de los parámetros A y C de la Ec. (3), así como la comparación con el modelo obtenido por Ruiz *et al.* [15] para valores de resistencia a compresión en probetas cúbicas de diferentes tamaños respecto de la probeta cilíndrica estándar. Se puede comprobar que, para ambas tipologías de hormigón y direcciones de vertido-carga del ensayo de compresión, el modelo de la Ec. (3) capta correctamente comportamiento. Además, la línea de ajuste experimental (discontinua) se aproxima al modelo de Ruiz *et al.* [15], tanto por encima como por debajo, en función de las características del material y de las condiciones de ensayo.

5. CONCLUSIONES

Las relaciones entre las resistencias a compresión en probetas de hormigón de distintos tamaños y geometrías dependen de diversos factores, entre ellos las características del ensayo, la clase resistente del hormigón y su consistencia.

El estudio realizado muestra diferencias entre las previsiones del Código Modelo 2010 y los resultados

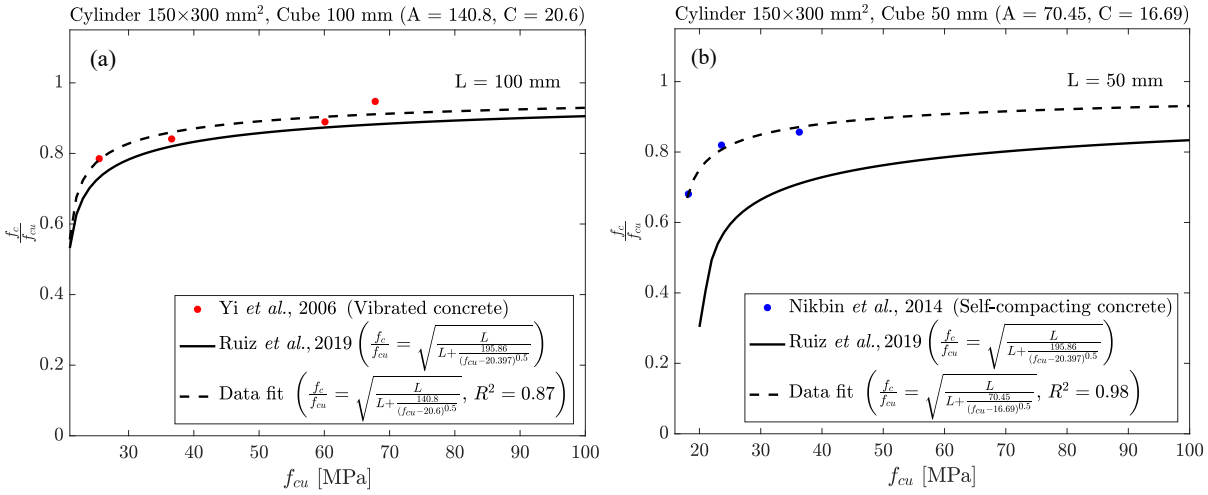


Fig. 3: Modelo de Ruiz et al. [15] y ajuste experimental de los datos al mismo: (a) hormigón vibrado y cubo de referencia de 100 mm de lado; (b) hormigón autocompactante y cubo de referencia de 50 mm de lado.

experimentales llevados a cabo en probetas cilíndricas y cúbicas estándar, lo cual pone de manifiesto la conveniencia de utilizar modelos basados en Mecánica de la Fractura para obtener dichas relaciones, como los propuestos por Del Viso *et al.* o Ruiz *et al.*, que formulan el comportamiento a compresión en función de la tipología del material y de las características del ensayo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación del *Ministerio de Ciencia e Innovación* a través de los proyectos PID2019-110928RB-C31 y RTC-2017-6736-3, así de la *Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha* por medio del proyecto SBPLY/19/180501/000220.

REFERENCIAS

[1] Comité Euro-International du Béton. fib Model Code for Concrete Structures 2010. Berlin, Germany, 2013.

[2] Comité Européen de Normalisation (CEN). EN–1992–1–1: Eurocode 2: Design of Concrete Structures: Part 1–1: General Rules and Rules for Buildings. Comité Européen de Normalisation. Brussels, Belgium, 2008.

[3] S.T. Yi, E.I. Yang, and J.C. Choi. Effect of specimen sizes, specimen shapes and placement directions on compressive strength of concrete. Nuclear Engineering and Design, 236(2):115–127, 2006.

[4] F. Aslani. Effects of specimen size and shape on compressive and tensile strengths of self–compacting concrete with or without fibres. Magazine of Concrete Research, 65(15):914–929, 2013.

[5] J. van Mier and H.K. Man. Some notes on microcracking, softening, localization, and size effects. International Journal of Damage Mechanics, 18:283–309, 2009.

[6] M. Li, H. Hong, S. Yanchao, and H. Yifei. Specimen shape and size effects on the concrete com- pressive strength under static and dynamic tests. Construction and Building Materials, 161:84–93, 2018.

[7] G. Muciaccia, G. Rosati, and G. Di Luzio. Compressive failure and size effect in plain concrete cylindrical specimens. Construction and Building Materials, 137:185–194, 2017.

[8] J.W. Murdock and C.E. Kesler. Effect of length to diameter ratio of specimen on the apparent compressive strength of concrete. ASTM Bulletin, 221:68–73, 1957.

[9] I.M. Nikbin, M. Dehestani, M.H.A. Beygi, and M. Rezvani. Effects of cube size and placement direction on compressive strength of self-consolidating concrete. Construction and Building Materials, 59:144–150, 2014.

[10] J.R. del Viso, J.R. Carmona, and G. Ruiz. Shape and size effects on the compressive strength of high–strength concrete. Cement and Concrete Research, 38:386–395, 2008.

[11] A. Carpinteri, G. Ferro, and I. Monetto. Scale effects in uniaxially compressed concrete specimens. Magazine of Concrete Research, 51:217–225, 1999.

[12] A. Carpinteri and G. Ferro. Scale dependence of the dissipated energy density in compression. International Conference on New Challenges in Mesomechanics, August 23–30, Aalborg University, Denmark.

[13] Z.P. Bažant. Size effect in blunt fracture: concrete, rock, metal. Journal of Engineering Mechanics, 110(4):518–535, 1984.

[14] J. Nuno Pacheco, J. de Brito, C. Chastre, and L. Evangelista. Probabilistic conversion of the compressive strength of cubes to cylinders of natural and recycled aggregate concrete specimens. Materials, 12:280–291, 2019.

[15] G. Ruiz, Á. De La Rosa, and E. Poveda. Relationship between residual flexural strength and compression strength in steel-fiber reinforced concrete within the new Eucrocode 2 regulatory framework. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 103:102310, 2019.

SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL ENSAYO DE TRACCIÓN DIRECTA EN PROBETAS DE HORMIGÓN: INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PROBETA

E.I. Villa[1*], M.P. Zappitelli[1], C. Rocco[1]

[1] Departamento de Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata
Calle 48 y 115 s/n, (B1900TAG) La Plata, Buenos Aires, República Argentina
[*] Persona de contacto: eivilla@ing.unlp.edu.ar

RESUMEN

La resistencia nominal de un elemento estructural varía en función de su tamaño. Este fenómeno, denominado precisamente efecto tamaño, no solamente se manifiesta a escala estructural sino que también está presente cuando se ensayan probetas a nivel de laboratorio. En el caso particular del ensayo de tracción directa de probetas de hormigón, la capacidad predictiva de los modelos desarrollados no ha demostrado ser lo suficientemente robusta, o ha presentado ciertas limitaciones. Con el fin de abordar esta problemática, en este trabajo se ha implementado un modelo numérico de daño plástico con asignación aleatoria de propiedades, aplicado al estudio del efecto tamaño en probetas de hormigón sometidas a tracción directa. Los resultados numéricos obtenidos se comparan con resultados experimentales publicados por otros autores. Se presentan curvas de efecto tamaño que permiten cuantificar la influencia del tamaño de la probeta sobre la resistencia a la tracción determinada en este tipo de ensayo, como así también curvas que permiten correlacionar los resultados de resistencia a la tracción en probetas con y sin entalla. Un aspecto importante del modelo es que debido al algoritmo empelado es posible introducir una perspectiva probabilística en el tratamiento de los resultados.

PALABRAS CLAVE: Efecto tamaño, tracción directa, asignación aleatoria de propiedades, modelos numéricos.

ABSTRACT

As it is well known, nominal resistance of a structural element varies according to its size. This phenomenon, so called the size effect, is not only manifested on a structural scale but is also present when test specimens are tested at the laboratory level. In the particular case of the direct tensile test of concrete specimens, the predictive capacity of the models developed has not proven to be robust enough, or has presented certain limitations. In order to address this problem, in this work a numerical model of plastic damage with random assignment of mechanical properties has been developed, applied to the study of the size effect in concrete specimens subjected to tensile test. The numerical results obtained are compared with experimental results published by other authors. Size effect curves are presented that allow quantifying the influence of the size of the specimen on the tensile strength determined in this type of test, as well as curves that allow the correlation of the tensile strength results in notched and unnotched specimens. An important aspect of the model is that due to the algorithm used it is possible to introduce a probabilistic perspective in the treatment of the results.

KEYWORDS: Size effect, direct tensile test, random assignment of properties, numerical models

1. INTRODUCCIÓN

Se puede definir al efecto tamaño como la dependencia de la resistencia nominal con el tamaño de la estructura analizada, considerando estructuras geométricamente similares de diferentes tamaños. En efecto, se ha podido demostrar que en materiales con comportamiento cuasifragil, como el hormigón, las rocas, algunas cerámicas y las arcillas duras, entre otros, la resistencia intrínseca del material depende del tamaño de la estructura.

Tal comportamiento es diferente del que predicen las teorías clásicas de resistencia de materiales para evaluar la capacidad de carga en términos de tensiones o deformaciones críticas [1].

Este fenómeno se manifiesta no solamente a escala estructural, sino también cuando se ensayan probetas a nivel de laboratorio, constituyendo de esta manera un factor importante a tener en cuenta en la determinación de la resistencia misma del material.

Debido al efecto tamaño, al comparar dos estructuras geométricamente similares la resistencia nominal de la estructura grande es diferente (y en general menor) que la de la más pequeña. En el caso del hormigón, son numerosos los modelos que han sido propuestos y aplicados con éxito para describir la influencia del tamaño de probeta en ensayos de rotura bajo distintos tipos de solicitación.

Las teorías clásicas de rotura basadas en tensiones admisibles, tensiones últimas u otro tipo de valores de resistencia límite o superficie de fluencia definida en términos de tensiones o deformaciones, consideran la resistencia nominal constante, independientemente del tamaño de la estructura. Sin embargo, aplicando la mecánica de fractura se ha podio demostrar que esto no es así y se han desarrollado modelos que permiten tener en cuenta dicho efecto [1].

En el caso particular del ensayo de tracción directa en probetas de hormigón, la capacidad predictiva de muchos modelos, o bien ha demostrado no ser lo suficientemente robusta o ha presentado ciertas limitaciones. Usualmente, para determinar la resistencia a la tracción en el hormigón se llevan a cabo ensayos de tracción por compresión diametral debido a que son más convenientes desde el punto de vista de la ejecución del ensayo en comparación con un ensayo de tracción directa [2]. Por este motivo, en el caso del hormigón, no se le otorga la atención adecuada a este último. Sin embargo, si pudiera ser utilizado, el ensayo de tracción directa permite obtener resultados más racionales y confiables [3].

Uno de los parámetros más importantes a considerar a la hora de la determinación de la resistencia nominal a tracción en el hormigón es precisamente el efecto tamaño [4,5], siendo mayor su influencia en el caso de los ensayos de tracción directa que en los de tracción por compresión diametral [5]. A pesar de ello, no se han llevado a cabo muchos estudios para analizar el efecto tamaño bajo este tipo de solicitación, dando lugar a que las constantes de los distintos modelos desarrollados para determinar las curvas de efecto tamaño no se hayan establecido para el caso de tracción directa [6-8].

En el presente trabajo se presentan resultados de la implementación de un modelo numérico de daño plástico, considerando además asignación aleatoria de las propiedades mecánicas del hormigón, aplicado al estudios del efecto tamaño en probetas de hormigón sometidas a tracción directa.

Para demostrar la capacidad predictiva del modelo se han simulado numéricamente ensayos realizados sobre probetas geométricamente semejantes y se han comparado los resultados obtenidos con resultados experimentales de ensayos de tracción directa de probetas entalladas y sin entallar de distinto tamaño disponibles en la bibliografía.

Se presentan curvas de efecto tamaño que permiten cuantificar la influencia del tamaño de probeta sobre la resistencia a la tracción determinada en este tipo de ensayo, como así también curvas que permiten correlacionar los resultados de resistencia a la tracción en probetas con y sin entalla.

Un aspecto importante del modelo es que debido al algoritmo empelado para la asignación aleatoria de las propiedades es posible simular un mismo ensayo una gran cantidad de veces lo que permite introducir una perspectiva probabilística en el tratamiento de los resultados.

2. MODELO NUMÉRICO

Para simular el comportamiento mecánico del hormigón se utilizó un modelo constitutivo de daño plástico, disponible en el código de análisis por el Método de los Elementos Finitos (*MEF*) Abaqus/Standard denominado Concrete Damaged Plasticity (*CDP*). Este modelo considera la existencia de dos mecanismos de rotura: (*a*) fisuración cuando el hormigón se encuentra sometido a tensiones de tracción, y (*b*) aplastamiento cuando se encuentra bajo la acción de tensiones de compresión [9].

La respuesta tensión-deformación bajo cargas uniaxiales de tracción sigue una relación elástica lineal hasta alcanzar el valor de la tensión de rotura, la cual se corresponde con el inicio de la microfisuración en el hormigón. Superada la tensión de rotura, la formación de microfisuras se representa macroscópicamente a través de un ablandamiento en la respuesta tensión-deformación que induce la localización de las deformaciones.

Bajo la acción de compresión uniaxial la repuesta es de tipo lineal hasta que se alcanza la tensión de fluencia inicial. Superado este valor la respuesta se encuentra caracterizada por un endurecimiento de las tensiones seguido por un ablandamiento en las deformaciones luego de superada la tensión última [9].

Es importante mencionar que, en general, en los modelos numéricos se utiliza la resistencia media a tracción en lugar de una distribución probabilística de la misma. Además, en problemas de fractura en hormigón, con propiedades mecánicas y estados tensionales uniformes, no es posible localizar fisuras empleando un modelo constitutivo continuo, como el presentado anteriormente.

En este contexto se ha desarrollado un algoritmo en Matlab que permite asignar a distintas regiones del modelo numérico propiedades mecánicas diferentes, de acuerdo con alguna función de distribución de probabilidades [10].

El algoritmo emplea como criterio la heterogeneidad del hormigón, para determinar zonas de fisuración preferentes en estructuras inicialmente sin defectos y sometidas estados tensionales uniformes.

En primer lugar, se calcula la posición de los centroides de cada uno de los elementos de la malla de elementos finitos que definen la geometría en estudio y luego se superpone la malla de elementos finitos con otra malla, denominada malla de material, tal como puede observarse en la figura 1.

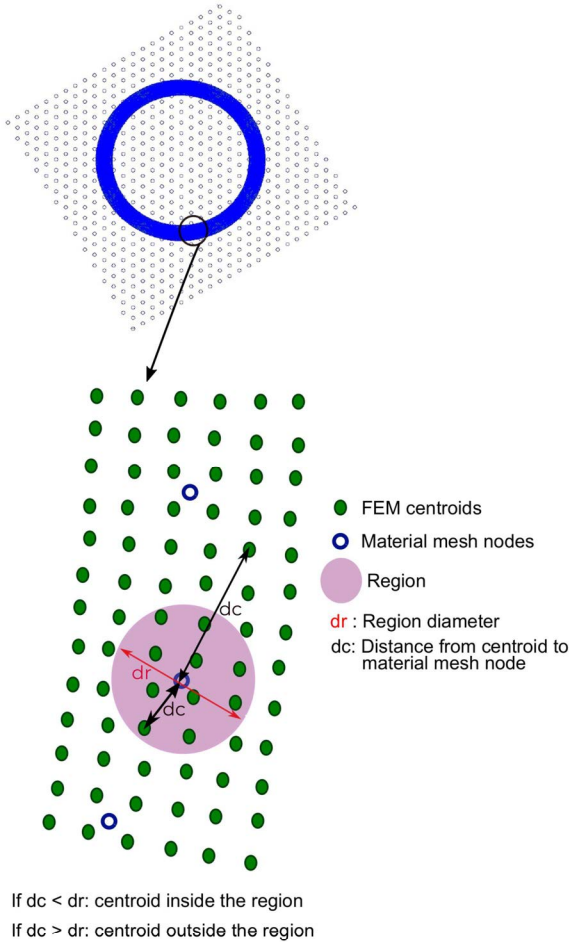


Figura 1. Superposición de la malla de elementos finitos con la malla de material

La malla de material está formada por una serie de nodos separados entre sí una distancia que puede ser definida por el usuario. Para evitar la superposición de elementos se determina la mínima distancia entre los centroides de la malla de elementos finitos y los nodos de la malla de material.

Las regiones así determinadas constituyen diferentes sets de elementos finitos y a cada una de ellas se le asigna un número aleatorio.

A continuación, el algoritmo realiza un sorteo de números aleatorios empleando el generador Mersenne Twister. Los números aleatorios obtenidos siguen una distribución uniforme, por lo que para lograr que sigan otra distribución (por ejemplo la de Gauss o la de Weibull, dos de las más utilizadas para representar el comportamiento del hormigón) se los debe evaluar en la inversa de la función de probabilidad elegida. A cada uno de los sets de elementos definidos previamente, asociados a un determinado número aleatorio, se le asigna un valor de la propiedad obtenida de la función de distribución de probabilidad.

Finalmente, se genera un archivo de texto con las propiedades asignadas a cada uno de los sets de elementos que será incluido en el archivo de entrada del código de elementos finitos. Este procedimiento se repite todas las veces que el usuario lo desee, obteniendo distribuciones aleatorias de las propiedades mecánicas del hormigón para la función de distribución de probabilidades elegida.

Esta asignación aleatoria de las propiedades del material permite realizar un análisis más riguroso y mucho más realista, ya que en la realidad la distribución de resistencia nunca es de tipo uniforme. Además, al resolver el mismo problema empleando diferentes configuraciones no uniformes de resistencia se puede realizar un análisis estadístico de los resultados.

3. RESULTADOS

3.1. Resultados experimentales

Para poder contrastar los resultados obtenidos con el modelo numérico se consideraron los resultados de ensayos de tracción directa presentados en [2] y reproducidos en la tabla 1. Estos resultados se obtuvieron de ensayar a tracción directa cuatro tamaños de probetas de sección transversal rectangular de ancho "*d*", altura "*h*" y longitud "*l*". Estas probetas presentan dos entallas de 3 mm de espesor y con una profundidad diferente en función del ancho de la probeta.

Las probetas fueron moldeadas empleando un hormigón liviano con un tamaño máximo de agregado de 13 mm y resistencia a compresión de 44,9 MPa.

Tabla 1. Resultados experimentales

d	h	l	Entalla		f't
[mm]	[mm]	[mm]	p [mm]	a [mm]	[MPa]
100	100	267	16,7	3	2,49
200	100	534	33,4	3	2,05
300	100	800	50,1	3	1,78
500	100	1334	83,5	3	1,48

3.2. Resultados del modelo numérico

El modelo numérico empleado se encuentra implementado en el código de análisis por el Método de los Elementos Finitos (MEF) Abaqus/Standard. Para reproducir numéricamente el ensayo de tracción directa se modeló en el plano una probeta entallada y otra sin entallar, considerando las dimensiones indicadas en la tabla 1.

En el ensayo experimental es necesario entallar la probeta para lograr la localización de la fisura en el centro de esta. En el ensayo numérico, además de considerar la probeta entallada, se modeló la probeta sin entallar con el objetivo de demostrar que, en el caso de incluir asignación aleatoria de las propiedades mecánicas, no es necesario contar con la existencia de un defecto para lograr la localización de las fisuras.

Para representar el estado de solicitación correspondiente al ensayo, en los extremos de la probeta se aplicó un desplazamiento creciente hasta un valor máximo igual a 0,1 mm.

En la figura 2(a) se observa la geometría y condiciones de contorno de una de las probetas entalladas. Con respecto al mallado, se emplearon elementos CPS4R (elemento cuadrilátero bilineal de 4 nodos en tensión plana con integración reducida).

En la figura 2(b) se muestra el mallado de una de las probetas entalladas y en la tabla 2 se indica la cantidad de elementos empleados en cada una de las probetas modeladas, con y sin entalla.

Tabla 2. Número de elementos en probetas con y sin entalla

d [mm]	Cantidad de elementos Probeta entallada	Cantidad de elementos Probeta sin entalla
100	708	1060
200	1351	1060
300	1329	1060
500	1374	1060

Para la implementación del modelo numérico junto con el algoritmo de asignación aleatoria de las propiedades mecánicas se adoptó una función de distribución de probabilidades de la resistencia a tracción de tipo gaussiana, con una desviación estándar de 0.1 MPa.

Se consideró un módulo de elasticidad de 18830.7 MPa y un coeficiente de Poisson de 0.2. Además, se incorporó una ley de ablandamiento lineal, en donde el desplazamiento crítico se calculó empleando una energía de fractura de 0.092 Nmm/mm2. La ley de daño adoptada también se consideró de tipo lineal.

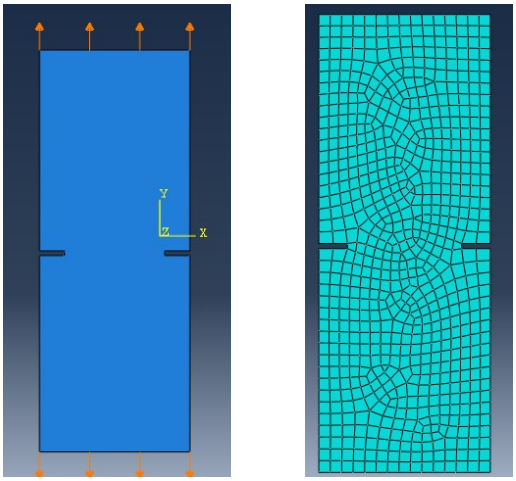


Figura 2. Probeta entallada. (a) Geometría y condiciones de contorno. (b) Mallado.

En las tablas 3 y 4 se resumen los resultados numéricos para probetas con entalla y sin entalla, respectivamente. Los resultados presentados para cada una de las probetas corresponden al promedio obtenido de treinta simulaciones, informándose la desviación estándar de los mismos (σ). Se indican asimismo los resultados experimentales correspondientes a cada caso.

Tabla 3: Resultados para probetas entalladas

d [mm]	l [mm]	f't exp. [MPa]	f't modelo [MPa]	σ [MPa]
100	267	2,49	2,44	0,050
200	534	2,05	1,98	0,035
300	800	1,78	1,71	0,030
500	1334	1,48	1,40	0,025

Tabla 4: Resultados para probetas sin entallar

d [mm]	l [mm]	f't exp. [MPa]	f't modelo [MPa]	σ [MPa]
100	267	2,49	2,39	0,050
200	534	2,05	1,97	0,050
300	800	1,78	1,66	0,040
500	1334	1,48	1,35	0,020

Los ensayos numéricos reflejan claramente el efecto tamaño y las diferencias porcentuales obtenidas con respecto a los ensayos experimentales son aceptables siendo mayores, como cabría esperar, al comparar los resultados numéricos con los resultados experimentales correspondientes a las probetas sin entallar. En las figuras 3 y 4 se grafican los resultados presentados en las tablas 3 y 4. Las curvas en línea de puntos representan el entorno de la predicción del modelo correspondiente a +/- 3 veces el valor medio del desvío estándar (+/- 3σ).

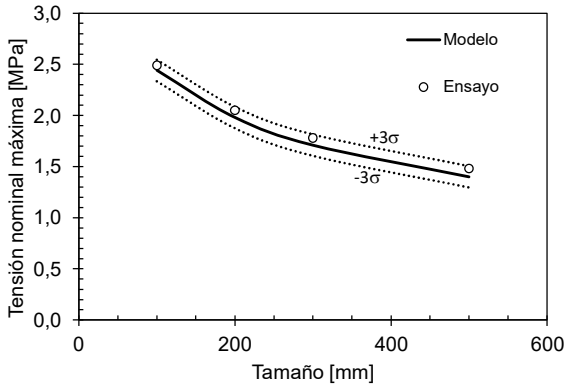


Figura 3. Curvas tensión máxima – tamaño de probeta para probetas entalladas.

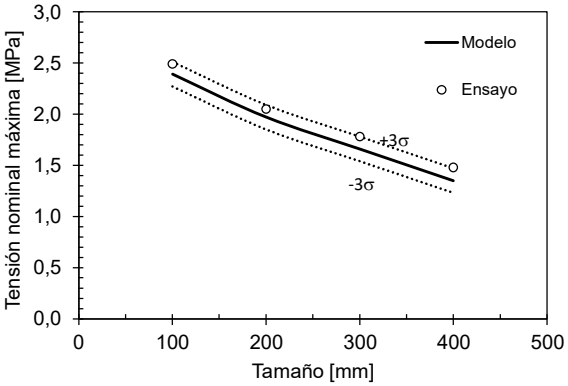


Figura 4. Curvas Tensión máxima – tamaño de probeta para probetas sin entallar.

Puede observarse que los resultados experimentales se encuentran en el entorno superior del rango que predice el modelo. Por lo que en estas figuras se manifiesta de manera contundente la correspondencia entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo numérico.

En las figuras 5 y 6 se presentan las curvas tensión nominal – desplazamiento relativo para cada tamaño de probeta entallada y sin entallar. El desplazamiento relativo se obtuvo como la relación entre el desplazamiento y el desplazamiento correspondiente a la tensión nominal máxima.

Las curvas correspondientes a cada probeta representan la curva promedio obtenida de las treinta curvas tensión nominal – desplazamiento relativo, obtenidas para cada una de las pobretas simuladas numéricamente. En ambas figuras se presenta claramente el efecto tamaño.

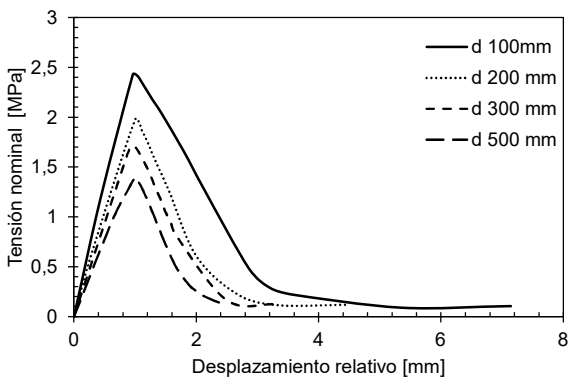


Figura 5. Curvas carga – desplazamiento relativo para probetas entallada.

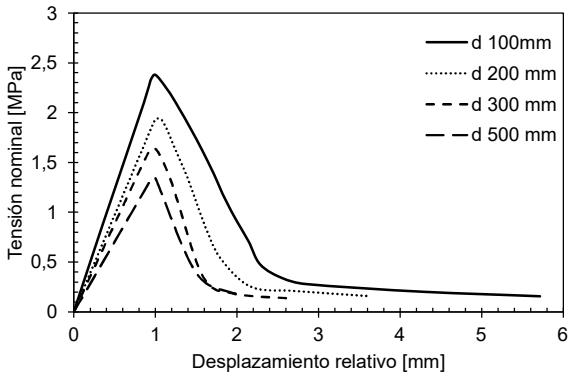


Figura 6. Curvas carga – desplazamiento relativo para probetas sin entalla.

En la figura 7 se observan las zonas dañadas obtenidas a partir de la simulación numérica del ensayo de tracción directa. Se manifiesta claramente en la figura 7(a) la localización de la zona dañada sin la necesidad de incluir una entalla, debido a la incorporación de la asignación aleatoria de las propiedades mecánicas en el modelo constitutivo del ensayo numérico.

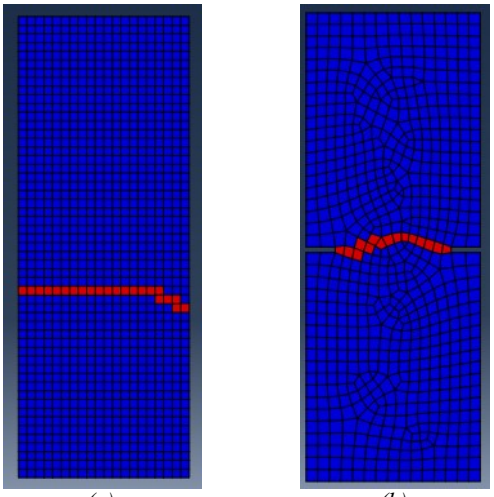
4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se implementó un modelo de plasticidad con daño con asignación aleatoria de las propiedades mecánicas para simular numéricamente el efecto de tamaño de probeta en ensayos de tracción directa.

De la aplicación del modelo desarrollado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Los resultados numéricos obtenidos han sido comparados con resultados experimentales disponibles en la bibliografía considerando cuatro tamaños de probeta.

- Se observa que los resultados numéricos, correspondientes al promedio de treinta simulaciones para cada tamaño de probeta, se aproximan a los resultados experimentales con un error aceptable.
- Además, se llevó a cabo la simulación numérica del ensayo de tracción directa sin considerar entallas en la probeta logrando reproducir los patrones de daño del ensayo experimental.
- Puede concluirse que la implementación del modelo numérico fue exitosa.



(a) *(b)*

Figura 7. Patrones de fisuración. (a) Probeta sin entalla. (b) Probeta entallada.

REFERENCIAS

[1] Z. Bazânt Z. and J. Planas. Fracture and size effect in cocnrete and other quasibritlle materials. CRC Press LLC (1998).

[2] S. Choi, K. Yang, J. Sim and B. Choi. Direct tensile strength of lightweight concrete with different specimen depths and aggregate sizes, Construction and Building Materials 63 (2014) 132-141.

[3] S. Swaddiwudhipong, H.R. Lu and T.H. Wee. Direct tension test and tensile strain capacity of concrete at early age, Cement and Concrete Research 33(12) (2003) 2077−2084.

[4] S.A. Majeed. Effect of specimen size on compressive modulus of rupture and splitting strength of cement mortar. Journal of Applied Science 11(3) (2011) 584−588.

[5] G.H. Hong. Effect of aspect ratio in direct tensile strength of concrete. Journal of Koreann Concrete Institude 15(2) (2003) 246−253.

[6] Z. Bazânt. Size effect in blunt fracture: concrete, rock, metal. Jounal of Engenieering Mechanics-ASCE 110(4) (1984) 518−535.

[7] J. Kim and S. Eo. Size effect in concrete specimens with dissimilar initial cracks. Maggazzine of Concrete Research 42(153) (1990) 233−238.

[8] K. Yang and J. Sim J. Modeling of the mechanical properties of structural lightweight concrete based on size effects. Technical report. Department of Architectural Engineering, Kyonggi University (2011).

[9] ABAQUS. ABAQUS 6.13 Analysis User's Manual Volume III: Materials. Dassault Systèms Simulia Corp., (2013).

[10] M.P. Zappitelli. Análisis numérico de fenómenos de fisuración por contracción en estructuras de hormigón simple. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2021).

COMPORTAMIENTO EN FRACTURA DE UN HORMIGÓN DE MUY ALTA RESISTENCIA CON REFUERZO MULTIESCALA

José D. Ríos[*1], Carlos Leiva[2], Héctor Cifuentes[3]

[1] Departamento de Ingeniería Energética, Mecánica y de los Materiales
Escuela de Ingenierías Industriales. Universidad de Extremadura
Avda. de Elvas s/n, 06006. Badajoz-España

[2] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla
Camino de los Descubrimientos s/n, 41092. Sevilla-España

[3] Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras
Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla
Camino de los Descubrimientos s/n, 41092. Sevilla-España

[*] Persona de contacto: jdrios@unex.es

RESUMEN

El uso del hormigón para fabricar torres de aerogeneradores es una de las aplicaciones estudiadas recientemente. Estas estructuras tubulares están expuestas a cargas cíclicas alternas. Este trabajo estudia el efecto de la adición de diferentes tipos de microfibras de carbono sobre el comportamiento en fractura de un hormigón de muy alta resistencia. Se han realizado ensayos experimentales sobre probetas prismáticas entalladas utilizando tres tipos de microfibras de carbono y diferentes contenidos (0-20 kg/m^3). Todas las fibras tienen el mismo diámetro (7 μm) y diferentes longitudes (0,1, 3 y 6 mm). La resistencia a tracción de las microfibras de carbono es de 4.200 MPa, lo que reduce significativamente la probabilidad del mecanismo de fallo por rotura de la fibra. Los resultados mostraron que el uso de fibras de 6 mm con 20 kg/m^3 permitieron alcanzar una mayor resistencia a tracción y energía de fractura, con incrementos del 100% y 105% respectivamente, en comparación con el hormigón de control. Las fibras más largas y con mayor contenido actuaron como barreras a la propagación de las grietas de manera más efectiva, pero la distribución de estas en la matriz fue menos uniforme y aumentó la dispersión de los resultados.

PALABRAS CLAVE: fractura, fibras de carbono, hormigón reforzado con fibras.

ABSTRACT

The use of concrete to manufacture wind turbine towers is one of the applications recently studied. These tubular structures are exposed to fatigue cyclic loads. This work studies the effect of the addition of different types of carbon microfibers on the fracture behavior of a very high strength concrete. Experimental tests have been carried out on notched prismatic specimens using three types of carbon microfibers and different contents (0-20 kg/m^3). All fibers have the same diameter (7 μm) and different lengths (0.1, 3 and 6 mm). The tensile strength of carbon microfibers is 4.200 MPa, which significantly reduces the probability of fiber rupture failure mechanism. The results showed that the use of 6 mm fibers with 20 kg/m^3 allowed achieving higher tensile strength and fracture energy, with increases of 100% and 105%, respectively, compared to the control concrete. Longer fibers with higher fiber content acted as barriers to crack propagation more effectively, but the distribution of fibers in the matrix was less uniform and increased the dispersion of the results.

KEYWORDS: fracture, carbon fibers, fiber-reinforced concrete.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón reforzado con fibras de ultra altas prestaciones se caracteriza fundamentalmente por poseer una relación agua/componentes activos normalmente inferior a 0,2 así como por constituirse a partir de materiales y áridos caracterizados por tener un tamaño de grano muy fino. Esto hace que se favorezca el proceso de hidratación y se consiga un hormigón de muy baja porosidad [1-3]. De esta forma se consigue una matriz

mucho más densa, con menos imperfecciones que podrían ser el origen de futuros defectos que se propagarán durante la vida útil del material. No obstante, una mayor densidad de la matriz mejora la durabilidad, pero también aumenta la fragilidad. Para mejorar la ductilidad, la capacidad de absorción de energía y la resistencia a tracción de estos hormigones, es muy común la adición de fibras que actúan como barreras que dificultan la propagación de las fisuras y actuando como elemento cohesivo entre las superficies fisuradas. Las fibras de acero son posiblemente las más utilizadas y que han sido objeto de estudio debido a su elevado límite elástico. Sin embargo, entre sus principales desventajas se encuentran la corrosión interna, el agrietamiento de la matriz debido a la expansión térmica [1], con la consiguiente reducción de la adherencia acero-hormigón, y su elevado coste. De ahí que existan numerosos estudios centrados en mejorar las prestaciones mecánicas y de fractura del hormigón reforzado con fibras de acero reduciendo el contenido en fibras [2].

En los últimos años, el uso de fibras de carbono (FC) se ha convertido en una importante alternativa a las fibras de acero debido a sus excelentes propiedades mecánicas (módulo de Young de 200-350 GPa, resistencia a la tracción entre 3000-9000 MPa) [20-23], así como a su estabilidad a temperaturas elevadas y a la corrosión [3]. Además, la baja densidad de estas fibras (1,6-2,5 g/cm^3) hace que los contenidos de fibra de carbono normalmente utilizados como refuerzo del hormigón (entre 0,05-0,3% en volumen) [3] sean muy inferiores a los utilizados en los refuerzos de fibra de acero (0,5 y 2% en volumen) [4] lo que deriva en estructuras de hormigón mucho más ligeras y menos costosas. Para obtener un alto rendimiento en propiedades mecánicas y de fractura es imprescindible una buena dispersión de las fibras de carbono en la matriz, por lo que es muy importante el papel del proceso de fabricación y determinar una correcta distribución de las fibras de carbono en la matriz. Además, varios estudios muestran como la adición de fibras altera la morfología y distribución de los poros [5]. Como consecuencia, todo ello influye directamente en el comportamiento mecánico y de fractura del hormigón.

En este trabajo se ha realizado un amplio estudio experimental multiescala para determinar la influencia del tipo de fibras de carbono utilizadas para reforzar el hormigón de ultra altas prestaciones (HMAR). Se ensayó HMAR reforzado con diferentes fibras de carbono en forma, longitud y resistencia a tracción para determinar sus propiedades mecánicas y de fractura, así como, relacionar los resultados con las fibras utilizadas y con la estructura porosa de la matriz. La influencia de la morfología de los poros y la distribución de las fibras de carbono en las propiedades mecánicas y de fractura se midió mediante imágenes de tomografía computarizada de rayos X. Por último, se estableció una conexión entre los resultados de la tomografía computarizada y las propiedades mecánicas y de fractura.

2. MATERIALES Y DOSIFICACIONES

2.2. Composición de las amasadas

Como materiales con actividad puzolánica se utilizaron el cemento Portland tipo I de 52,5 R/SR, el humo de sílice (SF) con un tamaño medio de partícula esencialmente de 0,1 μm y la escoria de alto horno (GGBS). También se añadieron dos áridos silíceos, el primero con un tamaño de partícula entre 800 y 80 μm, y el segundo con un tamaño de partícula entre 315 y 40 μm. En la figura 1 se muestra la distribución granulométrica de los materiales con mayor rango de tamaños (cemento y GGBS). Se utilizó un superplastificante (SP) de alta eficacia a base de éter policarboxílico modelo SIKA Viscocrete 20HE para mejorar la trabajabilidad de las mezclas en estado fresco.

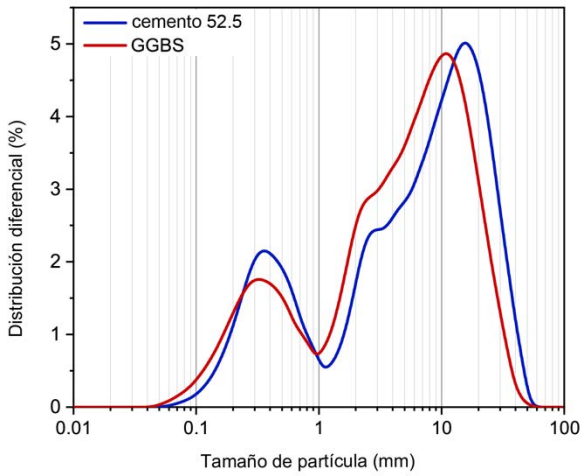


Figura 1: Distribución del tamaño de partícula del cemento y GGBS.

En este estudio se fabrican 31 amasadas diferentes de HMAR, todas ellas compuestas por la misma matriz, cinco tipos de fibras de carbono y seis contenidos diferentes de fibras añadidas en la matriz. Los materiales y las proporciones de mezcla empleadas se muestran en la Tabla 1. Se realizó una amasada sin refuerzo de fibras utilizada como hormigón de referencia y designada como RC.

Tabla 1. Dosificación de la matriz de HMAR (kg/m^3).

	HMAR
Cemento 52,5 R/SR	540
GGBS	310
Humo de sílice	210
Árido silíceo fino	470
Árido silíceo grueso	470
Superplastificante	42
Agua/cemento	0,38
Agua/binder	0,19

Se han utilizado cinco tipos de fibras de carbono. Las principales diferencias en las propiedades de las fibras son la longitud (entre 0,05 y 6 mm) y la resistencia a la tracción (entre 3000 y 9000 MPa). Los rangos del módulo

de Young son muy similares, entre 220 y 230 GPa, y los diámetros son los mismos para todas las fibras (7 μm); véanse los datos de la Tabla 2. La designación de cada tipo de fibra utilizada es FC-X seguida de una letra, de la A, a la E, correspondiente al tipo de fibra que figura en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades y nomenclatura de las fibras de carbono.

Nomenclatura	FC-A	FC-B	FC-C	FC-D	FC-E
Longitud (mm)	0,05-3	3	6	6	3
Diámetro (mm)	7	7	7	7	7
Resis. Tracción	4200	4200	4200	9000	3000
Módulo de Young	230	230	230	220	220
Relación de aspecto L/f	7-43	429	857	857	429

La nomenclatura utilizada para denominar las mezclas analizadas es HMAR seguida del tipo de fibra (A, B, C, D o E según la Tabla 2) y del contenido de fibra (por ejemplo, HMAR-A-6). Se utilizaron seis contenidos de fibra para cada mezcla fabricada: 1,2; 3; 6; 9; 15 y 20 kg/m^3. En resumen, se analizaron 30 mezclas reforzadas con fibra de carbono y se utilizó una mezcla no reforzada como hormigón de referencia (HR).

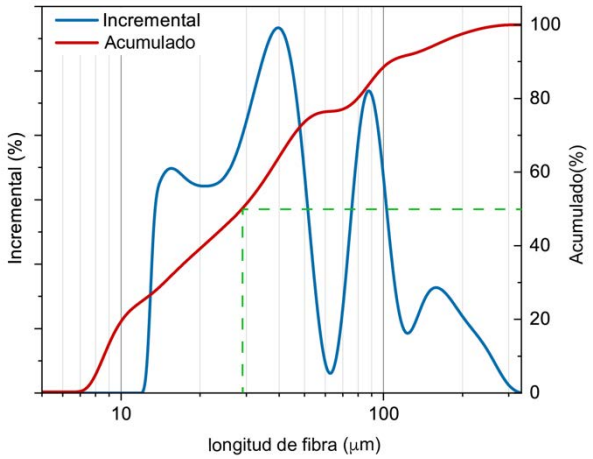


Figura 2: Distribución de longitud de fibras para FC-A.

Las fibras más cortas (FC-A) se han obtenido cortando fibras más largas, por lo que no presentan longitudes de fibra constantes (Figura 1). Como puede observarse, FC-A presenta un rango de longitudes de fibra entre 12 y 310 μm, con una longitud media de fibra de 60 μm.

3. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

3.1. Ensayos mecánicos y de energía de fractura

Se fabricaron probetas cúbicas de 40 mm de lado y probetas prismáticas de 40×40×160 mm^3 para determinar las propiedades mecánicas y de fractura de todas las amasadas fabricadas. La resistencia a la compresión se determinó a partir de tres probetas cúbicas para cada amasada según la norma EN 12390-3. Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos en tres probetas prismáticas entalladas para medir el trabajo de fractura de acuerdo con la norma RILEM TCM-85 y, posteriormente, la energía de fractura. Todas las probetas tenían una relación de entalla 1/6. La flecha se midió mediante un LVDT de 10 mm y la apertura del vértice de la entalla, mediante un transductor de pinza.

3.2. Tomografía de rayos X

Se utilizó la técnica de tomografía computarizada de rayos X para determinar la porosidad mayor a 40 μm. Se llevaron a cabo mediante el equipo de inspección por rayos X, modelo Xradi 610 Versa de la empresa Zeiss, del Servicio de Caracterización por Rayos X de la Universidad de Sevilla, España. Consta de un tubo multifoco y un blanco de wolframio que permite la inspección en el rango comprendido entre 25-160 kV y 0,01 -1 mA de intensidad. El equipo genera imágenes 2D y 3D con un aumento máximo de 2000×. El post-procesado de reconstrucción y tratamiento de las imágenes se realizó utilizando un software comercial. Las muestras de TAC de rayos X analizadas fueron una de las dos piezas fabricadas tras realizar los ensayos de flexión en tres puntos. La zona analizada es un cubo de aproximadamente 40 mm de lado elegido desde el extremo del soporte para evitar la influencia de la zona de fractura en los resultados de la TC de rayos X.

3.3. Porosimetría de mercurio

Se utilizó un porosímetro de intrusión de mercurio (Micromeritics Autopore IV) para medir presiones que oscilaban entre 1,02×10-2 y 2,04×102 MPa. Como el ángulo de contacto era de 141°, el tamaño de los poros oscilaba entre 0,005 y 200 μm. Las muestras utilizadas tenían un tamaño de unos 5 mm de tamaño, y tuvieron que secarse en un horno a 105°C durante 48 horas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Tomografía de rayos X

En la Figura 3 se muestra la evolución de la porosidad acumulada y la distribución diferencial del tamaño de poro frente al diámetro de poro equivalente. Este análisis se ha realizado en cuatro muestras. La primera muestra es un hormigón sin reforzar, la segunda es una mezcla reforzada con fibras FC-A, la tercera con fibras FC-B y la última está reforzada con fibras FC-C, todas ellas con el mismo contenido de fibra, 6 kg/m^3.

El hormigón sin refuerzo presenta la mayor porosidad total acumulada, alcanzando el 3,98% V/V, con el mayor tamaño de poro de 2,73 mm. El 75% de sus poros tienen un diámetro equivalente inferior a 1,08 mm. Se puede decir que la presencia de tamaños de poro superiores a 1,08 mm es escasa y no es representativa en la distribución diferencial del tamaño de poro de la matriz. El tamaño de poro predominante (punto máximo de la curva de distribución diferencial del tamaño de poro) se sitúa en 0,51 mm. Cabe destacar que, para los tamaños de poro comprendidos entre 0,51 y 1,4 mm, la curva de distribución diferencial del tamaño de poro del hormigón sin refuerzo siempre está por encima de las mezclas reforzadas con fibra de carbono. Esto muestra una mayor presencia de poros en el rango de tamaños que tienen una influencia directa en su comportamiento de fractura.

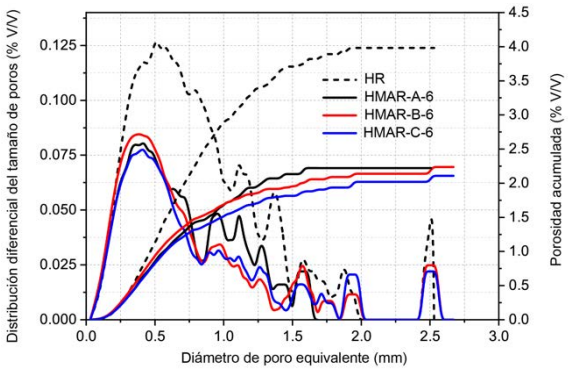


Figura 3: Porosidad acumulada y distribución diferencial del tamaño de poro.

4.2. Porosimetría de mercurio

En la Figura 4 se muestran los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio del hormigón sin refuerzo y de los tres HMAR reforzados con las fibras de carbono FC-A, FC-B y FC-C. A partir de los resultados de la Figura 4, se observa que el hormigón sin refuerzo presenta tres zonas de mayor concentración de poros. Se observan diferentes tipos de poros. El hormigón de referencia presenta un alto volumen de macroporos (entre 5 y 260 µm) debido al aire atrapado. Se observa un bajo volumen de poros capilares (entre 0,01 y 5 µm), que son una de las principales causas de la resistencia macroscópica [6]. El HR muestra un mayor volumen de poros de gel (entre 0,005 y 0,01 µm) que de poros capilares. Los poros de gel se producen porque el espacio lleno de agua existente entre los granos de cemento original es mayor [7]. Por un lado, cuando se añaden las diferentes fibras de carbono, se observa una disminución del volumen de los macroporos, y cuando la longitud de la fibra es mayor, esta disminución aumenta. Por otro lado, el volumen de poros capilares y microporos se incrementa cuando se añaden las diferentes fibras de carbono, y este incremento es mayor para mayores longitudes. Esto significa que la presencia de fibras dentro de la matriz reduce su porosidad, actuando como pequeñas palas que ayudan a la mezcla del hormigón dentro de la hormigonera. Este efecto ya fue observado por otros trabajos anteriores [5], que obtuvieron una reducción de la porosidad de la matriz para hormigones reforzados con fibras de acero con altas dosificaciones de fibras.

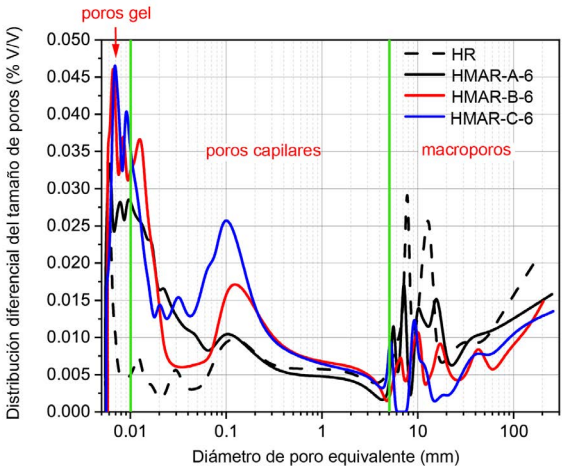


Figura 4: Resistencia a compresión promedio.

4.3. Resistencia a tracción

A partir de los resultados de resistencia a tracción, cuando se añaden 1,2 kg/m^3 de fibras se observa un incremento en la resistencia a tracción del HMAR-C (6 mm de longitud) del 14% sobre el HR debido a su mayor relación de aspecto y longitud de adherencia, resultando en un aumento del área interfacial entre matriz y fibras [8]. Por el contrario, las fibras HMAR-A (12-300 µm de longitud) y HMAR-B (3 mm de longitud) no aumentan notablemente la resistencia a tracción.

Para 3 kg/m^3, se observa de nuevo un aumento de la resistencia a tracción de las fibras HMAR-C más largas (22% respecto a las no reforzadas). Por el contrario, las mezclas HMAR-A y HMAR-B no muestran mejoras. Las mezclas FC-A y FC-B deben compensar su menor relación de aspecto con un mayor número de fibras. A mayor número de barreras, se reducen las vías de propagación de grietas de menor energía.

Respecto a 6 kg/m^3, lo más destacable es que la mezcla HMAR-B, por primera vez, aumenta la resistencia a tracción en un 14% respecto al HR. El número de barreras en la matriz es significativo para dificultar la propagación de grietas. La mezcla HMAR-C sigue aumentando la resistencia a tracción (36% respecto al HR). Por otro lado, la mezcla HMAR-A sigue sin mejorar la resistencia a la tracción respecto al HR. Además, los macroporos se reducen por la presencia de fibras de carbono de forma más significativa para HMAR-B y HMAR-C en el rango de tamaños de poro entre 0,61-1,48 mm y por debajo de 1,02 mm, respectivamente.

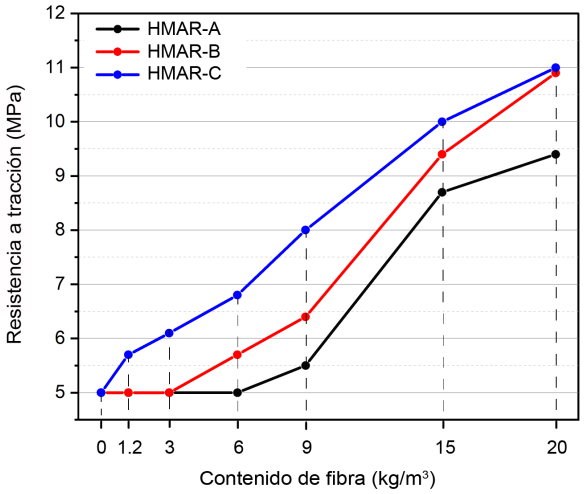


Figura 5: Resistencia promedio a tracción.

4.4. Energía de fractura

En la Figura 6 se muestra la energía de fractura media independiente del tamaño de todas las mezclas y contenidos de fibra.

Para el HMAR-A, se observa una tendencia ascendente hasta una concentración de fibra de 9 kg/m^3, con un máximo promedio de 92,5 N/m. Esto representa un incremento del 42% respecto al HR. Esta concentración de fibras es la que conduce a un ligero incremento de la resistencia a tracción (Figura 5), pero la energía de fractura depende de otros factores como el desplazamiento de apertura de la boca de la fisura, que está esencialmente influenciado por la interfaz de unión matriz-fibra y la densidad de empaquetamiento de la matriz [9]. Para las concentraciones de 15 y 20 kg/m^3 no se observa una tendencia clara porque el número de fibras es tan elevado que se reduce la trabajabilidad y empeora la distribución de las fibras en la matriz.

En cuanto a la mezcla HMAR-B, la característica más destacable es que sigue una tendencia creciente de la energía de fractura hasta una concentración de fibras de 20 kg/m^3, con un valor de 192,4 N/m. Esto supone un incremento del 195% respecto al HR. El mayor incremento relativo se produce de 15 a 20 kg/m^3, un 77,4%. Es normal que los parámetros de fractura aumenten al aumentar el contenido de fibra. Esto no ocurre para el HMAR-A porque no todas las fibras tienen la misma relación de aspecto. Este tipo de fibra proporciona mejores resultados porque el número de fibras y la relación de aspecto están equilibrados. Así, la mayor y más uniforme relación de aspecto de las fibras que en el HMAR-A, mejora la unión matriz-fibra, uniendo fisuras de mayor tamaño y, un mayor número de fibras en el HMAR-C hace que, el camino de energía mínima para la propagación de la grieta sea más tortuoso, es decir, que requiera una mayor energía de fractura. En todas las muestras suele producirse un aumento generalizado de la desviación de los resultados al aumentar la concentración de fibras, como era de esperar.

Para HMAR-C, siempre muestra una tendencia creciente de la energía de fractura alcanzando un máximo de 172,5 N/m para 20 kg/m^3 (Figura 6). Esto representa un incremento del 165% respecto al HR. El mayor incremento relativo se produce de 9 a 15 kg/m^3 (88,2%). El aumento del número de fibras mejora la tenacidad a la fractura como HMAR-B. Sin embargo, este aumento de fibras incrementa la desviación estándar de los resultados en un 6-14% para concentraciones superiores a 6 kg/m^3. Para concentraciones de fibras de hasta 9 kg/m^3, se obtiene una mayor energía de fractura para fibras de 3 mm (HMAR-B). Sin embargo, en el caso de las fibras de 6 mm (HMAR-C) los resultados se aproximan más entre sí.

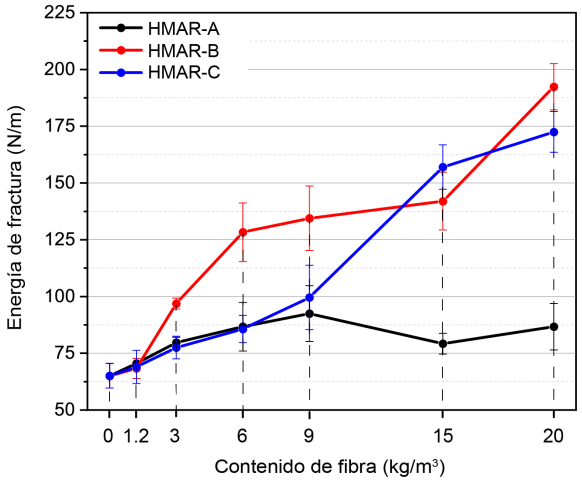


Figura 6: Energía de fractura promedio.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado en profundidad el efecto de diferentes contenidos de fibras de carbono en la microestructura de la matriz de HMAR mediante tomografía y porosimetría de mercurio. Además, el estudio relaciona las propiedades de fractura del HMAR con los resultados microestructurales. De los resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- Es normal que los parámetros de fractura aumenten al aumentar el contenido de fibra. Aunque, esto no ocurre para el HMAR-A porque no todas las fibras tienen la misma relación de aspecto.

- Cuando se añaden las diferentes fibras de carbono, se observa una disminución del volumen de los macroporos, y cuando la longitud de la fibra es mayor, esta disminución es más significativa.

- En el HMAR-B, el aumento del número de fibras mejora la tenacidad a la fractura. Sin embargo, este aumento de fibras incrementa la desviación estándar de los resultados.

- El tamaño de poro predominante se sitúa en 0,51 mm.

- Para los tamaños de poros comprendidos entre 0,51 y 1,4 mm, la curva de distribución diferencial del tamaño de poro del hormigón sin refuerzo siempre está por encima de las mezclas reforzadas con fibra de carbono.

AGRADECIMIENTOS

A los autores les gustaría agradecer la contribución del Ministerio de Economía y Competitividad de España por la financiación del trabajo realizado mediante el proyecto PID2019-110928RB-C33.

REFERENCIAS

[1] D. Suescum-Morales, J.D. Ríos, A. Martínez-De La Concha, H. Cifuentes, J.R. Jiménez, J.M. Fernández, Cement and Concrete Research Effect of moderate temperatures on compressive strength of ultra-high-performance concrete : A microstructural analysis, 140 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106303.

[2] A. Antonova, M. Eik, J. Puttonen, Importance of the surface roughness of a steel fibre pulled out from cement paste by slowly increasing load cycles, Cem. Concr. Compos. 134 (2022) 104799. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104799.

[3] Q. Fu, Z. Zhou, Z. Wang, J. Huang, D. Niu, Insight into dynamic compressive response of carbon nanotube/carbon fiber-reinforced concrete, Cem. Concr. Compos. 129 (2022) 104471. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104471.

[4] A. Abrishambaf, M. Pimentel, S. Nunes, Influence of fibre orientation on the tensile behaviour of ultra-high performance fibre reinforced cementitious composites, Cem. Concr. Res. 97 (2017) 28–40. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.007.

[5] T. Ponikiewski, J. Katzer, M. Bugdol, M. Rudzki, Determination of 3D porosity in steel fibre reinforced SCC beams using X-ray computed tomography, Constr. Build. Mater. 68 (2014) 333–340. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.064.

[6] R. Kumar, B. Bhattacharjee, Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete, 33 (2003) 155–164.

[7] J.D. Ríos, C. Leiva, M.P. Ariza, S. Seitl, H. Cifuentes, Analysis of the tensile fracture properties of ultra-high-strength fiber-reinforced concrete with different types of steel fibers by X-ray tomography, Mater. Des. 165 (2019) 107582. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107582.

[8] T. Simões, C. Octávio, J. Valença, H. Costa, D. Dias-da-Costa, E. Júlio, Influence of concrete strength and steel fibre geometry on the fibre/matrix interface, Compos. Part B Eng. 122 (2017) 156–164. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.010.

[9] N.T. Tran, T.K. Tran, J.K. Jeon, J.K. Park, D.J. Kim, Fracture energy of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete at high strain rates, Cem. Concr. Res. 79 (2016) 169–184. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2015.09.011.

EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOSÍLICE EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN HORMIGÓN DE MUY ALTA RESISTENCIA

José D. Ríos[*1], Carlos Leiva[2], Héctor Cifuentes[3]

[1] Departamento de Ingeniería Energética, Mecánica y de los Materiales
Escuela de Ingenierías Industriales. Universidad de Extremadura
Avda. de Elvas s/n, 06006. Badajoz-España

[2] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla
Camino de los Descubrimientos s/n, 41092. Sevilla-España

[3] Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras
Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla
Camino de los Descubrimientos s/n, 41092. Sevilla-España

[*] Persona de contacto: jdrios@unex.es

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto que la adición de nano-sílice, mezclado en solución líquida durante el proceso de amasado, provoca en las propiedades mecánicas de un hormigón de muy alta resistencia. Para ello, se analizaron diferentes mezclas, todas ellas con la misma composición inicial y diferentes porcentajes de nano-sílice (0, 1,5; 2,5; 3,5; 5 y 7,5%). Se redujo el contenido de cemento, ya que cuando se añade nano-sílice en una cuantía mayor, la capacidad de autocompactación del hormigón disminuye. Los resultados mostraron una modificación de la estructura interna del material, los macroporos (entre 5 y 250 μm) disminuyen, mientras que los mesoporos con un radio medio que oscila entre 0,01 y 5 μm aumentan con la adición de nano-sílice. Las propiedades mecánicas del hormigón con nano-sílice mejoraron hasta un 5% de sustitución. La energía de fractura de los hormigones no se vio afectada por la adición de nano-sílice. Por otro lado, la resistencia a la tracción aumentó ligeramente para el 1,5% de sustitución de nano-sílice.

PALABRAS CLAVE: Fractura, Nanosílice, Hormigón.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the effect that the addition of nano-silica, mixed in liquid solution during the manufactured process, has on the mechanical properties of a very high strength concrete. For this purpose, different mixtures were analyzed, all of them with the same initial composition and different percentages of nano-silica (0, 1.5, 2.5, 2.5, 3.5, 5, and 7.5%). The cement content was reduced since when nano-silica is added at a higher content, the self-compaction capacity decreases. The results showed that macropores (between 5 and 250 μm) decrease, while mesopores with a mean radius ranging from 0.01 to 5 μm increase with the addition of nano-silica. The mechanical properties of concrete with nano-silica improved up to 5% substitution. The fracture energy of the concretes was not affected by the addition of nano-silica. On the other hand, the tensile strength increased slightly for 1.5% nano-silica substitution.

KEYWORDS: Fracture, Nano-silica, Concrete.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los nanomateriales en las últimas décadas ha dado lugar a un aumento de las investigaciones que estudian el efecto del uso de componentes con tamaño de partículas del orden micrométrico [1] y nanométrico [2] sobre las propiedades mecánicas [3] y químicas del hormigón [4]. El nanosílice (NS) es un componente con un tamaño medio de partícula vítrea aproximadamente 1000 veces menor que el tamaño medio de partícula del cemento. Su simple composición química y la alta superficie específica del NS [5] promueven y aceleran la nucleación que favorece la hidratación del cemento, aumentando las reacciones puzolánicas con la portlandita y, por lo tanto, generando una mayor cantidad de gel C-S-H [6]. Al reaccionar el nanosílice con el $Ca(OH)_2$, se obtiene una matriz de hormigón más densa y se reduce la cantidad de portlandita-$Ca(OH)_2$ en el hormigón [7]. Por otro lado, aquellas partículas de NS que no reaccionan, completan

parte de los huecos de la matriz, aumentando la densidad de la misma y reduciendo la permeabilidad.

Algunos trabajos han demostrado que la sustitución del cemento por NS en el rango entre 0,5%-5% puede mejorar el comportamiento mecánico de morteros de cemento y hormigones convencionales [8]. Li et al. [9] mostraron que la adición de un 5% de NS en morteros de cemento condujo a un incremento de la resistencia a compresión a los 28 días del 18%, debido a un efecto de nucleación del nanosílice que genera gel C-S-H extra en la matriz y una reducción de $Ca(OH)_2$. El gel C-S-H es responsable, entre otras cosas, de proporcionar la resistencia al hormigón. Sin embargo, si la cantidad de NS utilizada es excesiva, el contenido de aire del HMAR aumenta. En consecuencia, existe un contenido óptimo de NS en función del tipo de matriz de hormigón. Sin duda, existe una influencia en la microestructura del material por la adición de nanosílice, de ahí que algunos autores se hayan centrado en el estudio de la hidratación y porosidad de hormigones con adiciones de NS. Otros autores se han centrado en la mejora de la zona de transición interfacial árido-cemento o fibra-cemento. Muchos investigadores se han centrado en las propiedades mecánicas y la durabilidad, pero en menor medida en el comportamiento a fractura. Sin embargo, pocos estudios se han centrado en las propiedades de fractura de las mezclas de HMAR con nanosílice añadida, ni en establecer una relación exhaustiva con las propiedades químicas y de porosidad con el comportamiento mecánico.

2. MATERIALES Y DOSIFICACIONES

2.1. Materiales

Se utilizaron tres materiales activos: el cemento tipo I de 52,5 R/SR producido por Portland Valderribas. El humo de sílice (SF) S-92-D proporcionado por la empresa SIKA, y la escoria granulada de alto horno (GGBS) de la empresa Arcelor-Mittal. Como áridos se han usado dos tipos de arena de cuarzo con diferentes granulometrías. La arena más fina con un tamaño de grano máximo de 0,315 mm, mientras que el árido grueso tenía un tamaño de grano máximo inferior a 0,800 mm. Se utilizó un superplastificante (SP), modelo Sika S-92D. El nanosílice utilizado fue el modelo MasterRoc MS 685 proporcionado por Masterbuilders y se añadió en una solución acuosa de 0,250 g/cm^3. La distribución del tamaño de las partículas de nanosílice puede verse en la Figura 1. Como se muestra, el rango de tamaño de partículas está entre 0,040 y 0,398 µm.

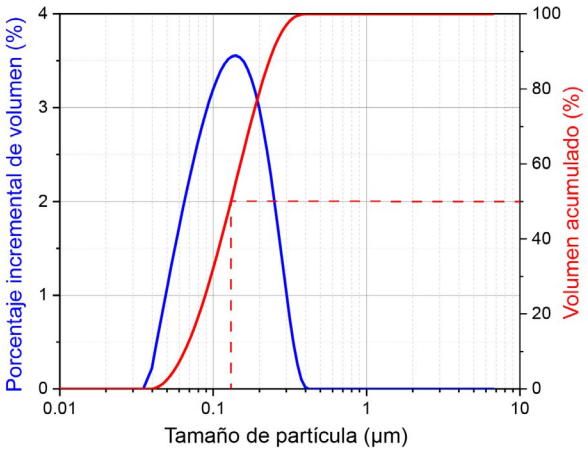


Figura 1: Distribución del tamaño de partícula del nanosílice.

2.2. Composición de las amasadas

Se fabricaron seis amasadas diferentes de hormigones de muy alta resistencia (HMAR). Las composiciones de las amasadas diferían en el contenido de partículas de nanosílice añadidas como refuerzo. La dosificación de la matriz fue la misma para todas las mezclas (Tabla 1) y los diferentes porcentajes de cemento sustituido por nanosílice fueron 0; 1,5; 2,5; 3,5; 5 y 7,5%. Las seis mezclas se designaron como NS-0 (hormigón de referencia), NS-1,5, NS-2,5, NS-3,5, NS-5 y NS-7,5, respectivamente (Tabla 1). Como el nanosílice se suministraba en solución acuosa, la cantidad de agua añadida se corrigió para que todas las mezclas tuvieran la misma cantidad de agua.

Table 2. Amasadas fabricadas de HMAR (kg/m^3).

	NS-0	NS-1.5	NS-2.5	NS-3.5	NS-5.0	NS-7.5
cemento	540	531.9	526.5	521.1	513	499.5
SF	210	210	210	210	210	210
GGBS	310	310	310	310	310	310
árido fino	470	470	470	470	470	470
Árido grueso	470	470	470	470	470	470
agua	204.25	204.25	204.25	204.25	204.25	204.25
a/binder	0.193	0.194	0.195	0.196	0.198	0.200
SP	42	42	42	42	42	42
NS	-	8.1	13.5	18.9	27	40.5

En primer lugar, los materiales sólidos (cemento, humo de sílice, escoria de alto horno, áridos finos y gruesos) se añadieron a la mezcladora vertical y se mezclaron durante 4 minutos. En segundo lugar, el superplastificante y la solución de nanosílice se añadieron al agua y se mezclaron durante 1 minuto para conseguir una mezcla homogenea. Por último, todos los componentes (sólidos y líquidos) se mezclaron durante 30 minutos para obtener la consistencia correcta de la mezcla. Con cada una de las mezclas se fabricaron tres cubos de 40 mm de lado. Después de 24 h, las probetas se desmoldaron y se curaron en agua a temperatura ambiente durante 28 días.

3. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

3.1. Cono de Abrams

Se ha desarrollado un ensayo de consistencia en miniatura para evaluar la trabajabilidad del hormigón fresco.

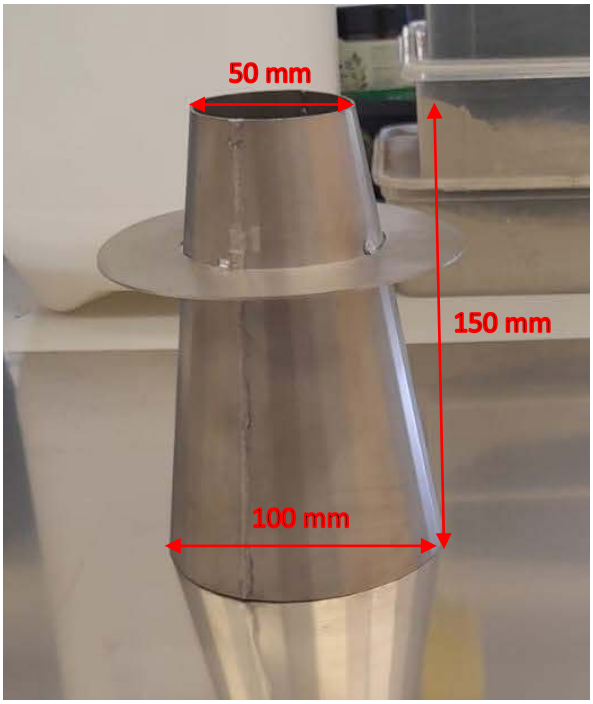


Figura 2: Cono de Abrams de tamaño reducido.

El procedimiento para su realización experimental y la interpretación de los resultados se ha basado en la norma EN 12350-2:2020 [10].

Como se ilustra en la Figura 2, la disposición de la prueba de consistencia empleada en esta investigación es una geometría de cono de Abrams reducido [45] con dimensiones de 50 mm en la parte superior, 100 mm en la parte inferior y 150 mm de altura. Cada prueba se realizó sobre una lámina plana del mismo material utilizando un mini cono de acero.

3.2. Porosimetría de mercurio

La porosidad y la distribución del tamaño de los poros en el intervalo de 1 a 10000 nm se evaluó mediante porosimetría de intrusión de mercurio a alta presión (MIP). La tensión superficial fue de 480 mN/m, el ángulo de contacto de 140º y la presión máxima aplicada fue de 413 MPa. La parte superior de las probetas prismáticas también se utilizó para extraer las muestras para las pruebas de MIP.

3.3. Resistencia a compresión

Se fabricaron probetas cúbicas con 40 mm de lado para evaluar la resistencia a compresión. Se realizaron ensayos sobre tres probetas cúbicas para cada tipo de hormigón de acuerdo con la norma EN 12390-3 y se analizaron sus resultados promedios y desviación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Cono de Abrams

En la Figura 3 se muestran los resultados de los ensayos de consistencia del hormigón en estado fresco de cada dosificación para cada contenido de nanosílice. Como se observa, los valores de diámetro de torta de hormigón fresco, tras su asentamiento, siguen una tendencia decreciente a medida que aumenta el contenido de nanosílice. Aunque todas las mezclas de HMAR presentaron un comportamiento autocompactante, la adición de NS causó una disminución de la trabajabilidad como muestran los valores de asentamiento (Figura 4). La adición de 1,5% de NS dio lugar a una reducción del diámetro de torta en un 6,7% en comparación con el hormigón de referencia (NS-0). Es curioso observar que para incrementos iguales en términos relativos (incremento relativo del 1%), es decir, NS-2,5 y NS-3,5, la disminución es casi directamente proporcional (6% aproximadamente), alcanzando valores del 13,3% y 18,3%, respectivamente.

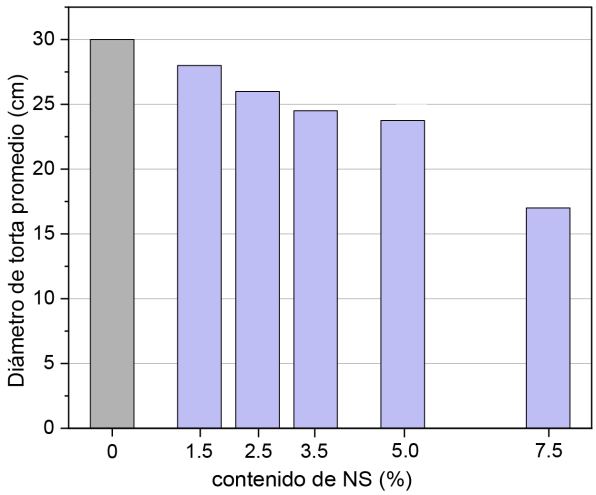


Figura 3: Resultados de los ensayos de consistencia del hormigón fresco.

Sin embargo, cuando se produce un aumento del 1,5%, NS-5, la disminución alcanza el 20,8%, lo que supone un 2,5% con respecto a NS-3,5. Esto demuestra que el contenido óptimo de NS en términos de trabajabilidad se sitúa entre el 3,5 y el 5,0%. Con respecto a NS-7.5, se produce la mayor disminución, alcanzando el 43.3% con respecto a NS-0. Esto demuestra que la cantidad de NS es excesiva ya que reduce drásticamente la

trabajabilidad. La importante disminución de la trabajabilidad del hormigón fresco cuando se añaden NS se debe a la elevada superficie específica de las NS. Cuando se sustituye el cemento por un componente con una mayor superficie específica, aumenta la absorción de agua libre, para un volumen constante de componentes sólidos. Como consecuencia, se presenta una menor cantidad de agua que actúa como lubricante, impidiendo que las partículas se muevan libremente y reduciendo el asentamiento de la pasta. Por el contrario, la mayor facilidad de contacto con el agua dará lugar a una mayor actividad puzolánica. Los valores de diámetro de torta de los HMAR típicos con el mini cono estuvieron entre 25 y 34 cm [11].

4.2. Porosimetría de mercurio

Se analizó la distribución del tamaño de los poros de los NS-0, NS-5 y NS-7.5, que se muestra en la Figura 4. Se midieron los tamaños de los poros en el intervalo comprendido entre 0,01 y 200 µm. El sistema de poros en este rango de tamaños de poro en el hormigón consiste en dos tipos de poros, poros capilares y macroporos. Los poros capilares son mesoporos con un radio medio entre 0,01 y 5 µm y constituyen esencialmente el espacio ocupado por el agua existente entre las partículas de cemento. Los macroporos son poros de tamaño comprendido entre 5 y 200 µm debidos predominantemente al aire arrastrado deliberadamente durante la mezcla. Para diferenciar los dos tipos de poros, en la Figura 4 se ha trazado una línea verde vertical que separa las dos regiones.

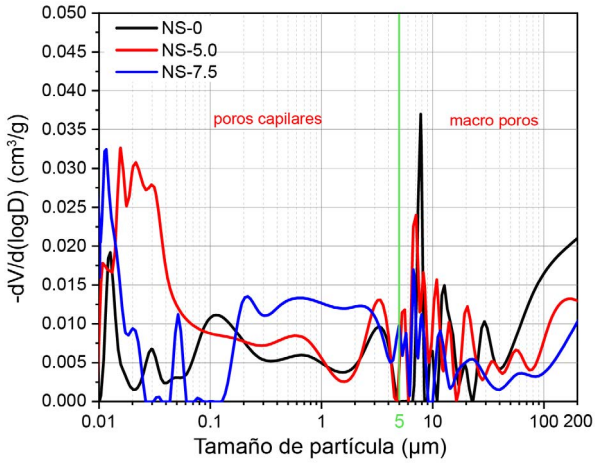


Figura 4: Distribución del tamaño de partícula del nanosílice.

4.3. Resistencia a compresión

En esta sección se presenta la resistencia a la compresión de todas las mezclas. Los resultados se basan en la media de tres probetas ensayadas para cada mezcla.

La media de la resistencia a la compresión se presenta en la Figura 5. Como puede observarse, a medida que aumenta el contenido de NS en la matriz, aumenta la resistencia a la compresión, alcanzando el valor más alto para un 5% de NS, con un incremento del 13% en comparación con NS-0. El aumento de la resistencia a la compresión se debe a que la adición de NS en la matriz promueve la mayor generación de gel C-S-H. La mayor cantidad de gel C-S-H conduce a una reducción de los huecos y a una matriz más densa que mejora la resistencia a la compresión de los materiales del hormigón [11]. Por encima del 5% de NS (NS-7.5), se produce una disminución significativa de la resistencia a la compresión alcanzando un resultado similar al de NS-1,5. En esta situación, la fluidez del hormigón es muy complicada. Esto se debe a que la excesiva cantidad de NS empeora la distribución en la matriz, lo que provoca que no se lleven a cabo todas las reacciones puzolánicas posibles y parte de la NS quede sin reaccionar.

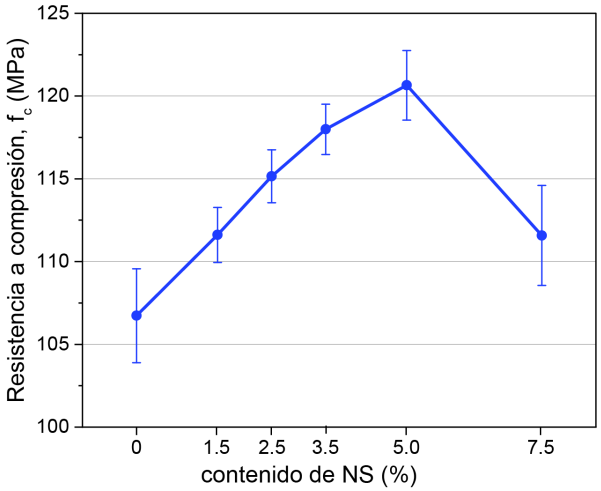


Figura 5: Resistencia a compresión para cada contenido de NS.

4.4. Energía de fractura

Para la determinación de la energía de fractura se realizaron ensayos sobre probetas prismáticas de 160×40×40 mm^3 de acuerdo con la recomendación RILEM TCM-8 [12]. Se ensayaron tres muestras de cada dosificación (Tabla 2).

En la Figura 6 se muestra la energía de fractura media experimental independiente del tamaño de todas las mezclas con adición de NS. A partir de los resultados, se observa una disminución de la energía necesaria para fracturar la matriz de HMAR. Las concentraciones de 2,5% y 5% de NS conducen a niveles de energía de fractura muy similares entre sí, en torno a un 11% de disminución respecto a NS-0. La adición de NS genera una matriz más densa debido principalmente a la mayor generación de gel C-S-H [13]. Una matriz con menor número de macroporos y poros capilares (Figura 4) conduce a una matriz más frágil. Este efecto se incrementa en los HMAR, que se caracterizan por tener una alta densidad de empaquetamiento. Por esta razón, la adición de fibras, normalmente fibras de acero, se aplica comúnmente para disminuir la fragilidad y aumentar la energía de fractura de la matriz.

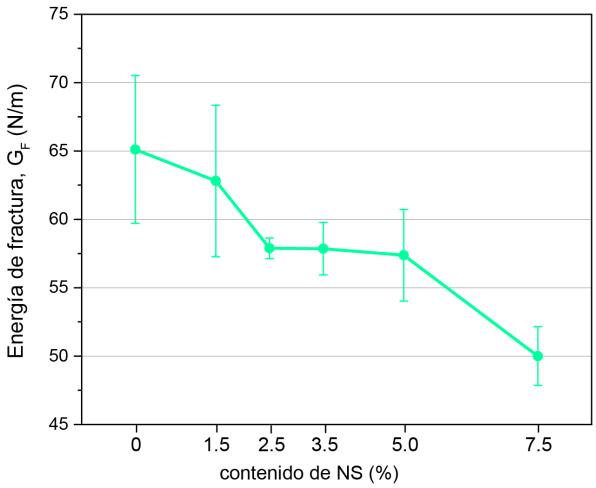


Figura 6: Energía de fractura para cada contenido de NS.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado en profundidad el efecto de diferentes contenidos de nanosílice en la microestructura de la matriz de HMAR mediante porosimetría de mercurio. Además, el estudio relaciona la resistencia a compresión del HMAR con los resultados microestructurales. De los resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones.

Con la adición e incremento del contenido de NS, la resistencia a compresión de la matriz de HMAR aumenta, 13,0% ya que las partículas de NS actúan como activador de reacciones puzolánicas adicionales, lo que derivó en una reducción de los poros capilares y parte de los macroporos. Sin embargo, la matriz de HMAR es significativamente más frágil. El contenido óptimo de NS para las mezclas de HMAR en relación con la resistencia a la compresión fue del 5% en este trabajo. Para cantidades mayores, la pérdida de fluidez es significativamente alta (43,3%) y provoca que la distribución de NS en la matriz no sea homogénea, lo que empeora la efectividad de las reacciones puzolánicas producidas y las propiedades de fractura.

AGRADECIMIENTOS

A los autores les gustaría agradecer la contribución del Ministerio de Economía y Competitividad de España por la financiación del trabajo realizado mediante el proyecto PID2019-110928RB-C33.

REFERENCIAS

[1] R. Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount, Constr. Build. Mater. 65 (2014) 140–150. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.063.

[2] S. Nazar, J. Yang, M.N. Amin, K. Khan, M.F. Javed, F. Althoey, Formulation of estimation models for the compressive strength of concrete mixed with nanosilica and carbon nanotubes, Dev. Built Environ. 13 (2023) 100113. https://doi.org/10.1016/j.dibe.2022.100113.

[3] V.P. Dang, D.J. Kim, Effects of nanoparticles on the tensile behavior of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete at high strain rates, J. Build. Eng. 63 (2023) 105513. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105513.

[4] X. Wang, P. Hou, J. Yu, X. Zhou, X. Cheng, The effects of silica fume on C3A hydration, Constr. Build. Mater. 250 (2020). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118766.

[5] A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, Influence of different types of nano-SiO2 particles on properties of high-performance concrete, Constr. Build. Mater. 113 (2016) 188–201. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041.

[6] T. Oh, I. You, N. Banthia, D.Y. Yoo, Deposition of nanosilica particles on fiber surface for improving interfacial bond and tensile performances of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete, Compos. Part B Eng. 221 (2021). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109030.

[7] G.H. Barbhuiya, M.A. Moiz, S.D. Hasan, M.M. Zaheer, Effects of the nanosilica addition on cement concrete: A review, Mater. Today Proc. 32 (2020) 560–566. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.143.

[8] K. Narasimman, T.M. Jassam, T.S. Velayutham, M.M.M. Yaseer, R. Ruzaimah, The synergic influence of carbon nanotube and nanosilica on the compressive strength of lightweight concrete, J. Build. Eng. 32 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101719.

[9] M. Li, J. Sun, L. Li, L. Meng, S. Wang, J. Wei, J. Mao, Effect of nanosilica on fiber pullout behavior and mechanical properties of strain hardening ultra-high performance concrete, Constr. Build. Mater. 367 (2023). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130255.

[10] UNE-EN 12350-2:2020. Testing fresh concrete - Part 2: Slump test, (n.d.).

[11] E. Nguyen Amanjean, M. Mouret, T. Vidal, Effect of design parameters on the properties of ultra-high performance fibre-reinforced concrete in the fresh state, Constr. Build. Mater. 224 (2019) 1007–1017. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.284.

[12] RILEM TCM-85, Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams., 1985. https://doi.org/10.1007/BF02472918.

[13] S. Safdar Raza, B. Ali, M. Noman, M. Fahad, K. Mohamed Elhadi, Mechanical properties, flexural behavior, and chloride permeability of high-performance steel fiber-reinforced concrete (SFRC) modified with rice husk ash and micro-silica, Constr. Build. Mater. 359 (2022). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129520.

COMPORTAMIENTO A FRACTURA DEL HORMIGÓN REFORZADO CON FIBRAS DE POLIOLEFINA SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS

Pablo Mazón[1], Alejandro Enfedaque[1], Álvaro Picazo[2], Jaime C. Gálvez[1*], Marcos G. Alberti[1], Sergio Mendo[1]

[1] Departamento de Ingeniería Civil: Construcción, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Profesor Aranguren, s/n, 28040, Madrid, España.
[2] Departamento de Tecnología de la Edificación, E.T.S. de Edificación, Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Juan de Herrera, 6, 28040, Madrid, España.
[*] Persona de contacto: jaime.galvez@upm.es

RESUMEN

El hormigón reforzado con fibras (HRF) ha demostrado su capacidad para ser considerado una opción viable en el cálculo estructural y permitir la reducción de la armadura de acero a flexión e incluso llegar a eliminar totalmente la armadura de cortante. Esto ha sido posible debido a la mejora lograda con la adición de ciertos contenidos de fibras de acero, fibras poliméricas o combinaciones de ellas. Sin embargo, la integridad estructural de elementos de HRF puede estar en entredicho al estar sometidos a eventos excepcionales tales como explosiones o altas temperaturas por lo que es de gran interés conocer el comportamiento del material en estas situaciones. Por ello, se llevó a cabo una campaña experimental en la que se ha comparado el comportamiento a fractura en Modo I del hormigón reforzado con fibras de poliolefina (HRFP) sometido a diferentes temperaturas que simulan posibles situaciones a las que el material se enfrentaría en incendios. El análisis de los resultados obtenidos ha permitido determinar la variación de propiedades y la reducción de la capacidad resistente causada por el aumento de la temperatura.

PALABRAS CLAVE: Hormigón reforzado con fibras, Poliolefina, Abertura de fisura, Integridad estructural.

ABSTRACT

Fiber reinforced concrete (FRC) has demonstrated its ability to be considered a viable option in structural design and allows the reduction of flexural steel reinforcement and even, completely eliminating shear reinforcement. This has been possible due to the improvement achieved with the addition of certain contents of steel fibers, polymeric fibers or a combination of them. Nonetheless, some elements of the material mechanical behavior must be studied in order to comprehend extraordinary occurrences such as explosions and fires. Therefore, an experimental campaign was conducted to compare the Mode I fracture behavior of polyolefin fiber-reinforced concrete (PFRC) subjected to various temperatures. The analysis of the obtained results has enabled the determination of the change in properties caused by an increase in temperature and the reduction in resistance to an increase in temperature.

KEYWORDS: Fiber reinforced concrete, Polyolefin, Crack opening, Structural integrity.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día el hormigón es el material de construcción más utilizado en todo el mundo [1]. En los últimos años el tipo de hormigón que se emplea depende de varios aspectos, como el tipo de la estructura, el coste por metro cúbico, ciclo de vida y durabilidad, entre otros [2]. Entre la gran variedad de hormigones cuyas propiedades suponen un cambio de paradigma en el diseño estructural se pueden destacar el hormigón autocompactante [3,4] y el hormigón reforzado con fibras.

Una de las ventajas más sobresalientes del hormigón frente a otros materiales empleados para la construcción, como el acero o la madera, es el comportamiento a elevadas temperaturas. En la década de los 70 del siglo pasado se produjo un gran avance en el conocimiento del comportamiento del hormigón frente a temperaturas elevadas motivado por el uso del hormigón en la industria nuclear, tanto para confinar los reactores como para torres de refrigeración [5–7]. Como bien es sabido el hormigón es un material de limitada resistencia a tracción por lo que debe ser combinado con otros elementos como el acero en las zonas en las que aparezcan estas tensiones. Este aspecto debe tomarse en cuenta cuando una estructura es afectada por altas temperaturas, ya que podrían tener influencia no solo en el hormigón, sino también en el comportamiento del refuerzo [8].

En el caso de producirse un incremento de temperatura en el interior del hormigón se produce un aumento de la presión interna debida a la presión de vapor generado por el cambio de estado del agua, a la deshidratación que se genera y al estrés térmico por el gradiente de temperatura, provocando el efecto denominado “spalling” [8,9].

Los hormigones reforzados con fibra (HRF) según el Código Estructural [10] se definen como aquellos hormigones que incluyen en su composición fibras cortas, discretas y aleatoriamente distribuidas en su masa. Estas fibras se agregan al hormigón para mejorar el comportamiento mecánico del material, especialmente su comportamiento a la tracción y a la flexión. En la actualidad, existe una gran variedad de fibras utilizadas para la fabricación del hormigón reforzado con fibras: se suelen usar fibras de acero, de poliolefinas y también fibras de vidrio resistentes a los álcalis [11].

En general, se puede afirmar que las fibras que tienen un carácter estructural mejoran la ductilidad, la energía de fractura y permiten un mejor control de la fisuración del hormigón, además de mejorar el comportamiento del hormigón en aplicaciones sometidas a abrasión, impacto o flexión, entre otras. Sin embargo, todavía faltan estudios que traten el comportamiento del HRF sometido a alta temperatura o expuesto al fuego [12,13].

El uso de fibras poliméricas es cada vez más común por su mejora de propiedades mecánicas y los tratamientos superficiales, potenciando así los mecanismos de absorción de energía en el material compuesto. Estos aspectos permiten obtener resultados análogos a los mostrados por las fibras de acero y, además, tienen la ventaja de ser químicamente estables en una gran variedad de entornos y multitud de sustancias agresivas [5,12].

También se ha demostrado que las fibras de poliolefina cumplen con las resistencias residuales a tracción por flexión que se requieren en el diseño estructural para el reemplazo parcial o total de las barras de acero de refuerzo [4, 8, 11].

En este trabajo se presenta el comportamiento a flexotracción de un hormigón autocompactante reforzado con fibras de poliolefina a temperaturas que llegan hasta 200°C. Para lograrlo se ha optimizado el procedimiento que permite ensayar el HRFP minimizando el efecto de la convección entre la probeta y el ambiente del laboratorio durante el ensayo de flexotracción.

2. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

Para la campaña experimental se empleó un hormigón autocompactante reforzado con fibras de poliolefina con 10 kg/m^3 de fibras (P10). Se realizaron ensayos en estado fresco y de caracterización mecánica. Con respecto a los ensayos a altas temperaturas se llevaron a cabo pruebas de calentamiento a diferentes temperaturas (20, 165 y 200°C) y después de los periodos de calentamiento se realizaron ensayos a flexotracción en tres puntos conforme la norma UNE EN: 14651:2007 [14].

2.1 Dosificación y caracterización en estado fresco.

El hormigón que se utilizó en la presente campaña experimental, denominado P10, es el mismo desarrollado y utilizado en [11] con 2 variaciones, el superplastificante de alto rendimiento Sika Viscocrete – 20 HE y la dosificación y tipo de fibras de poliolefina. En la Tabla 1 se pueden observar las características de las fibras empleadas.

Tabla 1: Propiedades de SikaFiber® Force-48.

Densidad (kg/cm^3)	0,901
Diámetro equivalente (mm)	0,84
Longitud (mm)	48
Punto de fusión (°C)	164
Resistencia a tracción (MPa)	465
Módulo de Elasticidad a Tracción (GPa)	7,5

En la Tabla 2 se presenta la dosificación utilizada que fue optimizada con los mencionados cambios [15]. Las probetas fueron hormigonadas a temperatura de laboratorio, empleando una hormigonera de eje vertical de 100 litros de capacidad.

Tabla 2: Dosificación de hormigón P10 por m^3.

Relación (a/c)	0,5
Agua (kg/m^3)	187,5
Cemento (kg/m^3)	375,0
Filler calizo (kg/m^3)	200,0
Arena (kg/m^3)	918;0
Grava (kg/m^3)	367,0
Gravilla (kg/m^3)	245,0
Fibra de poliolefina(kg/m^3)	10,0
Superplastificante (1,35% peso cemento)	5,1

Para caracterizar el hormigón en estado fresco se realizó un ensayo de escurrimiento según lo establecido en la norma UNE-EN: 12350-8 [16] con la cual se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de hormigón estado fresco.

Parámetro medido	P10
T_{50} (s)	6
d_f (mm)	590

Los resultados obtenidos del hormigón en estado fresco cumplen con los requisitos de autocompactibilidad que se menciona en [16]. A pesar de que el hormigón contenía 10 kg/m^3 de fibras de poliolefina el ensayo de escurrimiento no se vio afectado. La Figura 1, muestra la geometría de la torta donde se aprecia una forma casi circular y una distribución de fibras homogénea.

Figura 1: Aspecto visual de ensayo escurrimiento P10.

Una vez finalizados los ensayos en estado fresco se procedió a llenar los moldes cilíndricos, que tienen una altura de 300 mm y 150 mm de diámetro, y los moldes prismáticos de dimensión 150x150x600 mm^3. Antes de

finalizar el llenado se embebió un termopar tipo K a una profundidad de 115 mm la cual permite controlar la temperatura dentro del hormigón. En la Figura 2 se indica la ubicación del termopar dentro de la probeta.

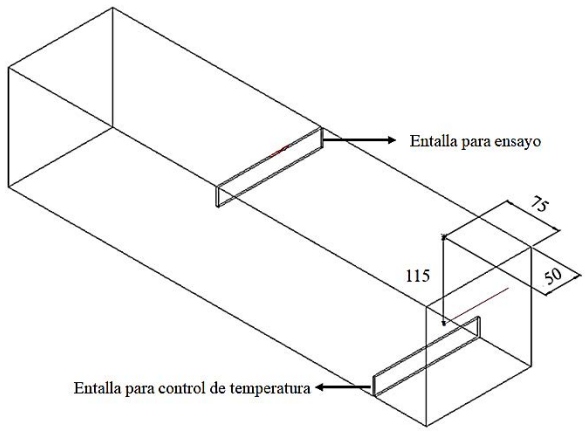


Figura 2: Posición de termopar en probeta (600x150x150) m^3.

Así, se fabricaron 2 probetas cilíndricas para ensayos a compresión y 8 probetas prismáticas con termopares tipo K embebidos. Todas las probetas se mantuvieron en los moldes 24 horas a temperatura de laboratorio cubiertas por un plástico. Posteriormente se desmoldaron y se depositaron dentro de una cámara de curado a 20±2°C y a una humedad relativa mayor al 95%.

2.2 Caracterización de las propiedades mecánicas

Con las probetas cilíndricas se determinó la resistencia a compresión a 28 días siguiendo la norma UNE- EN 12390-3[17]. En la Tabla 4 se pueden ver los resultados obtenidos en este ensayo para cada una de las amasadas realizadas (1 y 2). Se puede observar en la Tabla 4 que las propiedades obtenidas en ambas amasadas no mostraron apenas dispersión.

Tabla 4: Resultados resistencia a compresión.

P 10 (1) (MPa)	61,15
P 10 (2) (MPa)	61,72
Promedio (MPa)	61,44
Coef. Variación (%)	0,17

2.3 Metodología de los ensayos a altas temperatura

Para controlar la temperatura en la zona del ligamento, por encima de la entalla, se realizó una entalla análoga en una zona próxima a los apoyos, pero en la cara contraria para no alterar el comportamiento del material durante el ensayo. Su posición se puede observar en la Figura 2.

Los ensayos a flexotracción [14] para probetas prismáticas (150x150x600) mm^3 tienen habitualmente una duración aproximada de 50 minutos cuando se realizan en hormigones con fibras con capacidad estructural. Debido a esto, hay que minimizar la pérdida de calor por convección durante el ensayo.

Para calentar las probetas se usó un horno de mufla Hobersal, modelo XB7/115 “DS PAD” con una capacidad de calentamiento de hasta 1150°C y controlado por el programa iTools para crear un perfil de calentamiento adecuado. Los datos en cada instante del estudio se grabaron gracias al termopar conectado a un equipo de adquisición de datos de HBM que utiliza el programa Catman Easy para la adquisición de datos. El calentamiento de las probetas se realizó durante 24 horas y una vez que las probetas alcanzaron la temperatura objetivo, fueron retiradas del horno y se enfriaron fuera del mismo con los diferentes sistemas de aislamiento. Se obtuvo la curva de enfriamiento para cada uno de los aislamientos que se pueden ver en la Tabla 5.

Tabla 5: Ensayos con diferentes recubrimientos.

Sin recubrimiento	P1
Manta térmica	P2
Envuelta 25 % con lana de roca	P3
Lana de roca y manta térmica	P4
Lana de roca y 2 capas de manta térmica	P5
Envuelta 75 % con lana de roca	P6
Envuelta 75 % con lana de roca tipo 2	P7

En la Figura 3 se pueden ver las curvas de enfriamiento por convección con los sistemas de aislamiento recogidos en la Tabla 5. El aislamiento más eficaz fue el realizado con lana de roca y dos capas de manta térmica. Aunque este recubrimiento proporciona los mejores resultados no se utiliza ya que la manta térmica al estar expuesta por 24 horas a temperaturas superiores a 165°C se deshace en pequeñas partículas haciendo imposible su manipulación. Por otro lado, con los aislamientos realizados con los dos tipos de lana de roca cubriendo la probeta al 75% de su superficie (P6 y P7) se obtienen resultados similares no habiendo problemas en el manejo de las probetas una vez sacadas del horno.

La pérdida de calor debido a la convección con la temperatura del laboratorio fue de 0,9°C/min sin ningún recubrimiento. Gracias al recubrimiento utilizado finalmente (P7) se puede minimizar la velocidad de enfriamiento hasta 0,44°C/min.

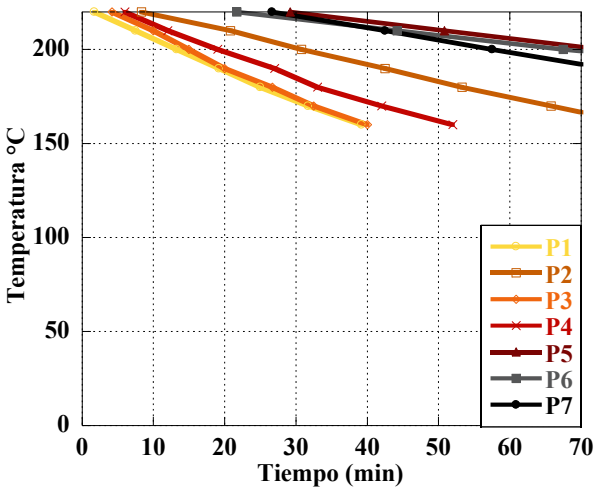


Figura 3: Curvas experimentales del enfriamiento del hormigón al ser extraído del horno.

2.4 Ensayos de fractura

Las probetas prismáticas tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas se ensayaron siguiendo lo establecido en la norma UNE – EN 14651: 2007 [14]. En todas aquellas que fueron calentadas se controló la temperatura en el ligamento realizando una entalla igual en una zona análoga de la probeta como se puede apreciar en la Figura 2. Se rellenó la entalla con lana mineral de roca para evitar la pérdida de calor. Posteriormente, se aisló con lana de roca, se ubicaron asas de sujeción en la misma y se calentó a la temperatura de ensayo durante 24 horas. Una vez pasado este tiempo la probeta se ensayó según el procedimiento anteriormente indicado [14].

Durante el ensayo se midió la evolución de la abertura de los labios de la entalla y la flecha. En el primer caso se usó un extensómetro tipo clip (CMOD) y en el segundo se emplearon dos transductores de desplazamiento lineal variables (LVDT) que se colocaron verticalmente a cada uno de los lados de la probeta. En la Figura 4 se puede observar el montaje de la probeta a ensayar.

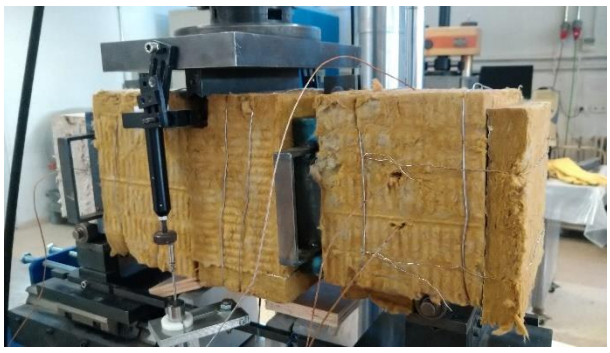


Figura 4: Montaje para ensayo a flexión a tres puntos de acuerdo a UNE-EN 14651, a elevada temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evolución de la temperatura

En la Figura 5 se puede observar la variación de temperatura durante la realización de los ensayos en las probetas calentadas a 165ºC y 200ºC. Se puede apreciar que la temperatura durante los mismos varía ligeramente pudiéndose considerar como válidos. También hay que resaltar que los ensayos redujeron su duración al aumentar la temperatura debido a la variación de propiedades que sufren las fibras de poliolefina. Los ensayos realizados a 200ºC son aproximadamente 3 veces más rápidos que los realizados a 165ºC. Esto muestra que la degradación de las fibras con la temperatura no es lineal y que por tanto se produce una vez alcanzado una cierta temperatura.

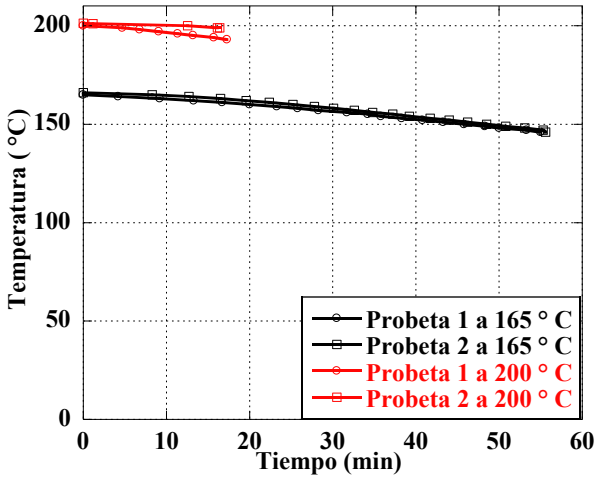


Figura 5: Variación de la temperatura en el hormigón durante el ensayo.

Analizando los datos para cada uno de los ensayos se puede señalar que en las dos probetas ensayadas a 165 °C la caída de temperatura es de 19°C en 55 minutos. En el caso de la probeta número 1 ensayada a 200°C tuvo una caída de temperatura de 7°C hasta finalizar el ensayo y la probeta número 2 tuvo una pérdida de 3 grados en los 17 minutos de ensayo. Cabe destacar que la variación de tiempo de 55 a 17 minutos que se observa entre una y otra temperatura de ensayo es por la ausencia de fibras en las probetas ensayadas a 200°C, ya que las fibras de poliolefina alcanzan su punto de fusión a los 165°C aproximadamente y los mecanismos de absorción de energía no pueden actuar como en probetas que no han sido afectadas térmicamente.

3.2. Resultados de los ensayos de fractura

En la Figura 6 se muestra la curva fuerza-flecha de las probetas ensayadas. Se puede observar una notable variación de comportamiento con la temperatura si bien hay que señalar que dicha variación no es lineal. La

capacidad de absorción de energía del material se ve muy disminuida al aumentar la temperatura de 165ºC a 200ºC.

A esta temperatura parece que la capacidad resistente de las fibras ha desaparecido casi en su totalidad. También se puede señalar que a 165ºC el comportamiento del hormigón designado P10 aún conserva parte de sus características originales (a 20ºC) si bien se puede apreciar que se produce una bajada de la carga a la cual se estabiliza la caída de carga post-pico. Además, se ve que la capacidad de recarga también se ha comprometido. Para realizar una cuantificación de dichos aspectos se obtiene la energía de fractura hasta 6 mm de apertura de CMOD que se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6: Energía de fractura N/m.

	P10 (20°C)	P10 (165°C)	P 10 (200°C)
G_F (1)	3457	1711	187
G_F (2)	4047	1549	149

En esta tabla se puede apreciar que al aumentar la temperatura hasta los 165º se produce una reducción de la capacidad de absorción de energía de al menos el 50%. Si la temperatura aumenta hasta los 200ºC los valores de la energía de fractura obtenidos son análogos a los de un hormigón en masa. Así pues, se puede deducir que a estas temperaturas se ha producido una degradación prácticamente total de las fibras.

Se ha realizado un análisis según lo establecido en [14] por lo que fue necesario calcular los valores medios de carga máxima F_L, carga mínima post-fisuración en el cambio de la curvatura F_{min}, la carga remanente post fisuración F_{rem} (carga máxima después de F_{min}) para cada una de las temperaturas. También fue necesario obtener el valor de la carga correspondiente a 0,5 y 2,5 mm de abertura de fisura para el cálculo de las resistencias que corresponden a f_{LOP}, $f_{R,1}$ y $f_{R,3}$ según la norma UNE 14651 [14].

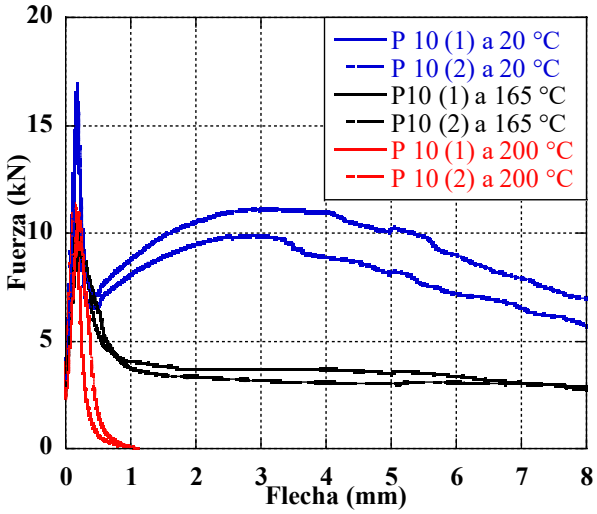


Figura 6: Curvas Fuerza- flecha de los ensayos de fractura a diferentes temperaturas.

Los valores $f_{R,1}$ y $f_{R,3}$ son necesarios para determinar la aptitud del hormigón como material estructural según el Anejo 7 del Código Estructural [10]. Para que las fibras puedan ser consideradas como un material que contribuya en el cálculo estructural el valor de $f_{R,1}$ y $f_{R,3}$ deben ser superior a 40 y 20 % respectivamente del valor de f_{LOP}. En la Tabla 7 se muestran los resultados de los valores anteriormente descritos.

Se puede ver claramente que el aporte de las fibras de poliolefina puede contribuir en el cálculo estructural en las probetas que se ensayaron a temperatura de laboratorio, ya que las fibras de poliolefina evitaron el colapso y absorbieron la carga que libera el hormigón al fisurarse. Las probetas que se ensayaron a 165°C se vieron afectadas posiblemente por la acción de la temperatura o por la degradación de las fibras, ya que la fuerza máxima que puede soportar tiene una disminución del 40% aproximadamente frente a la fuerza que soportan las que se ensayan a temperatura de laboratorio

Tabla 7: Resistencias medias obtenidas en el ensayo de fractura.

	P 10 (20°C)	P 10 (165°C)	P 10 (200°C)
F_{LOP} (MPa)	5,02	3,01	3,14
$f_{R,1}$ (MPa)	2,13	1,83	-
$f_{R,3}$ (MPa)	3,22	1,08	-

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado una campaña de ensayos de un hormigón autocompactante reforzado con 10 kg/m³ de fibras de poliolefina a altas temperaturas (20ºC, 165ºC y 200ºC).

Las probetas ensayadas a 165°C muestran una moderada reducción de las propiedades aportadas por las fibras viéndose una limitada capacidad de absorción de la carga pico y de recarga.

El hormigón ensayado a 200°C pierde notablemente su resistencia no pudiendo determinar los valores de f_{R1} ya que las fibras a esta temperatura han cambiado de estado en su gran mayoría, por lo que no se podrían tomar en cuenta para el cálculo estructural. Este tipo de hormigón se podría considerar como hormigón sin fibras.

El cambio de comportamiento del material observado entre 165ºC y 200ºC sugiere que las fibras se han podido fundir y por tanto a dichas temperaturas el comportamiento de P10 es análogo al observado en un hormigón en masa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España a través del Proyecto PID2019-108978RB-C31. También agradecen la contribución de Sika SAU a través de la Cátedra Universidad-Empresa "Cátedra Sika-UPM".

REFERENCIAS

[1] L. Maia, J. Figueiras, "Early-age creep deformation of a high strength self-compacting concrete", *Constr Build Mater*. 34 (2012) 602–610. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.083.

[2] P.-C.A. Ètcin, "Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow*", Cement and Concrete Research*, 30 (2000), 1349-1359.

[3] P.R. Kalyana Chakravarthy, K. Namratha, "Strength and durability properties of high strength self-compacting concrete", Mater Today Proc. 69 (2022) 896–900. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.365.

[4] M.G. Alberti, A. Enfedaque, J.C. Gálvez, "Estudio del comportamiento mecánico y en fractura de un hormigón autocompactante con fibras de poliolefina", *Mecánica de la Fractura,* 30 (2013), 73-78.

[5] F.B. Varona, F.J. Baeza, D. Bru, S. Ivorra, "Evolution of the bond strength between reinforcing steel and fibre reinforced concrete after high temperature exposure", *Constr Build Mater*. 176 (2018) 359–370. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.065.

[6] F.B. Varona, F.J. Baeza, D. Bru, S. Ivorra, "Influence of high temperature on the mechanical properties of hybrid fibre reinforced normal and high strength concrete", *Constr Build Mater*. 159 (2018) 73–82. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.129.

[7] D. Foti, "Prestressed slab beams subjected to high temperatures", *Compos B Eng*. 58 (2014) 242–250. https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2013.10.083.

[8] M.G. Alberti, J.C. Gálvez, A. Enfedaque, R. Castellanos, "Influence of high temperature on the fracture properties of polyolefin fibre reinforced concrete", *Materials*. 14 (2021) 1–21. https://doi.org/10.3390/ma14030601.

[9] G.F. Peng, W.W. Yang, J. Zhao, Y.F. Liu, S.H. Bian, L.H. Zhao, "Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber-toughened high-performance concrete subjected to high temperatures", *Cem Concr Res*. 36 (2006) 723–727. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.014.

[10] Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana, Código Estructural, 2021.

[11] M.G. Alberti, A. Enfedaque, J.C. Gálvez, "On the mechanical properties and fracture behavior of polyolefin fiber-reinforced self-compacting concrete", *Constr Build Mater*. 55 (2014) 274–288. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.024.

[12] J. Gálvez, M. Alberti, A. Enfedaque, Á. Picazo, *Fundamentos de hormigón reforzado con fibras*, García-Maroto Editores, Madrid, 2019.

[13] B. Persson, "Fire resistance of self-compacting concrete SCC", *Materials and Structures*, 37 (2004), 575-584.

[14] UNE-EN 14651:2007+A1, Método de ensayo para hormigón con fibras metálicas. Determinación de la resistencia a la tracción por flexión (límite de proporcionalidad (LOP), resistencia residual), junio 2008.

[15] M.G. Alberti, A. Enfedaque, J.C. Gálvez, On the mechanical properties and fracture behavior of polyolefin fiber-reinforced self-compacting concrete, Constr Build Mater. 55 (2014) 274–288. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.024.

[16] UNE-EN 12350-8., Ensayos del Escurrimiento, marzo 2020.

[17] UNE-EN 12390-3, Determinación de la resistencia a compresión de probetas, febrero 2020.

METODOLOGÍA DE DOSIFICACIÓN DE HORMIGONES DE CAL

L. Garijo [1], Á. De la Rosa[2*], G. Ruiz[2]

[1]Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial (ETSIDI)
Rda. de Valencia, 3, 28012, Madrid. España

[2] Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos (ETSICCP)
Avda. Camilo José Cela, 13005, Ciudad Real. España
[*] Persona de contacto: Angel.Delarosa@uclm.es

RESUMEN

Esta investigación propone una metodología para la dosificación de hormigones de cal que puede hacer que sean viables en tecnologías de la construcción modernas y sostenibles. Tiene en cuenta el factor de empaquetamiento máximo de los áridos, así como un objetivo de consistencia para alcanzar determinadas resistencias y tenacidad a compresión. Para ello se realizaron dos series de hormigones de cal, una con árido grueso silíceo de machaqueo y otra con árido grueso rodado calizo-silíceo. Realizamos cuatro hormigones de cal de cada tipo, con varias relaciones agua-cal, para conseguir consistencias secas, plásticas, blandas y fluidas. La resistencia a compresión de los hormigones de cal con el árido grueso de machaqueo fue superior a la obtenida con el rodado. También fue mayor para proporciones bajas de agua-cal. Hicimos dos hormigones de cal adicionales con árido grueso silíceo de machaqueo y otro calizo rodado, así como relaciones agua-cal muy bajas mediante la adición de un aditivo superplastificante para lograr una consistencia fluida. Su resistencia a compresión rondaba los 5 MPa, lo que duplica la resistencia de las series anteriores, que oscilaban entre 1.5 MPa y 3.5 MPa.

PALABRAS CLAVE: Dosificación, Hormigón de cal, Consistencia, Resistencia y Tenacidad a compresión.

ABSTRACT

This research proposes a methodology for the dosage of lime concretes, which may introduce them to modern and sustainable building technologies. It accounts for the maximum packing factor of the aggregates and a target consistency to obtain specific compressive strength and toughness. For this purpose, we made two lime-concrete series, one with a crushed siliceous coarse aggregate and another with a round calcite-siliceous coarse aggregate. We made four lime concretes of each type, with several water-lime ratios, to get dry, plastic, soft, and fluid consistencies. The compressive strength of the lime concretes with the crushed coarse aggregate was higher than the strength obtained with the rounded one. It also was higher for low water-lime ratios. We made two additional lime concretes with coarse crushed siliceous aggregates and round calcite-siliceous, as well as very low water-lime ratios by adding a superplasticizer to get fluid consistency. Their compressive strength was around 5 MPa, which doubles the strength of lime concretes in the previous series, which were between 1.5 MPa and 3.5 MPa.

KEYWORDS: Dosage, Lime concrete, Consistency, Compressive strength and toughness.

1. INTRODUCCIÓN

Los hormigones de cal se usaban ya desde la más remota antigüedad; en época romana, se mezclaban áridos con distintas granulometrías, cal y adiciones puzolánicas, como ceniza volcánica, o restos de ladrillos cerámicos. Con ellos se construían puentes, cimentaciones y otras obras de ingeniería civil que han perdurado a lo largo de la historia. Recientemente, este material está cobrando interés para su empleo en obras de restauración, así como para construcciones de poca altura como viviendas unifamiliares. Los hormigones de cal presentan ciertas ventajas frente a otros tipos de hormigones. Concretamente, se caracterizan por su buena trabajabilidad, estabilidad volumétrica que se traduce en ausencia de retracciones, elasticidad que permite que se acomode a las deformaciones, permeabilidad al vapor de agua y optima transpirabilidad, buen aislamiento térmico y acústico, así como su capacidad desinfectante y fungicida. Además, no contiene sales disueltas lo que evita la aparición de eflorescencias [1]. Se dice de los mismos que son ecológicamente más sostenibles ya que se obtienen por la calcinación de rocas calizas a temperaturas más bajas que las empleadas con el cemento Portland, y, además, durante su carbonatación absorben dióxido de carbono, disminuyendo así su huella

ecológica. Existen cada vez más estudios sobre morteros de cal, pero la bibliografía sobre hormigones de cal es aún escasa. Por ejemplo, Walker *et al*. [2-4] publicaron tres artículos sobre bloques hechos a base de hormigón de cal y cáñamo. En el primero estudiaban las propiedades mecánicas y la durabilidad de estos; en el segundo la permeabilidad y su capacidad de aislamiento térmico; por último, su óptimo aislamiento acústico. Obtuvieron resistencias a compresión en torno a 0.29 MPa y 0.39 MPa al cabo de un año, consiguiendo el aumento de resistencia más rápido entre los 5 y 28 primeros días gracias al secado y la hidratación de sus componentes. Elfordy *et al*. [5] también estudiaron bloques de hormigón de cal y cáñamo, pero esta vez proyectado sobre un sustrato vertical. Obtuvieron resistencias a compresión entre 0.18 MPa y 0.80 MPa.
Por otra parte, Velosa y Cachim [6] estudiaron las propiedades mecánicas y cómo estas se modificaban bajo distintas condiciones de curado en hormigones a base de cal NHL 5. Fabricaron un hormigón matriz con solo la cal como conglomerante y también otros con cal sustituida en un 20% y 30% por un residuo de arcilla. Obtuvieron un rango aproximado de resistencia a compresión entre 5.6 MPa en el hormigón sin adiciones (solo la cal como conglomerante) y 11.1 MPa en el hormigón con un 20% de residuo de arcilla y curado a una humedad relativa de 95% y 20º de temperatura. De forma similar, Cachim, Velosa and Rocha [7] estudiaron hormigones con cal NHL 5 sustituidos en un 20% y 30% por metakaolín. En este caso, el rango de resistencia a compresión estaba entre 5.6 MPa a los 28 días en el hormigón matriz curado en agua y 17.5 MPa en el hormigón con un 20% de metakaolin curado a 95% de humedad relativa y 20º de temperatura. Por su parte, Grist *et al*. [8] analizaron las propiedades estructurales y de durabilidad de hormigones fabricados con cal NHL 5 y distintos porcentajes y combinaciones de humo de sílice, metakaolín, escoria granulada de alto horno y ceniza volante. Obtuvieron un rango de resistencias a compresión a los 28 días entre 6.5 MPa (en el hormigón con un 70% de cal, 15% de ceniza volante y 15% de metakolín curado en aire a una humedad relativa de 65% y una temperatura de 20º) y 68 MPa (en el hormigón con 50% de cal, 25% de humo de sílice y 25% de ceniza volante y curado bajo ciclos alternos de aire y agua). Finalmente, Adesina *et al*. [9] obtuvieron también elevadas propiedades mecánicas al sustituir parcialmente un hormigón de cemento por distintos porcentajes de cal hidratada y ceniza de cáscara de arroz (RHA). Concretamente, a los 28 días, se obtuvo el menor valor de resistencia a compresión (23.3 MPa) para el caso del hormigón con 25% de sustitución RHA y 1:2 de RHA:cal hidratada. El mayor valor de resistencia a compresión (41 MPa) se correspondió con el hormigón matriz (único conglomerante de cemento).

La mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía no detallan la metodología ni los criterios de dosificación empleados. Probablemente porque seguirán reglas heredadas de la tradición constructiva. El objetivo de esta investigación es, por tanto, proponer una metodología de dosificación de hormigones de cal, basada en el factor de empaquetamiento máximo de los áridos y un objetivo de consistencia que se relacionará con la resistencia a compresión obtenida a los 28 días. En esta primera fase, se emplearán únicamente los materiales originarios de los hormigondes de cal; es decir, los áridos (finos y grueso), la cal, en este caso NHL 3.5 de resistencia intermedia, y agua. En trabajos futuros, ampliaremos dicha metodología para incorporar adiciones puzolánicas con el objetivo de mejorar las prestaciones mecánicas del material.

El resto del artículo se estructura de la siguiente manera: el próximo apartado se corresponde con la descripción de los materiales empleados y la metodología de dosificación, el tercero con el procedimiento experimental, en el apartado cuarto se exponen los resultados y análisis, y finalmente, en el último, las conclusiones.

2. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES Y METODOLOGIA DE DOSIFICACIÓN

2.1. Descripción de los materiales

Se empleó una cal hidráulica natural del tipo NHL 3.5, con densidad aparente de 2580 kg/m^3. El esqueleto granular estaba formado por una arena silícea de río, con densidad aparente de 2600 kg/m^3, y dos áridos gruesos que daban lugar a dos tipos de hormigones de cal: uno silíceo de machaqueo (densidad aparente de 2660 kg/m^3), y otro rodado silíceo-calcáreo (densidad aparente de 2630 kg/m^3).

Se fabricaron ocho tipos de hormigones distintos: cuatro con el árido grueso silíceo de machaqueo, con consistencias seca, plástica, blanda y fluida (obtenidas modificando la relación agua-cal) y otros cuatro con dichas consistencias, pero empleando el árido rodado calizo-silíceo. Finalmente se fabricaron dos hormigones más, reduciendo la relación agua-cal (0.46 y 0.41) y añadiendo aditivo superplastificante (*MasterEase 5025,* con densidad aparente de 1050 kg/m^3).

En la Tabla 1 se indican las cantidades por m^3 de los materiales empleados en los distintos tipos de hormigones.

2.2. Metodología de dosificación

La metodología de dosificación propuesta se basa en un doble criterio: el grado de deformabilidad en estado fresco del material (medido por su consistencia mediante el ensayo del Cono de Abrams), y su resistencia a compresión uniaxial (calculada empleando una determinada relación agua-cal).

Se emplea el modelo de Toufar modificado [10-12] para predecir la densidad de empaquetamiento de un sistema granular binario (mezcla de árido fino y grueso). El modelo asume que cada partícula del árido fino se dispone entre cuatro partículas de árido grueso (factor k_s) [12-13]. La densidad de empaquetamiento, ϕ, se calcula mediante las Eqs. (1,2,3,4) [11-12].

$$\phi = \frac{1}{\frac{y_1}{\alpha_1}+\frac{y_2}{\alpha_2}-y_2\left(\frac{1}{\alpha_2}-1\right)k_d k_s} \quad (1)$$

$$k_d = \frac{d_2-d_1}{d_1+d_2} \quad (2)$$

$$k_s = 1-\frac{1+4x}{(1+x)^4} \quad (3)$$

$$x = \frac{y_1\alpha_2}{y_2\alpha_{1(1-\alpha_2)}} \quad (4)$$

Donde y_I es la parte de volumen de árido de clase *i*, y el α_i el empaquetamiento del árido de la clase *i*.

El modelo modificado de Toufar propone el siguiente cambio en el coeficiente k_s:

$$k_s = \frac{0.3881x}{0.4753} \quad \text{para } x < 0.4753 \quad (5)$$

$$k_s = 1-\frac{1+4x}{(1+x)^4} \quad \text{para } x \geq 0.4753 \quad (6)$$

El diámetro medio característico de partícula, d_{avi} puede estimarse mediante la Eq. 7:

$$d_{avi} = \frac{\sum_j d_j m_j}{\sum_j m_j} \quad (7)$$

donde d_j es el diámetro de la fracción de árido de partícula *j*; m_j la masa del árido de esa fracción o la masa retenida en el menor tamiz.

Por su parte, las densidades aparentes de las fases granulares, $\rho_{bi,nv}$ y $\rho_{bi,v}$, en estado suelto y vibrado, se calculan mediante las Eqs. 8 y 9:

$$\rho_{bi,nv} = \frac{m_i}{V_{i,nv}} \quad (8)$$

$$\rho_{bi,v} = \frac{m_i}{V_{i,v}} \quad (9)$$

A continuación, las densidades de empaquetamiento con y sin vibración, $\rho_{bi,nv}$ y $\rho_{bi,v}$, respectivamente, se calculan mediante las Eqs.: 10 y 11.

$$\alpha_{bi,nv} = \frac{\rho_{bi,nv}}{\rho_{ai}} \quad (10)$$

$$\alpha_{bi,v} = \frac{\rho_{bi,v}}{\rho_{ai}} \quad (11)$$

El siguiente paso consiste en calcular el factor de empaquetamiento del esqueleto granular, ϕ, por medio de la Eq. 12:

$$\phi = \frac{\phi_{m,v}}{\phi_{m,nv}} \quad (12)$$

Finalmente, la masa de los áridos fino y grueso se obtienen a través de las Eqs. 13 y 14:

$$m_{FA} = \phi\rho_{b,FA}\frac{FA}{TA} \quad (13)$$

$$m_{CA} = \phi\rho_{b,CA}\left(1-\frac{FA}{TA}\right) \quad (14)$$

donde m_{FA} es la masa del árido fino, m_{CA} la del árido grueso, *FA/TA* la relación de volumen de árido fino con respecto al volumen total de árido, $\rho_{b,FA}$ la densidad aparente del árido fino, $\rho_{b,CA}$ la del árido grueso y ϕ el factor de empaquetamiento del esqueleto granular.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Ensayos en estado fresco

En primer lugar, se midió la consistencia de los hormigones mediante el ensayo del cono de Abrams siguiendo la normativa EN 12350-2:2002 [14].

3.2. Ensayos en estado endurecido

En estado endurecido se realizó el ensayo de compresión en probetas cilíndricas de 150 mm × 300 mm según normativa EN 12390-3-2020 [15].

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados del asiento en el cono de Abrams y la resistencia a compresión a los 28 días se muestran en la Tabla 2 para los distintos hormigones fabricados.

Se observa que la resistencia a compresión es mayor para todos los hormigones compuestos por el árido grueso de machaqueo si los comparamos con los hormigones con árido grueso rodado. Esto se debe a la mejor trabazón que ofrece el primero. Además, como era esperar, a medida que disminuye la relación agua-cal, aumenta la resistencia a compresión. Así, por ejemplo, la resistencia aumenta alrededor de 1 MPa cuando pasamos de una consistencia fluida a una seca en los hormigones con el árido grueso de machaqueo; mientras que este aumento es de 0.76 MPa en el caso de los hormigones con el árido grueso rodado. También es de destacar que los hormigones con muy baja relación agua-cal alcanzan una resistencia a compresión en torno a los 5 MPa; considerablemente mayor que en los casos anteriores. En la fabricación de estos hormigones se empleó también un aditivo superplastificante para mantener una consistencia fluida.

Tabla 1. Dosificaciones por m^3 de material de los distintos hormigones fabricados.

	Hormigones con árido grueso de machaqueo		Hormigones con árido grueso rodado	
Consistencia (asientos en cm)	Materiales	Cantidad (kg/m^3)	Materiales	Cantidad (kg/m^3)
Seca (0-2 ± 1)	Agua-cal	0.73	Agua-cal	0.67
	Agua	272.7	Agua	256.9
	Cal	373.6	Cal	383.4
	Arena de río	995.9	Arena de río	963.7
	Árido grueso machaqueo	597.0	Árido grueso rodado	654.6
Plástica (2-6 ± 1)	Agua-cal	0.80	Agua-cal	0.73
	Agua	281.2	Agua	264.8
	Cal	351.5	Cal	362.8
	Arena de río	995.9	Arena de río	963.7
	Árido grueso machaqueo	597.0	Árido grueso rodado	654.6
Blanda (5-10 ± 1)	Agua-cal	0.87	Agua-cal	0.80
	Agua	288.8	Agua	273.1
	Cal	331.9	Cal	341.4
	Arena de río	995.9	Arena de río	963.7
	Árido grueso machaqueo	597.0	Árido grueso rodado	654.6
Fluida (8-17 ± 2)	Agua-cal	0.94	Agua-cal	0.87
	Agua	295.6	Agua	280.5
	Cal	314.5	Cal	322.4
	Arena de río	995.9	Arena de río	963.7
	Árido grueso machaqueo	597.0	Árido grueso rodado	654.6
Fluida (8-17 ± 2) con Superplastificante	Agua-cal	0.46	Agua-cal	0.41
	Agua	217.4	Agua	208.4
	Cal	472.6	Cal	508.3
	Arena de río	996.0	Arena de río	963.7
	Árido grueso machaqueo	597.0	Árido grueso rodado	654.6
	Superplastificante	2.0	Superplastificante	1.7

Tabla 2. Propiedades en estado fresco y endurecido a los 28 días de los hormigones de cal.

	Hormigones con árido grueso de machaqueo			Hormigones con árido grueso rodado		
Consistencia (asientos en cm)	Descenso Cono de Abrams (cm)	Relación a-c	f_c (SD) (MPa)	Descenso Cono de Abrams (cm)	Relación a-c	f_c (SD) (MPa)
Seca (0-2 ± 1)	2	0.73	3.17 (0.14)	1	0.67	1.96 (0.12)
Plástica (2-6 ± 1)	4.5	0.80	2.77 (0.12)	3	0.73	1.51 (0.17)
Blanda (5-10 ± 1)	6.5	0.87	2.43 (0.09)	7.5	0.80	1.47 (0.08)
Fluida (8-17 ± 2)	10.5	0.94	2.10 (0.05)	11	0.87	1.20 (0.13)
Fluida con SP (baja relación a/c)	15	0.46	5.19 (0.15)	10	0.41	4.98 (0.20)

Además, se ha representado en la Figura 1 la relación entre resistencia a compresión de los cuatro primeros hormigones, tanto con el árido grueso de machaqueo como con el rodado, frente a la relación agua-cal. Los resultados se han ajustado a una ecuación tipo Abrams, indicada en el gráfico, con coeficientes de determinación bastante elevados (0.99 en el caso de los hormigones con el árido grueso de machaqueo y 0.87 en el caso de los de árido grueso rodado). Las fórmulas así obtenidas servirán para predecir, de manera aproximada, la resistencia a la compresión una vez establecida la relación agua/cal deseada.

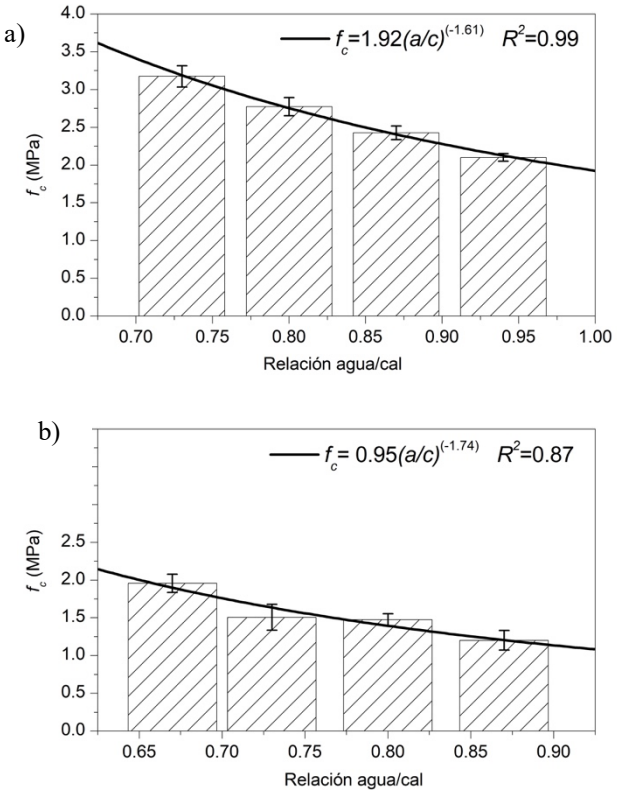


Figura 1. Ajuste entre resistencia a compresión a los 28 días y relación agua/cal; a) para los hormigones con árido grueso de machaqueo, y b) para los de árido grueso rodado.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha propuesto una metodología de dosificación de hormigones de cal. Nos hemos basado en el factor de empaquetamiento máximo de los áridos, así como en una consistencia objetivo. Una vez realizados los ensayos en estado endurecido, se ha relacionado mediante ecuaciones las consistencias de los distintos hormigones con la resistencia a compresión a los 28 días. Dichas fórmulas servirán para predecir, de una forma aproximada, la resistencia que se conseguiría para un hormigón partiendo de una determinada relación agua-cal o consistencia. La metodología aquí propuesta contempla hormigones de cal fabricados únicamente con dos granulometrías de áridos (normal y grueso) y un tipo de cal NHL 3.5. En trabajos futuros se utilizará la cal tipo NHL 5 y distintas adiciones como metakaolín, ceniza volante, humo de sílice, etc. con el fin de fabricar hormigones con mayores prestaciones mecánicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación obtenida del *Ministerio de Ciencia e Innovación* a través del proyecto PID2019–110928RB–C31 y de la *Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha*, por medio de la ayuda SBPLY/19/180501/000220.

REFERENCIAS

[1] J.P. Asensio Valera. Hormigones Torralba SL, Ficha técnica hormigón con cal_CINUS 2019.

[2] R.Walker, S.Pavia, R.Mitchell, Mechanical properties and durability of hemp-lime concretes, Construction and Building Materials 61 (2014) 340-348.

[3] R.Walker, S.Pavia, Moisture transfer and thermal properties of hemp-lime concretes, Construction and Building Materials 64 (2014) 270-276.

[4] O. Kinnane, A. Reilly, J. Grimes, S. Pavia, R.Walker, Acoustic absorption of hemp-lime construction, Construction and Building Materials 122 (2016) 674-682.

[5] S. Elfordy, F. Lucas, F. Tancret, Y. Scudeller, L. Goudet, Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete ("hempcrete") manufactured by a projection process, Construction and Building Materials 22 (2008) 2116-2123.

[6] A.L. Velosa, P.B. Cachim, Hydraulic-lime based concrete: Strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions, Construction and Building Materials 23 (2009) 2107-2111.

[7] P.B. Cachim, A.L. Velosa, F. Rocha, Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions, Construction and Building Materials 24 (2010) 71-78.

[8] E.R.Grist, K.A.Paine, A. Heath, J. Norman, H. Pinder, Structural and durability properties of hydraulic lime-pozzolan concretes, Cement & Concrete Composites 62 (2015) 212-223.

[9] P.A. Adesina, F.A. Olutoge, Structural properties of sustainable concrete developed using rice husk ash and hydrated lime, Journal of Building Engineering 25 (2019) 100804.

[10] W. Toufar, M. Born, E. Klose. Contribution of optimization of components of different density in polydispersed particles systems, Freiberger Booklet A, (1976) 29-44.

[11] P. Goltermann, V.Johanser, L. Palbø, Packing of aggregates: an alternative tool to determine the optimal aggregate mix, ACI Materials Journal 94-5 (1997) 435-443.

[12] Y. Ghasemi, Aggregates in concrete mix design. Master's thesis, Lulea University of Technology, Sweden, 2017.

[13] S.A.A.M. Fennis, Design of ecological concrete by particle packing optimitation. PhD thesis, TU Delft, Delft University of Technology, The Neederlands, 2011.

[14] UNE-EN-12350-2:2020. Testing fresh concrete – Part 2: Slump test. CEN-European Committee for standardization, Brussels, Belgium, 2020.

[15] UNE-EN-12390-3:2020. Testing hardened concrete – Part 3: Compressive strength of test specimens. CEN-European Committee for Standardization, Brussels, Belgium, 2020.

COMPORTAMIENTO EN COMPRESIÓN DEL HORMIGÓN REFORZADO CON FIBRAS DE ACERO

G. Ruiz*, Á. De La Rosa, E. Poveda

ETSI Caminos, C. y P. — Universidad de Castilla-La Mancha
Avda. Camilo José Cela, s/n. 13071 Ciudad Real, España
* Persona de contacto: Gonzalo.Ruiz@uclm.es

RESUMEN

Este trabajo describe el nuevo modelo de tensión-deformación a compresión para el análisis no lineal del hormigón armado con fibras de acero (HRFA) del nuevo Eurocódigo 2, Anexo L (versión 2022-05), desarrollado dentro del grupo de trabajo CEN TC250/ SC2/WG1/ TG2 — Hormigón reforzado con fibras. El nuevo modelo aprovecha el aumento sustancial de la capacidad de deformación que aportan las fibras de refuerzo a cualquier hormigón base. El modelo se basa en un análisis multivariable que correlaciona una extensa base de datos de 197 ensayos de compresión de HRFA bien documentadas y 484 ensayos de flexión. El modelo y los resultados de las correlaciones con la base de datos también permiten vincular las clases de comportamiento a la flexión del Anexo L y la resistencia a la compresión del HRFA, lo que facilita una clasificación completa de cualquier material. Finalmente, damos un ejemplo de la aplicación del modelo que muestra la mejora en la ductilidad y la resistencia de una sección de viga mixta de acero-HRFA.

PALABRAS CLAVE: Tenacidad en compresión; Hormigón reforzado con fibras de acero; Estructuras mixtas.

ABSTRACT

This work describes the new compressive stress-strain model for non-linear analysis of steel-fibre reinforced concrete (SFRC) in the new Eurocode 2, Annex L (version 2022-05), developed within task group CEN TC250/ SC2/WG1/TG2 — Fibre reinforced concrete. The new model takes advantage of the substantial deformation capability increase given by the fibres' reinforcement to any base concrete. The model is grounded on a multivariate analysis that correlates an extensive database of 197 well-documented SFRC compressive tests and 484 flexural tests. The model and the results of the correlations with the database also allow us to link the flexural performance classes in Annex L and the SFRC compressive strength, which permits a complete classification of any material. Finally, we give an example of the application of the model that shows the enhancement in ductility and strength of a composite steel-SFRC beam section.

KEYWORDS: Toughness in compression; Steel fiber reinforced concrete; Composite structures.

1. INTRODUCCIÓN

Este artículo describe un modelo para el comportamiento tensión-deformación a compresión del hormigón reforzado con fibras de acero. Lo desarrollamos dentro del grupo de trabajo para el Anexo L del nuevo Eurocódigo 2 versión 2022-11 [1] (EC2). El modelo surge de funciones obtenidas de correlaciones con una extensa base de datos compuesta por 197 pruebas de compresión de HRFA bien documentadas y 484 pruebas de flexión [2–22]. Las deducciones de estas funciones se detallan en [23–25], mientras que las referencias [26, 27] describen el modelo de compresión en profundidad y muestran sus ventajas cuando se aplica a estructuras compuestas de HRFA-acero.

La siguiente sección describe brevemente el modelo σ-ϵ tal como aparece en el Anexo L de EC2 [1]. En aras de la brevedad, el nuevo modelo se basa en la ecuación tensión-deformación para hormigón simple en la fórmula 5.6, propuesta originalmente por Sargin [28]. El nuevo modelo solo cambia las expresiones de algunos de los coeficientes de la fórmula 5.6 para tener en cuenta la ductilidad avanzada del HRFA debido a las fibras. Posteriormente, explicamos exhaustivamente el modelo de forma cerrada. La sección de discusión explica que las correlaciones con la base de datos nos permiten relacionar el comportamiento de flexión y compresión de cualquier HRFA y permite una clasificación combinada de materiales basada en el rendimiento global. Finalmente, ilustramos los beneficios de usar HRFA en estructuras compuestas con un ejemplo de la respuesta mecánica de una sección compuesta de HRFA-acero.

2. COMPORTAMIENTO EN COMPRESIÓN DEL HRFA EN EL ANEXO L

La relación tensión-deformación para el análisis estructural no lineal en el Anexo L de EC2 [1], sección L.5.5.2 (2), dice lo siguiente:

> La relación entre σ_c y ϵ_c en compresión en la fórmula 5.6 se puede usar para modelar la respuesta de HRFA a compresión uniaxial a corto plazo siempre que se

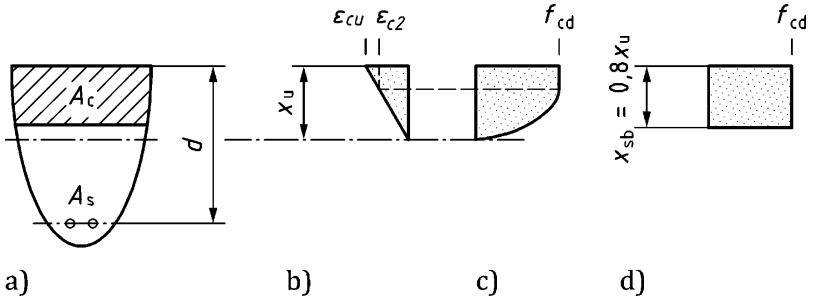


Fig. 1. Distribuciones de tensiones en compresión: a) sección transversal; b) perfil de deformación (nótese que el Anexo L establece nuevos valores para las deformaciones en HRFA, $\epsilon_{c2} = 0.0025$ y $\epsilon_{cu} = 0.006$); c) perfil de tensiones parábola-rectángulo; d) perfil de tensiones rectangular. (Figura 8.2, EC2 [1]).

realicen las siguientes modificaciones en los parámetros:

$$\epsilon_{c1} = 7 \cdot 10^{-4} f_{cm}^{1/3} (1 + 0.03 f_{R,1k}) \quad (1)$$

y, para $\epsilon_{c1} < \epsilon_c \leq \epsilon_{cu1}$:

$$k = 1 + \frac{20}{\sqrt{82 - 2.2 f_{R,1k}}} \quad \text{and} \quad \epsilon_{cu1} = k\,\epsilon_{c1} \quad (2)$$

Téngase en cuenta que f_{cm} (resistencia a compresión media) y $f_{R,1k}$ (resistencia a la flexión residual característica para una apertura en la boca de la fisura de 0.5 mm) deben insertarse en MPa en las Ecs. 1 y 2.

3. DISTRIBUCIÓN DE TENSIONES PARA HRFA EN COMPRESIÓN EN ELU

El Anexo L también permite tener en cuenta la gran tenacidad y ductilidad del HRFA en Estado Límite Último (ELU) —en comparación con el hormigón en masa— al ampliar los parámetros de deformación que definen la distribución parábola-rectángulo. Esto está en la sección L.8.1 (4), que dice lo siguiente:

> La distribución de tensiones según la fórmula (8.4) puede modificarse para HRFA aplicando $\epsilon_{c2} = 0.0025$ y $\epsilon_{cu} = 0.006$.

Estos parámetros son 0.0020 y 0.0035, respectivamente, para hormigón sin fibras. La Fig. 1 esboza el significado de estos parámetros de deformación, ϵ_{c2} y ϵ_{cu}, que definen la ductilidad del material en ELU.

4. EXPLICACIÓN DEL MODELO

La fórmula 5.6 del EC2 [1] es:

$$\frac{\sigma_c}{f_{cm}} = \frac{k\,\eta - \eta^2}{1 + (k-2)\,\eta} \quad (3)$$

donde:

f_{cm} (resistencia a compresión media en la Tabla 5.1)

E_{cm} (módulo de elasticidad medio)

$$k = 1.05\,\epsilon_{c1} E_{cm} / f_{cm}$$

$$\epsilon_{c1} = 7 \cdot 10^{-4} f_{cm}^{1/3} \leq 2.8 \cdot 10^{-4}$$

$$\eta = \epsilon_c / \epsilon_{c1}$$

$$\epsilon_c < \epsilon_{c1} = [2.8 + 14\,(1 - f_{cm}/108)^4] \cdot 10^{-4} \leq 3.5 \cdot 10^{-4}$$

La curva tensión-deformación para hormigón en masa se muestra en la Fig. 2.

La nueva relación tensión-deformación para HRFA utiliza la Ec. 3 pero modifica los valores de algunos de los parámetros para tener en cuenta la ductilidad adicional proporcionada por las fibras. El modelo de HRFA mantiene los valores de f_{cm} y E_{cm}, ya que está comprobado que las fibras tienen poca influencia sobre ellos [21–23]. Sin embargo, la deformación en el pico de la curva aumenta como se expresa en la Ec. 1. El incremento unitario de la deformación para la tensión máxima es $0.03 f_{R,1k}$ ($f_{R,1k}$ en MPa), como se describe en [23]. El resto de los parámetros de la curva de la Ec. 3 siguen siendo los mismos para la parte ascendente de la curva tensión-deformación, es decir, para $\epsilon_c \leq \epsilon_{c1}$.

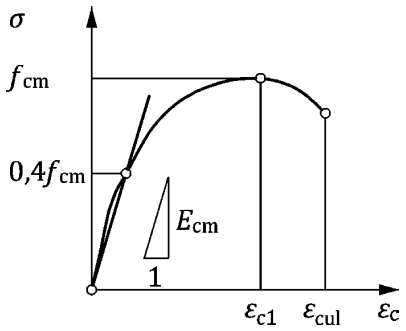


Fig. 2. Curva tensión-deformación para hormigón en masa en compresión (Fig. 5.1, EC2 [1]).

El tramo descendente de la curva después de ϵ_{c1} también se puede representar usando la Ec. 3 siempre que se tome un nuevo valor para el parámetro k, según la Ec. 2. Con este nuevo valor para k, la curva tensión-deformación tiene de nuevo un máximo en $\epsilon_c = \epsilon_{c1}$, e intercepta el eje

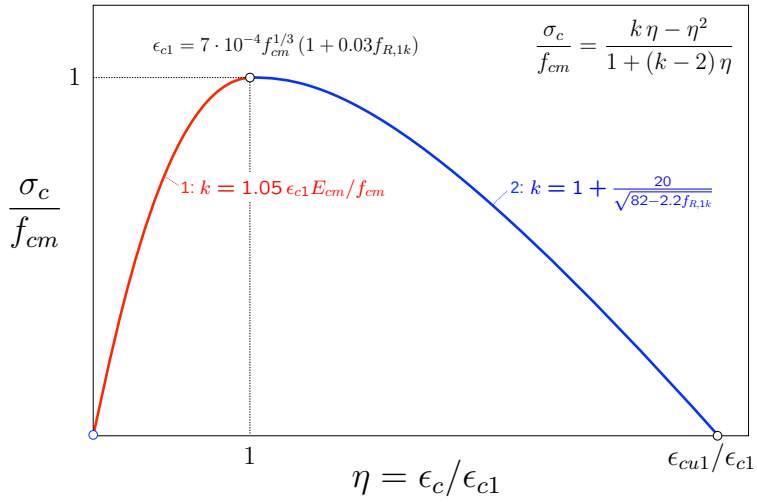


Fig. 3. Representación esquemática de la relación tensión-deformación para HRFA.

de abscisas en $\epsilon_c = \epsilon_{cu1}$, punto en el que $\epsilon_{cu1} = k\,\epsilon_{c1}$. Así, el nuevo valor de k en la Ec. 2 representa el aumento de la deformación última en relación con ϵ_{c1} [21, 23].

Es destacable que el parámetro k toma los siguientes valores para los dos tramos —rama ascendente y descendente— de la curva tensión-deformación:

$$k = \left\{ \begin{array}{lll} 1.05\,\epsilon_{c1}\frac{E_{cm}}{f_{cm}} & \text{for} & \epsilon_c \le \epsilon_{c1} \\ 1 + \frac{20}{\sqrt{82 - 2.2 f_{R,1k}}} & \text{for} & \epsilon_{c1} < \epsilon_c \le \epsilon_{cu1} \end{array} \right\} \quad (4)$$

La curva tensión-deformación para HRFA se representa en la Fig. 3.

5. DISCUSIÓN

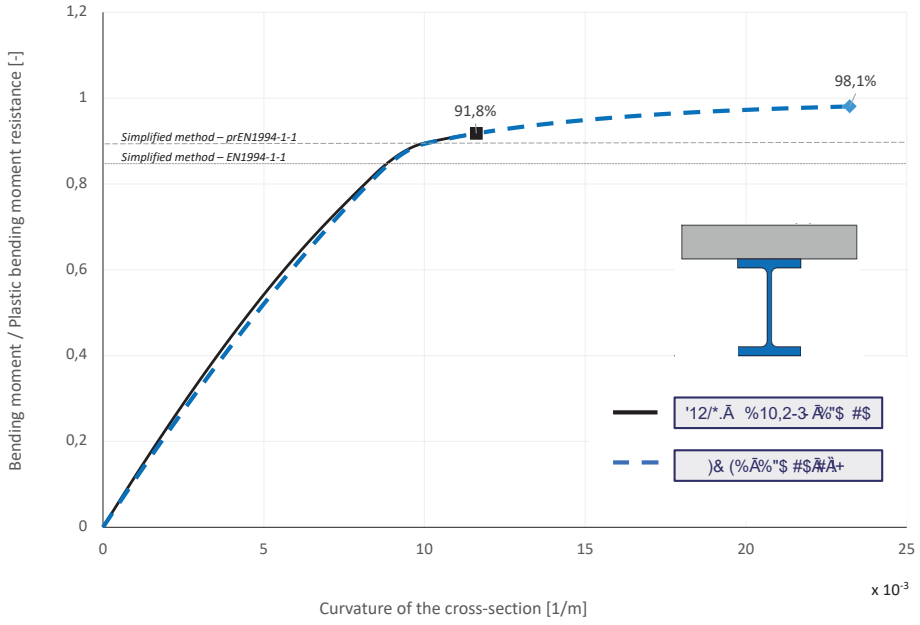
El nuevo modelo y las correlaciones con la base de datos también nos permiten vincular las clases de flexión del Anexo L con la resistencia a la compresión del HRFA, lo que permite una clasificación completa de cualquier HRFA. En la Tabla 1 se muestran las clases de comportamiento a flexión del HRFA en MPa definidas en la Tabla L.2 del EC2 [1], junto con la resistencia mínima a compresión del HRFA necesaria —según las correlaciones con la base de datos— para alcanzar cada clase. Por ejemplo, para obtener una clase de flexión 4.0 b, que corresponde a una resistencia residual a flexión $f_{R,1k}$ entre 4.0 MPa y 4.5 MPa, y una $f_{R,3k}$ entre 2.8 MPa y 3.6 MPa, necesitamos al menos una resistencia media a compresión de 43 MPa (clase de compresión C35/45) o superior. Por lo tanto, el modelo de compresión y los estudios de correlación multivariable permiten una clasificación completa de cualquier HRFA, ya que las clases de compresión y flexión están relacionadas.

Finalmente, mostramos un ejemplo de aplicación del modelo que muestra la mejora en la ductilidad y la resistencia de una sección de viga mixta de acero- HRFA. Consideramos el comportamiento seccional de una viga compuesta por un perfil de acero HEM400 S440 conectado a una cabeza de compresión de HRFA de 150 mm × 850 mm (profundidad × ancho) de clase C35/45 4.0 b. La Fig. 4 compara el gráfico momento-curvatura de este

Tabla 1. Clases de resistencia a flexión para HRFA en relación con la resistencia a compresión necesaria para alcanzarlas, lo que permite una caracterización completa de cualquier HRFA.

Ductility classes	Strength classes SC ($f_{R,1k} \ge SC$)											
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0
a: $f_{R,3k}$	0.5	0.8	1.0	1.3	1.5	1.8	2.0	2.3	2.5	3.0	3.5	4.0
f_{cm}	22	25	28	30	32	35	36	37	40	43	46	48
b: $f_{R,3k}$	0.7	1.1	1.4	1.8	2.1	2.5	2.8	3.2	3.5	4.2	4.9	5.6
f_{cm}	31	34	36	38	40	42	43	45	46	49	51	53
c: $f_{R,3k}$	0.9	1.4	1.8	2.3	2.7	3.2	3.6	4.1	4.5	5.4	6.3	7.2
f_{cm}	40	42	44	46	47	49	50	51	53	55	56	58
d: $f_{R,3k}$	1.1	1.7	2.2	2.8	3.3	3.9	4.4	5.0	5.5	6.6	7.7	8.8
f_{cm}	49	51	52	53	55	56	57	58	59	60	62	63
e: $f_{R,3k}$	1.3	2.0	2.6	3.3	3.9	4.6	5.2	5.9	6.5	7.8	9.1	10.4
f_{cm}	58	59	60	61	62	63	64	64	65	66	67	68

Ā



Ā

5GE#ĀĀ6OWDGALJĀCKQL"ARQS?QBCZĀĀPCAAGYQXĀ?KPSCOAPLJĀMRCPQĀHCRĀKĀMCODBGLĀACOLĀ49)%%Ā;))%Ā
ALKCAQ?BĀĀK?Ā?@CVBGĀLJMOCPGBKĀ%ĀJĀ ^Ā,*%ĀJĀ ÀMOLDBKB?BĀ?KAFLBĀCĀI?PC2Ā*$)*Ā\IXKC?Ā*
ALKQGKR?\ĀLĀ2($)*Ā)#%Ā@Ā\IXKC?ĀBGPALKQGKR?\#Ā*

]\[JVXĀLXWĀNUĀMNĀX]ĀXĀNRXĀaVR]RĀXO'RK[J\$Ā4MNVd\ĀMNĀ
UJĀVNSX[JĀNUĀ[N\R\]NWLRJĀUNaRhWĀXW\RP^NWĀĀ
WX]JKUNWĀNW]XĀNJĀM^L]RURMJMĀĀNLLRhW$$ĀĀ
NSNVYURZOWĀXĀMN,Ā94ĀLXWM^LĀWJĀYJLRMJMĀ
MN[X]JLRhWĀUĀNLLRhWĀW_N[JURPWRORLJ]R_JVNW]NĀ
VJbX[ĀZ^NĀUJĀ\NLLRhWĀJWdUXPJĀLXWĀQX[VRPhWĀRWĀQRK[J\$Ā
Ā
Ā
& Ā*54*2:8054,8Ā
Ā
8UĀXMNUWĀXVY[N\RhWĀ B94ĀNWĀ4ĀWNaXĀMNUĀ
W^N_XĀ(ĀH'IĀRNWĀNWĀJĀVNSX[JĀNUĀ^L]RURMJMĀ
Y[XYX[LRXWJĀXĀ\NLLRhWĀJĀN[XĀ^NĀNO^N[cJWĀ
VJ][RcNĀQX[VRPhWĀXMNUĀRcJĀ[V^UJĀNW\RhW#
MNOX[VJLRNWĀYJ[]NĀNW][WĀ8Ā(ĀH'IĀJ[JĀQX[VR#
PhWĀWĀJ"ĀYN[XĀVKRJĀXYĀ[dVN][XZĀNĀNORWĀWĀ
MNOX[VJLRXZNWĀNYNWĀNWĀ\R\]NWLRJĀXV#
Y[N\RhWĀJĀN\R\]NWLRJĀUNaRJNWĀ^XJĀWĀN\#
YUJcJVRNWĀXN[]^[JĀWĀKXLJĀNĀ\^[JĀNĀ+ĀV$Ā
8UĀWNaXĀJVKReWĀN[VR]NĀNWMUXĀJUX[NĀNĀ
MNOX[VJLRZWĀJ[JL]N[RcJWĀNJĀ[dKXUJ#[NL]dW#
P^UXĀJ[JĀ>EĀJĀ&$(+ĀĀYRLXĀNJĀJ[dKXUJ!ĀĀ$,&ĀĀ
VN\N]JĀMNUĀ[NL]dWP^UX!$Ā
Ā
8UĀW^N_XĀVXMNUXĀMN[R_JĀMNUĀN\]^MRXĀV^U]R_JĀ
Na]NW\KĀ\NĀMNJĀX\"ZĀNĀJVKReWĀX\ĀN[VR]RJĀUJ#
LRXWUJĀUJ\NMĀNĀ\R\]NWLRJĀNaRhWĀNaXĀLXWĀ
UJĀN\R\]NWLRJĀLXVY[N\RhWĀL\N\J[RJĀMR\NgJ\ĀWĀ
;B94Ā MĀJĀ[N\]JLRhWĀZ^N[RM#ĀVR\VX"]ĀVKReWĀ
Y[XYX[LRXWJWĀXĀSNVYUXĀWX]JKUNWĀX[JĀNUĀ
M^L]RURXKJNĀVRWĀJĀRPJĀRa]J"Z\NĀ^NMPRĀJ[NUĀ
MXKUNĀWMXJĀJKNcMNĀXVY[N\RhWĀNJ94Ā NWĀ
LXVYJ[JLRhXWJMQX[VRPhWRK[JĀJR\VJĀ
[N\R\]NWLRJĀJĀLXVY[N\RhW$Ā

Ā

(.7(+,*030,4958Ā

Ā
>X\Ā^]X[N\JP[JMNLNWĀRWJWLRJLRhWĀVR\]N[RKĀ
6RNWLRĀWX_JLRJW"ĀMNXĀ[XbNL]XĀ7(&'/#
&/(.B5#6)'Ā bĀBD6#(&'-#,-),#)"Ā bĀMNUĀ=^W]JMNĀ
6XV^WRMJMNĀJ\]RUUJ#>JĀWLQJ"JĀ][J_e\ĀMNUĀ
Y[XbNL]XĀC5A>G%Ā'/%'.&+&'%&&&((&$Ā
Ā
Ā

7,-,7,4*0(8Ā

Ā
%Ā13<!Ā3]ZWKWĀMJ[QOWĀKĀVKZMZKĀZM[#ĀĀ\%"%.Ā
5MVMZJĀMLĀĀ@]TMNĀJQTLQVOJQĀLONWĀKQ^QTĀ
[\Z]K\]ZMNĀ3<%--&"%"%&&&MZ[QWWĀV^MUJMĀĀ
&$&&!ĀI^IQTIJTMĀI\ĀJW\PĀC<3ĀIVLĀ13<Ā_MJ[Q\M[ĀĀ&$&&
&ĀĀ MĀĀ P!Ā#Ā PWĀ WUXZM[[QMĀMPI^QWJĀWĀQZM
ZQWKMLĀWVKMĀĀ_ QPĀMVLPWWSM[ĀMĀTQZM[Ā
; I\MQT[ĀĀ(Ā&$%)Ā((&g%(),#Ā
'#Ā@#Ā< M^MĀ8#Ā4MZVIVLMĀĀ TUMQ!Ā1 WUXZM[[QMĀ
JMPI^QWJĀWĀ\MĀQZMĀQWKMĀWVKMĀĀZ]K]ZTĀ
1 WVKMĀ*Ā%Ā&$) Ā%g,#Ā
(#Ā8#ĀIZZWĀ#ĀQO]MQZ4[!M`]ZITMPI^QWJĀ4@1.Ā
\M[\QVQWĀJWLMTQĀWQZVIWĀ\ĀMZQITQĀQ^QTĀ
JPKQVMZQWĀ--- Ā"%g"-# Ā
)#Ā4#Ā MVKIZWĀ#@]b]\QĀ5 #ĀAXILMĀ#Ā_ IUa!Ā\ZM[["
[\Z QWJĀMPI^QWJĀWĀ\MĀQZMĀQWKMĀWVKMĀQWJĀ
KWJZM[QWĀW]ZITĀWJĀ I\MQT[QWJĀQTĀVOQMQWĀ
&$Ā&$$, Ā&))g&*'#Ā
*#Ā4#Ā0 MVKIZWĀ#@]b]\QĀ5 #ĀAXILMĀ3`XMQJMVITĀ
\M[\[#ĀMZQWKMĀWLMTQWQWĀ1QWĀWJZM[[QWV!Ā
4ZI; 1WĀ&$$+!ĀX#Ā)-g%**Ā

7. P. Song, S. Hwang, Mechanical properties of high-strength steel fibre-reinforced concrete, Construction and Building Materials 18 (9) (2004) 669– 673.
8. K. Marar, O. Eren, T. Çelik, Relationship between impact energy and com- pression toughness energy of high-strength fibre- reinforced concrete, Materials Letters 47 (2001) 297–304.
9. J. Thomas, A. Ramaswamy, Mechanical properties of steel fibre-reinforced concrete, Journal of Materials in Civil Engineering 19 (2007) 385–392.
10. F. Bayramov, C. Tasdemir, M. Tasdemir, Optimisation of steel fibre reinforced concretes by means of statistical response surface method, Cement and Concrete Composites 26 (2004) 665–675.
11. B. Jo, Y. Shon, Y. Kim, The evaluation of elastic modulus for steel fibre reinforced concrete, Russian Journal of Nondestructive Testing 37 (2001) 152– 161.
12. F. Aslani, S. Nejadi, Self-compacting concrete incorporating steel and polypropylene fibres: Compressive and tensile strengths, moduli of elasticity and rupture, compressive stress–strain curve, and energy dissipated under compression, Composites Part B: Engineering 53 (2013) 121–133.
13. Y. Şahin, F. Köksal, The influences of matrix and steel fibre tensile strengths on the fracture energy of high-strength concrete, Construction and Building Materials 25 (4) (2011) 1801–1806.
14. P. Cachim, J. Figueiras, P. A Pereira, Fatigue behaviour of fibre-reinforced concrete in compression, Cement and Concrete Composites 24 (2) (2002) 211– 217.
15. B. Barragán, R. Gettu, M. Martín, R. Zerbino, Uniaxial tension test for steel fibre reinforced concrete — A parametric study, Cement and Concrete Composites 25 (7) (2003) 767–777.
16. A. Medeiros, X. Zhang, G. Ruiz, R. Yu, M. de Souza Lima, Effect of the load- ing frequency on the compressive fatigue behaviour of plain and fibre reinforced concrete, International Journal of Fatigue 70 (2015) 342–350.
17. H. Dhonde, Y. Mo, T. Thomas, C. Hsu, J. Vogel, Fresh and hardened properties of self-consolidating fibre-reinforced concrete, ACI Materials Journal 104 (5) (2007) 491–500.
18. K. Marar, O. Eren, I. Yitmena, Compression specific toughness of normal strength steel fibre reinforced concrete (NSSFRC) and high strength steel fibre reinforced concrete (HSSFRC), Materials Research 14 (2) (2011) 239– 247.
19. F. Wafa, S. Ashour, Mechanical properties high strength fibre reinforced concrete, ACI Materials Journal 89 (5) (1992) 449–455.
20. M. Tabatabaeian, A. Khaloo, A. Joshaghani, E. Hajibandeh, Experimental investigation on effects of hybrid fibres on rheological, mechanical, and durability properties of high-strength SCC, Construction and Building Materials 147 (2017) 497–509.
21. F. Köksal, A. Ilki, M. Tasdemir, Optimum mix design of steel-fibre-reinforced concrete plates, Arabian Journal for Science and Engineering 38 (11) (2013) 2971–2983.
22. G. Tiberti, F. Germano, A. Mudadu, G. Plizzari, An overview of the flexural post–cracking behaviour of steel fibre reinforced concrete, Structural Concrete 19 (2018) 695–718.
23. G. Ruiz, Á. De La Rosa, S. Wolf, E. Poveda, Model for the compressive stress- strain relationship of steel fibre-reinforced concrete for non-linear structural analysis, Hormigón y Acero 69-Suppl. 1 (2018) 75–80.
24. G. Ruiz, Á. De La Rosa, E. Poveda, Relationship between residual flexural strength and compression strength in steel-fibre reinforced concrete within the new Eurocode 2 regulatory framework, Theoretical and Applied Fracture Mechanics 103 (2019) 102310.
25. Á. De La Rosa, G. Ruiz, E. Poveda, Study of the compression behaviour of steel-fibre reinforced concrete by means of the response surface methodology, Applied Sciences 9:24 (2019) 5330.
26. G. Ruiz, Á. De La Rosa, E. Poveda, R. Zanon, M. Schäfer, S. Wolf. Compressive behaviour of steel-fibre reinforced concrete in Annex L of new Eurocode 2, Hormigón y Acero (2022).
27. R. Zanon, M. Schäfer, G. Ruiz, Á. De La Rosa, Q. Zhang. Steel-fibre reinforced concrete in composite structures as a means to increase resistance and ductility. Stahlbau 91, H. 12, S. (2022) 801–811.
28. M. Sargin, Stress-strain Relationship for Concrete and the Analysis of Structural Concrete Sections, Studies series, Solid Mechanics Division, University of Waterloo, 1971.

CARACTERIZACIÓN DE REFRACTARIOS DE MgO-Al_2O_3-GRAFITO MEDIANTE EL ENSAYO BRASILEÑO
THE BRAZILIAN TEST FOR THE CHARACTERIZATION OF MgO-Al_2O_3-GRAPHITE REFRACTORIES

Antonio H. de Aza[1], Sara Serena[1], Patricia Acosta[2], Esther Quirós[2], Juan F. Almagro[2] Carmen Baudín[1*]

[1]Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Kelsen 5, 28049 Madrid
[2]Technical Department, ACERINOX EUROPA, S.A.U. Polígono Industrial Palmones | 11379, Los Barrios (Cádiz)
[*] Persona de contacto: cbaudin@icv.csic.es

RESUMEN

Los refractarios de óxido-grafito son ejemplo del nuevo paradigma de materiales para aplicaciones extremas del último cuarto del siglo XX: materiales que resisten gracias a cambios microestructurales “in situ”; experimentan reacciones a alta temperatura entre las fases no compatibles, incluso sin estar en contacto con agentes agresivos. En estas reacciones interviene la atmósfera y tienen gases como productos. Por ello, para analizar los procesos de corrosión es preciso considerar todo el revestimiento, además de analizar la interacción directa del material con el metal fundido y la escoria. Se ha establecido una metodología para el análisis post-mortem de revestimientos de MgO-Al_2O_3-grafito consistente en detectar las posibles diferencias entre las propiedades físicas – densidad, porosidad – y la integridad estructural de las distintas zonas del revestimiento e identificar las nuevas fases formadas y sus características morfológicas. La caracterización se realiza a partir de discos extraídos de distintas zonas. Para el análisis de la integridad estructural se ha propuesto el ensayo brasileño. Dado que la fractura ocurre por tracción uniaxial en el plano diametral de la probeta, las superficies de fractura muestran la microestructura del material ensayado sin modificar. En este trabajo se describe la metodología propuesta y se discute la validez del ensayo mecánico propuesto a partir del análisis estadístico de los valores de la tensión de fractura. Se han analizado los efectos del tamaño y de la orientación de la carga aplicada.
.

PALABRAS CLAVE: Refractarios; Corrosión; Ensayo brasileño; MgO; Grafito

ABSTRACT

Oxide-graphite refractories are an example of the new paradigm of materials for extreme applications in the last quarter of the 20th century: materials that resist thanks to "in situ" microstructural changes; they undergo high-temperature reactions between non-compatible phases, even without being in contact with aggressive agents. In these reactions, gases are reactants and products. Therefore, to analyze corrosion it is necessary to consider the entire width of the remaining lining, in addition to analyzing the direct interaction of the material with the molten metal and slag. A methodology for the post-mortem analysis of MgO-Al_2O_3-graphite lining has been established. It consists of detecting the differences between the physical properties – density, porosity – and the structural integrity of different zones of the post-mortem lining and identifying the new phases their morphological characteristics. The characterization is made from discs extracted from different zones. Structural integrity is characterized by means of the Brazilian test. As fracture occurs by uniaxial tension from the central part of the diametral plane of the specimens, the fracture surfaces reveal the microstructure of the tested material. In this work, the basics of the methodology are described and the validity of the mechanical test proposed is discussed from statistical analyses of the strength values using the Weibull distribution. The size and orientation effects have been analyzed.

KEYWORDS: Refractories; Corrosion; Brazilian test; MgO; Graphite

1. INTRODUCTION

Oxide-graphite refractories are an example of the new paradigm of materials for extreme applications in the last quarter of the 20th century: materials that resist thanks to "in situ" microstructural changes. In particular, MgO-graphite based bricks have been an essential part of the development of the steel melting shop practice since the medium 70´s.

The constituents of MgO-graphite based refractories present a wide range of sizes and shapes. The size of MgO aggregates is in the range of mm while the matrix is constituted by particles of less than 500 μm. Moreover, graphite flakes present high aspect ratios. Thus, they are

heterogeneous materials which properties might present anisotropy due to graphite orientation during pressing of the brick when fabrication, as observed for strength [1].

Regarding thermodynamic stability, the main characteristic of MgO-graphite based refractories is their mixed character oxide-non-oxide [2]. Therefore, under the usual working conditions of the melting shop, the two primary constituents are not thermodynamically stable. The oxidation of the graphite at temperatures over 600ºC and the carbothermal reduction of magnesia are main sources of brick instability.

As-fabricated MgO-graphite based bricks are unfired, being the binding between the ceramic constituents of Van der Waals type. Binding is reached by means of organic binders, mostly phenolic resins. In the as-fabricated state bricks present very low porosity (2–5 vol%), determined by the characteristics of the raw materials, the type of binder and the way it is added to the mix, and the pressing efficiency.

The loss of volatile components of the binders, as well as the inherent instability of the main constituents of the bricks lead to porosity increase during the use. The reduction of impurities is an added porosity source: SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, and alkali oxides are the most prevalent reducible species. Metal constituents, such as Al or Si, were initially added on the basic premise that a metal with greater tendency to oxidize via the corresponding oxide formation will protect the carbon phase. However, most investigations report the formation of new phases through the brick (e.g: [3-4]). Nowadays, improved materials also include other ceramics such as SiC, Al_2O_3 and/or $MgAl_2O_4$ that might also participate in reactions occurring in the lining during use.

Most reactions involve the constituents of the bricks together with those of the liquid metal and the slags, and the atmosphere, thus, they have gases as reactants or products. Therefore, gradients of the reaction products through the lining are observed in the post-mortem analyses.

Post-mortem corrosion studies are a basic tool to analyze the material behavior. In the standard methodology used for oxide linings (e.g: [5]), attention is first given to the working layer, in which direct contact of the material with the corrosive agents occurs. Then, slag penetration and reaction in the more internal layers are analyzed until the composition corresponds to the one of the “as received” material, marking the end of the corrosion extension. This classical approach has been applied to MgO-graphite based bricks, attempting to understand the chemistry of the working face interactions [6]. However, such studies have the main drawback that the actual microstructure of the hot face interacting with the external agent is unknown. In reactions occurring in MgO-graphite based linings, most reactants or products are gases that might migrate through the lining, even to the cold face where reactions would also occur. It is important to consider that MgO-graphite based materials have high thermal conductivity thus, the temperatures reached though the lining can be relatively high, even reaching 1200-1400ºC [1].

We have proposed a methodology for the analysis of corrosion in MgO-graphite linings that accounts for the potential changes through the whole lining. The experimental campaign is based in the independent characterization of different zones of the post-mortem specimens. The characterization is made from discs extracted from the different visually identified areas. Structural integrity is characterized by means of the Brazilian test. The modifications experienced by the material are clearly identified in the central parts of the fracture surfaces, since the latter occurs by uniaxial traction in the diametral plane of the specimen.

In this work, the basics of the methodology are described and the validity of the mechanical test proposed is discussed from statistical analyses of the strength values using the Weibull distribution.

2. PROPOSED METHODOLOGY

2.1. Visual inspection of the post-mortem pieces

Figure 1 shows the typical aspect of the post mortem blocks received.

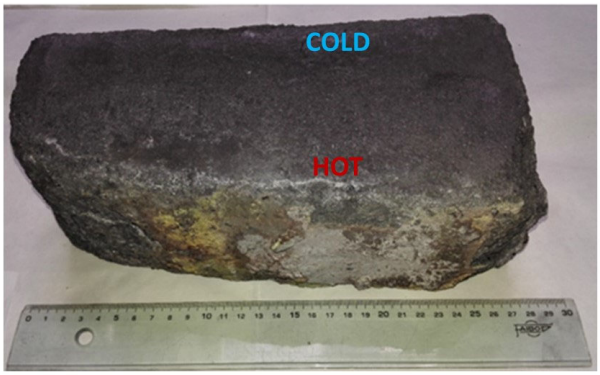


Figure 1: Typical macroscopic aspect of the post-mortem blocks received. The zones of the brick in contact with the liquid metal and slag (HOT) and the back of the brick in contact with the security lining (COLD) are signaled.

Figure 2 shows a scan image of a section cut perpendicular to the face in contact with the liquid metal and/or slag during use (working face). The biggest microstructural features in the brick are magnesia (MgO) aggregates of diameters to 2-3 mm. In the post-mortem sections three different zones were identified. A very thin layer is observed in the part of the brick that was in direct contact with the metal and slag during use. Two different zones are identified at the interior of the block: a clear one just behind the first thin layer (Hot), and a dark one deeper inside the brick (Cold).

Figure 2: Macroscopic aspect of the brick (scanner). Transverse section of the central part of the post-mortem block in which the clearer (Hot) and the darker (Cold) zones are observed. Circles show the geometry of the specimens of 18 mm diameter extracted for testing.

In the case shown in figure 2, the width of the post-mortem section was about one third of that of the new brick and the widths of the Hot and Cold parts were about 2/5 and 3/5 of the whole sections, respectively.

2.2. The Brazilian Test

The Brazilian test, also named Diametral Compression of Discs Test (DCDT) is an indirect method of assessing the tensile strength of brittle materials. It was independently introduced for concretes by Carneiro [7] in Brazil, and Akazawa [8], in Japan, in 1943. Since then, it has been profusely used especially for testing rocks and concretes. Figure 3 shows a schema of the test and the aspect of tested specimens. A disc specimen is placed between two loading plates and compressed (Fig. 3 a). Compression induces tensile stresses normal to the diametral plane of the disc/cylinder, which are essentially constant over a region around the center (Fig. 3 b). In addition to the tensile stresses, there are compressive ones that variate from a minimum at the center of the disc to a maximum just underneath the loading plates. Valid tests give as result specimens split through the central plane, cracks growth through the compression zone are observed at both ends of the central crack (Fig. 3 c-d). This simple stress distribution is accurate especially for brittle

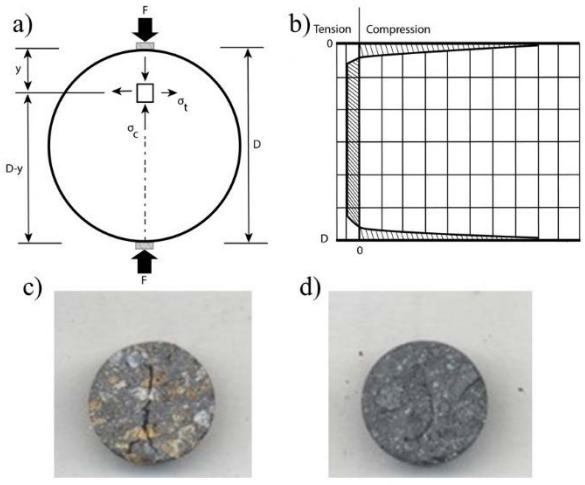


Figure 3: Schema of the Diametral Compression of Discs Test a) and the stresses developed through the diametral plane of the specimen b). Aspect of tested MgO-C-based refractory specimens of 18 mm diameter from the New c) and post-mortem d) bricks.

materials with relatively low Young´s modulus, such as refractories. There are three facts that make this method especially adequate for brittle materials, as compared to the common 3- or 4-points bending tests. First, results are independent from the surface state of the specimen because fracture occurs through the diametral plane. Second, much bigger portion of the specimen microstructure is tested than it is in bending. Thus, a lower number of specimens is needed for a meaningful characterization of the material. And, third, the fabrication of disc shaped specimens is relatively easy as compared to the bending bars.

The indirect tensile strength is calculated assuming that failure occurs for maximum tensile stress, i.e., at the center of the disc. For valid tests, the suggested formula for calculating the splitting tensile strength σ_f (MPa) is given by Eq. (1) [9]:

$$\sigma_f = 2 \cdot P / \pi \cdot D \cdot t \qquad (1)$$

Discs with width/radius ratios from 0.5 to 1 are recommended for testing.

2.3. Weibull analysis

Brittle fracture occurs due to the propagation of pre-existent defects subjected to the applied stresses. Consequently, the values of failure stress of components with the same geometries and sizes and subjected to nominally identical stresses are variable. Then, the strength of ceramics is not an intrinsic property which experimentally determined values fit well to a normal distribution such as toughness.

The analysis of the distribution of strength values of advanced ceramics is based on the weakest link hypothesis: the material volume has a population of non-interacting flaws and complete failure happens as soon as one of these flaws, the critical defect, starts to grow. On this basis, the probability distribution of strength is well described by a two parameter Weibull function. The probability, P_f, that a ceramic component will fail under an applied tensile stress, σ, is given by the cumulative distribution function expressed by Eq. (2) [10]:

$$P_f = 1 - exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m\right] \qquad (2)$$

Where σ_θ and m are the characteristic strength and the Weibull modulus, respectively.

The characteristic strength, σ_θ, is the stress value for a failure probability of 63.2%, and it depends on the geometry and size of defects in the material and their orientation versus the applied stresses. Thus, for one material, σ_θ is specific of the stress distribution and the component size. Consequently, the experimental values of σ_θ are determined by the testing procedure.

The parameter m is the Weibull modulus, which was initially considered as a material empirical parameter with no relationship with the micro or macrostructure. It

was later demonstrated by Jalatiyaka and Trustrum [11] that *m* is determined by the flaw size distribution of the material provided the number of flaws involved is sufficiently large.

The Weibull analysis is used to establish the relationships between the strength distributions for different stress states and specimen sizes through the concept of effective volume. For two series of specimens of the same material tested under two different conditions, 1 and 2, the Weibull analysis establishes the following relationship between the characteristic strength values, σ_1 and σ_2:

$$(V_1/V_2)^{1/m} = \sigma_2/\sigma_1 \qquad (3)$$

Where V_1 and V_2 are the effective volumes associated to the stress conditions 1 and 2. The effective volume can be interpreted as the size of an equivalent uniaxial tensile specimen that has the same probability of failure as the test specimen or component; it is determined by the geometry of the component and the stress distribution and it is a function of the Weibull modulus, m [10].

2.4. Mechanical testing

Considering the widths of the zones identified in the post-mortem specimens (Fig. 2), testing of discs of diameter of ≈ 18 mm by DCDT was selected for the mechanical characterization. Such specimens are relatively easily drilled from the post-mortem sections. Moreover, as the specimens are split in two parts with the central zone of the fracture plane subjected to tensile stresses, the microstructure in the fracture surfaces remains practically unmodified, being relatively easy to differentiate phases by morphology and shades in the scanning microscope. The width of the discs was chosen as ≈ 8 mm, in order to be close to the maximum value to keep the recommended ratio width/radius.

In order to have a meaningful characterization of materials, it is necessary to assure that the tested volume is representative of their microstructure. In this regard, it has been necessary to assure the representativity of the selected specimens, of widths about 3-4 times the size of the biggest microstructural features (2-3 mm), and in which the graphite flakes could be oriented during pressing. In this paper the validity of the proposed methodology is discussed on the basis of an experimental campaign performed using specimens of new bricks. Density measurements and Weibull distributions of strength have been used as parameters.

3. EXPERIMENTAL

New bricks of two different qualities used for the slag zones of linings of converters for stainless steel were used to analyze the validity of the proposed methodology. Both were MgO-graphite based and they had different secondary phases. The main difference was the presence of Al_2O_3 and Al in one of them (QA) and presence of $MgAl_2O_4$ in the other (QAM). The sizes of the biggest MgO aggregates were similar in both of them (≈2-3 mm). From QAM, two different bricks were characterized while for QA all tests were performed with specimens from one brick.

Disc specimens from different zones of the bricks were diamond machined and the parallelism between the two faces was carefully checked. Large (38 mm diameter and ≈ 8 mm thickness) and small (18 mm diameter and ≈ 8 mm thickness) specimens were machined from one brick of QAM and small specimens were machined from both bricks of QAM and the brick of QA. The geometrical density of a total of 60 specimens from 10 different sections of the new bricks was determined and values of the different sections were compared to check potential heterogeneities.

For all mechanical tests, specimens were placed between two stainless steel loading plates using carton pads to avoid friction. Load was applied using 0.5 mm/min rate for the displacement of the loading frame in a universal testing machine. The load-displacement curves were recorded during the tests and the failure loads were identified as those corresponding to the first load drop in the curves. For a test to be valid failure should occur through the diametral plane.

For each kind of specimens described above, two series of tests were performed with the load parallel or perpendicular to the pressing direction of the bricks when fabricated. The strength values of specimens of different sizes and tested using different load direction were analyzed independently. The Weibull distributions of strength values of a minimum of 23 valid tests for each kind of specimens and loading direction were built following the European Standard [12]. The 90% confidence limits were used to assure the Weibull parameters.

4. RESULTS AND DISUSSION

There were no differences between the values of the geometrical densities as a function of the localization in the bricks. The average of a total of 60 values for specimens of 18 mm diameter was calculated for each quality. Densities of 3.07 ± 0.02 g/cm^3 and 3.13 ± 0.02 g/cm^3 were found for QAM and QA, respectively.

The Weibull parameters of the distributions of DCDT strength values for the different series of tests are summarized in table 1. There are no statistically significant differences between brick 1 QAM and brick 2 QAM for nominally the same kind of specimens: small perpendicular and small parallel. This fact, together with the coincidence of the density values for specimens of different zones/bricks, supports the homogeneity of the material at the level of the sizes of the small specimens proposed here.

Considering the similarity of strength distributions for the two bricks, new Weibull analyses were performed using all the values (brick 1 and brick 2) for small specimens tested with the load applied perpendicular and parallel to the pressing directions of the bricks. The Weibull parameters are also included in table 1. There are no statistically significant differences between the characteristic strength corresponding to specimens tested with the load parallel and perpendicular to the pressing direction of the bricks when fabricated. However, the Weibull modulus of the distribution of the perpendicular specimens is significantly lower than that of the parallel ones. The characteristic strength values for QA follow the same trend. For this quality, there are no statistically significant differences between the Weibull modulus of perpendicular and parallel specimens.

Table 1: Tests performed and Weibull parameters of the corresponding strength distributions. Values of the Weibull modulus (m) and characteristic strength (σ_0) and 90% lower (LCL) and upper (UCL) limits. N is the number of values used for the analysis. QAM: material with MgO-C-Al_2MgO_4; QA: material with MgO-C-Al Diameters 18 and 38 mm for small and large specimens, respectively. Directions of application of the load: perpendicular (Pe) and parallel (Pa) to the pressing direction of the bricks when fabricated.

Quality and brick	Size and direction		Value	90% LCL	90% UCL	N
QAM Brick 1	Small Pe	σ_0	5.8	5.6	6.1	29
		m	7.2	5.7	9.1	
	Small Pa	σ_0	6.2	6.0	6.4	28
		m	9.9	8.1	12.2	
QAM Brick 2	Small Pe	σ_0	5.7	5.5	6.0	37
		m	7.1	5.7	8.9	
	Small Pa	σ_0	6.3	6.1	6.6	25
		m	9.4	7.6	11.5	
	Large Pe	σ_0	6.2	5.9	6.6	23
		m	7.6	6.2	9.2	
	Large Pa	σ_0	5.3	5.1	5.4	27
		m	10.4	7.8	13.8	
QAM Bricks 1 and 2	Small Pe	σ_0	5.8	5.6	6.0	66
		m	7.4	6.3	8.6	
	Small Pa	σ_0	6.2	6.0	6.4	53
		m	10.0	8.7	11.4	
QA	Small Pe	σ_0	7.4	7.1	7.6	29
		m	8.0	6.8	10.1	
	Small Pa	σ_0	7.5	7.2	7.7	29
		m	8.9	7.2	11.0	

In respect to the size of the specimens (QAM), for each testing direction there are no significant differences between the Weibull modulus of small (brick 1+2) and large specimens (brick 1) (Table 1). The characteristic strength is statistically significant lower for the large parallel specimens than for the small parallel ones, while values for small and large specimens are coincident for the perpendicular specimens.

Families of specimens of the same homogeneous and isotropic material present similar defect populations. Thus, specimens of homogeneous and isotropic materials subjected to the same loading conditions should present the same Weibull parameters. Series of specimens presenting different Weibull modulus can be due to specimens with different defect distributions, as might occur for heterogeneous materials, or in which the fracture processes are not the same. Considering the similarity of the strength values of parallel and perpendicular series of specimens, it is more probable the second reason. In fact, aggregates are widely identified as critical defects in refractories because they are the largest microstructural features.
Figure 4 shows the aspect of the graphite flakes in the

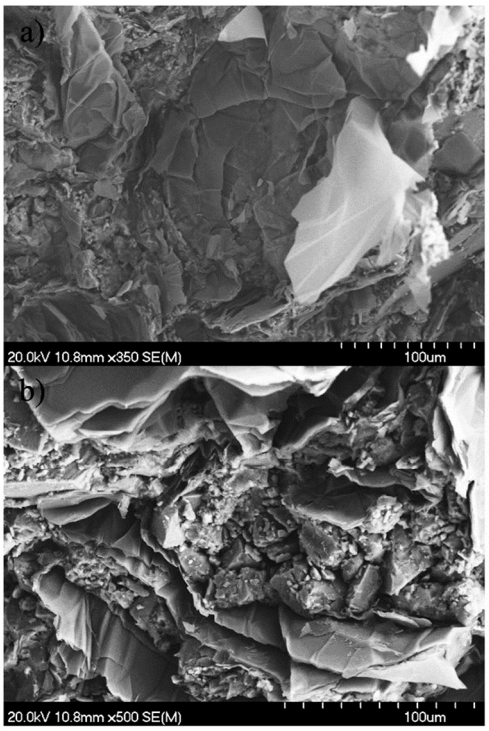


Figure 4: Aspect of the graphite flakes in the fracture surfaces. Graphite flakes oriented with their basal direction parallel to the loading direction a). Graphite flakes oriented perpendicular to the loading direction b).

fracture surfaces. Fracture of the graphite flakes oriented with their basal direction parallel to the loading direction occurs by separation of the different layers (Fig. 4 a) while those oriented perpendicular to the load act as bridges before being pulled out (Fig. 4 b). Such a long-range toughening mechanism has been identified in other MgO-graphite based bricks [13]. This later toughening process leads to narrower strength distributions due to defect size tolerance and, consequently, to higher values of the Weibull modulus. The higher the proportion of

reinforcing elements - i.e: of flakes perpendicular to the loading direction -, the higher the Weibull modulus.

As observed and quantified in other MgO-graphite based materials [1], graphite flakes orientate perpendicular to the loading direction preferentially. Thus, a higher number of flakes capable for toughening (Fig. 4 b) are present in the fracture plane when the specimens are tested with the load parallel to the pressing direction. This is the case of the parallel small and large specimens tested here, which present higher Weibull modulus.

The capability of graphite flakes to be oriented during pressing would depend on their characteristics, in particular, size, and the mixing process. The Weibull parameters of specimens of quality QA do not present statistically significant differences even though the Weibull modulus for the parallel specimens is slightly higher. This would mean a lower number of oriented graphite flakes to be present in this material.

Summarizing, by keeping the orientation of the load parallel or perpendicular to the pressing direction of the bricks when fabricated, it is possible to avoid the effect of material anisotropy on the variability of strength results. In this way, testing of disc specimens of the same width and diameters 18 and 38 mm, gives Weibull distributions with the same modulus, m, which would correspond to the same material. Thus, the smallest diameter is adequate for the testing of MgO-graphite based specimens. The parallel orientation is proposed because of the higher reliability of the materials for this orientation.

5. CONCLUSIONS

The validity of DCDT tests of specimens of 18 mm diameter and 8 mm width to characterize the structural integrity of MgO-graphite based bricks with MgO aggregates of 3-4 mm of diameter has been demonstrated. An anisotropy effect due to the toughening effect of graphite flakes has been identified. Testing of specimens applying the load in direction parallel to the pressing direction is proposed to account for maximum reliability of results.

AKNOWLEDGEMENTS

CERES project (Misiones CDTI 2020, Ministry of Science and Innovation- ERDF (European Regional Development Fund).
M. Perera ans B. Latrimouille. Université de Limoges (France)-Federation for International Refractory Research and Education (FIRE). T. Galicier. Polytech Orleans (France).

REFERENCIAS

[1] C. Alvarez, C. Baudín. Influence of Graphite Flake Orientation on Textural Modifications of Graphite-based Refractories at High Temperature. pp. 108-115, UNITECR´95 vol.3, Technical Association of Refractories, Japan, 1995.

[2] C. Baudín. High temperature mechanical behavior of magnesia graphite refractories. Ceramic Transactions vol 125. The American Ceramic Society, USA 2001.

[3] C. Baudín, C. Alvarez, R.E. Moore. Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories, Part I: Effects on Texture and High Temperature Mechanical Properties. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3529-38.

[4] C. Baudín, C. Alvarez, R.E. Moore. Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories, Part II Effects of Graphite and Aluminum Contents in Generic Products. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3539-48.

[5] P. Pena, E. Criado, J.J. Bakali, C. Baudín. Dynamic corrosion of Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 and Cr_2O_3-containing refractories by molten frits. Part II: microstructural study. J.Eur. Ceram. Soc., 31 (2011) 705-714.

[6] W.A. Calvo, P. Pena, A.G. Tomba Martinez. Post-mortem analysis of alumina-magnesia-carbon refractory bricks used in steelmaking ladles. Ceram. Int. 55 (2019) 185-196.

[7] F.L.L.B. Carneiro. A new method to determine the tensile strength of concrete. Proceedings of the 5th meeting of the Brazilian Association for Technical Rules ("Associação Brasileire de Normas Técnicas—ABNT") (1943).

[8] T. Akazawa. New test method for evaluating internal stress due to compression of concrete: the splitting tension test. J Japan Soc Civil Eng 29 (1943) 777–787.

[9] ASTM (2008) D 3967-08: Standard test method for splitting tensile strength of intact rock core specimens. ASTM International, West Conshohocken, USA.

[10] C. Rodríguez, C. Quintana, J. Belzunce, C. Baudín. Strength of advanced ceramics by the Small Punch Test. Proposal of a simple empirical equation for the Weibull effective volume. J. Eur. Ceram.Soc. 42 (2022) 7620–763.

[11] A.S. Jayatilaka and K. Trustrum, Statistical approach to brittle fracture, J. Mater. Sci. 12 (1977) 1426-1430.

[12] UNE-EN 843–5:2006. Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 5: Statistical analysis (Endorsed by AENOR in January of 2007).

[13] S.E. Gass, A.G. Tomba Martinez, P. Galliano, N. Bellandi, C. Baudín. Effect of microstructural modifications at high temperature on the work of fracture of magnesia-graphite refractories. Proceedings of UNITECR 2017, paper ID 266. Ed. ALAFAR (2017).

ESTUDIO DE LA TENACIDAD A FRACTURA (MODO I) PARA LA MARGA AZUL DEL GUADALQUIVIR

P. Olivares-Rodríguez[ab*], M.T. Aranda[a], M. Vázquez-Boza[b], P. Durand[b]
[a]Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, E.T.S. de Ingeniería, Universidad de Sevilla
Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, España
[b]Departamento de Estructuras de Edificación e Ingeniería del Terreno, E.T.S. de Arquitectura, Universidad de Sevilla
Av. Reina Mercedes 2, 41012 Sevilla, España
[*]Persona de contacto: polivares@us.es

RESUMEN

La Mecánica de la fractura es una disciplina ampliamente desarrollada para un variado rango de materiales utilizados en aplicaciones científicas e ingenieriles. Sin embargo, para el caso de materiales tipo suelo y roca, las herramientas y aplicaciones necesarias para entender los procesos de fractura que pueden desarrollar son actualmente una labor en proceso. Este trabajo supone un primer paso en un futuro proyecto de investigación acerca de la caracterización y modelización del comportamiento a fractura en suelos arcillosos, de la mano de la mecánica de suelos parcialmente saturada y la plasticidad, las cuales tienen una alta influencia en este tipo de materiales. Como objetivo, se estudia el procedimiento para obtener una relación lineal específica entre la tenacidad a la fractura en modo I y la succión para la marga azul del Guadalquivir, en un rango de comportamiento frágil. Para obtener dicha relación, se ha realizado una campaña experimental de ensayos mediante una serie de probetas semicirculares con diferentes succiones sometidas a flexión en tres puntos. En cuanto a los resultados, se obtienen las relaciones de comportamiento para el estudio cualitativo del comportamiento del material, y se hace uso de la regresión lineal para obtener finalmente la relación explícita. Los resultados muestran de forma general que un aumento en la succión influye en un comportamiento más frágil asociado a un incremento de K_{Ic}.

PALABRAS CLAVE: marga azul, succión, probeta semicircular, tenacidad a fractura, mecánica de la fractura

ABSTRACT

Fracture mechanics is a widely developed discipline for a wide range of materials used in scientific and engineering applications. However, in the case of soil and rock-type materials, the tools and applications needed to understand the development of fracture processes are currently a work in progress. Therefore, this work is a first step in a future research project on the characterization and modelling of fracture behavior of clay soils, based on partially saturated soil mechanics and plasticity, which have a high influence on this type of material. For this purpose, the procedure to obtain a linear relationship between the mode I fracture toughness and a range of suction for the Guadalquivir blue marl is studied, specifically for brittle behavior. In order to obtain this relationship, an experimental campaign was carried out using a series of semi-circular specimens with different suctions, subjected to the three-point bending test. Regarding the results, the loading curves are obtained for the qualitative study of the behaviour of this material and the linear regression technique is used to finally obtain the desired relationship. The results show in general that an increase in suction influences a more brittle behaviour associated with an increase in K_{Ic}.

KEYWORDS: blue marl, suction, semi-circular bend specimen, fracture toughness, fracture mechanics

Los procesos de fractura son fenómenos inelásticos que ocurren de forma común en materiales utilizados en aplicaciones de ingeniería. Por esta razón, su análisis ha estado enfocado en tareas como el desarrollo de criterios para su prevención en la fase de diseño de estructuras o la modelización del comportamiento de estos materiales en situaciones (estados de carga) que conduzcan al desarrollo de grietas. En el campo de la Ingeniería Civil, los materiales tipo suelo y roca no escapan de sufrir este tipo de procesos mecánicos. Asegurar la seguridad frente a estados límite relacionados con los fenómenos de fractura es esencial en situaciones como la construcción de estructuras de contención o análisis de excavaciones de túneles. Por tanto, se hace necesario alcanzar un conocimiento profundo acerca de los mecanismos que producen la fractura en suelos y rocas, como por ejemplo el ligado al proceso natural de cambios de humedad en el suelo, que puede afectar a la cimentación de estructuras y será objeto de este trabajo.

Más enfocado al ámbito de este artículo, en el que se realizará un enfoque en suelos arcillosos, estos son materiales geotécnicos de gran importancia debido a su amplia distribución en la corteza terrestre y su uso en aplicacio-

Figura 1: Fotografía del desastre de la rotura de la presa de Aznalcóllar en 1998 (Gerena, Sevilla) [1].

nes específicas, como la construcción de núcleos de presas y diques. En términos generales, el comportamiento mecánico a fractura viene influenciado por numerosos factores, entre los que se encuentran la mineralogía, el contenido de agua en poros, el tamaño de grano, la estructura del suelo y la humedad [2]. Este último factor tiene una gran influencia en la aparición de un rango variado de comportamientos a fractura, y es objetivo de estudio de la mecánica de suelos parcialmente saturados. Por ejemplo, en un proceso de secado, la transición desde un comportamiento dúctil a uno frágil puede observarse a medida que el suelo pierde humedad. Una de las variables primarias en la mecánica de suelos saturados es la succión (Ψ), que se correlaciona con la humedad a través de la curva de retención, que es propia para cada tipología de suelo.

Producto de este comportamiento variable, las estructuras geotécnicas y los materiales parcialmente saturados como las margas pueden presentar roturas rápidas y en algún caso abruptas provocando daños materiales y el cese de las actividades (ejemplo de ello se muestra en la Figura 1 con la rotura de la balsa de Anzalcóllar). Por tanto, merece de importancia el hecho de caracterizar y poder predecir el comportamiento a fractura de geomateriales, con vista a evitar este tipo de desastres [3].

En base a la problemática actual, en este trabajo se propone obtener una relación entre la tenacidad a fractura en modo I (K_{Ic}) y la succión (Ψ) para la marga azul del Guadalquivir, arcilla de naturaleza sobreconsolidada característica de la provincia de Sevilla, con el fin de caracterizar el comportamiento dependiente de la humedad dentro de la mecánica de la fractura. Además, se mostrará la evolución del comportamiento a fractura con la succión, con el objetivo de poder marcar un umbral de comportamiento dúctil-frágil. Todo ello se ha obtenido en base a una metodología de ensayo novedosa dentro de una campaña experimental.

La organización de este artículo se estructura como sigue: En primer lugar, se describe el material a estudiar, la descripción del método experimental utilizado y el proceso de fabricación de probetas (Sec. 1). Posteriormente se aplica el método de ensayo utilizado para determinar la tenacidad a fractura en modo I (Sec. 2). Finalmente, se muestran y discuten los resultados obtenidos que conducen a las conclusiones extraídas del trabajo realizado (Secs. 3 y 4).

1. MÉTODO EXPERIMENTAL, DISEÑO DE LAS PROBETAS Y PROCESO DE FABRICACIÓN

Una de las principales problemáticas del estudio de la mecánica de la fractura en suelos es que no existen procedimientos estándares o normas específicas que permitan obtener parámetros de fractura en base a un procedimiento experimental. En este caso, en base a estudios para la determinación del parámetro K_{Ic} para otros tipo de arcillas [4–6] se ha optado por seguir un método sugerido por la ISRM para su determinación en rocas, a través del ensayo en flexión de tres puntos utilizando probetas semicirculares tipo NSCB (“notched semi-circular bend specimen”) [7]. Al ser de aplicación a rocas y con una base puramente de la MFEL (Mecánica de la fractura elástica-lineal), este parámetro de tenacidad a fractura obtenido está limitado a comportamiento frágil, que es el tipo de comportamiento que presentan. Es por ello que el alcance de este trabajo queda limitado a establecer una relación $K_{Ic} - \Psi$ en el rango de comportamiento frágil.

El método sugerido por la ISRM determina el valor de K_{Ic} a partir de la siguiente relación:

$$K_{Ic} = Y' \frac{P_{max}\sqrt{\pi a_0}}{2RB}$$
$$Y' = -1{,}297 + 9{,}516\frac{S}{2R} - \left(0{,}47 + 16{,}457\frac{S}{2R}\right)\frac{a_0}{R} + \left(1{,}071 + 34{,}401\frac{S}{2R}\right)\left(\frac{a_0}{R}\right)^2 \quad (1)$$

Donde Y' es el factor de intensidad de tensiones adimensional (FIT) correspondiente a la geometría de la probeta. La Figura 2 muestra las dimensiones de las muestras NSCB sugeridas por ISRM, donde R es el radio semicircular de la muestra, B es el espesor, a_0 es la longitud inicial de la grieta, S es la distancia entre los puntos de apoyo, d es el diamétro de los rodillos utilizados como apoyos y P_{max} corresponde a la carga máxima alcanzada en el ensayo de flexión en tres puntos. Los autores de [7] también recomiendan un rango de valores para dichos parámetros, en base a los modelos con los que se ha obtenido la relación anterior. Tanto estas especificaciones como los valores de los parámetros finalmente empleados se recogen en la Tabla 1.

Parámetro	Recomendación	Valor empleado
Radio (R)	Mayor de 10x tamaño de grano o 38 mm	27.5 mm
Espesor (B)	Mayor de 0.2R o 30 mm	25 mm
Longitud de entalla (a_0)	$0{,}4 \leq a_0/R \leq 0{,}6$	15 mm
Distancia entre apoyos inferiores (S)	$0{,}5 \leq S/2R \leq 0{,}8$	35 mm
Diámetro de rodillos (d)	Mayor de 5 mm o R/40	5 mm

Tabla 1: Determinación de los parámetros geométricos de la probeta NSCB.

Con el objetivo de establecer una ley para la marga azul del Guadalquivir en condiciones naturales, es necesario caracterizar el material a utilizar en la campaña de experimentación para que los resultados obtenidos puedan corresponderse a una distribución lo más homogénea posible. Dicho material ha sido seleccionado conforme a la caracterización recogida en [8] y a ensayos básicos en suelos [9], estableciendo un valor en torno al 50 % para el límite líquido, 30 % para el índice de plasticidad y 30 % de contenido en peso de $CACO_3$. El material utilizado en la campaña experimental ha sido obtenido de sondeos custodiados en portatestigos realizados en la demarcación de Sevilla.

Por otro lado, el proceso de fabricación de las probetas hace necesario plantear una metodología novedosa al trabajar con suelo inalterado. En primer lugar, se obtienen discos con un espesor de 25 mm más una cierta holgura para su posterior refrentado. Estos discos se cortan por la mitad para obtener las probetas tipo SCB ("semi-circular bend specimen"). Para inducir un valor de succión determinado, es necesario someter a las probetas a un ciclo de secado mediante la técnica de equilibrio de vapor [8]. Dicha técnica consiste en mantener las muestras en presencia de una atmósfera a una determinada humedad relativa creada por una disolución (según la succión que se requiera, las proporciones del soluto y disolvente vienen determinadas por [10] para disoluciones ácidas) un cierto tiempo hasta que se alcance el equilibrio de succión. Una vez pasado ese período se puede proceder a realizar la entalla a las muestras mediante una máquina de corte.

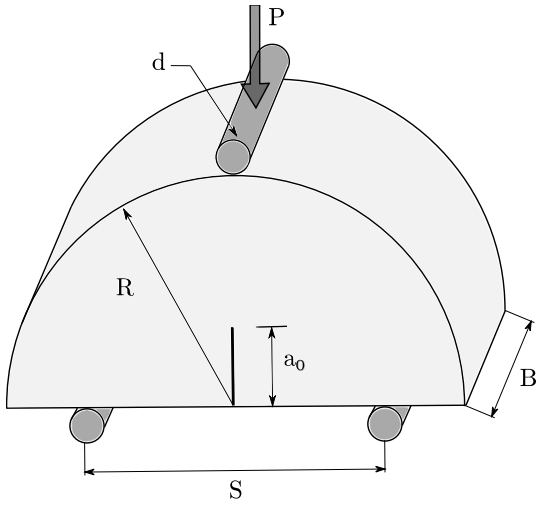


Figura 2: Geometría de las probetas NSCB y configuración de carga.

2. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

Para determinar la relación $K_{Ic} - \Psi$ se propone una campaña de ensayos para un cierto numero de probetas NSCB agrupadas por ciertos valores de succión, impuestas mediante la metodología explicada anteriormente. Los valores de succión elegidos y el número de probetas ensayadas vienen recogidos en la Tabla 2.

Ψ (MPa)	Nº probetas NSCB ensayadas
26.5	12
40.1	11
50	8
100	6

Tabla 2: Relación de succiones y número de probetas ensayadas.

En cuanto a la campaña de ensayos de flexión en tres puntos se utilizó un sistema de ensayo INSTRON 4482 con una célula de carga de 5 kN bajo condiciones de control en desplazamientos, siendo la velocidad de carga de 0,20 mm/min para asumir un estado cuási-estático para su aplicación. El presente programa experimental se ejecutó

en una sala de ambiente controlado a 25 ºC y humedad en torno al 50 %.

En lo que concierne al criterio de validez del ensayo, se establece como resultado inválido aquel en el que el plano de la grieta de la probeta se desvíe más de 0.05D [7], en este caso 2.25 mm. Para evitarlo, resulta esencial asegurar la alineación del plano de la entalla con el de la dirección de la carga. En la Figura 3 se puede apreciar el tipo de rotura de las probetas ensayadas, cumpliendo la mayoría de ellas con el criterio establecido.

Figura 3: Vista general de las probetas NSCB ensayadas tras su rotura.

Por último, con vista a comprobar la succión de cada probeta NSCB en el momento del ensayo, se ha procedido a su medida tras la rotura mediante la técnica de papel de filtro [11] mediante el procedimiento recogido en [8].

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como resultado directo de la realización del ensayo a flexión de tres puntos, en la Figura 4 se pueden observar las gráficas Fuerza-Desplazamiento asociados al punto de aplicación de la carga vertical para cada succión estudiada. A priori, se puede comprobar que la distribución de curvas guarda una cierta dispersión, al ser un material de ensayo que no es fabricado. Sin embargo, de forma cualitativa sí se puede observar un patrón de comportamiento, en cuanto a la forma de la curva se refiere.

Con el objetivo de obtener una relación $P_{max} - \Psi$, para luego traducirla a $K_{Ic} - \Psi$ aplicando (1), de cada distribución de curvas se puede obtener un valor medio de la carga máxima obtenida del ensayo, denominada $\overline{P_{max}}(\Psi)$. El objetivo del cálculo de valores medios es comprobar si dicho valor puede ser representativo de cada distribución. Para ello, los valores medios pueden ser comparados con la mediana del conjunto $Me(P_{max})(\Psi)$, obteniéndose los resultados en la Tabla 3.

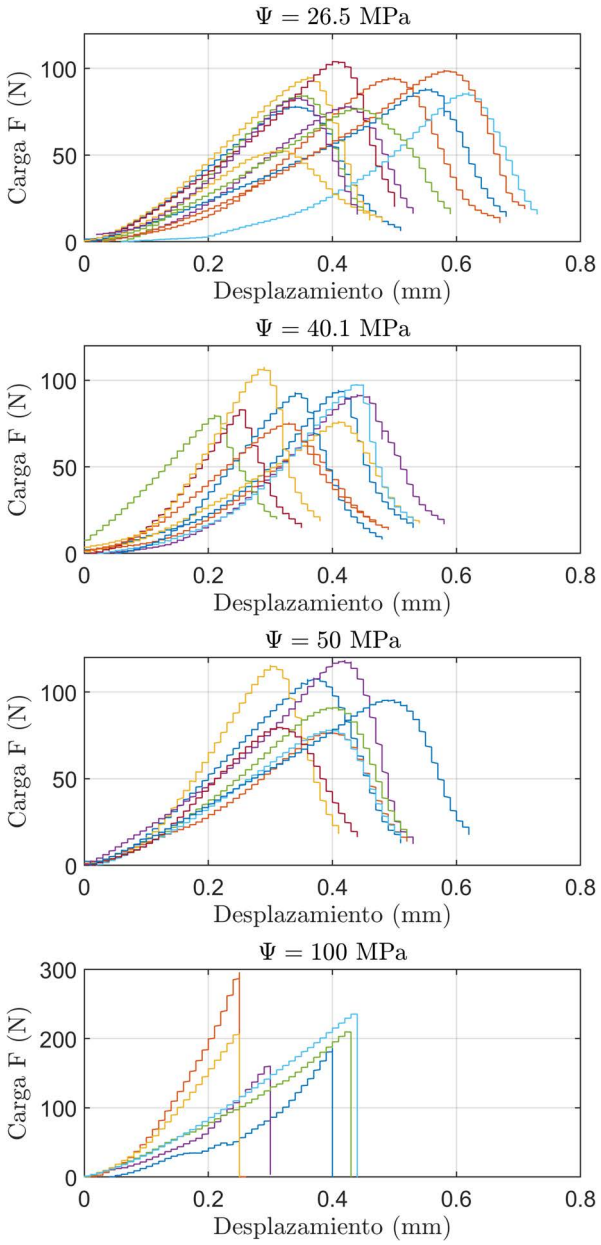


Figura 4: Diagramas Carga-Desplazamiento para las succiones estudiadas.

Ψ (MPa)	$\overline{P_{max}}$ (N)	Me(P_{max}) (N)	E.R. (%)
26.5	85.097	85.460	0.43
40.1	86.128	87.368	1.44
50	95.352	93.0969	2.37
100	215.460	208.120	3.41

Tabla 3: Comparativa de $\overline{P_{max}}$ y $Me(P_{max})$ (el error relativo se calcula con respecto al valor de la media).

Observando dichos resultados, se puede comprobar como en todos los casos el error relativo se encuentra por debajo del 4 %. Ello es indicativo de que las distribuciones son notablemente homógeneas, por lo que se puede

adoptar el valor de la media o de la mediana del conjunto como representativo. Un incremento del error relativo puede tener diversos orígenes, como la naturaleza distinta del material ensayado dentro de un mismo conjunto, la presencia de ciertos granos heterogéneos dentro del material que modifiquen la rigidez de la muestra ensayada o un fallo de aplicación de la metodología del ensayo.

Utilizando los valores medios como representativos para cada succión, se puede obtener una recta de regresión mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Dicho ajuste es representado en la Figura 5. La ecuación de esta recta puede tomarse como la relación $P_{max} - \Psi$, que tiene la expresión:

$$P_{max} = 1{,}9213\Psi + 16{,}4729 \qquad (2)$$

Siendo Ψ aplicada en (MPa) para obtener P_{max} en (N). El estadístico R^2, que ofrece una idea de cuán bien se ajusta la serie de datos a una ley lineal, toma un valor aproximado de 0,94, dando buena confianza del ajuste lineal para el rango de succiones estudiado.

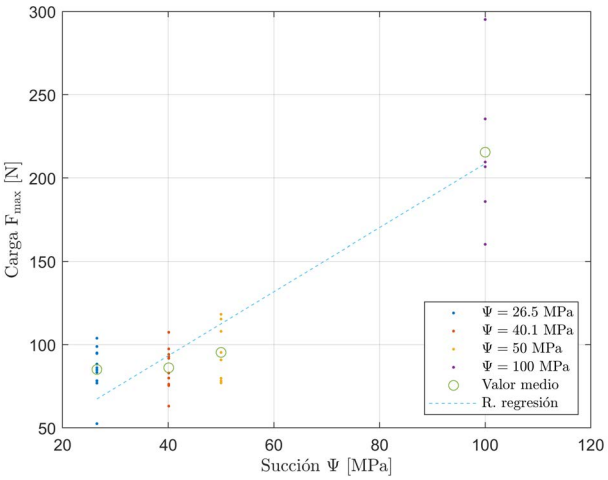


Figura 5: P_{max} vs. Ψ y ajuste lineal realizado.

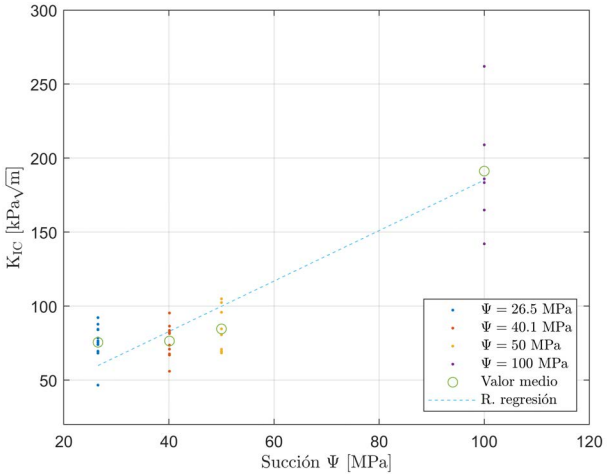


Figura 6: K_{Ic} vs. Ψ y ajuste lineal realizado.

Para obtener la relación $K_{Ic} - \Psi$, tal y como se ha tratado anteriormente, aplicamos la ec. (1) a la serie de valores $\overline{P_{max}}$. En la Figura 6 se puede observar la regresión lineal efectuada a los valores representativos de K_{Ic} obtenidos. La expresión en este caso queda:

$$K_{IC} = 1{,}7052\Psi + 14{,}6254 \qquad (3)$$

Siendo Ψ aplicada en (MPa) para obtener K_{IC} en (KPa $\sqrt{m}$). Al ser la ec. (3) obtenida a través de la aplicación lineal de (1) en la ec. (2), el estadístico R^2 mantiene su valor.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo ha mostrado el procedimiento de obtención de una relación lineal entre la tenacidad a fractura en modo I y la succión específica para la marga azul del Guadalquivir. Dicha relación es aplicable en un rango de comportamiento frágil, debido a la naturaleza de la formulación empleada.

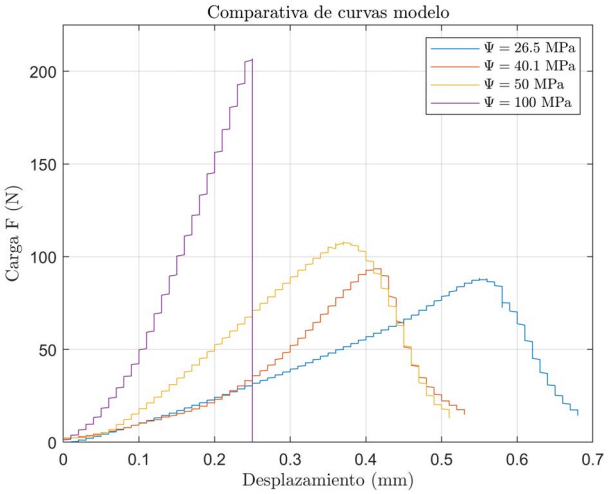


Figura 7: Comparación de los diagramas Carga-Desplazamiento para las curvas representativas de cada succión.

Para obtener dicha relación se ha realizado una campaña experimental de ensayos en base a un método recomendado por la ISRM [7], donde se han agrupado las probetas por valores de succión impuestos. La evolución del comportamiento de dichas probetas a medida que crece la succión (disminuye la humedad) puede visualizarse en la Figura 7. De forma cualitativa, a través de curvas representativas para cada succión, puede observarse como a medida que crece la succión: (i) la carga máxima y la rigidez del material aumentan, (ii) el desplazamiento máximo disminuye y (iii) la caída, una vez alcanzada la carga máxima, es más abrupta. Estos hechos son síntomas de que un aumento de la succión influye en un comportamiento más frágil de la probeta, con un crecimiento asociado de K_{Ic} como puede resultar lógico a priori (sin tener

en cuenta otros efectos como la retracción, que es objeto de succiones más altas que las estudiadas en este trabajo).

Por tanto, la relación $K_{Ic} - \Psi$ es aplicable en primera aproximación al rango de succiones estudiado, siendo menos segura para la succiones más bajas, que presentan mayor comportamiento dúctil asociado al desarrollo de deformaciones plásticas. Para refutar este hecho se haría necesario el estudio de otras succiones, para evidenciar y caracterizar el comportamiento plástico de la marga.

En cuanto a comparaciones con otros autores [4, 5], al trabajar en un rango de humedad diferente y con un suelo distinto, resulta difícil ofrecer un contraste de los resultados obtenidos. A pesar de ello, dichos autores también llegan a la conclusión de que K_{Ic} crece de cierta manera (lineal o exponencial en algunos casos) cuando la succión aumenta. De todos modos, la baja dispersión obtenida en los resultados y el alto valor del estadístico R^2 denotan la fiabilidad de la relación obtenida, teniendo siempre en cuenta que el suelo de carácter inalterado muestra una fuerte naturaleza heterogénea.

Finalmente, con vista a trabajos futuros, se propone mejorar los coeficientes de la relación obtenida a partir del estudio de succiones más altas a partir de 100 MPa, donde se espera un comportamiento frágil. Por otro lado, también podría resultar interesante e innovador la formalización de una formulación más completa para la obtención de la relación $K_{Ic} - \Psi$ para comportamiento dúctil, acoplando el comportamiento altamente plástico de las arcillas para succiones bajas.

AGRADECIMIENTOS

POR, MVB y PD agradecen su apoyo al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Agencia Estatal de Investigación a través de la subvención del proyecto PID2019-109723GB-I00. Además, POR agradece el apoyo de la Universidad de Sevilla a través del contrato predoctoral otorgado en la convocatoria VIPPIT-2020-II.2. Por último, los autores agradecen expresamente su trabajo dentro del proyecto anteriormente citado a Dña. Rosa María Maza Palop y a D. José Antonio Reinoso Cuevas.

REFERENCIAS

[1] Luis I. González de Vallejo, M. Ferrer, L. Ortuño, and C. Oteo. Ingeniería Geológica. *Pearson Educación, Madrid*, 2002.

[2] J. J. Xu et al. Investigation on desiccation cracking behavior of clayey soils with a perspective of fracture mechanics: a review. *Journal of Soils and Sediments 22, 859–888*, 2022.

[3] T. Szwedzicki. Rock mass behaviour prior to failure. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 40(4):573–584, 2003.

[4] J. Wang, S. Huang, W. Guo, Z. Qiu, and K. Kang. Experimental study on fracture toughness of a compacted clay using semi-circular bend specimen. *Engineering Fracture Mechanics*, 224:106814, 2020.

[5] M.R. Lakshmikantha, Pere C. Prat, and Alberto Ledesma. Experimental evidence of size effect in soil cracking. *Canadian Geotechnical Journal*, 49(3):264–284, 2012.

[6] O.B. Aluko and H.W. Chandler. A fracture strength parameter for brittle agricultural soils. *Biosystems Engineering*, 93(2):245–252, 2006.

[7] M. Kuruppu, Y. Obara, M.R. Ayatollahi, K. Chong, and T. Funatsu. ISRM-Suggested method for determining the mode I static fracture toughness using semi-circular bend specimen. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 47:267–274, 12 2013.

[8] M. Vázquez-Boza. Comportamiento volumétrico de la marga azul del Guadalquivir ante los cambios de succión. *Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla*, 2014.

[9] UNE-EN ISO 17892. Investigación y ensayos geotécnicos. Esayos de laboratorio en suelos. *Asociación Española de Normalización*, 2022.

[10] J.I. Gmitro and T. Vermeulen. Vapor-liquid equilibria for aqueous sulfuric acid. *AIChE Journal*, 10(5):740–746, 1964.

[11] ASTM D5298-16. Standard test method for measurement of soil potential (suction) using filter paper. *Annual Book of ASTM Standards*, (vol. 04.08), 2016.

GRAPHENE OXIDE EFFECT ON MICROSTRUCTURE OF CEMENT AND PROPERTIES OF CONCRETE DURABILITY

L. Djenaoucine [1], Á. Picazo[2], M.Á. de la Rubia[1], J.C. Gálvez[1*], A. Moragues[1]

[1] Departamento de Ingeniería Civil: Construcción, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid. C/ Profesor Aranguren, s/n, 28040, Madrid, España.
[2] Departamento de Tecnología de la Edificación, E.T.S. de Edificación. Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Juan de Herrera, 6, 28040, Madrid, España.
* Persona de contacto: Jaime.galvez@upm.es

RESUMEN

Investigaciones recientes indican que el óxido de grafeno (OG) es un aditivo de tamaño nanométrico que mejorar el rendimiento de los materiales cementicios. Para evaluar el efecto del OG en la durabilidad del hormigón, se prepararon dos mezclas de hormigón utilizando OG (0,0005% y 0,005% en peso de cemento) y una de referencia (sin OG). La durabilidad del hormigón se evaluó mediante ensayos de permeabilidad a gases, resistividad eléctrica y difusión de cloruros. Los resultados de los ensayos mostraron una mejora significativa del coeficiente de permeabilidad a gases del hormigón que contiene OG en comparación con el hormigón de referencia. Además, se observó que una fracción muy pequeña de OG (0,0005% y 0,005% respecto al peso de cemento) podría inhibir efectivamente el transporte de iones cloruro dentro del hormigón. De acuerdo con los resultados, el coeficiente de difusión de iones cloruro disminuyó y aumentó la resistividad eléctrica por lo que se puede concluir que incorporar OG a materiales cementicios puede aumentar significativamente su durabilidad.

PALABRAS CLAVE: Óxido de grafeno, hormigón, permeabilidad a gases, resistividad eléctrica, difusión de cloruros.

ABSTRACT

Recent researches indicate that graphene oxide (GO) is a nano-sized additive used to enhance the performance of cementitious materials. To further evaluate the effect of GO on the durability of concrete, two concrete mixes were prepared using GO (0.0005%, and 0.005% by weight of cement) and one of reference (without GO). The durability of concrete was experimentally assessed by using gas permeability, electrical resistivity and chloride diffusion tests. The experiment's findings show a significant improvement in the gas permeability coefficient of the GO-containing concrete compared with the reference concrete. Furthermore, it was shown that a very small fraction of GO (0.0005% and 0.005%) can effectively inhibit the transport of chloride ions inside the concrete. The chloride ion diffusion coefficient decreases with the increase of electrical resistivity, which the two have a good inverse function correlation. It can be concluded that adding GO to cementitious materials can significantly increase their durability.

KEYWORDS: Graphene oxide; concrete; gas permeability; electrical resistivity; chloride diffusion

1. INTRODUCTION

Concrete durability has attracted the interest of many researchers since it has a decisive effect on the service life of civil works and buildings. Concrete durability, which determines the service life of structures, refers to the ability of reinforced concrete to resist physical, chemical, and environmental factors that can cause damage or degradation over time. Durability is influenced by factors such as the composition of the concrete mixture, curing conditions, exposure to harsh weather conditions, and the presence of contaminants (chloride ions and carbon dioxide) [1].

Concrete durability heavily depends on porosity factors, such as size, distribution, and connectivity. Concrete with low porosity is generally considered more durable, as it has fewer voids and cracks that can allow water, chemicals, and other contaminants to penetrate and cause damage to the material. High porosity can lead to decrease strength and increase permeability, which can shorten the service life of the concrete and make it more susceptible to degradation and failure [2].

To overcome the obstacle mentioned above, numerous attempts have been undertaken to increase the service life of reinforced concrete and prevent chemical attacks by incorporating nanomaterials [2–4] for their ability to

control pore sizes and their distribution at the nano level. Nanomaterials can reduce the porosity of concrete by acting as fillers, filling the gaps between cement particles and aggregates. This results in a denser concrete microstructure with better mechanical properties and durability [5–7].

Nanomaterials, that are frequently incorporated into cement materials recently can be classified according to their dimensions into three types: Zero-dimensions nanomaterials, such as nano-silica (SiO_2) and nano-titanium dioxide (TiO_2), which numerous studies have demonstrated their effectiveness in enhancing the performance of cementitious materials such as durability [3], however, due to their low aspect ratio, these nanomaterials cannot withstand nanoscale micro-cracks. One-dimensional nanomaterials, such as carbon nanotubes (CNTs), are commonly employed [8,9], due to their large reactivity at the nanoscale, even so, their tendency to aggregate into fresh concrete diminishes their influence. And two-dimensional nanomaterials, such as graphene oxide (GO), are part of this type as a novel class. Numerous studies [10–13] suggest that owing to its extraordinary mechanical properties and large aspect ratios, it can be as the most trustworthy option for use as a durability enhancer of cementitious composites.

The durability of concrete incorporating graphene oxide (GO) has been extensively studied. Mohammed et al [12] noticed through their study that adding GO to the cement matrix improves the resistance to aggressive elements' entry by forming a strong barrier that reduces the movement of aggressive chemicals. Changjiang et al [14] also found that adding 0.05 wt.% of GO into concrete reduced the chloride depth penetration by 56.8% compared with the reference concrete, and it was also found that the freezing-thawing loss was the smallest with GO. Devi et al [15], revealed, via permeability test, that the addition of 0.08 wt.% GO in a concrete composite treated for 90 days in a curing room reduced the absorption rate by 90% compared with the reference concrete. It was stated that the reason for the improvements is related to the fact that GO behaves as a filler nanomaterial in concrete, filling voids at the nanoscale level and preventing the absorption of additional water molecules. In the study by Yihong et al [13] it was found that adding GO in varying amounts to concrete increased electrical resistance and reduced chloride ion diffusion. The optimum amount of GO was determined to be 0.03 wt.%, and it was found that the improvements were likely due to the shrinkage of the pores in the concrete microstructure, resulting in a reduction in conductivity.

To study the effect of GO, the durability of concrete specimens with two different GO contents (0.0005% and 0.005% by weight of cement), compared with a reference concrete without GO, was evaluated in terms of electrical resistivity, chloride diffusion, and water permeability. In addition, scanning electron microscopy (SEM) was used to see the modification of cement paste microstructure by using GO.

2. MATERIALS

The concrete mixes used in this study featured Ordinary Portland Cement (OPC) CEM I 52,5 R, and siliceous aggregates consisting of sand with a particle size of 0–2 mm, two kinds of gravel with corresponding particle sizes of 4-8 mm and 4-12 mm. Graphene oxide (GO), which was purchased from Graphenea®, pre-dispersed in water at a concentration of 2 mg/ml, was added in two small doses of 0.0005% and 0.005% by weight of cement. A polycarboxylate-based superplasticizer (PCs) called Sika ViscoCrete-20 HE was also included to enhance the workability of the concrete. The chemical compositions of OPC and GO are detailed in Tables 1 and 2, respectively.

Table 1. Chemical composition of CEM I 52,5 R Portland cement obtained by XRF (wt.%)

Element	Wt. (%)
CaO	61.5
SiO_2	20.5
Al_2O_3	5.03
Fe_2O_3	3.20
K_2O	1.05
MgO	1.45
Na_2O	0.15
TiO_2	0.25
P_2O_5	0.19
SO_3	3.35
LoI	2.39

Tabla 2. Chemical composition of GO

Elements	Value (%)
Carbon	49-56
Oxygen	41-50
Sulphur	0-2
Nitrogen	0-1
Hydrogen	0-1

3. EXPERIMENTAL CAMPAIGN

An assessment of the influence of GO on the durability of concrete was conducted using three different mixes as indicated in Table 3. The water-to-cement (w/c) ratio and superplasticizer (PCs/c) were held constant at 0.45 and 0.40%, respectively, for all the concrete mixes. The following paragraph provides the details of mixing the ingredients and how long it takes.

At first, 25% of the total water was taken, and a superplasticizer (PCs) was mixed in and stirred manually for one minute. Afterwards, GO was added and stirred for two minutes. The water-PCs-GO suspension was then set aside until it was added to the rest of the mixture.

An automatic concrete mixer was used to prepare concrete. Firstly, the two types of gravel and sand were mixed firstly for one minute. Afterward, cement was added and blended with the pre-mixed materials (gravel and sand) for 25 seconds. Subsequently, 75% of the total water was poured into the mixer while it was in a rotating state. The mixture was then supplemented by the prepared water-PCs-GO suspension. To conclude, an extra 30 seconds was applied to blend the ingredients well together. The fresh concrete was then poured into two types of cylindrical molds.

The ø150x300 mm^3 cylindrical concrete specimens were used for the electrical resistivity and water permeability tests, while the ø100x200 mm^3 cylindrical specimens were used for the chloride diffusion tests.

Previously, samples of cement paste were obtained alongside concrete specimens with the same GO doses, while the water-to-cement (w/c) ratio was 0.5. This was done in order to assess the impact of GO on the microstructure and porosity of the cement paste, as these are key factors in determining the durability of concrete.

Tabla 3. Mixture proportion of concrete (kg/m^3).

Materials	CG0	CG0005	CG005
Cement	385	385	385
Gravel	495	495	495
Grit	349	349	349
water	171.46	170.54	161.84
Sand	974	974	974
GO (%)(*)	0	0.0005	0.005
SP (%)(*)	0.40	0.40	0.40

(*) relative to cement weight

4. CHARACTERIZATION TECHNIQUES

4.1. Electrical resistivity test

The two-electrode method was used by Giatec RCON™ equipment to measure the electrical resistivity of ø150x300 mm^3 cylindrical concrete specimens at 2, 7, 28 and 90 of age, in accordance with the Spanish standard UNE 83988-1:2008 [16]. The electrical resistivity was determined by using a two-pole that measured the electrical resistance to the passage of a certain currency with frequencies that ranged between 1 Hz and 30 kHz.

This is the process for assessing concrete's resistance: After determining the sponge resistance (R_{SP}), the total resistance (R_T), which includes the sponge resistance (R_{SP}) and the concrete resistance (R_C), is measured. The concrete resistance (R_C) is calculated according to equation (1).

$$R_C = R_T - R_{SP} \quad (1)$$

To calculate the concrete's electrical resistivity (R), Equation (2) was used.

$$R = \left(\frac{A}{L}\right) \times R_C \quad (2)$$

Where, A (m^2) is the area of contact of the ends of the concrete specimen, L (m) is the height of the specimen, R_C (Ω) is the concrete resistance.

4.2. Chloride diffusion test

The chloride diffusion test follows the Nordtest Method NT BUILD 443 (Accelerated Chloride Penetration) [17]. The procedure for determining total chloride was done following the ASTM C 1152 standard [18].

After completing the pouring of the concrete specimens for 28 days in the curing room, cylindrical sub-specimens ø100x100 mm^3 obtained by cutting ø100x200 mm^3 cylindrical specimens were used. The lower and lateral surfaces of each specimen were protected with an epoxy resin, leaving the upper circular face free to ensure that Cl^- diffusion occurred only through the upper face. The concrete specimens were then exposed for 35 days to water with sodium chloride (165±1g NaCl per dm^3). After that period, different slices of each sample were extracted, obtained in the form of powder every mm of depth (10 slices of 1 mm each, up to 10 mm of depth were obtained) from the top. A suitable grinding wheel adapted to a drilling machine (Bosch Professional CGS 28 LCE) was used. Next, the extracted powder was dried at a temperature of 105 ± 5 °C for 24h and, finally, it was placed in a desiccator to prevent rehydration of the powder until the time of the test. These powders were then chemically analyzed for total chloride concentration using a Metrohm model 916 Ti-Touch titrator. The apparent diffusion coefficient was also estimated using Life-365™ software.

4.3. Water permeability test

According to UNE-EN 12390-8:2009 [19], water permeability was measured. After completing cylindrical specimens (ø150x300 mm^3) a conditioning for 28 days in curing room under condition 20 ± 2 °C and 95% R.H., the concrete specimens were subjected to 5 bar water pressure for 72 hours, taking into account the concrete pouring direction. Subsequently, the specimens were then split in two halves according to UNE-EN 12390-6:2001 [20] and the penetration interface was marked with ink to measure the average and maximum penetration depth as indicators of permeability.

4.4. SEM analysis

SEM morphology of cement pastes at 28 days of curing was obtained. Samples were first immersed in isopropanol to stop hydration and then cut into thick slices.

5. RESULTS AND DISCUSSIONS

5.1. Electrical resistivity test

Figure 1 displays the electrical resistivity of all specimens at different ages, where the taken results were the average of three specimens.

Compared with the control (CG0) concrete, the concretes produced with GO yielded higher resistivities at all ages. At 7 days, the electrical resistivity of specimens CG0005 and CG005 were 8.14% and 7.25% higher, respectively, compared with the control specimen CG0. At 28 and 90 days, the improvements were slight for both specimens CG0005 and CG005 relative to the reference specimen CG0, as they were estimated at 3.05% and 3.66% on 28 days, and 7.21% and 1.68% on 90 days, respectively.

The improvements shown over time can be explained as GO was combined with water in the mixing process. This generates the potential to store a quantity of water in the GO structure because the GO structure consists of successive layers connected by oxygen functional groups, with approximately 10 nm separating each layer, over time, the water stored between the layers of GO is eventually released and becomes available for hydration. The hydration products gradually fill the porous, resulting an increase in the resistivity. The connected porosity has a direct effect on the electrical resistivity. This is because more structural pores provide pathways for electrical current to travel through, thus reducing the resistance.

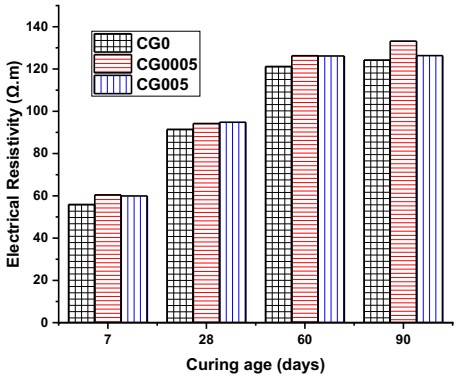


Figure 1. The electrical resistivity average of concrete at different ages.

5.2. Chloride diffusion profile

The profile for the total chloride content measured at each depth is shown in Figure 2, while Table 4 displays the apparent diffusion coefficient values.

The total chloride content in CG0005 and CG005 specimens was significantly lower than that of the CG0 specimens at almost all depths. Moreover, specimen CG005, which contains 0.005% of GO, exhibited greater chloride penetration resistance than specimen CG0005. It is also possible to observe a contrast in apparent diffusion coefficient, as both specimens CG0005 and CG005 showed a 18.76% and 27.53%, respectively, decrease in apparent diffusion coefficient in comparison with the reference specimen CG0. It may be deduced that the incorporation of GO provides better protection against chloride diffusion.

There is a correlation between chloride penetration and electrical resistivity in concrete. The increased electrical resistance suggests that the penetration of chloride ions is being resisted, as the electrical resistance increases when the chloride pathway is blocked.

Mohammed and Zaid [21,22] reported that, the inter-linked of GO layer's structure, traps chloride ions and prevents them from entering in the cement matrix.

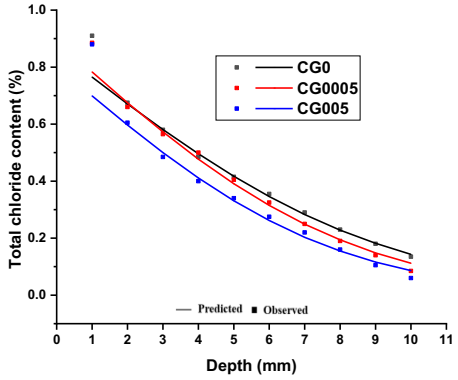


Figure 2. Total chloride profile at 35 days of immersion in NaCl solution.

Table 4. Apparent chloride diffusion coefficient (Da) obtained from the chloride content at 10 mm depth.

Specimens	*Da* x10^{-13} (m^2/s)
CG0	82.1
CG0005	66.7
CG005	59.5

5.3. Resistance to water permeability

Concrete permeability has a considerable impact on the long-term performance of concrete structures since it controls water and other liquids from seeping into the concrete structure, which could cause structural damage over time. By controlling the permeability of concrete,

engineers can improve the long-term performance of concrete structures. An experiment was conducted according to the Spanish Standard UNE-EN 12390-8 to research the effect of GO on concrete permeability. The penetration average depth results are plotted against the specimens subjected to the test, in Figure 3.

From the results it can be seen that, incorporation a small quantity of GO, concrete's resistance to water penetration may be significantly enhanced. The improvement values are higher than 35% with low GO concentration (0.0005%) and increase up to 43% when the concentration (0.005%) of GO is increased.

The remarkable improvements in the permeability of concrete made with GO can be related to the porosity, where it can be argued that GO can affect the concrete microstructure via its filling effect, hence significantly enhancing the service life of concrete structure.

Similar to the work done by Zaid [22], it was found that GO improves the permeability of concrete. As he suggested that the GO sheets interlock with each other to form a protective cloak, which leads to improve the concrete permeability. Besides, the shape factor of the porous matrix is another key factor in controlling permeability (which will be validated in the subsequent outcomes).

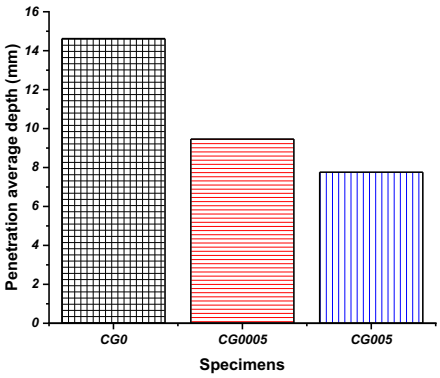


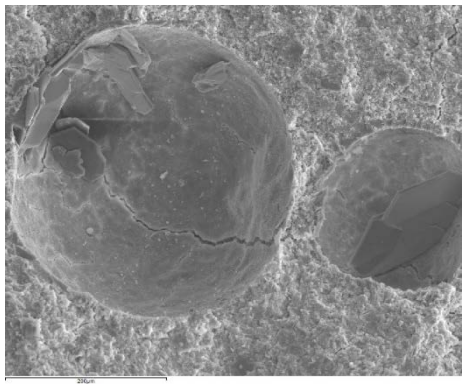
Figure 3. Effect of incorporation of GO to concrete on water penetration depth test.

5.4. Cement microstructure by SEM analysis

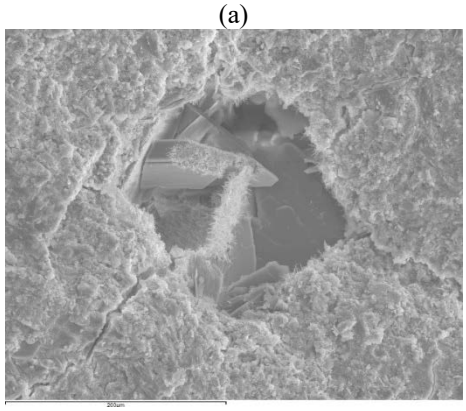
To examine the microstructure of cement and the influence of GO, as well as the porosity, which is directly linked with concrete durability, a cement paste containing the same amount of GO as that used in concrete was made.

The emphasis of the SEM pictures shown was on the state of the pores. In the reference cement matrix 0% without GO, as Figure 4.a. shows, the shapes of the pores are almost empty with cracks, as is the case with most pores in this sample. The empty pores and their connectivity are the pathways for water and chloride ions to permeate the concrete system (see in Figure 4. a).

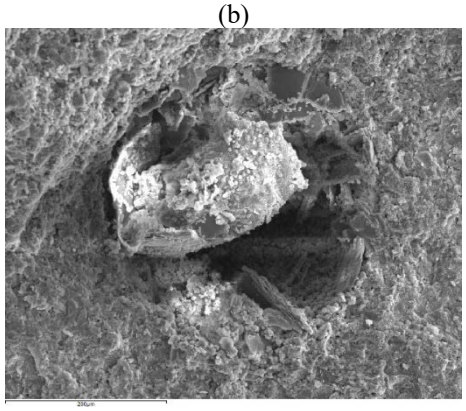
However, in the samples containing 0.0005% and 0.005% GO (Figure 4.b and 4.c), the pores are partly filled with hydration products such as portlandite and ettringite. This may be owing to the nucleation effect of GO, in which hydration products develop on top of the GO sheets due its high superficial, causing pore filling. The collected SEM picture findings may explain the aforementioned outcomes. The reason for the improvements in water permeability and chloride penetration resistance is the contribution of GO in compacting the microstructure by filling pores.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM image of 28-day cured cement paste, a) 0% GO, b) 0.0005% GO, c) 0.005% GO

6. CONCLUSIONS

- The incorporation of GO into concrete increases its electrical resistivity, especially in advanced age, potentially due to the formation of more

hydrated products that improve its microstructure, hindering the movement of ions.
- Adding small amount of GO as 0.005% to cement concrete can reduce its transport properties, such as the chloride diffusion and water permeability, by 27.53% and 43% respectively.
- Due to the filling effect of GO, the addition of GO refines the pore structure of cement paste, leading to an improvement in transport properties.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by Ministry of Science and Innovation of Spain by means of the Research Fund Project PID2019-108978RB-C31.

REFERENCES

[1] B. Mather, Concrete durability, Cem Concr Compos. 26 (2004) 3–4.

[2] P.A. Claisse, J.G. Cabrera{, D.N. Hunt, Measurement of porosity as a predictor of the durability performance of concrete with and without condensed silica fume, n.d.

[3] L. Senff, D. Hotza, S. Lucas, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha, Effect of nano-SiO2 and nano-TiO2 addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars, Materials Science and Engineering A. 532 (2012) 354–361.

[4] A.M. Rashad, Effects of ZnO2, ZrO2, Cu2O3, CuO, CaCO3, SF, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials - A short guide for Civil Engineer, Constr Build Mater. 48 (2013) 1120–1133.

[5] A.M. Onaizi, G.F. Huseien, N.H.A.S. Lim, M. Amran, M. Samadi, Effect of nanomaterials inclusion on sustainability of cement-based concretes: A comprehensive review, Constr Build Mater. 306 (2021).

[6] M. Sumesh, U.J. Alengaram, M.Z. Jumaat, K.H. Mo, M.F. Alnahhal, Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review, Constr Build Mater. 148 (2017) 62–84.

[7] Z.Q. Zhao, R.J. Sun, G.F. Xin, S.S. Wei, D.W. Huang, A review: Application of nanomaterials in concrete, in: Applied Mechanics and Materials, 2013: pp. 2881–2884.

[8] R. Qin, A. Zhou, Z. Yu, Q. Wang, D. Lau, Role of carbon nanotube in reinforcing cementitious materials: An experimental and coarse-grained molecular dynamics study, Cem Concr Res. 147 (2021) 106517.

[9] S. Sharma, N.C. Kothiyal, Synergistic effect of zero-dimensional spherical carbon nanoparticles and one-dimensional carbon nanotubes on properties of cement-based ceramic matrix: Microstructural perspectives and crystallization investigations, Compos Interfaces. 22 (2015) 899–921.

[10] A. Habibnejad Korayem, P. Ghoddousi, A.A. Shirzadi Javid, M.A. Oraie, H. Ashegh, Graphene oxide for surface treatment of concrete: A novel method to protect concrete, Constr Build Mater. 243 (2020).

[11] S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide, Constr Build Mater. 73 (2014) 113–124.

[12] A. Mohammed, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties, Constr Build Mater. 84 (2015) 341–347.

[13] Y. Xu, Y. Fan, Effect of on Graphene Oxide the Concrete Resistance to Chloride Ion Permeability, in: IOP Conf Ser Mater Sci Eng, Institute of Physics Publishing, 2018.

[14] C. Liu, X. Hunag, Y.Y. Wu, X. Deng, Z. Zheng, B. Yang, Studies on mechanical properties and durability of steel fiber reinforced concrete incorporating graphene oxide, Cem Concr Compos. 130 (2022).

[15] S.C. Devi, R.A. Khan, Effect of graphene oxide on mechanical and durability performance of concrete, Journal of Building Engineering. 27 (2020).

[16] UNE 83988–1 (2008) Concrete durability. Test methods. Determination of the electrical resistivity. Part 1: Direct test (reference method). AENOR, Madrid.

[17] NORDTEST, NT Build 443 concrete, hardened: accelerated chloride penetration.

[18] ASTM C1152/C1152M, 2012, “Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete,” ASTM International,

[19] UNE-EN 12390-8:2009. Testing hardened concrete. Part 8: depth of penetration of water under pressure

[20] UNE-EN 12390-6:2001. Testing hardened concrete. Part 6: tensile splitting strength of test specimens.

[21] A. Mohammed, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties, Constr Build Mater. 84 (2015) 341–347.

[22] O. Zaid, S.R.Z. Hashmi, F. Aslam, Z.U. Abedin, A. Ullah, Experimental study on the properties improvement of hybrid graphene oxide fiber-reinforced composite concrete, Diam Relat Mater. 124 (2022).

ESTUDIO NUMÉRICO A ESCALA MESOSCÓPICA DE LAS PROPIEDADES DE MITIGACIÓN DE CARGAS EXPLOSIVAS EN META-HORMIGONES

M. Braun[2*], H. Cifuentes[1], M.P: Ariza[1]

[1] Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla,
Sevilla 41092, España
[2] INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales), CONICET
Avda. Colón 10850, 7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina
[*] Persona de contacto: mbraun@conicet.gov.ar

RESUMEN

En este trabajo se presenta un análisis numérico de las propiedades de atenuación en Meta-Hormigones. Estos materiales son un nuevo concepto de hormigón, que muestran marcadas propiedades de atenuación bajo cargas explosivas, donde los áridos tradicionales son parcialmente reemplazados por inclusiones bimateriales resonantes. El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un modelo de elementos finitos a escala mesoscópica que permita estudiar y optimizar el diseño de este tipo de materiales. El modelo se ha desarrollado mediante un código en lenguaje Python, que permite distribuir en forma aleatoria las inclusiones resonantes dentro de la matriz de mortero, diferenciando cada una de las fases que constituyen el Meta-Hormigón. Para validar el modelo se simularon probetas cilíndricas de Meta-Hormigón reforzadas con dos tipos de inclusiones esféricas, compuestas por un núcleo de acero y un recubrimiento polimérico. Se ha calculado el coeficiente de transmisión, que consiste en medir la absorción de la energía cuando una fuerza aplicada de frecuencia conocida viaja a través del material. Los resultados de este trabajo muestran una buena relación con resultados experimentales presentados por otros autores, lo que deja en evidencia la capacidad de la herramienta numérica desarrollada para el diseño de este tipo de materiales.

PALABRAS CLAVE: Meta-Hormigones, Modelos de Elementos Finitos, Modelo Mesoscópico, Análisis Dinámico, Explosiones.

ABSTRACT

This paper presents a numerical analysis of the mitigation properties of metaconcretes. These materials are a new concept of concrete, which show marked attenuation properties under explosive loads, where traditional aggregates are partially replaced by resonant bimaterial inclusions. The objective of this work is the development of a mesoscopic scale finite element model to study and optimize the design of this type of materials. The model has been developed by means of a code in Python language, which allows the random incorporation of the inclusions within the mortar matrix, differentiating each of the phases that constitute the metaconcrete. To validate the model, cylindrical specimens of Meta-Concrete reinforced with two types of spherical inclusions, composed of a steel core and a polymeric coating, were simulated. The transmission coefficient, which consists of measuring the energy absorption when an applied force of known frequency travels through the material, has been calculated. The results of this work show a good relation with experimental results presented by other authors, which makes evident the capacity of the numerical tool developed for the design of this type of materials.

KEYWORDS: Metaconcrete, Finite Element Models, Mesoscopic Model, Dynamic Analysis, Blast.

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, el diseño y la construcción de meta-materiales con propiedades no convencionales se ha convertido en un área de investigación con mucho pontencial. Los meta-materiales son compuestos complejos formados por una microestructura diseñada para manipular una onda o carga aplicada, lo que permite a estos materiales mostrar propiedades inusuales como un índice de refracción negativo, un módulo de cizallamiento negativo o masa efectiva negativa. Estas propiedades suelen tener interés en aplicaciones que tratan con ondas electromagnéticas, acústicas o elásticas, que no son fáciles de alcanzar con los materiales tradicionales.

El meta-hormigón se propuso en [1] como un nuevo concepto de hormigón que presenta marcadas

propiedades de atenuación bajo cargas explosivas o de impacto. En el meta-hormigón, los áridos tradicionales (piedras trituradas y grava) se sustituyen parcialmente por inclusiones esféricas compuestas de dos materiales, un núcleo interno rígido y un revestimiento externo flexible.

A diferencia de los meta-materiales mecánicos convencionales, las inclusiones artificiales se dispersan aleatoriamente en la matriz, en lugar de un arreglo periódico. Convenientemente, este diseño permite el uso de métodos convencionales de hormigonado. Cuando las inclusiones resonantes se excitan dinámicamente mediante ondas con frecuencias cercanas a sus frecuencias naturales, sus núcleos oscilan en torno a su posición de equilibrio, con lo que las inclusiones atrapan parte de la energía mecánica del sistema y relajan las tensiones en la matriz de mortero. El meta-hormigón es un material prometedor para aplicaciones en ingeniería civil, porque las inclusiones pueden adaptarse para atenuar rangos frecuencias de interés [2-4].

Las potenciales aplicaciones de este tipo de materiales muestran la importancia de estudiar la capacidad de atenuación del meta-hormigón en diferentes rangos de frecuencias, así como de combinar distintas inclusiones resonantes. Por esto motivo, es importante desarrollar herramientas numéricas que permitan optimizar el diseño de los meta-hormigones.

Por este motivo, en este trabajo se propone el desarrollo de un algoritmo en Python que permite generar un modelo 3D de elementos finitos a escala mesoscópica del meta-hormigón. Para validar el modelo propuesto, se simularon ensayos de transmisibilidad sobre probetas cilíndricas de meta-hormigón, moldeadas con dos tipos de inclusiones dispuestas aleatoriamente en una matriz de mortero. Para estudiar el espectro de atenuación del material se aplicaron barridos de frecuencia en el rango sónico (1500-4500 Hz) en una de las probetas, y se analizaron las ondas transmitidas en la cara opuesta. Los resultados obtenidos fueron validados con resultados experimentales presentados por otros autores.

2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO NUMÉRICO

En los modelos computacionales, el hormigón puede ser representado de distintas maneras según la escala analizada. En una escala macroscópica el hormigón puede ser representado como un material homogéneo, mientras que en la escala mesoscópica se discretizan de manera diferenciada todos sus componentes y las interacciones entre los mismos.

En este trabajo se ha desarrollado un modelo en escala mesoscópica, con el objetivo de estudiar la influencia de la cantidad y distribución de los áridos en la transmisibilidad. Para el análisis de elementos finitos se empleó el código comercial Abaqus/Standard.

2.1. Distribución de las inclusiones resonantes

El modelo propuesto en este trabajo consiste en la discretización tridimensional de la matriz cementícea y las inclusiones resonantes. En este caso, las inclusiones resonantes esféricas.

Para reproducir la configuración geométrica de los distintos componentes, se ha implementado un algoritmo en lenguaje Python. El algoritmo desarrollado en este trabajo tiene en cuenta el porcentaje de áridos en el volumen total del espécimen y su distribución de tamaños.

Definidos el diámetro y el porcentaje total de áridos, se calcula el porcentaje acumulado para cada diámetro y luego el porcentaje de volumen correspondiente a cada fracción.

Considerando la forma esférica de los áridos, se calcula el número de partículas de cada tamaño de la fracción, a partir de la siguiente expresión:

$$n(d_i) = \frac{V_i}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^3} \tag{2}$$

donde $n(d_i)$ es número de partículas de la fracción, V_i es el volumen de la fracción, y d_i es el diámetro de la fracción.

La distancia mínima permitida entre las partículas es definida como el valor del radio de la fracción multiplicado por un coeficiente (1+Ω). El valor de Ω indica cuan alejadas estarán las partículas unas de otras. Cuanto menor es el valor de Ω, el arreglo generado es más compacto.

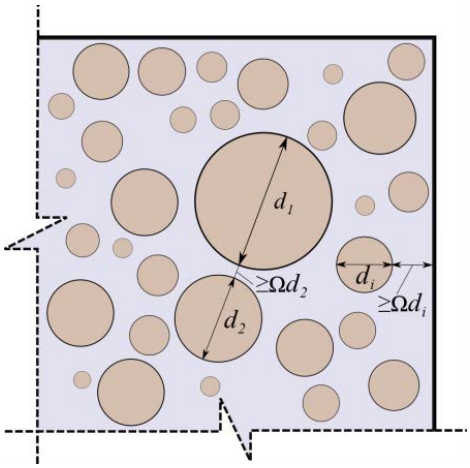


Figura 1. Criterio de incorporación de las inclusiones.

La coordenada de cada una de las partículas (x_i, y_i, z_i) se genera de manera aleatoria dentro de la celda definida, luego se verifica la distancia mínima entre partículas. Si el mínimo valor calculado es mayor a la distancia mínima permitida, la partícula con coordenada (x_i, y_i, z_i) es colocada dentro del dominio (ver figura 2).

En la figura 2 se presenta un ejemplo de la distribución de áridos obtenidos, con el algoritmo desarrollado, para el caso en que se tienen 20 áridos de *Tipo A*.

2.2. Descripción del modelo de elementos finitos

Para el análisis de transmisibilidad se ha aplicado un desplazamiento sinusoidal en la dirección del eje de la probeta, a una frecuencia prescrita, a todos los nodos de la cara superior de la probeta, mientras que el resto de los nodos no tienen restringido ningún grado de libertad.

Para tener la misma energía de entrada para cada frecuencia de onda armónica, se ha escalado la amplitud del desplazamiento aplicado en relación con un valor de resonancia de referencia. Como es sabido, la energía de una onda armónica es proporcional al cuadrado tanto de la frecuencia como de la amplitud de la onda:

$$E \propto A^2 \omega^2 \tag{3}$$

Para mantener la misma energía de entrada para una frecuencia resonante distinta, se han elegido una amplitud de acuerdo a la siguiente relación:

$$A_1 = A_r \frac{f_1}{f_r} \tag{4}$$

donde el subíndice *r* corresponde al valor resonante de referencia.

El inicio del cálculo de la transmisibilidad se inicial en el mayor del tiempo entre dos períodos de la función de forzamiento armónico y el tiempo que tarda una onda en atravesar dos veces la probeta [4].

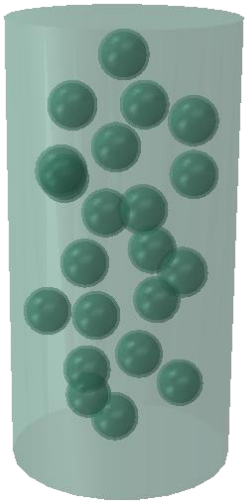


Figura 2. Distribución de las inclusiones.

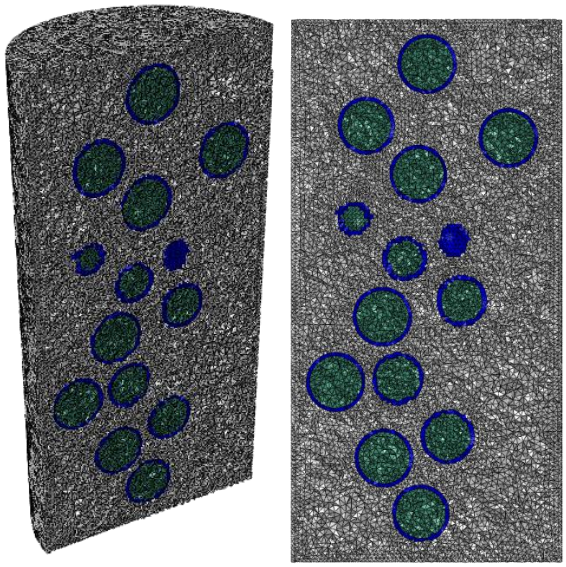


Figura 3. Ejemplo de la malla de elementos finitos empleada para el caso de 20 inclusiones de Tipo A.

El intervalo de tiempo de análisis adoptado es de 15 ciclos del desplazamiento aplicado. De este modo, se dispone de tiempo suficiente para la activación por resonancia de los áridos, y a su vez se evita la acumulación de interferencias numéricas [4].

Comenzamos el cálculo de la relación de transmisión tras el mayor de los dos periodos de la función de forzamiento armónico o el tiempo que tarda aproximadamente dos tránsitos de una onda a través de una losa homogénea.

Para el mallado del modelo se han empleado elementos de un tamaño medio de 1.5 mm, de tipo tetraédricos (C3D10) disponibles en la librería de Abaqus/Standard [6].

En la figura 3 se presenta un ejemplo de la malla de elementos finitos empleada para discretizar las probetas.

El tamaño de la malla (h) se ha fijado, teniendo en cuenta la frecuencia máxima (f_{max}) admisible de acuerdo al tamaño de la malla, a partir de la siguiente relación:

$$f_{\max} = \frac{c_L}{h} \tag{5}$$

donde c_L es la velocidad de propagación de ondas longitudinales del sólido homogéneo. Si consideramos las propiedades del mortero, entonces $c_L = 3551.8$ *m/s.* Para el tamaño de malla definido es posible medir frecuencias de hasta 2367.87 kHz.

3. PROBLEMA A ANALIZAR

En esta sección se presenta una descripción de la geometría modelada, los materiales, y los casos analizados en este trabajo.

3.1. Datos geométricos y materiales

Los ensayos dinámicos se realizan en probetas cilíndricas de meta-hormigón, de 100 mm de diámetro y 200 mm de alto, siguiendo los lineamientos del código ASTM C192/C192M [5]. Estas probetas fueron moldeadas con dos tipos de inclusiones esféricas, formadas por un núcleo de acero y un revestimiento polimérico. Las dos inclusiones difieren en cuanto a tamaño y material de revestimiento: las inclusiones de tipo A (*TA*) tienen un diámetro de 22 mm con un revestimiento de polidimetilsiloxano (PDMS) de 1,35 mm; las inclusiones de tipo B (*TB*) tienen un diámetro de 24 mm con un revestimiento de caucho natural de 2 mm de espesor.

Tabla 1. Datos de los materiales para los dos tipos de inclusiones y para la matriz de mortero [2].

Material	***E***	**μ**	**δ** (kg/m^3)
Mortero	30 GPa	0.2	2378
Núcleo - *TA*	210 GPa	0.3	7571
Revestimiento - *TA*	0.61 MPa	0.5	552
Núcleo - *TB*	210 GPa	0.3	7878
Revestimiento - *TB*	1.31 MPa	0.5	984

En la tabla 1 se presentan el Módulo de Young (***E***), el coeficiente de Poisson (**μ**), y la densidad (**δ**), de los materiales, extraído del trabajo experimental presentado por Briccola *et al.* (2021). Además, al mortero y al acero se le ha asignado un amortiguamiento del 5 y 2%, respectivamente [2, 7, 8].

Para las inclusiones resonantes consideradas es posible estimar sus frecuencias propias. En [2] se presentan las frecuencias propias calculadas a partir de un modelo de elementos finitos. En la tabla 2 se muestran los valores de frecuencias propia para los primeros 5 modos [2]. Estos rangos de frecuencias son en los que se espera que se alcancen las mayores atenuaciones. En este trabajo se trabaja en rango entre 1500 y 4500 Hz, por lo que las frecuencias propias que son de interés se corresponden con el modo 2.

Tabla 2. Cinco primeras frecuencias propias (en Hz) para el meta-hormigón con diferentes tipos de inclusiones [2].

Modo	***Tipo A***	***Tipo B***
1	563 Hz	592 Hz
2	2953-3432 Hz	2905-3142 Hz
3	7148-7170 Hz	5327-5332 Hz
4	7158-7078 Hz	5359-5363 Hz
5	7184-7210 Hz	5376-5386 Hz

3.2. Casos analizados

El estudio de transmisibilidad se ha realizado considerando distintos tipos de inclusiones. Se ha analizado el caso testigo, de la probeta sin inclusiones, y luego se han estudiado la probeta reforzada con 20 inclusiones resonantes. Para esta cantidad de inclusiones se han evaluado tres escenarios: uno en que todas las inclusiones son *TA*, otro en que son todas *TB*, y por último el caso en que hay de ambos tipos en forma equitativa. En la tabla 2 se presenta la nomenclatura adoptada para cada caso, y la cantidad de inclusiones que le corresponde.

Tabla 2. Cantidad de inclusiones de cada tipo, para cada caso analizado.

Caso	***Tipo A***	***Tipo B***
1-0	0	0
2-TA	20	0
3-TB	0	20
4-TAB	10	10

4. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de transmisibilidad obtenidos a partir del modelo numérico, con las dimensiones, materiales, y condiciones de contorno, descriptos previamente.

La transmisibilidad ha sido calculada como la relación entre la amplitud de la función de sinusoide impuesta como condición de contorno, y la amplitud de la onda transmitida, calcula a partir de la Transformada Rápida de Fourier, utilizando el software MatLab.

En la figuras 4 a 6 se muestra transmisibilidad en función del rango de frecuencias analizados, para los tres casos analizados, respectivamente. En todas las figuras se presenta el caso de hormigón convencional, donde no se tienen inclusiones resonantes, donde puede verse que para este caso la transmisibilidad es independiente de la frecuencia, al menos para el rango analizado.

Como puede observarse en las figuras 4 y 5, para los casos 2-TA y 3-TB se produce un decaimiento de la transmisibilidad en el rango de frecuencias correspondiente al modo 2, de cada inclusión (ver tabla 2). La atenuación máxima en el caso 2-TA se produce para una frecuencia en torno a los 3500 Hz, mientras que para el caso 3-TB se produce a los 3000 Hz.

Así mismo, no se presenta una variación importante en cuanto a la transmisibilidad entre un tipo de inclusión y otra. Esto puede deberse a que ambas inclusiones poseen geometrías y propiedades mecánicas muy similares.

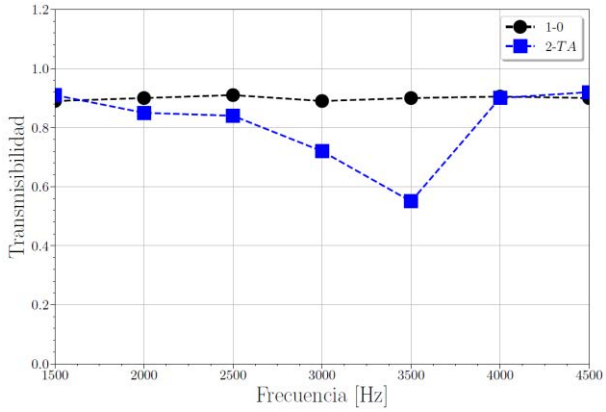


Figura 4. Transmisibilidad en función de la frecuencia para el caso de 20 inclusiones de Tipo A, y el caso sin inclusiones.

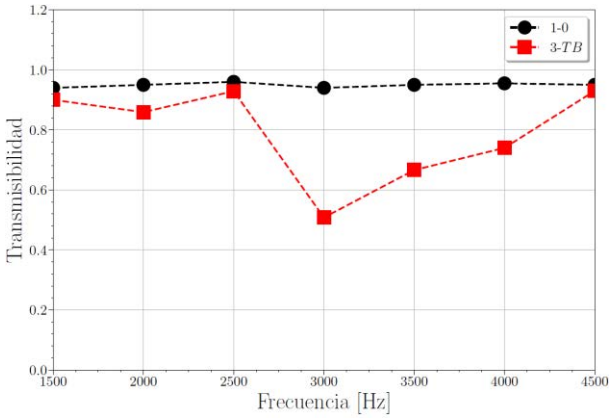


Figura 5. Transmisibilidad en función de la frecuencia para el caso de 20 inclusiones de Tipo B, y el caso sin inclusiones.

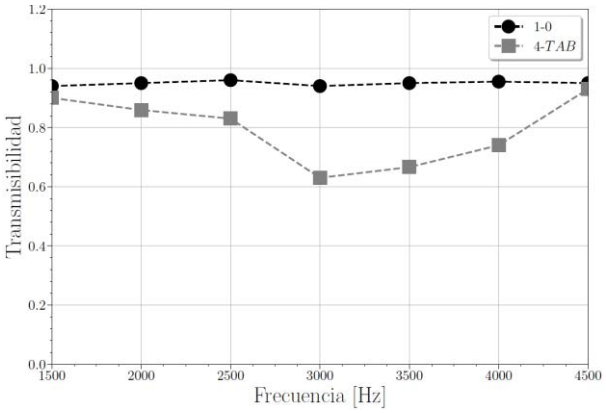


Figura 6. Transmisibilidad en función de la frecuencia para el caso de 10 inclusiones de cada tipo, y el caso sin inclusiones.

Para el caso de la figura 6, donde se tienen 10 inclusiones de cada tipo, se puede ver que el efecto atenuador es más bajo que los casos anteriores.

Todas estas observaciones tienen buena relación con los resultados experimentales presentados por otros investigadores [2, 3].

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se implementó un modelo de elementos finitos a escala mesoscópica aplicado al estudio de las propiedades de atenuación de probetas cilíndricas de meta-hormigón reforzados con inclusiones resonantes. Las probetas fueron sometidas a ondas mecánicas en el rango sónico (1500-4500 Hz), con el objetivo de estudiar la capacidad atenuante de las inclusiones.

Para la generación del modelo de elementos finitos se desarrolló un algoritmo en lenguaje Python que permite distribuir en forma aleatoria las inclusiones resonantes.

El estudio numérico se centró en el efecto de la combinación de dos tipos de inclusiones resonantes en disposiciones aleatorias, como es de esperar en el hormigón utilizado en aplicaciones de ingeniería civil.

Para cuantificar las propiedades de atenuación del meta-hormigón se utilizó como métrica el factor de transmisibilidad, calculado como la relación entre la amplitud impuesta y la amplitud transmitida.

Los resultados presentados permiten observar que el tipo de inclusión no afecta significativamente en la magnitud de la atenuación.

Así mismo, el modelo numérico es capaz de predecir el efecto de atenuación de las inclusiones resonantes se potencia en el rango de frecuencias próximo al de sus modos propios. Estos resultados tienen buena relación con los resultados experimentales reportados por otros autores [1-4].

A partir de los resultados preliminares presentados en este trabajo se ha podido ver el potencial de la herramienta numérica desarrollada para el diseño y optimización de meta-hormigones.

Como trabajos futuros se plantea continuar con el análisis distintos factores que afectan a la capacidad de atenuación de ondas mecánicas como pueden ser la cantidad, tamaños y disposición de las inclusiones resonantes. También es interesante poder analizar rangos de frecuencias más amplios, y distintos tipos y calidades de hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer Consejería de Economía y Conocimiento de la Junta de Andalucía a través del proyecto P18-RT-1485.

REFERENCIAS

[1] S.J. Mitchell, A. Pandolfi, M. Ortiz, Metaconcrete: designed aggregates to enhance dynamic performance. J Mech Phys Solids 65 (2014) 69–81.

[2] D. Briccola, M. Cuni, A. De Juli, M. Ortiz, and A. Pandolfi, Experimental validation of the attenuation properties in the sonic range of metaconcrete containing two types of resonant inclusions, Exp. Mech. 61 (2021) 515-532.

[3] D. Briccola, M. Ortiz, and A. Pandolfi, Experimental validation of metaconcrete blast mitigation properties, J. Appl. Mech. 84 (2017) 3.

[4] S.J. Mitchell, A. Pandolfi, and M. Ortiz, Investigation of elastic wave transmission in a metaconcrete slab, Mech. Mat. 91 (2015) 295-303.

[5] ASTM International ASTM Standard practice for making and curing concrete test specimens in the laboratory (2016).

[6] ABAQUS, User's Manual Version 2017, Hibbitt, Karlsson and Sorensen Inc.

[7] G. Gloth, and M. Sinapius, Analysis of swept-sine runs during modal identification. Mech. Syst. Signal Process 18 (2004) 1421–1441.

[8] Z. Wenhua, P. Yilin, and Y. Fenghao, Comparative study on damping test methods of concrete materials. Constr. Build. Mater. 300 (2021) 124367.

DESCONCHADO DE MATERIALES DENTALES. EFECTOS DE TERCERAS PARTÍCULAS DE TAMAÑO MICROMÉTRICO

Estíbaliz Sánchez-González[1], Óscar Borrero-López[1*], Fernando Rodríguez-Rojas[1], Mark Hoffman[2], Fernando Guiberteau[1]

[1] Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz
[2]School of Engineering, The University of Newcastle, Newcastle NSW, Australia
[*] Persona de contacto: oborlop@unex.es

RESUMEN

Partículas submicrométricas presentes en el medio oral pueden ocasionar desconchado (*chipping*) en los materiales estructurales empleados en prótesis dentales modernas. El *chipping*, a su vez, puede degradar la resistencia a fractura de la prótesis y ocasionar desgaste en prótesis y/o diente antagonista. En este trabajo se ha investigado el fenómeno de *chipping* en los tipos principales de materiales dentales a base de cerámicos, a la escala microcontacto/partícula, empleando ensayos de indentación (impresores de radio 200-20 μm, en carga axial y lateral). Tanto la disminución del tamaño de partícula como la incorporación de una fuerza tangencial resultan en una disminución de la carga crítica de *chipping* por debajo de fuerzas de masticación ordinarias. Los modos de daño específicos observados son fractura frágil en cerámicos a base de cristales equiaxiados de pequeño tamaño, y cuasi-plasticidad en cerámicos con cristales elongados de mayor tamaño y materiales compuestos (polímero-cerámico). Los resultados se analizan en el marco de la mecánica de la fractura. Se propone el índice de fragilidad (*BI*) como un indicador simple de la resistencia a *chipping* en materiales dentales. Se presta una atención especial al efecto de la microestructura de los materiales. Finalmente se discuten brevemente las implicaciones prácticas para la selección y mejora de materiales dentales que sean duraderos.

PALABRAS CLAVE: Fragilidad, Cuasi-Plasticidad, Chipping, Cerámicos Dentales, Microestructura.

ABSTRACT

Modern dental prostheses can undergo chipping by micrometric particles, which threatens their structural integrity by degrading their fracture strength and enhancing wear of crowns and/or antagonist teeth. This work investigates surface chipping of the main types of commercial ceramic-based dental materials at the microcontact/particle level. To that end, indentation tests were conducted, using tips of different sizes (between 200-20 μm), and both axial and sliding forces, to simulate individual microcontacts. Both decreasing particle size and adding a lateral contact force decrease the chipping load below typical bite forces. The damage mechanisms are brittle fracture in ceramics with small, equiaxed crystals, and quasi-plastic damage in ceramics containing large, elongated crystals and composites. Experimental results are analyzed within the framework of fracture mechanics. The brittleness index (*BI*) is proposed as a simple indicator of the resistance to chipping of dental materials. Special attention is paid to the effect of the materials' microstructure. Finally, practical implications for the selection of current dental materials as well as for the development of novel materials with improved durability are discussed.

KEYWORDS: Brittleness, Quasi-Plasticity, Chipping, Dental Ceramics, Microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno conocido como *chipping* consiste en el desconchado en bloque de fragmentos de material (*chips*) por fractura, ocasionada por tensiones concentradas inducidas por objetos puntiagudos. El *chipping* representa una seria amenaza para la integridad estructural de los cerámicos ingenieriles y otros materiales frágiles. Existen dos tipos básicos de *chipping*: (i) en borde, y (ii) en superficie. El primer tipo se debe a la propagación de fisuras medianas durante el ciclo de carga, que son atraídas hacia una superficie lateral libre. El segundo tipo se debe a la propagación de fisuras laterales durante el ciclo de descarga, atraídas hacia la superficie de contacto [1].

El *chipping* tiene una importancia especial en el campo de la odontología, dado que las tensiones de contacto entre piezas dentales pueden llegar a ser muy elevadas, y muchos de los materiales artificiales empleados en prótesis dentales son, por motivos estéticos, cerámicos o composites con fase cerámica, y por tanto son inherentemente frágiles. El *chipping* en borde se observa típicamente a escala macroscópica, cuando las tensiones de contacto en sobrecargas exceden la resistencia a fractura del material, produciendo desconchones de gran tamaño en la pared lateral del diente/prótesis (fallo catastrófico). Este modo de daño ha sido objeto de numerosas investigaciones previas, *e.g.*, [2]. El *chipping* en superficie es más común a escala microscópica. Lo originan contactos con partículas de tamaño micrométrico, presentes frecuentemente en la cavidad oral (*e.g.*, fitolitos, cuarzo atmosférico) [3]. Si bien el *chipping* microscópico en superficie no resulta en el fallo inmediato de la pieza dental, el daño que conlleva puede degradar la resistencia a fractura y hacer de defecto precursor de fallo catastrófico a escala macroscópica en sucesivos contactos. Asimismo, los fragmentos de material desconchado pueden causar *chipping* secundario y abrasión. Por último, el aumento de la rugosidad que acarrea el *chipping* puede acelerar procesos de desgaste en dientes antagonistas.

En base a lo anterior, el presente trabajo investiga el fenómeno de *chipping* superficial en los tipos principales de materiales dentales comerciales a base de cerámicos, a la escala microcontacto/partícula, empleando ensayos de indentación. Para simular microcontactos individuales se han empleado impresores cónicos de distintos tamaños (radios 200-20 μm), aplicando cargas axiales y laterales. Los resultados se analizan en el marco de la mecánica de la fractura, discutiéndose las implicaciones para el campo de la odontología protésica.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Los materiales investigados se obtuvieron a partir de bloques comerciales CAD/CAM (*computer-aided design/computer-aided manufacturing*), tratados en hornos profesionales (VITA ZYRCOMAT6000 MS, VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG,Germany; and Multimat Touch, Dentsply, PA, USA) en un laboratorio protésico (LAB Dental, Badajoz, Spain), siguiendo las indicaciones de los fabricantes. Se procesaron materiales dentales comerciales de zirconia, Z (VITA YZTranslucent Zirconia, VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH& Co. KG, Germany); vitrocerámicos de dislicato de litio, LD (IPS e.max CAD HT, Ivoclar Vivadent, NY, USA), silicato de litio reforzado con zirconia, ZLS (Celtra Duo HT, Dentsply Sirona, NC, USA), y cerámica feldespática, F (Vitablocs Mark II, VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Germany); y un compuesto cerámico-polímero, E (VITA Enamic,VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, Germany). Se emplearon muestras de esmalte humano, T, y vidrio común, G, como referencia. A partir de todos los materiales procesados, se mecanizaron probetas plano-paralelas para ensayo, mediante procesos de corte mecánico. Las superficies a ensayar se lijaron y pulieron con suspensiones de diamante hasta 1 μm, empleando métodos ceramográficos convencionales.

La microestructura de los materiales se examinó mediante microscopía electrónica de barrido, SEM (FE-SEM; Quanta 3D FEG, FEI, the Netherlands), sin metalizado previo de las probetas, si bien el material de zirconia se atacó térmicamente a 1300 ºC en aire para revelar las fronteras de grano.

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinaron a partir de ensayos convencionales de indentación Vickers en condiciones ambientales (MV-1, Matsuzawa, Japan), realizando 10 ensayos por cada material a una carga máxima de 9.8 N. En cada caso, la dureza (H) y la tenacidad a fractura (K_{IC}) se calcularon empleando fórmulas estándar [4] a partir de las dimensiones de las indentaciones, medidas mediante microscopía óptica (Epiphot 300, Nikon,Tokyo, Japan) y un software de análisis de imagen.

Para simular procesos de *chipping*, se llevaron a cabo ensayos de indentación avanzados en condiciones ambientales. Para ello se utilizó un equipo automatizado y controlado por ordenador (Revetest RST3, Anton Paar, Graz, Austria), capaz de aplicar una carga máxima de 200 N. Se emplearon impresores esfero-cónicos Rockwell-C de radios 200 μm and 20μm, para simular contactos con partículas micrométricas de distinto tamaño. En primer lugar, se realizaron ensayos en configuración de carga axial sobre las superficies pulidas, aplicando cargas máximas progresivas (pasos entre 1N y 5N), a velocidad 50 N/min. Para cada valor de carga máxima y material, se realizaron 3 ensayos independientes. Las huellas de los ensayos se observaron mediante microscopía óptica a su finalización. La carga crítica de *chipping* en un material se definió como la mínima carga aplicada que resulta claramente en el fenómeno de *chipping* en 3/3 ensayos realizados a esa carga. Asimismo, se realizaron ensayos en configuración de carga lateral/deslizamiento (*scratch*). Para cada material y tipo de punta, se llevaron a cabo 3 ensayos de deslizamiento (velocidad 5 mm/min) a carga normal progresiva, desde un valor inicial de 1 N (velocidad de carga 100 N/min con la punta de 200 μm; 25 N/min con la punta de 20 μm), resultando en huellas de longitud 5 mm. Las huellas fueron examinadas mediante microscopía óptica, empleando las imágenes para la determinación de las cargas críticas conocidas las velocidades de carga y deslizamiento. Una selección de huellas/probetas fue asimismo observada en el SEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra micrografías SEM representativas de la microestructura de los materiales investigados. Como

puede observarse, el material de zirconia tiene una microestructura policristalina, con granos de tamaño submicrométrico. Los vitro-cerámicos dentales (LD, ZLS, F) tienen una microestructura bifásica, con una matriz vítrea reforzada con cristales equiaxiados (F) o alargados (LD, ZLS) de tamaño micrométrico. El composite investigado (E) es una variante del material F, cuya microestructura consiste en una red abierta de cerámica feldespática infiltrada por una resina polimérica. Se muestra también la estructura del material natural (esmalte humano (T)), que consiste en prismas minerales muy alargados, con una sección transversal de aproximadamente 5 µm de diámetro, alineados paralelamente entre sí y perpendicularmente a la superficie de contacto (oclusal).

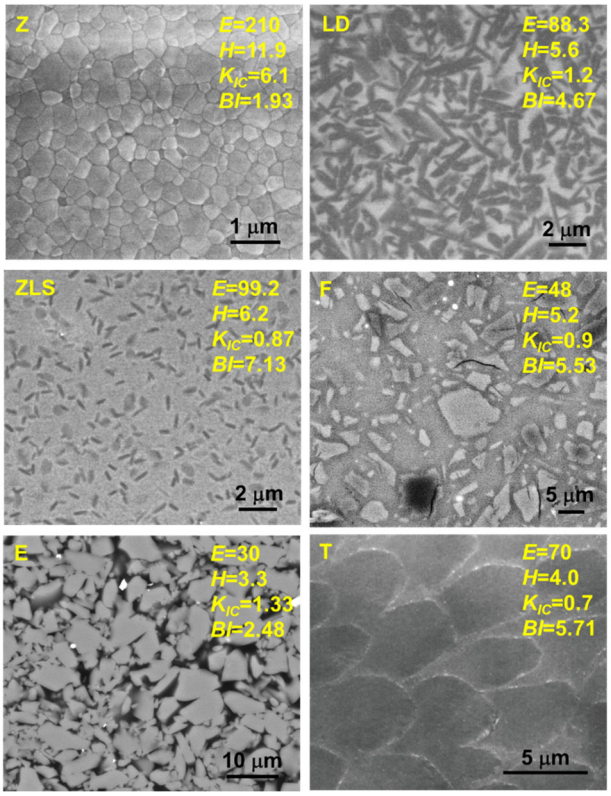


Figura 1. Microestructuras representativas de los materiales investigados: zirconia (Z), disilicato de litio (LD), silicato de litio reforzado con zirconia (ZLS), cerámica feldespática (F), composite cerámico-polímero (E), esmalte humano oclusal (T). Las unidades de propiedades mecánicas son: módulo elástico y dureza (GPa), tenacidad a fractura (MPa·m$^{1/2}$), e índice de fragilidad (×10^3 (m$^{-1/2}$)).

Junto a cada microestructura, en la figura 1 se indican los valores de dureza (H) y tenacidad a fractura (K_{IC}) medidos en los ensayos de indentación, el índice de fragilidad calculado como cociente entre ambas cantidades ($BI=H/K_{IC}$) [5], y el módulo elástico (E) obtenido de la literatura. Como puede observarse, la zirconia es el material más duro/rígido y tenaz. Entre los materiales vitro-cerámicos, el material ZLS es el más duro, y el material LD el más tenaz. El material compuesto (E) es el que presenta una menor rigidez/dureza. La gran mayoría de los materiales dentales presentan propiedades mecánicas comparables a las del esmalte natural, con la excepción de la zirconia, que presenta valores notablemente superiores.

La figura 2 muestra micrografías ópticas representativas de las huellas obtenidas en los ensayos de *chipping* en carga axial. En los ensayos con la punta de mayor tamaño (r=200 µm), simulando partículas gruesas, los materiales ZLS y F muestran una respuesta típicamente frágil (comparable a la del vidrio, G). Por su parte, los materiales Z, LD y E no experimentan *chipping* en el intervalo de cargas ensayado (al igual que el esmalte), y su respuesta es más típica de materiales dúctiles, con deformación dominando sobre fractura. Es importante resaltar que las cargas críticas de *chipping* son inferiores a fuerzas de masticación ordinarias. Las observaciones de las zonas desconchadas a altos aumentos mediante microscopía SEM revelan relieves característicos en las superficies de fractura, que indican modos de fractura mixtos: predominantemente transgranular en fases vítreas y predominantemente intergranular en los materiales con mayor proporción de fase cristalina.

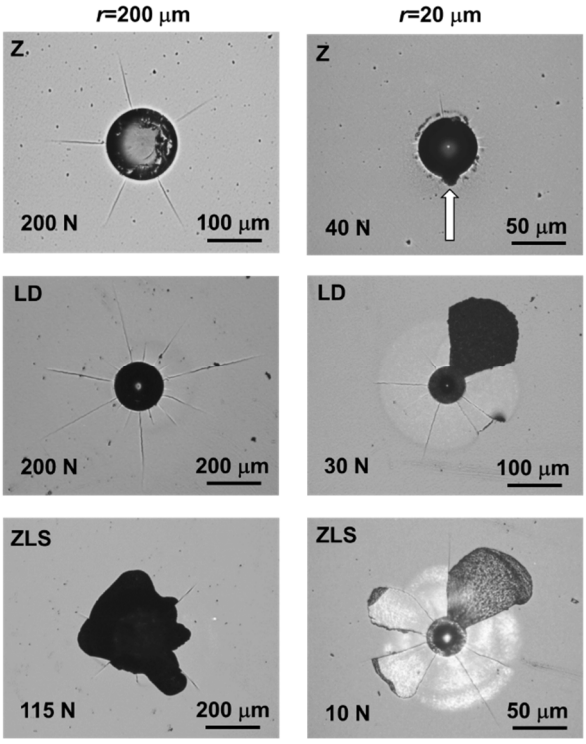


Figura 2. Micrografías ópticas representativas del daño obtenido en ensayos axiles con puntas de 200 µm (columna izquierda) y 20 µm (columna derecha) en una selección de materiales.

En el caso de contactos/partículas más pequeños/as (r=20 µm), las mayores presiones de contacto disminuyen los valores de carga crítica y, en efecto, en este caso todos los materiales comerciales estudiados experimentan *chipping* en el intervalo de cargas ensayado (figura 2).

No obstante, los desconchados son apreciablemente más pequeños que los ocasionados por la punta de mayor tamaño. La excepción es el esmalte natural, que debido a su microestructura única es capaz de contener el daño perpendicularmente a la superficie de contacto [6], siendo así el único de los materiales ensayados que no experimenta *chipping*.

La figura 3 muestra una selección de las huellas obtenidas tras los ensayos de *chipping* en modo deslizante (*scratch*), con las puntas de 200 µm y 20 µm. A diferencia del caso axial, todos los materiales experimentan *chipping* en los ensayos con el impresor de mayor tamaño, observándose en los ensayos a carga progresiva una transición deformación–fractura. En los materiales más frágiles (ZLS, F), la fractura inicial típicamente ocurre en forma de fisuras cónicas parciales, al igual que en el vidrio (G), apareciendo a cargas intermedias y altas fisuras radiales y *chipping*. Del mismo modo que en el caso axial, las cargas críticas de *chipping* disminuyen al disminuir el tamaño del impresor/partícula deslizante. En este caso no aparecen fisuras cónicas, y la fractura inicial ocurre en forma de fisuras radiales.

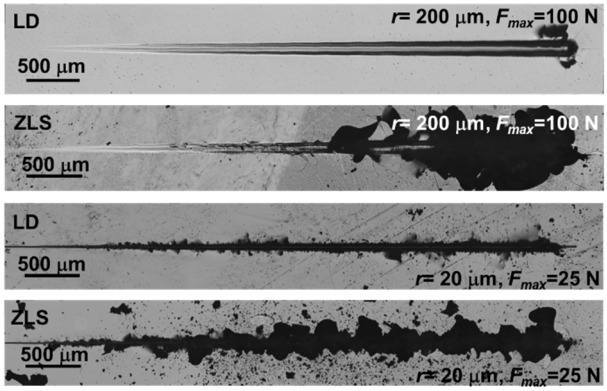


Figura 3. Micrografías ópticas representativas del daño obtenido en ensayos por contacto deslizante (scratch) con puntas de 200 µm y 20 µm en una selección de materiales.

La comparación entre ensayos axiales y laterales revela que, para un tamaño de impresor/partícula dado, las cargas críticas de *chipping* son inferiores en el segundo caso. Esto se debe a que la fricción asociada a los contactos deslizantes intensifica el campo de tensiones de contacto [7].

4. ANÁLISIS

De acuerdo con Lawn [1], el *chipping* en superficie se debe a la extensión de fisuras laterales sub-superficiales (tamaño inicial c_0) desde la zona plástica durante la descarga, bajo la acción del campo de tensiones residual elasto-plástico. El desconchado se obtiene debido a la atracción de las fisuras laterales (tamaño final c_f) por la superficie libre. El análisis de la propagación de fisuras mediante la mecánica de la fractura proporciona la siguiente expresión para la carga crítica de *chipping* (modo axial), $P_{C,axial}$:

$$P_{C,axial} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)\left(\frac{K_{IC}^4}{H^3}\right) \quad (1)$$

, siendo α un coeficiente adimensional. La ecuación (1) predice una pendiente 1 en una gráfica log–log de $P_{C,axial}$ *vs* $(E/H)(K^4_{IC}/H^3)$. Dicha gráfica se muestra en la figura 4. Con la excepción del material de zirconia, efectivamente la ecuación (1) captura la tendencia general de los datos experimentales. La desviación de la zirconia se debe, probablemente a su comportamiento cuasi-dúctil, resultado de la transformación tenaz tetragonal→ monoclínica.

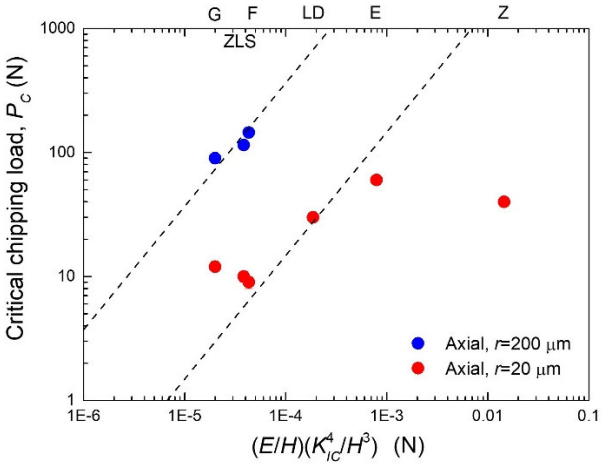


Figura 4. Gráfica log-log de la carga crítica de chipping en contacto axial, P_C (experimental), vs $(E/H)(K_{IC}^4/H^3)$. Los símbolos en el eje x superior indican los diferentes materiales investigados. Las líneas discontinuas corresponden a pendiente 1 (Ecuación (1)).

La ecuación (1) puede modificarse para tener en cuenta el efecto de la fuerza lateral en modo deslizamiento, obteniéndose:

$$P_{C,sliding} = \frac{\beta}{f'^3}\left(\frac{E}{H}\right)\left(\frac{K_{IC}^4}{H^3}\right) \quad (2)$$

, siendo β un coeficiente adimensional y f' el coeficiente de fricción. La figura 5 muestra que la ecuación (2) predice razonablemente bien los resultados experimentales, siendo nuevamente el material de zirconia el que más se desvía.

En base a las expresiones anteriores, es posible proponer un indicador empírico sencillo para predecir la resistencia a *chipping* en materiales dentales. En particular, las ecuaciones (1) y (2) sugieren que la carga crítica de *chipping* es inversamente proporcional al índice de fragilidad *BI*. La figura 6 muestra los datos experimentales de carga crítica de *chipping* frente al *BI* de los distintos materiales. En efecto, la correlación es

razonablemente buena, tanto en modo axial como en modo deslizamiento.

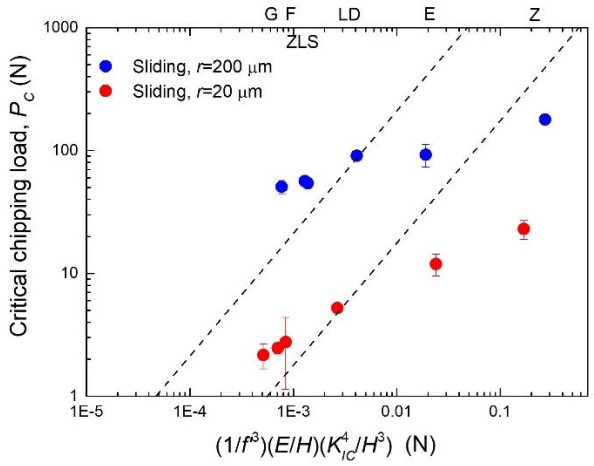


Figura 5. Gráfica log-log de la carga crítica de chipping en contacto deslizante, P_C (experimental), vs $(1/f^3)(E/H)(K_{IC}^4/H^3)$. Los símbolos en el eje x superior indican los diferentes materiales investigados. Las líneas discontinuas corresponden a pendiente 1 (Ecuación (2)).

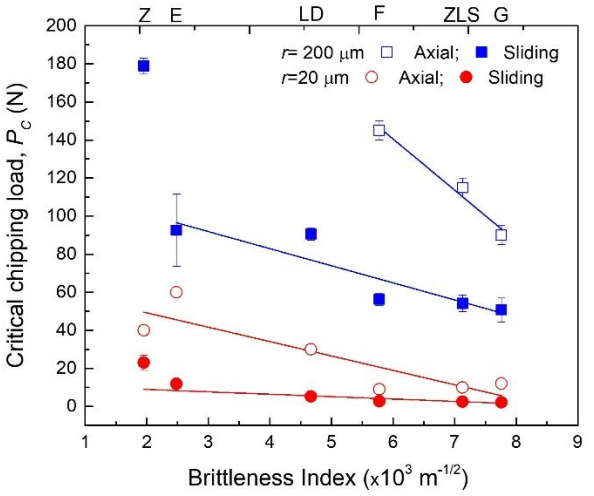


Figura 6. Carga crítica de chipping, P_C (experimental), vs índice de fragilidad (BI). Los símbolos en el eje x superior indican los diferentes materiales investigados.

Para finalizar, es importante resaltar el papel primordial que la microestructura juega en el fenómeno de *chipping* en materiales dentales. La figura 6 muestra que materiales como la zirconia o el disilicato de litio tienen un *BI* bajo, y son altamente resistentes al *chipping*. El mayor grado de ductilidad en estos materiales es resultado de mecanismos diferentes a escala microestructural: transformación tenaz en el caso de la zirconia y cuasi-plasticidad en el caso del disilicato de litio. La cuasi-plasticidad es típica de microestructuras bifásicas con interfase débiles (vitro-cerámicos y composites), y es más pronunciada en materiales con cristales relativamente grandes y alargados [8]. A pesar de ser beneficiosas para aumentar la resistencia al *chipping*, ambos tipos de microestructuras presentan otros inconvenientes para aplicaciones dentales (excesiva dureza en el caso de la zirconia, baja resistencia a desgaste en el caso del disilicato), por lo que la selección de materiales debe tener en cuenta los compromisos necesarios.

5. CONCLUSIONES

- Los materiales dentales experimentan *chipping* por contacto a escala micrométrica, a cargas inferiores a fuerzas de masticación ordinarias.
- La carga crítica de *chipping* disminuye al disminuir el tamaño de partícula/microcontacto y al añadir una fuerza lateral.
- La mecánica de la fractura proporciona una descripción razonablemente buena del fenómeno de *chipping* en materiales dentales. El índice de fragilidad puede utilizarse como un indicador sencillo de la resistencia a *chipping*.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos financiación y apoyo de la Agencia Estatal de Investigación, Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto nº PID2019-105377RB-I00).

REFERENCIAS

[1] B. R. Lawn, Chipping: a pervasive presence in nature, science and technology, J. Mater. Sci. 56 (2021) 8396-405.

[2] Y. Zhang, J. J. W. Lee, R. Srikanth, and B. R. Lawn, Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics, Dental Mater. 29 (2013) 1201-08.

[3] P. J. Constantino, O. Borrero-Lopez, A. Pajares, and B. R. Lawn, Simulation of enamel wear for reconstruction of diet and feeding behavior in fossil animals: A micromechanics approach, Bioessays 38 (2016) 89-99.

[4] D. J. Green, "An introduction to the mechanical properties of ceramics." Cambridge University Press: Cambridge, UK, (1998).

[5] B. R. Lawn and D. B. Marshall, Hardness, toughness, and brittleness - indentation analysis, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 347-50.

[6] O. Borrero-Lopez, P. J. Constantino, M. B. Bush, and B. R. Lawn, On the vital role of enamel prism interfaces and graded properties in human tooth survival, Biology Letters 16 (2020) 20200498.

[7] G. M. Hamilton and L. E. Goodman, Stress field created by a circular sliding contact, J. Appl. Mech. 33 (1966) 371.

[8] O. Borrero-Lopez, F. Guiberteau, Y. Zhang, and B. R. Lawn, Wear of ceramic-based dental materials, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 92 (2019) 144-51.

FRACTURA DE MATERIALES POLIMÉRICOS Y COMPUESTOS

DEFORMATION KINETICS OF PA-12 COMPONENTS PROCESSED USING THE AM-SLS TECHNOLOGY

M. Lorenzo-Bañuelos[1], W.M.H. Verbeeten[1]; J.M. Alegre[1]; I.I. Cuesta[1]; R. Rodríguez-Aparicio[1]

[1] Grupo de Integridad Estructural.
Escuela Politécnica Superior. Universidad de Burgos. Avda. Cantabria s/n, 09006 Burgos-España
[*] Persona de contacto: mlbanuelos@ubu.es

RESUMEN

La técnica de fabricación aditiva por sinterizado selectivo por láser (AM-SLS), es un proceso de fabricación de componentes capa a capa que ha ganado un interés cada vez mayor en diferentes sectores de la industria. Se pueden obtener en poco tiempo componentes con geometrías complejas y buenas propiedades mecánicas empleando AM-SLS. No obstante, la orientación de las capas en la que se fabrican las piezas es un aspecto para tener en cuenta. En ingeniería es necesario conocer en detalle el comportamiento mecánico de estas piezas, siendo el comportamiento viscoelástico un aspecto significativo a la hora de estimar la durabilidad de los componentes obtenidos por este proceso de fabricación. En esta investigación, se cuantifican y comparan las propiedades mecánicas viscoelásticas, dependientes de la velocidad de deformación, de probetas de compresión de poliamida 12 (PA-12) fabricadas mediante AM-SLS a dos orientaciones de capa diferentes 0º y 90º. Para ello se ha caracterizado el material a tracción y se ha desarrollado un programa experimental mediante ensayos de compresión a diferentes velocidades y a dos orientaciones de capa diferentes (0º y 90º). Adicionalmente, se ha realizado un análisis fractográfico de las probetas de tracción material procesado mediante AM-SLS. Los resultados experimentales de las probetas de compresión obtenidas con diferentes orientaciones se han analizado empleando el modelo de flujo de Eyring. El material PA-12 ha manifestado un comportamiento termorreológicamente complejo. Además, debido a la anisotropía asociada a las orientaciones de fabricación, las propiedades mecánicas muestran diferencias, tanto en valores como en dependencia de la velocidad de deformación.

PALABRAS CLAVE: Fabricación Aditiva, SLS, PA-12, propiedades mecánicas, Eyring.

ABSTRACT

The additive manufacturing technique by selective laser sintering (AM-SLS), is a layer-by-layer manufacturing process that is increasingly gaining more interest in different industrial sectors. Components with complex geometries and good mechanical properties can be obtained in a relatively short time using AM-SLS. However, the orientation of the layers, in which the parts are manufactured is something to consider. In engineering, it is necessary to know in detail the mechanical behavior of these parts. Among others, the visco-elastic behavior is a significant aspect when estimating the durability of the components obtained by this manufacturing process. In the present research, the visco-elastic mechanical properties, which depend on the strain rate, of PA-12 compression specimens manufactured by AM-SLS at two different layer orientations, 0º and 90º, are quantified and compared. For this, the material has been characterized with uniaxial tensile tests and an experimental program has been developed for compression tests at different strain rates and at two different layer orientations (0º and 90º). In addition, a fractographic analysis has been carried out using SEM images of the tensile test specimens to understand the failure mode of the material processed by AM-SLS. The experimental results of the compression specimens obtained with different orientations have been analyzed using the Eyring flow model. The PA-12 material has manifested a thermorheologically complex behavior. In addition, due to the anisotropy associated with the manufacturing layer orientations, the mechanical properties show differences, both in values and in strain rate dependence.

KEYWORDS: Additive manufacturing, SLS, PA-12, mechanical properties, Eyring.

1. INTRODUCCIÓN

El sinterizado selectivo por láser (AM-SLS), es una técnica de fabricación aditiva mediante la que se pueden obtener geometrías de piezas complejas en poco tiempo. Consiste en solidificar capa a capa de polvo de material mediante un láser. En general destaca, comparado con otras técnicas de fabricación aditiva, por su productividad ya que se pueden fabricar a la vez muchas piezas, no necesita soportes y se pueden obtener diferentes acabados superficiales [1]. En ese sentido presenta gran interés en la industria ya que se puede

aplicar a diferentes materiales (PA12m, PA11, PP, PEEK, PE, PA+FV, PA+FC, elastómero, arena, metal) como arena, metálicos y poliméricos. Respecto a los materiales poliméricos, se pueden obtener propiedades similares a la de los termoplásticos inyectados. La poliamida PA-12 es uno de los más empleados para fabricar componentes debido a sus propiedades mecánicas [2], incluso con temperatura y en contacto con disolventes (hidrocarburos alcalinos). Además, es un material biocomplatible y se mecaniza de forma fácil. Por ello se aplica tanto en ingeniería, fabricación como en el sector médico-sanitario. Sin embargo, al obtener componentes mediante AM-SLS con PA-12, las propiedades de estos pueden variar en función de la orientación de la solidificación de las capas de polvo, así como en función de la rugosidad superficial. Por ello en ocasiones se somete a las piezas obtenidas mediante AM-SLS, a un granallado o pulido para obtener un acabado de la superficie más liso. Además, en ocasiones las geometrías fabricadas con AM-SLS pueden presentar deformaciones.

El proceso de fabricación AM-SLS puede generar diferentes distribuciones de propiedades mecánicas en un componente. En consecuencia, se han encontrado diferentes resultados en la literatura:

En la investigación [3] estudiaron el efecto de las superficies reticulares y observaron que las propiedades mecánicas a compresión eran menos sensibles a los defectos internos que a tracción y que con la orientación de las capas a 0º en compresión se obtenían mejores propiedades que a 90º.

Respecto a la influencia de la velocidad de deformación, hay autores que estudiaron la viscoplasticidad de forma experimental con probetas de tracción y dos modelos de daño (Chaboche y Bodner-Partom) mediante simulación [4]. También hay autores que estudiaron la dependencia de la velocidad de deformación en las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión en PA-12 y PA-12-reforzado con fibra de carbono bajo condiciones de saturación de agua [5].

Otros compararon PA-12 por moldeo y SLS mediante el estudio de plasticidad (creep) aplicando el modelo de flujo de Ree-Eyring y considerando el efecto de absorción de agua concluyendo que, aunque el PA-12 es un material semicristalino, la parte amorfa del material procesado por SLS hacía que las tensiones de fluencia fueran inferiores a las obtenidas por moldeo [6]. Además, también hay investigadores que compararon las propiedades en fatiga de PA-12 procesado por SLS y por moldeo por inyección [7]. Por su parte, autores como [8] estudiaron el efecto de % de polvo reciclado de PA-12 en componentes SLS y su relación con la microestructura, así como su efecto en la coalescencia de huecos, concluyendo que la resistencia mecánica en tracción es mayor en componentes con polvo nuevo, debido a su elevada cristalinidad, si se compara con el porcentaje de parte amorfa de la fase interlaminar y la fase de esferolitas fibrilar asociada al material envejecido.

Mientras que otros autores [9], realizaron una evaluación de las propiedades mecánicas en componentes PA-12 obtenidos por SLS en función de la orientación de las capas de material solidificadas, siendo la orientación a 0º (paralela al plano de la cama en la que se deposita el polvo) la que mejores propiedades en tracción presentaba. Sin embargo, en compresión los componentes no mostraban influencia en la orientación.

En el caso de [10] compararon las propiedades mecánicas de PA-12 procesado mediante dos técnicas de fabricación aditiva AM-SLS y AM-MJF (fusión de agentes múltiples sin láser), concluyendo que en la orientación Z (perpendicular a la cama y correspondiente a la dirección en la que se solidifica el polvo) la resistencia a tracción era un 25% mayor en las probetas MJF que en las SLS.

La viscoelasticidad en polímeros se manifiesta mediante el comportamiento de la tensión-deformación intrínseco inicial hasta el límite de fluencia [11,12] y la dependencia de la velocidad de deformación con la tensión de fluencia [13-18]. Previamente, se ha demostrado que la dependencia de la velocidad de deformación con la tensión, a corto plazo tiene una relación directa con el comportamiento a largo plazo, como en creep y en fatiga [19-23]. Por lo tanto, esta es información crucial para predecir cuantitativamente el desempeño de fallas de los productos AM-SLS mediante modelado y simulaciones.

Pocos autores han medido el efecto de la velocidad de deformación sobre propiedades mecánicas de productos AM-SLS. Por su parte, otros investigadores han demostrado que el modelo de flujo de tipo Eyring [13,14,16] describe con precisión la dependencia viscoelástica de la velocidad de deformación de las moléculas poliméricas, incorporándola en modelos constitutivos precisos para materiales poliméricos.

El objetivo de esta investigación es estudiar la cinética de fluencia de piezas de PA-12 fabricadas mediante SLS y en función las orientaciones de solidificación de la capa de polvo de material. Para ello se ha analizado la dependencia de la tensión de fluencia con el logaritmo de la velocidad de deformación obtenida del ensayo de compresión uniaxial empleando los modelos de flujo de Eyring y Ree-Eyring, para un rango de velocidades de deformación más amplio de lo habitual.

Se cuantifican y comparan las propiedades mecánicas viscoelásticas, dependientes de la velocidad de deformación, de probetas de compresión de poliamida 12 (PA-12) fabricadas mediante AM-SLS a dos orientaciones de capa diferentes 0º y 90º.

Adicionalmente se ha caracterizado el material a tracción y se ha realizado un análisis fractográfico de las probetas de tracción material procesado mediante AM-SLS.

2. MATERIAL

El material empleado en esta investigación ha sido la poliamida PA-12 por ser un material muy empleado en el sector industrial y ser biocompatible. Este es un material semicristalino.

Se han obtenido probetas de tracción según ISO 527 [24] y compresión de 10x10 mm basada en ISO604_NEIS101_ES [25] mediante SLS en equipo de SLS Formlabs Fuse 1 con los parámetros de procesado de la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de fabricación AM-SLS para PA-12

Parámetros *AM-SLS-PA12*	**Valor**
Tamaño polvo [micras]	75 ± 5
Altura de capa de polvo [micras]	110
Temperatura de trabajo [ºC]	180
Potencia láser fibra de iterbio [W]	10

El polvo empleado ha sido de Nylon-12 de Formlabs con un tamaño de 75 +/- 5 micras. En la obtención de las probetas de compresión se ha empleado una mezcla de polvo de 70% reciclado 30% nuevo.

3. METODOLOGÍA

En primer lugar, se ha caracterizado el material a tracción a temperatura ambiente y a dos orientaciones de capa diferentes (α_{or} =0º y 90º), con 5 réplicas por ensayo. Adicionalmente, se ha realizado un análisis fractográfico de las probetas de tracción del material procesado mediante AM-SLS.

En segundo lugar, se ha desarrollado un amplio programa experimental, ensayado a temperatura ambiente y a diferentes velocidades de deformación, probetas de compresión PA-12 obtenidas mediante AM-SLS a las diferentes orientaciones de solidificación α_{or}= 0° y 90°. Se ha ensayado, al menos 3 réplicas/ensayo, a 5 velocidades $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}$ y $3{,}16 \cdot 10^{-1}$ $\left[1/\mathrm{s}\right]$.

Los ensayos se han realizado en una máquina universal de ensayos MTS-Criterion C43.104 10 kN. Se ha empleado el extensómetro láser EPSILON modelo LE-05. El estudio de la cinética de fluencia se ha realizado mediante el modelo de flujo de Eyring y Ree-Eyring [13,14] según las expresiones (1) y (2).

$$\sigma_y\left(\dot{\varepsilon}\right) = \frac{\sqrt{3}\cdot k\cdot T}{V^*}\cdot \sinh^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}\cdot\dot{\varepsilon}}{\dot{\gamma}_0}\cdot \mathrm{e}^{\left(\frac{\Delta U}{R\cdot T}\right)}\right] \qquad (1)$$

$$\sigma_y = \sigma_{y,\alpha}\left(\dot{\varepsilon}\right) + \sigma_{y,\beta}\left(\dot{\varepsilon}\right) = \frac{\sqrt{3}\cdot k\cdot T}{V_\alpha^*}\cdot \sinh^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}\cdot\dot{\varepsilon}}{\dot{\gamma}_{0,\alpha}}\cdot \mathrm{e}^{\left(\frac{\Delta U_\alpha}{R\cdot T}\right)}\right] + \frac{\sqrt{3}\cdot k\cdot T}{V_\beta^*}\cdot \sinh^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}\cdot\dot{\varepsilon}}{\dot{\gamma}_{0,\beta}}\cdot \mathrm{e}^{\left(\frac{\Delta U_\beta}{R\cdot T}\right)}\right] \qquad (2)$$

Dónde, $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación uniaxial, $\dot{\gamma}_0$ es una constante de velocidad, ΔU es la energía de activación, R es la constante universal de los gases ($8{,}314472$ $J/(mol\cdot K)$, T la temperatura absoluta en K, σ_y es la tensión de fluencia, V^* es el volumen de activación y k es la constante de Boltzmann ($1{,}38054\cdot 10^{-23}$ J/K).

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. TRACCIÓN

En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados de los ensayos realizados a α_{or}=0° y α_{or}=90º respectivamente de orientación de solidificación la capa de polvo, para PA-12 procesado mediante SLS-AM a una velocidad de deformación $\dot{\varepsilon} = 1.67\cdot 10^{-4}$ [1/s] . En este caso se muestran los resultados corregidos, teniendo en cuenta la disminución de la sección efectiva a causa del efecto de borde, de unas 145 micras aproximadamente, no soldado como se puede ver en la figura 1.

Por su parte en las figuras 2 y 3 se muestran las curvas de los ensayos de tracción realizados a α_{or}=0° y α_{or}=90º con los valores corregidos.

En la figura 4 se muestra la diferencia entre los resultados de los ensayos de tracción a las dos orientaciones, obteniéndose mayor nivel de tensión en las probetas obtenidas a 0º que a 90º.

Tabla 2. Tracción probetas AM-SLS PA-12 α_{or}=0°.

	Valor $\mu \pm \sigma$
E [MPa]	2347 ± 121
σ_{UTS}^{trac} [MPa]	58.3 ± 0.8
$\varepsilon_{\max}$ [%]	8.5 ± 0.8

Tabla 3. Tracción probetas AM-SLS PA-12 α_{or}=90°.

	Valor $\mu \pm \sigma$
E [MPa]	2090 ± 209
σ_{UTS}^{trac} [MPa]	46.8 ± 0.8
$\varepsilon_{\max}$ [%]	4.2 ± 0.3

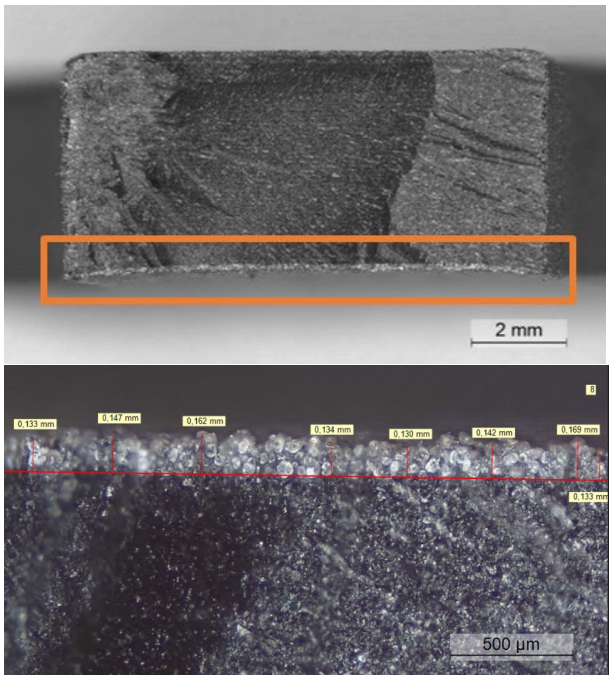


Figura 1. Fractura de probeta de tracción (arriba) y detalle zona de borde no soldada (abajo).

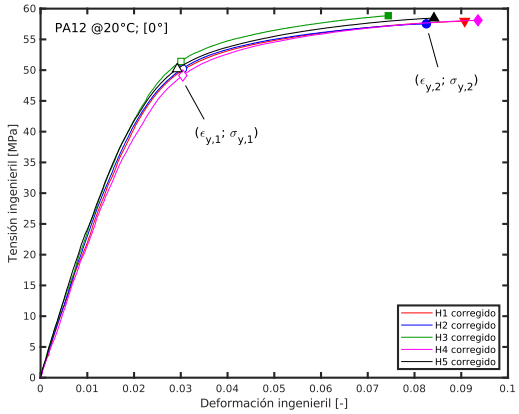


Figura 2. Curva de tracción PA-12 para α_{or}=0°.

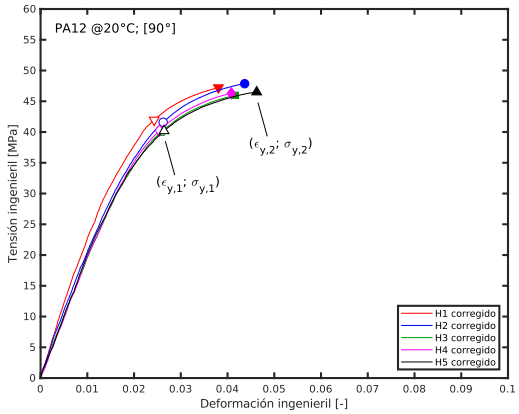


Figura 3. Curva de tracción PA-12 para α_{or}=90º.

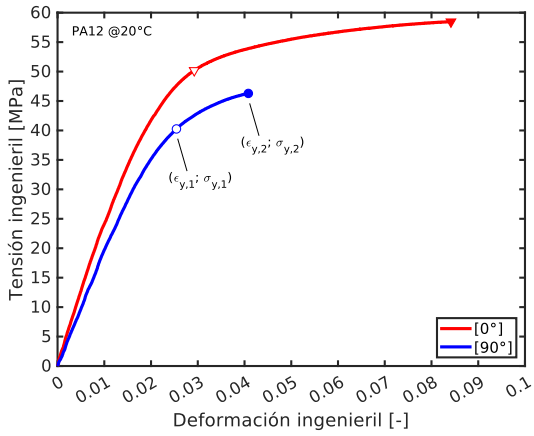


Figura 4. Curva de tracción PA-12 para α_{or}=0° y 90º

4.2. COMPRESIÓN

En las figuras 5 y 6 se muestran los resultados de los ensayos de compresión realizados a diferentes velocidades de deformación. En este material, se observan dos tensiones de fluencia $\left(\sigma_{y,1}\ y\ \sigma_{y,2}\ \right)$, ambos se calculan con la intersección de las tangentes a la curva del ensayo de compresión según se indica en la figura 5.

Este efecto se ha observado también para otro polímero semicristalino, en concreto un polietileno de alta densidad (HDPE), ensayado a compresión [26].

En general se observa que la tensión de fluencia es mayor en las probetas con orientación α_{or}=0º que a orientación α_{or}=90º, y también es mayor a velocidades de deformación elevadas para las dos orientaciones. Al subir la velocidad de deformación, aumenta la rigidez del material y a su vez la tensión de fluencia.

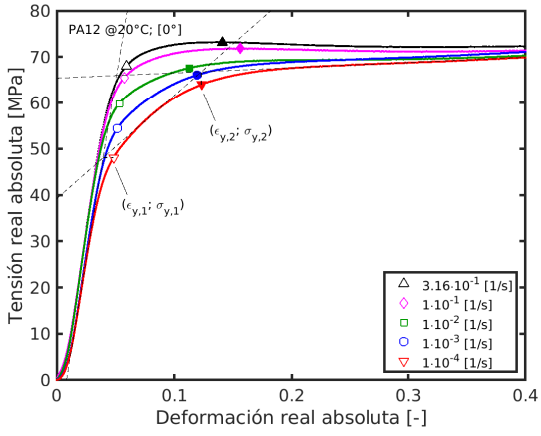


Figura 5. Curvas compresión AM-SLS PA-12 α_{or}=0°.

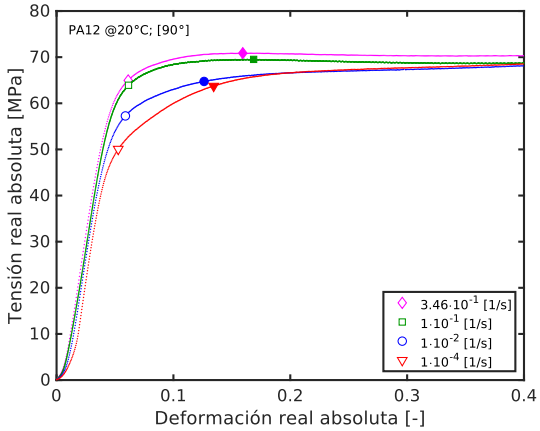


Figura 6. Curvas compresión AM-SLS PA-12 α_{or}=90°.

Respecto a la cinética de fluencia (figuras 7 y 8) en general se ha observado que PA-12 AM-SLS muestra la dependencia de la tensión de fluencia con el logaritmo de la velocidad de deformación para las orientaciones α_{or}=0º y 90º, los cuales se ajustan y describen mediante el modelo de flujo de Ree-Eyring según la ecuación (2), para los dos valores de tensión de fluencia $\left(\sigma_{y,1}\text{ y }\sigma_{y,2}\right)$, así como la diferencia entre ambos. Se observa combinación de dos procesos moleculares (α y β) asociado a cada una de las dos tensiones de fluencia.

El proceso (α y β) se asocia a $\sigma_{y,1}$ y sólo el proceso α a $\sigma_{y,2}$ los cuales se pueden observar por las diferentes pendientes de las rectas de las figuras 7 y 8. Por su parte, este efecto de las dos tensiones de fluencia se observa sobre todo en el ensayo de compresión y es menos evidente en el de tracción. Comparando los resultados de tracción σ_{UTS}^{trac} y compresión $\sigma_{y,1}^{comp}$ $\sigma_{y,2}^{comp}$ se observa que coinciden los valores para la tensión de fluencia $\sigma_{y,2}^{comp}$.

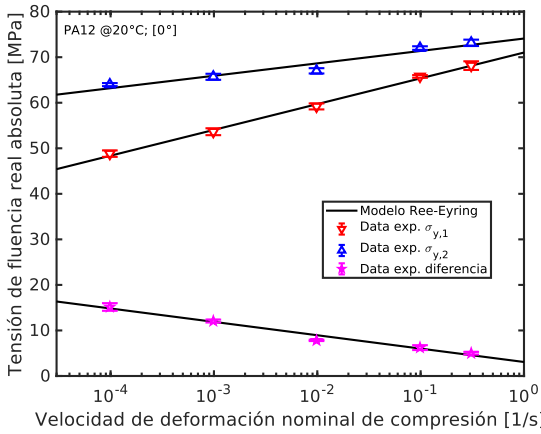


Figura 7. Modelo de Ree-Eying AM-SLS PA-12 α_{or}=0°.

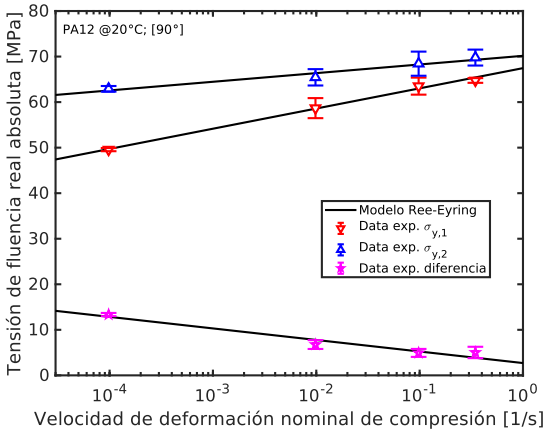


Figura 8. Modelo de Ree-Eying AM-SLS PA-12 α_{or}=90º.

Además, se han tomado valores de $\Delta U_\alpha = 1700\left[kJ/mol\right]$ y $\Delta U_\beta = 230\left[kJ/mol\right]$ [6]. Para α_{or}=0° y se ha observado que el volumen de activación (V^*) es menor, lo cual se traduce en una mayor dependencia de σ_y con la deformación al presentar mayor pendiente la recta [log $\dot{\varepsilon}$ - σ_y]. Concretamente, como se muestra en las figuras 7 y 8, se ha observado que la constante del modelo de Eyring, V^* es dependiente la deformación (ε).

Tabla 4. Constantes de Ree-Eyring AM-SLS PA-12 para orientaciones α_{or}= 0°y 90º.

Constantes	α_{or}=0°	α_{or}=90°
$V_\alpha^*\left[nm^3\right]$	5.92	8.50
$\dot{\gamma}_{0,\alpha}\left[1/s\right]$	$3.49\cdot10^{288}$	$7.70\cdot10^{285}$
$V_\beta^*\left[nm^3\right]$	5.50	6.37
$\dot{\gamma}_{0,\beta}\left[1/s\right]$	$1.45\cdot10^{31}$	$1.16\cdot10^{28}$

5. CONCLUSIONES

Se han obtenido las siguientes conclusiones:

- En los ensayos de compresión se han observado dos procesos moleculares α y (α + β) de deformación asociados a las dos tensiones de fluencia 1 y 2.
- Comparando con los resultados de tracción, los niveles de tensión σ_{UTS}^{trac} coincide con los de $\sigma_{y,2}^{comp}$.
- Se ha observado que existe anisotropía con las orientaciones de las capas solidificadas, tanto en tensión de fluencia como en dependencia de la velocidad de deformación.
- Se ha detectado, al procesar PA-12 mediante AM-SLS, una capa externa de unas 145 micras no

soldada, pudiendo afectar a las propiedades mecánicas.

- El modelo de Ree-Eyring describe de forma adecuada la cinética de fluencia para el ensayo de compresión, estando de acuerdo con [3] y [6]
- Estos resultados iniciales pueden servir para mejorar la simulación de componentes fabricados por AM-SLS con este material.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida a través de los proyectos de la Junta de Castilla y León BU-002-P20 y INVESTUN/22/BU/0003 cofinanciados con fondos FEDER, y los proyectos MR5W.P3 y MR4W.P2 cofinanciados por la JCyL y el MICINN y los fondos NextGenerationEU/PRTR.

REFERENCIAS

[1] Olakanmi, E.O., Cochrane, R.F. and Dalgarno, K.W. (2015) A Review on Selective Laser Sintering/Melting (SLS/SLM) of Aluminium Alloy Powders: Processing, Microstructure, and Properties. Progress in Materials Science, 74, 401-477. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.03.002

[2] Yuan, M., T Diller, T., Bourell, D. and Beaman, J. (2013), "Thermal conductivity of polyamide 12 powder for use in laser sintering", Rapid Prototyping Journal, Vol. 19 No. 6, pp. 437-445. https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2011-0123

[3] L. Cobian, M. Rueda-Ruiz, J.P. Fernandez-Blazquez, V. Martinez, F. Galvez, F. Karayagiz, T. Lück, J. Segurado, M.A. Monclus, Micromechanical characterization of the material response in a PA12-SLS fabricated lattice structure and its correlation with bulk behavior, Polymer Testing, Vol.110,2022, 107556. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107556

[4] Ilja Sagradov, Daniela Schob, Robert Roszak, Philipp Maasch, Holger Sparr, Matthias Ziegenhorn, Experimental investigation and numerical modelling of 3D printed polyamide 12 with viscoplasticity and a crack model at different strain rates, Materials Today Communications, Vol. 25, 2020, 101542. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101542

[5] Zheng X, Meng J, Liu Y. Strain Rate Dependence of Compressive Mechanical Properties of Polyamide and Its Composite Fabricated Using Selective Laser Sintering under Saturated-Water Conditions. Micromachines. 2022; 13(7):1041. https://doi.org/10.3390/mi13071041

[6] Paolucci, F., Peters, GWM., Govaert, LE. (2020), Plasticity-controlled failure of sintered and molded polyamide 12: Influence of temperature and water absorption. J. Appl. Polym. Sci., 137, 48525. https://doi.org/10.1002/app.48525

[7] Brecht Van Hooreweder, David Moens, Rene Boonen, Jean-Pierre Kruth, Paul Sas, On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering, Polymer Testing, Vol. 32 No. 5, 2013, pp 972-981. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.014.

[8] Sanders B, Cant E, Amel H, Jenkins M. The Effect of Physical Aging and Degradation on the Re-Use of Polyamide 12 in Powder Bed Fusion. Polymers. 2022; 14(13):2682. https://doi.org/10.3390/polym14132682

[9] Magdalena Tomanik, Matylda Żmudzińska, and Magdalena Wojtków. Mechanical and Structural Evaluation of the PA12 Desktop Selective Laser Sintering Printed Parts Regarding Printing Strategy. 3D Printing and Additive Manufacturing.Aug 2021.271-279. http://doi.org/10.1089/3dp.2020.0111

[10] Chao Cai, Wei Shian Tey, Jiayao Chen, Wei Zhu, Xingjian Liu, Tong Liu, Lihua Zhao, Kun Zhou, Comparative study on 3D printing of polyamide 12 by selective laser sintering and multi jet fusion, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 288, 2021, 116882. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116882

[11] T. Tervoort, E. Klompen, L. Govaert. A multi-mode approach to finite, three-dimensional, nonlinear viscoelastic behavior of polymer glasses J. Rheol., 40 (5) (1996), pp. 779-797. https://doi.org/10.1122/1.550755

[12] L. van Breemen, E. Klompen, L. Govaert, H. Meijer. Extending the EGP constitutive model for polymer glasses to multiple relaxation times J. Mech. Phys. Solids, 59 (10) (2011), pp. 2191-2207. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2011.05.001

[13] H. Eyring Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates J. Chem. Phys., 4 (4) (1936), pp. 283-291. https://doi.org/10.1063/1.1749836

[14] T. Ree, H. Eyring Theory of Non-Newtonian Flow. I. Solid Plastic System J. Appl. Phys., 26 (7) (1955), pp. 793-800. https://doi.org/10.1063/1.1722098

[15] R. Haward, G. Thackray. The Use of a Mathematical Model to Describe Isothermal Stress-Strain Curves in Glassy Thermoplastics Proc. Royal Soc. London, Series A: Math., Phys. Eng. Sci., 302(1968), pp. 453-472, https://doi.org/10.1098/rspa.1968.0029

[16] C. Bauwens-Crowet, J. Bauwens, G. Homès. Tensile yield-stress behavior of glassy polymers J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys., 7 (4) (1969), pp. 735-742, https://doi.org/10.1002/pol.1969.160070411

[17] E. Klompen, L. Govaert. Nonlinear Viscoelastic Behaviour of Thermorheologically Complex Materials Mech. Time-Dep. Mater., 3 (1) (1999), pp. 49-69, https://doi.org/10.1023/A:1009853024441

[18] L. van Breemen, T. Engels, E. Klompen, D. Senden, L. Govaert. Rate- and Temperature-Dependent Strain Softening in Solid Polymers J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 50 (24) (2012), pp. 1757-1771, https://doi.org/10.1002/polb.23199

[19] E. Klompen, T. Engels, L. van Breemen, P. Schreurs, L. Govaert, H. Meijer. Quantitative Prediction of Long-Term Failure of Polycarbonate Macromolecules, 38 (16) (2005), pp. 7009-7017, https://doi.org/10.1021/ma0504973

[20] R. Janssen, D. de Kanter, L. Govaert, H. Meijer. Fatigue Life Predictions for Glassy Polymers: A Constitutive Approach Macromolecules, 41 (7) (2008), pp. 2520-2530, https://doi.org/10.1021/ma071273i

[21] H. Visser, T. Bor, M. Wolters, T. Engels, L. Govaert. Lifetime Assessment of Load-Bearing Polymer Glasses: An Analytical Framework for Ductile Failure Macromol. Mater. Eng., 295 (7) (2010), pp. 637-651, https://doi.org/10.1002/mame.200900369

[22] T. Engels, S. Söntjens, T. Smit, L. Govaert. Time-dependent failure of amorphous polylactides in static loading conditions J. Mater. Sci. -Mater. Med., 21 (1) (2010), pp. 89-97, https://doi.org/10.1007/s10856-009-3851-9

[23] M. Kanters, K. Remerie, L. Govaert. A new protocol for accelerated screening of long-term plasticity-controlled failure of polyethylene pipe grades Polym. Eng. Sci., 56 (6) (2016), pp. 676-688. https://doi.org/10.1002/pen.24294

[24] ISO 527-2:2012 Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics

[25] ISO604_NEIS101_ES Plastics. Determination of compressive properties. (ISO 604:2002)

[26] Schrauwen, B. A. G., Janssen, R. P. M., Govaert, L. E., & Meijer, H. E. H. (2004). Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. Macromolecules, 37(16), 6069-6078. https://doi.org/10.1021/ma035279t

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA DE LA DELAMINACIÓN BAJO LA INFLUENCIA DE UN AMBIENTE SALINO EN UNIONES ADHESIVAS EN COMPOSITES EPOXI REFORZADOS CON FIBRA DE CARBONO

P. Vigón [1*], A. Argüelles[1], I. Viña[1], M. Lozano[1] & J. Viña[2]

IEMES Research Group. Universidad de Oviedo
[1] Edificio Departamental Oeste. 7.1.10. Campus Universitario de Gijón. 33203 Gijón. España
[2] Edificio Departamental Este. Campus Universitario de Gijón. 33203 Gijón, Spain
[*] Persona de contacto: vigonblancopaula.fuo@uniovi.es

RESUMEN

Este trabajo analiza, experimentalmente, el fenómeno de delaminación, bajo solicitación a fatiga y degradación ambiental en uniones adhesivas formadas por dos laminados de un mismo material compuesto de matriz epoxy y refuerzo de fibra de carbono. Los ensayos se realizaron mediante el ensayo normalizado Double Cantilever Beam (DCB) bajo modo I de fractura.

Con el objetivo de determinar los valores de referencia y definir la estategia de ensayos para la caracterización dinámica, se realizo una previa caracterización estática de las uniones desarrolladas, obteniendo los valores críticos de la tasa de liberación de energía bajo este modo de solicitación. Bajo régimen dinámico se obtuvieron las curvas de inicio del fenómeno de delaminación a fatiga G-N y las curvas de crecimiento de grieta G-da/dN, para diferentes períodos de exposición (sin exposición, una semana y doce semanas) y una relación de niveles de R=0,1. Para una mejor interpretación de los resultados experimentales obtenidos han sido tratados mediante un modelo probabilístico basado en una distribución de Weibull.

Los resultados revelan que ante un ambiente salino el adhesivo tiene una pérdida relevante de su capacidad resistente en su fase de iniciación, no así la fase de crecimiento posterior. Por otro lado, las tasas de crecimiento de grieta del material sometido a diferentes periodos de exposición son similares y superiores a las obtenidas para el material sin exposición.

PALABRAS CLAVE: Compuestos, ambiente salino, fractura, adhesivos, fatiga

ABSTRACT

This work experimentally analyses the fatigue delamination phenomenon and the fatigue behavior in adhesive joints between two sheets of the same epoxy matrix composite material and carbon fiber reinforcement. The tests were performed using the standardized Double Cantilever Beam (DCB) mode I test.

They were carried out in a static and dynamic regime. In a static regime to characterize the critical values of the energy release rate and in a dynamic regime, the fatigue initiation curves G-N and the growth curves G-da/dN were obtained. In addition, the exposure environments (hygrothermal environment and another saline environment) and the exposure periods (without exposure, for one week and twelve weeks) and a relationship of fatigue stress levels of R = 0.1 were determined. For a better interpretation of the experimental results obtained, the experimental data have been treated using a probabilistic model based on a Weibull distribution.

The results reveal that in a saline environment the adhesive has a relevant loss of its resistance capacity in its initiation phase, but not in later phases. On the other hand, the crack growth rates of the material subjected to different periods of exposure to said environment are similar and higher than those obtained for the material without exposure.

KEYWORDS: Composites, saline environment, fracture, adhesive, fatigue.

1. INTRODUCCIÓN

Tanto la industria aeroespacial como la automovilística tienen un gran interes en diseñar y fabricar sus componentes más ligeros, con el fin de reducir costes, el consumo de combustible y emisiones de gases de efecto invernadero sin que ello interfiera en la resiliencia del material además de en su seguridad. Por lo tanto los materiales compuestos se han utilizado cada vez más para la fabricación en dichas industrias dejando a un lado los

materiales metálicos usados tradicionalmente, también debido a sus propiedades de alta resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, fatiga, impacto y estabilidad térmica, pero como punto desfavorable de este tipo de materiales es su baja resistencia a la delaminación. Además del propio material compuesto, las técnicas alternativas de unión también se ha convertido en un tema de relevancia en la industria, reemplazando a los convencionales tornillos y remaches.

El estudio de uniones adhesivas en compuestos reforzados con fibras se ha incrementado y para ello hay que tener en cuenta las propiedades tanto físicas, químicas como mecánicas[1,2] del material que se va a adherir y en especial un adecuado tratamiento de las superficie que servirán de unión, sobre todo en polímeros reforzados con fibras debido a la baja tensión superficial y mojabilidad que presentan, además, este tipo de uniones provocan un aumento en la energía de disipación plástica en la fractura de la junta adhesiva[3].
Otro parámetro importante es la influencia del tipo y la velocidad de la carga aplicada[4]. Además, existen líneas de trabajo asociadas al comportamiento de uniones adhesivas frente a procesos de iniciación y crecimiento de la delaminación, en ellas se estudia las propiedades de la unión, el espesor del adhesivo[5] y lo referente a distintos tipos de adhesivos empleados[6]. Abordada con diferentes metodologías de ensayo: mediante ensayos a cortadura pura[7] o mediante distintos tipos de solicitaciones[8,9].
Otras líneas de trabajo en este campo consisten en: Analizar bajo diferentes orientaciones de fibra del material compuesto[10] el comportamiento de las juntas adhesivas a diferentes procesos de degradación como la humedad, exposición a un ambiente salino[11] congelación y descongelación[12], los efectos de temperatura[13] y la combinación de los efectos de la humedad y la temperatura[14].

	Módulo elástico [a]		Tensión de rotura a tracción [a]		Módulo a cortante [b]	Tensión de cortadura [b]
material	E_{11} (GPa)	E_{22} (GPa)	σ_{11} (MPa)	σ_{22} (MPa)	G_{12} (GPa)	$\tau_{máx}$ (MPa)
MTC510-UD300-HS	122 CV= 8,5%	8,5 CV= 8%	1156 CV=12,5%	28 CV= 11,8%	5,2 CV= 9,8%	37 CV=2%
[a] ASTM D 3039M 15 [b] ASTM D 3518M 16						

Tabla 1. Propiedades mecánicas de la fibra de carbono.

Como objetivo principal es evaluar el comportamiento en uniones adhesivas formadas por dos laminados de un mismo material compuesto de matriz epoxy y refuerzo de fibra de carbono unidireccional frente al fenómeno de delaminación por fatiga cuando se someten a diferentes periodos de exposición a un ambiente salino y la influencia en su vida a fatiga, tanto en su fase de iniciación como de crecimiento de grietas por fatiga. Para la caracterización de la resistencia de la junta frente a la delaminación, se ha tomado como parámetro de estudio la tasa de relajación de energía alcanzada por la unión bajo modo I.

2. MATERIALES UTILIZADOS

El material está compuesto de una matriz epoxi y refuerzo de fibra de carbono unidireccional con el nombre comercial MTC510-UD300-HS-33% RW. La *Tabla 1* muestra sus propiedades mecánicas. El proceso de fabricación del laminado ha sido producido por moldeo al vacío, usando el ciclo de curado térmico recomendado por el fabricante de las fibras que componen el material. Dichas fibras se dispusieron en una orientación unidireccional de 0º.

Se utilizó un adhesivo con base epoxi, bajo el nombre comercial Loctite® EA 9461, la superficie del material a pegar ha sido previamente tratada. Una vez que se ha completado el ciclo de curado del adhesivo, se mecaniza para obtener las probetas con el acabado y las dimensiones finales: ancho 20 mm y longitud 150 mm con una longitud de inicio de grieta de 50 mm desde la carga línea. El espesor total de cada probeta fue de 4,3 ± 0,1 mm. Una película de Teflón PTFE de 12 µm de espesor se coloca entre los sustratos en uno de sus extremos y actuará como iniciador del proceso de delaminación.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los aspectos más relevantes del estudio se describen a continuación:

Preparación de la superficie. El material compuesto utilizado como sustrato se acondicionó superficialmente mediante abrasivo manual, lija de grano P220. Una vez tratada la superficie, se procedió a su limpieza con acetona, para el posterior proceso de encolado.

Procesos de degradación ambiental. El propósito del proceso de degradación en ambiente salino fue evaluar la calidad de la unión adhesiva sometida al tiempo de exposición a diferentes agentes externos generados por el propio proceso (humedad, temperatura y concentración de sales). Para ello se ha utilizado un entorno simulado en una cámara que acelera la acción de dichos agentes ya que puede afectar tanto al adhesivo como al compuesto, favoreciendo un fallo en su cohesión, interfase adhesivo-sustrato, como también a sus componentes individuales.

Las pruebas han medido una difusividad en el adhesivo y un tiempo de saturación diferente que los datos obtenidos en el compuesto; obteniéndose mayor difusividad en el adhesivo, pero menor tiempo de saturación, esto significa que la penetración de la humedad será mucho más rápida por el lado de la muestra ocupada con el adhesivo que a través del compuesto. Sin embargo, con las dimensiones y la exposición al ambiente, se puede asegurar que no se ha logrado la saturación, excepto en una zona muy pequeña del adhesivo.

Conocer el efecto que los factores externos tienen sobre la junta permite predecir su comportamiento en servicio. Los factores analizados en estas pruebas son: El tiempo de exposición, la temperatura, la humedad y la presencia de un ambiente salino. La influencia de estos agentes está relacionada con el efecto sobre las propiedades mecánicas de la junta adhesiva, aunque también depende

de la naturaleza del propio adhesivo y del material compuesto que forma el sustrato.

Proceso de envejecimiento en cámara de niebla salina. Para la simulación acelerada del proceso de envejecimiento en medio salino, se utilizó una cámara de niebla salina Köheler, modelo DCTC 1200P. Las condiciones ambientales consideradas fueron: temperatura interna promedio de 35ºC ± 2°C, humedad relativa del 89%, presión atmosférica de 1,2 bares y una solución salina preparada disolviendo cloruro de sodio calidad "p.a." (reactivo para análisis), en agua destilada desmineralizada con una concentración de 50 g/l, una densidad relativa entre 1,0255 y 1,04, un pH entre 6,5 y 7.2 y un caudal entre 1 y 2 ml/h. Al final del proceso, las muestras se retiraron quitando la solución salina residual. Los periodos seleccionados de exposición en cámara de niebla salina fueron: 1, 2, 4, 12 y 24 semanas.

Caracterización del comportamiento del material frente a delaminación. Para estudiar la influencia que el proceso de envejecimiento tiene sobre el fenómeno de delaminación, en condiciones estáticas y de fatiga, se ha utilizado como parámetro de estudio la tasa de liberación de energía bajo tensión a fractura modo I muestras tipo DCB y realizando los ensayos siguiendo la metodología de ensayo propuesta por la norma ASTM D5528-13[17], utilizando bisagras de piano como elementos para la aplicación de carga a la probeta. De las diferentes formulaciones propuestas por esta norma, para la determinación de la tasa de liberación de energía bajo el modo I ($G_{IC,}$ tensión de fractura), se ha utilizado la teoría de la viga modificada (MBT) cuya expresión es:

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{(2b(a+|\Delta|))} \qquad (1)$$

donde b es el ancho de la probeta, P la carga aplicada, δ el desplazamiento en el punto de aplicación de la carga, a la longitud de la delaminación de la fisura y Δ un factor de corrección obtenido en función de la flexibilidad y la fisuración largo. La figura 1 muestra la configuración de prueba. Todas las probetas se ensayaron utilizando una máquina servohidráulica (MTS Mod. 810) equipada con una célula de carga 5 kN. El avance de la fisura fue monitorizado usando una cámara de alta resolución.

Caracterización de la fatiga. El objetivo fue determinar el comportamiento a fatiga de la junta adhesiva ensayada al ser sometida a un proceso de delaminación bajo fractura modo I y estrés dinámico, con el objetivo de cuantificar la posible influencia de los tiempos de exposición en una cámara de niebla salina tienen sobre su comportamiento frente a este fenómeno. Analizando tanto la fase de iniciación de la delaminación por fatiga y la fase de crecimiento posterior. Respecto a la fase de iniciación, en este trabajo se ha considerado que la fatiga ha producido fallo en el elemento cuando se inicia en él la propagación de una fisura interlaminar y dos millones ciclos han sido considerados el límite de fatiga.

Para la caracterización del proceso de iniciación. La ejecución de estas pruebas se llevó a cabo siguiendo los Norma ASTM D 6115–9757[18] a niveles de tensión constantes, en función de los valores obtenidos de la caracterización estática anterior del material para cada uno de los periodos de exposición a los que han sido sometidos, combinados con pruebas aisladas. Los resultados obtenidos de la caracterización estática previa del material se han tomado como referencia, calculando estos niveles como porcentajes de la ERR crítica, G_{IC}.

Figura 1. Disposición de la probeta en el banco de pruebas

Todos los ensayos de fatiga se realizaron con un coeficiente de asimetría $R = G_{min}/G_{max} = 0{,}1$ y control de desplazamiento en el ensayo equipo.

Para el estudio del proceso de crecimiento de grietas se ha seguido la metodología propuesta por Stelzer et al.[19], en que, una vez realizada la caracterización estática, los valores de carga y desplazamiento se definen para el posterior ajuste del control en el equipo de ensayo.

Tiempo de envejecimiento	G_{IC} [J/m²] (MBT)	G_{IC} [J/m²] (CC)	G_{IC} [J/m²] (MCC)
No expuesto	641 CV = 4,8%	704 CV = 8,3%	642 CV = 6,5%
1 semana	710 CV = 7,6%	921 CV = 9,5%	845 CV = 3,3%
2 semanas	629 CV = 5,6%	664 CV = 11,3%	613 CV = 4,4%
4 semanas	579 CV = 9,1%	612 CV = 7,5%	603 CV = 6,4%
12 semanas	575 CV = 6,3%	595 CV = 4,5%	591 CV = 11%
24 semanas	524 CV = 10,3%	563 CV = 7,4%	532 CV = 7,2%
(MBT) modified beam theory. (CC) compliance calibration method. (MCC) modified compliance calibration method.			

Tabla 2. Comportamiento a fractura, modo I, en función del tiempo de exposición cámara de niebla salina.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSSIÓN

Régimen estático. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos indicando la G_{IC} calculada bajo diferentes formulaciones frente a los diferentes períodos de exposición (sin exposición, una semana y doce semanas) en la cámara de niebla salina a la que las muestras

analizadas han sido sometidas (cinco por período de exposición), además se presentan los periodos de 2, 4 y 24 semanas para justificar la elección de los períodos considerados en la caracterización dinámica: dado que la diferencia entre una y dos semanas es del orden del 11%, se puede considerar que los resultados para una semana también pueden ser representativos para las dos semanas. Del mismo modo, los resultados de 12 semanas pueden ser representativos de cuatro y doce semanas. En base a los resultados obtenidos, presentados en la Tabla 2, se observa la misma tendencia para todas las crianzas consideradas, independientemente de la formulación utilizada para calcularlo, por lo que se considera razonable utilizar como valores de referencia para posterior caracterización a fatiga de los obtenidos utilizando la formulación MBT. También se observa que la mayoría.

El período crítico de exposición corresponde al período de una semana en el que se alcanzan mayores TRE, en el orden de un 10% superior a las alcanzadas por el material sin ningún tipo de exposición, mientras que para periodos de exposición de 12 semanas hay una caída en la tasa de liberación de energía del orden del 10,3%. Por lo tanto, los períodos de análisis considerados los más representativos fueron: sin exposición, 1 y 12 semanas de exposición en cámara de niebla salina.

Fatiga de régimen dinámico. Inicio del proceso de delaminación por fatiga. Para mejorar la fiabilidad en la evaluación de los resultados se realizó un análisis probabilístico de todo el campo de vida a fatiga para el cual existen diferentes modelos. En este trabajo, se utilizó como herramienta estadística un modelo de regresión de Weibull propuesto por Castillo et al [20], que permite normalización de todo el campo de vida a fatiga y que ya ha demostrado su eficacia en otros casos de materiales compuestos.

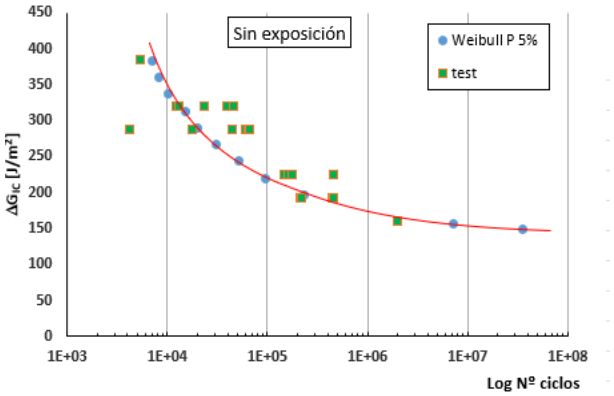


Figura 2. Curvas de iniciación de fatiga del material bajo fractura modo I, sin exposición.

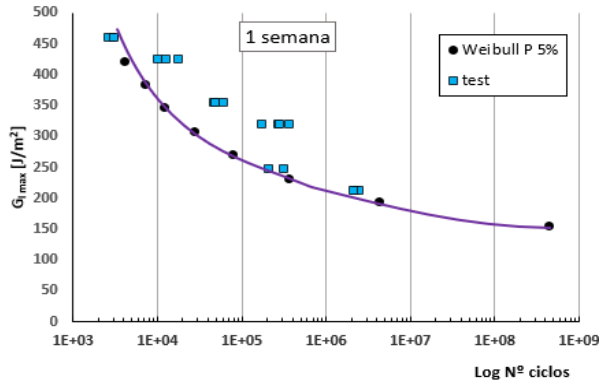


Figura 3. Curvas de iniciación de fatiga para 1 semana de exposición

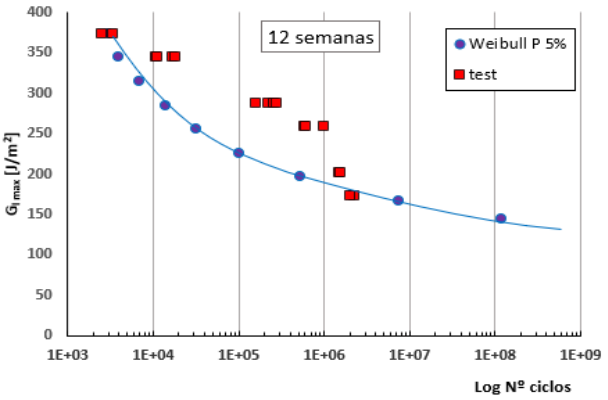


Figura 4. Curvas de iniciación de fatiga para 12 semanas de exposición.

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran las curvas de iniciación de fatiga bajo esfuerzo de fractura modo I para diferentes períodos de exposición del material en una cámara de niebla salina: ninguna exposición, una semana y doce semanas respectivamente y una probabilidad de falla por fatiga del 5%, la ERR máxima se ha representado contra el número de ciclos soportados durante la prueba de fatiga.

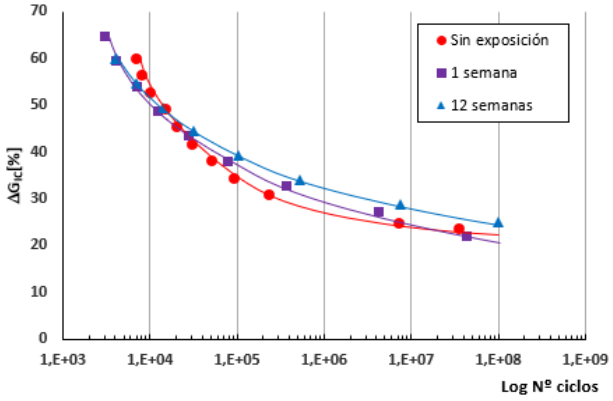


Figura 5. Comportamiento a fatiga para los tres casos estudiados en función del nivel de estrés

Se observa que el límite de fatiga estimado para vida infinita por el modelo estadístico utilizado sería del orden del 20% de la TRE obtenida de la caracterización estática realizada, considerando la media de los valores en los diferentes periodos de exposición analizados y sería de

122 J/m^2, valor estimado como la ERR en la que se alcanzaría una vida infinita bajo tensión de fatiga.

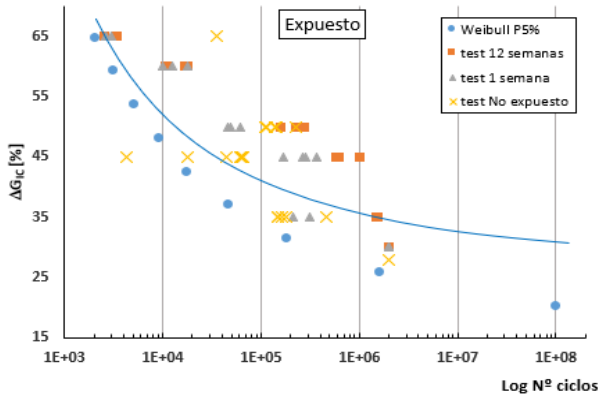


Figura 6. Comportamiento general a fatiga considerando todos los ensayos

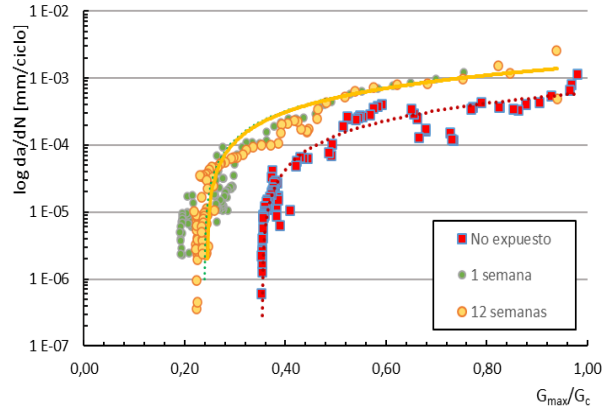


Figura 7. Tasa de crecimiento de grietas por fatiga vs ERR máxima normalizada para los diferentes períodos de exposición

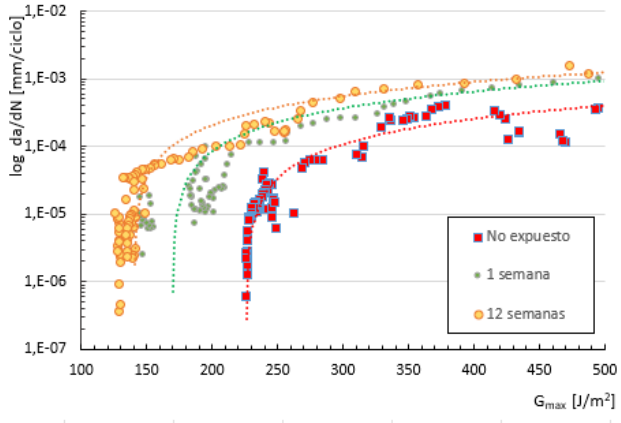


Figura 8. Tasa de crecimiento de grietas por fatiga frente a la ERR máxima aplicada para los diferentes períodos de exposición estudiados.

Crecimiento del proceso de delaminación por fatiga. La Figura 7 muestra los resultados de la tasa de crecimiento de grietas, bajo tensión de fatiga, frente a la ERR total máxima aplicada en los ensayos dinámicos con respecto al total crítico obtenido durante la caracterización estática previa del adhesivo estudiado y sometido a los diferentes periodos de exposición al ambiente salino considerados en este trabajo: Sin exposición, 1 semana y 12 semanas. Los datos experimentales obtenidos y su línea de tendencia son presentado. A partir de los datos experimentales, se puede deducir la misma tendencia para los períodos de exposición en ambiente de degradación de una y doce semanas con tasas de crecimiento de delaminación por fatiga similares y ERR coincidente, en general, son mayores los valores alcanzados en el material no expuesto para todo el campo de crecimiento de grietas.

La Figura 8 muestra las curvas que representan la tasa de crecimiento de grietas contra ERR máxima, aplicada a la junta adhesiva, en la fase de crecimiento de grietas por fatiga, durante una y doce semanas de exposición a un medio salino y sin exposición. Se observa que cuando la ERR máxima aplicada a las muestras analizadas se considera un parámetro de análisis, el crecimiento de la delaminación es más rápida a medida que aumenta el tiempo de exposición al ambiente salino.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se analizan ciertos factores que controlan el proceso de delaminación por fatiga debajo del modo I de fractura en las uniones adhesivas que usan una base de resina epoxi y laminados de matriz epoxi reforzados con carbono unidireccional. Se llevaron a cabo diferentes experimentos en medio salino utilizando diferentes periodos de exposición de las muestras.

En cuanto a la iniciación de grietas interlaminares en régimen de tensión estática y la influencia de la exposición al ambiente salino, se evidencia el mejor comportamiento de la unión adhesiva para tiempos cortos de exposición, una semana, donde los ERR son más altos que los valores alcanzados por el material sin exposición. Por períodos más largos de permanencia en la cámara los valores alcanzados son inferiores a los alcanzados por el material sin exposición.

- *En régimen dinámico*

Iniciación: Las curvas de fatiga obtenidas en la fase de iniciación del proceso de delaminación comienzan un comportamiento similar en la unión adhesiva para los dos periodos de exposición estudiados (1 semana y 12 semanas) en los que se obtienen límites de fatiga similares, aunque no muy diferentes a los obtenidos para el material sin exposición. Cuando se consideran todos los ensayos realizados como una única muestra representativa del comportamiento del material expuesto ocasionalmente a un ambiente salino se alcanzan límites de fatiga para vida infinita del orden del 20% de la tasa de relajación de energía obtenida bajo solicitación estática, sin considerar exposición a ambiente salino el límite de fatiga sería del 23.5%.

Crecimiento: La tasa de propagación de grietas interlaminares se ralentiza con el aumento de la longitud de la delaminación, lo que puede atribuirse a la presencia

de puentes de fibra y cambios de plano en la unión adhesiva, la zona de delaminación.
La tasa de crecimiento de la delaminación aumenta con el aumento de la tasa de liberación de energía aplicada siguiendo una tendencia similar a la ley de París. El tiempo de exposición de la junta adhesiva estudiada en un medio salino no modifica sustancialmente el comportamiento del material en su fase de crecimiento de grietas por fatiga. El material sin exposición tiene mejor comportamiento en la zona de crecimiento de grieta por fatiga que el material expuesto, es decir las velocidades de crecimiento de grieta son más altas cuando el material es expuesto a un ambiente salino, aumentando además con el tiempo de exposición.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico al Ministerio de Ciencia e Innovación del gobierno de España a través del Proyecto RTI2018-095290-B-I00.

REFERENCIAS

[1] Campilho, R. D. S. G., Moura, D. C., Banea, M. D. & da Silva, L. F. M. Adherend thickness effect on the tensile fracture toughness of a structural adhesive using an optical data acquisition method. Int. J. Adhes. Adhes. 53, 15–2216 (2014).

[2] Saleh, M. N., Tomic, N. Z., Marinkovic, A. & de Freitas, S. T. The effect of modified tannic acid (TA) eco-epoxy adhesives on mode I fracture toughness of bonded joints. Polymer Testing 96, 107122 (2021).

[3] Sarrado, C., Turon, A., Costa, J. & Renart, J. On the validity of linear elastic fracture mechanics methods to measure the fracture toughness of adhesive joints. Int. J. Solids Struct. 81, 110–116 (2016).

[4] Carvajal, D. R. A., Correa, R. A. M. & Casas-Rodríguez, J. P. Durability study of adhesive joints used in high-speed crafts manufactured with composite materials subjected to impact fatigue. Eng. Fract. Mech. 225(15), 106393 (2020)

[5] Azari, S., Papini, M. & Spelt, J. K. Effect of adhesive thickness on fatigue and fracture of toughened epoxy joints .78(1), 153–162 (2011).

[6] Moreno Fernández-Cañadas, L. M. Tesis doctoral: Análisis experimental y Numérico de Reparaciones Adhesivas de Laminados Delgados, UC3M (2018).

[7] Lee, C.-S., Chun, M.-S., Kim, M.-H. & Lee, J.-M. Delamination failure of multilaminated adhesively bonded joints at low temperatures. Cryogenics 51, 429–437 (2011).

[8] Rubiera, S., Argüelles, A., Viña, J. & Rocandio, C. Study of the phenomenon of fatigue delamination in a carbon-epoxy composite under mixed mode I/II fracture employing an asymmetric specimen. Int. J. Fatigue 114, 74–80 (2018).

[9] Brito, C. B. G. et al. Mode I interlaminar fracture toughness analysis of co-bonded and secondary bonded carbon fiber reinforced composites joints. Mater. Res. Ibero Am. J. Mater. 20(2), 873–882 (2017).

[10] Liu, C. et al. Study on mode-I fracture toughness of composite laminates with curved plies applied by automated fiber placement. Materials Des. 195, 108963 (2020).

[11] Teixeira de Freitas, S., Banea, M. D., Budhe, S. & de Barros, S. Interface adhesion assessment of composite-to-metal bonded joints under salt spray conditions using peel tests. Compos. Struct. 164, 68–75 (2017).

[12] Mahato, K. K., Krishna, D. & Bankim, C. R. Static and dynamic behavior of fibrous polymeric composite materials at different environmental conditions. J. Polym. Environ. 26(3), 1024–50 (2018).

[13] Kaushik, V., Bar, H. N. & Ghosh, A. Influence of extremely cold environmental conditions on interfacial fracture phenomenon of aerospace grade unidirectional composites. Thin-Walled Struct. 161, 107431 (2021).

[14] Katafiasz, T. J., Greenhalgh, E. S., Allegri, G., Pinho, S. T. & Robinson, P. The influence of temperature and moisture on the mode I fracture toughness and associated fracture morphology of a highly toughened aerospace CFRP. Compos. A Appl. Sci. Manuf. 142, 106241 (2021).

[15] ASTM D3039M-17. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials.

[16] ASTM D3518M-18. Standard test method for in-plane shear response of polymer matrix composite materials by tensile test of a ±45° laminate.

[17] ASTM D5528–01. Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymermatrix composites; (2007).

[18] ASTM D 6115–97. Mode I fatigue delamination growth onset of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites.

[19] Stelzer, S., Brunner, A. J., Arguelles, A., Murphy, N. & Pinter, G. Mode I delamination fatigue crack growth in unidirectional fiber reinforced composites: Development of a standardized test procedure. Compos. Sci. Technol. 72, 1102–1107 (2012).

[20] Castillo, E., Fernandez-Canteli, A., Pinto, H. & Lopez-Aenlle, M. A general regression model for statistical analysis of strain life fatigue data. Mater. Lett. 62, 3639–3642 (2008).

INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE TERMOPLÁSTICOS METALIZADOS POR LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA EN FRÍO

A.J. Cano*, A. Salazar, J. Rodríguez
Grupo de Durabilidad e Integridad Mecánica de Materiales Estructurales.
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos.
C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles-España
* Persona de contacto: alberto.cano@urjc.es

RESUMEN

Los polímeros presentan excelentes propiedades específicas, elevada resistencia a la corrosión y son fácilmente procesables. No obstante, su uso está restringido en determinadas aplicaciones donde se requiere elevada conductividad eléctrica y térmica, alta resistencia al desgaste y a la radiación ultravioleta, rendimiento a elevadas temperaturas o protección contra rayos. La deposición de una capa metálica en superficie supondría una solución económica para superar estas limitaciones y prolongar la vida útil del componente polimérico. De todas las técnicas de deposición de recubrimientos metálicos, la más adecuada para materiales sensibles a la temperatura es la técnica de proyección térmica en frío. El proceso deposita sobre el sustrato polimérico partículas metálicas en estado sólido utilizando un gas portador supersónico. El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de los parámetros de la técnica de proyección térmica en frío en la integridad estructural del termoplástico ingenieril copoliéster polietilentereftalato glicol (PETG), procesado por la técnica aditiva de deposición por filamento fundido. Para ello, se determinarán las cargas de rotura en probetas entalladas sin y con recubrimiento metálico.

PALABRAS CLAVE: Fractura, PETG metalizado, proyección térmica en frío.

ABSTRACT

Polymers have excellent specific properties, high corrosion resistance and are easily processable. However, their use is limited in certain applications where high electrical and thermal conductivity, high wear and UV resistance, high temperature performance or lightning protection are required. The deposition of a metallic layer on the surface would provide a cost-effective solution to overcome these limitations and extend the lifetime of the polymeric component. Of all the metal coating deposition techniques, the most suitable for temperature-sensitive materials is the cold spray technique. The process deposits solid state metal particles onto the polymer substrate using a supersonic carrier gas. The aim of this work is to analyse the effect of the parameters of the cold thermal spray technique on the structural integrity of the engineering thermoplastic copolyester polyethylene terephthalate glycol (PETG), processed by the additive technique of fused filament deposition. For this purpose, loads of failure will be determined on notched specimens without and with metallic coating.

KEYWORDS: Fracture, metallized PETG, cold spray.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los retos que actualmente aborda la industria en general, y más acusadamente la industria del transporte es la protección del medio ambiente. En el sector del transporte, la aviación es responsable del mayor aumento porcentual de las emisiones de gases de efecto invernadero desde la década de 1990. Una de sus principales líneas de actuación es la introducción de nuevas tecnologías para la producción de materiales y componentes, avanzando en la descarbonización de la economía. Una de las soluciones es la exploración de polímeros termoplásticos y de compuestos de matriz termoplástica para sustituir piezas de componentes aeronáuticos hechas de compuestos de resina termoestable o de aleaciones de aluminio, que supondría una reducción del peso de la aeronave del 20 y el 50%, respectivamente. La motivación del uso de termoplásticos es su reciclabilidad, su bajo coste de producción, la posibilidad de emplear técnicas de fabricación aditiva y sus excelentes propiedades mecánicas [1].

Uno de los problemas del uso extendido de termoplásticos en la aeronáutica es que no presentan propiedades tales como conductividad eléctrica, resistencia al desgaste o a la radiación ultravioleta, lo que representa un grave problema en algunas aplicaciones, como el fuselaje de aeronaves [2]. Estas limitaciones se resuelven aplicando un recubrimiento metálico a esas piezas mediante diversas técnicas que abarcan desde la

aplicación de pintura conductora hasta las avanzadas técnicas de proyección térmicas, teniendo todas ellas un elevado coste de mantenimiento para la industria [1].

De todas las técnicas de proyección térmica, una de las más adecuadas para polímeros es la técnica de proyección fría (Cold Spray, CS)[3]. Este proceso (*Figura 1*) deposita sobre el sustrato polimérico partículas metálicas en estado sólido utilizando un gas portador supersónico, habitualmente nitrógeno, hidrógeno o mezcla de gases. De esta manera las partículas adquieren una energía cinética suficiente para deformarse plásticamente al impactar contra el sustrato, generando una unión metal-polímero mediante anclaje mecánico. Para facilitar ese anclaje y aumentar la cantidad de energía cinética necesaria, el gas es calentado a temperaturas que permitan mantener el polvo metálico en estado sólido [4].

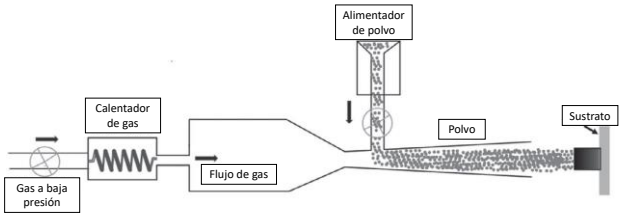


Figura 1. Esquema del proceso de Cold Spray a baja presión (p<10 bar) [4].

El estudio de la generación de recubrimientos por CS en polímeros es muy reciente y todos estos trabajos están centrados en identificar el mecanismo de unión metal-polímero. Sin embargo, no hay trabajos que estudien la integridad estructural y mecánica de piezas masivas de termoplásticos con recubrimientos metálicos generados por CS [1–3,5–7]. Por tanto, el objetivo de este trabajo es establecer el efecto de los parámetros de la técnica de proyección en frío sobre la integridad estructural del polímero termoplástico PETG, el cual fue sintetizado mediante la técnica de fabricación aditiva de deposición por filamento fundido. Para ello, se determinarán las cargas de rotura de probetas entalladas sin y con recubrimiento metálico de aluminio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material polimérico termoplástico utilizado ha sido el copoliéster Tereftalato Polietileno con Glicol (*PETG*) del fabricante *Smartfill,* suministrado en forma de filamento con un diámetro de 2.84 mm. Para la caracterización mecánica, se emplearon probetas cilíndricas entalladas con dimensiones nominales de 100 mm de longitud y 8 mm de diámetro, con una entalla circunferencial de 1 mm de radio (*Figura 2).*

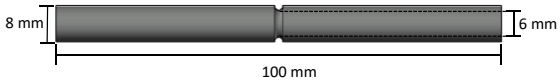


Figura 2. Probeta cilíndrica empleada.

Las probetas fueron procesadas mediante la técnica de fabricación aditiva de deposición de material fundido (*Fused Deposition Modelling, FDM*) en un equipo *BCN3D Sigma R19* cuyos parámetros de fabricación se muestran en la *Tabla 1.*

Tabla 1. Parámetros de procesado del PETG Smartfill en la BCN3D Sigma R19 empleados.

Altura de capa	0.2 mm
Velocidad de deposición	45 mm/s
Temperatura de extrusor	240 °C
Temperatura de la cama	80 °C

En trabajos previos, los autores han caracterizado mecánicamente y a fractura el PETG procesado por técnicas de fabricación aditiva siendo las principales propiedades las recogidas en la tabla 2 [8,9]:.

Tabla 2. Propiedades mecánicas, incluyendo la tensión máxima a rotura, la deformación a rotura y el módulo Elástico y a fractura (tenacidad a fractura) del PETG obtenido por los autores en [8,9].

σ_T (MPa)	48 ± 1
ε_T (%)	200
E (GPa)	1.8 ± 0.1
K_{IC} ($\boldsymbol{MPa\sqrt{m}}$)	5.6 ± 1.5

Sobre las probetas poliméricas, se generaron recubrimientos metálicos mediante el proceso de proyección térmica en frio. El polvo metálico utilizado fue *TITOMIC K-10-01* Al-Al_2O_3 compuesto por 40% Al y 60% Al_2O_3 y un tamaño de partículas de 5-50 µm. Se empleó un equipo de baja presión *DICOMET D523* con una pistola de proyección *DICOMET DM45* instalada sobre un robot *KUKA KR6 900.* Con el fin de obtener un recubrimiento continuo sobre toda la superficie de la probeta cilíndrica, ésta fue instalada en un torno cuya velocidad de rotación fue de 300 rpm.

Con el objetivo de analizar la influencia de los parámetros de proyección de un recubrimiento metálico en las propiedades mecánicas del termoplástico PETG, se ha realizado un diseño de experimentos *Box-Behnken,* en el que se han variado 3 factores del proceso, con 3 alternativas en cada uno de ellos: la temperatura de proyección, que fue de 200, 250 y 300 °C, la distancia de proyección, con 20, 30 y 40 mm y finalmente la presión del gas, de 4, 4.5 y 5 bares. Los rangos utilizados en esos factores han sido obtenidos a partir de pruebas realizadas en el equipo empleado y de la bibliografía existente sobre la proyección térmica en frio en otros polímeros

termoplásticos [3,6]. La ubicación de los puntos en este diseño de experimentos se esquematiza en la *Figura 3*, constando del punto central de un cubo y los puntos medios de sus lados, necesitando un total de 15 probetas. Es importante mencionar que se empleó como gas portador aire y se mantuvo constante la velocidad de proyección en 25 mm/s.

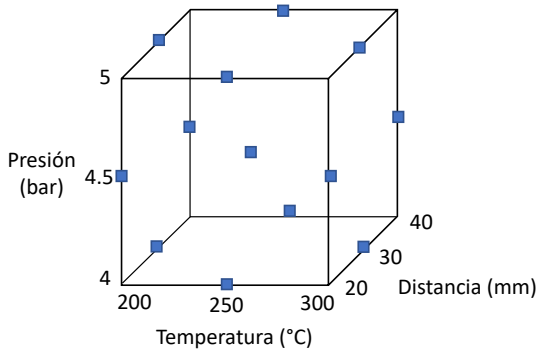


Figura 3. Localización de las ejecuciones experimentales en el espacio definido por los factores en el diseño Box-Behnken.

Posteriormente, las probetas de PETG con el recubrimiento se sometieron a un análisis óptico en una lupa *MOTIC SMZ-168TL* y medidas de conductividad mediante un multímetro *Fluke 287*.

Los ensayos mecánicos en las probetas con y sin recubrimiento metálico han sido realizados a 21 °C siguiendo las directrices de la norma ASTM D638, en una máquina universal electromecánica de ensayos mecánicos *MTS Alliance RF/100* y a una velocidad de desplazamiento de puente de 5 mm/min. La fuerza se midió con una célula de carga de ± 5 kN, y la deformación axial con un extensómetro de contacto *MTS 634.12F-54*.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización física.

La *Tabla 3* muestra los parámetros de proyección empleados en cada probeta, apareciendo subrayadas y en negrita las probetas en las que se ha observado un recubrimiento continuo mediante el análisis óptico. Por el contrario, los medios utilizados para la medida de conductividad, realizadas en múltiples puntos, no han permitido obtener un valor numérico concreto. Esto puede deberse a la utilización de un polvo metálico con un alto contenido en partículas cerámicas, las cuales, pueden actuar como obstáculos que inhiban el paso de corriente eléctrica.

Tabla 3. Probetas utilizadas junto con los parámetros de proyección térmica en frío de temperatura y presión del gas y distancia de proyección. Las condiciones subrayadas y en negrita indican que las probetas obtenidas presentan recubrimiento continuo.

Probeta	Temperatura (ºC)	Presión (bar)	Distancia de proyección(mm)
1	200	5	30
2	200	4.5	40
3	200	4.5	20
4	250	4	40
5	200	4	30
6	**300**	**4**	**30**
7	**300**	**5**	**30**
8	250	5	40
9	**250**	**4.5**	**30**
10	**250**	**4**	**20**
11	**250**	**5**	**20**
12	**250**	**4.5**	**30**
13	**300**	**4.5**	**20**
14	**300**	**4.5**	**40**
15	**250**	**4.5**	**30**

3.2. Caracterización mecánica.

La caracterización mecánica llevada a cabo ha permitido obtener los registros de fuerza frente al desplazamiento para cada una de las probetas fabricadas (*Figura 4)*. Las probetas 3, 4, 5, 9 y 11 han sido descartadas puesto que la rotura ocurrió por un defecto generado durante la etapa de fabricación de la probeta termoplástica.

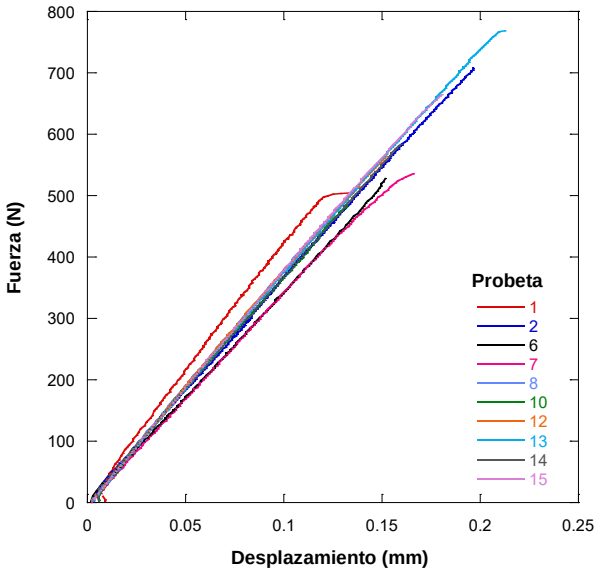


Figura 4. Registros fuerza-desplazamiento para las probetas ensayadas.

Independientemente de las condiciones de proyección térmica empleadas para el crecimiento del recubrimiento

metálico, todas las curvas presentaron un comportamiento mecánico elástico y lineal hasta rotura. Además, apenas se observaron diferencias en la rigidez de las distintas probetas metalizadas.

A partir de los registros fuerza-desplazamiento, se determinó la tensión nominal y la deformación axial, mostradas en la *Figura 5*. Como se observa, la tensión remota máxima tiene valores de entre 10 y 15.6 MPa, mientras que la deformación oscila entre el 0.6 y el 0.9 %. Los ensayos llevados a cabo en probetas sin recubrimiento (incluido en trazo negro discontinuo en la *Figura 5)* arrojaron valores de la una tensión de rotura de 12.2 ± 0.5 MPa y una deformación a rotura de 0.67 ± 0.03%, lo que se encuentra dentro del rango obtenido en las probetas con recubrimientos de Al-Al_2O_3.

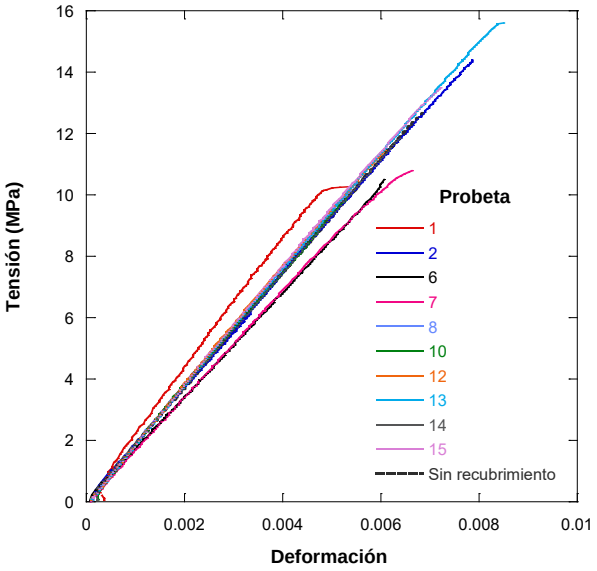


Figura 5. Tensión nominal frente a deformación de las probetas de PETG con recubrimiento metálico obtenido con distintas condiciones de proyección y de una probeta sin recubrimiento.

Con el objetivo de establecer una relación entre los parámetros de proyección térmica y las cargas de rotura, la *Figura 6* muestra los datos de la fuerza de rotura obtenidos en función de la temperatura y presión del gas portador y la distancia de proyección. En primer lugar, cuando se analiza el efecto de la presión del gas portador, se observa que los mejores resultados se obtuvieron para una presión de 4.5 bares, seguidos de los resultados a 5 bares, siendo las proyectadas con presión de 4 bares las que presentaron los valores de la carga de rotura más bajos. Respecto al efecto de la distancia de proyección, se observó que en general distancias más pequeñas de proyección en combinación con temperaturas elevadas proporcionaban los valores más elevados de la fuerza de rotura.

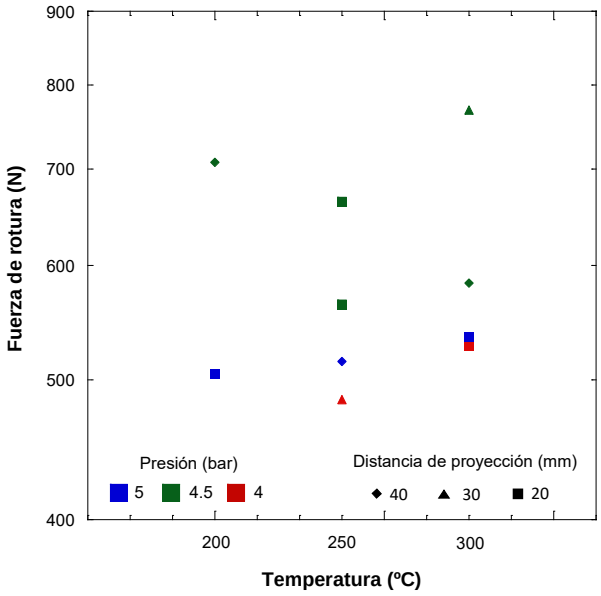


Figura 6. Fuerza de rotura de las probetas entalladas frente a la temperatura del gas portador incluyendo las presiones del gas portador (5 bares=azul, 4.5 bares= verde y 4 bares=rojo), y las distancias de proyección representando con marcadores rómbicos 40 mm, triangulares para 30 mm y cuadrados para 20 mm.

4. DISCUSIÓN

Ante la falta de conductividad obtenida en todas las probetas y la similitud entre las cargas máximas a rotura obtenidas en los ensayos de caracterización mecánica en las diferentes probetas, no se han podido emplear esos parámetros para obtener una deseabilidad adecuada en los parámetros de proyección térmica en frío del recubrimiento. Por tanto, se ha realizado una categorización en 5 niveles basada en el análisis óptico realizado, formando parte del primer nivel las probetas con un recubrimiento casi inapreciable y las del quinto nivel las probetas con un recubrimiento continuo y homogéneo en apariencia, como se observa en la fotografía de la *Figura 7.*

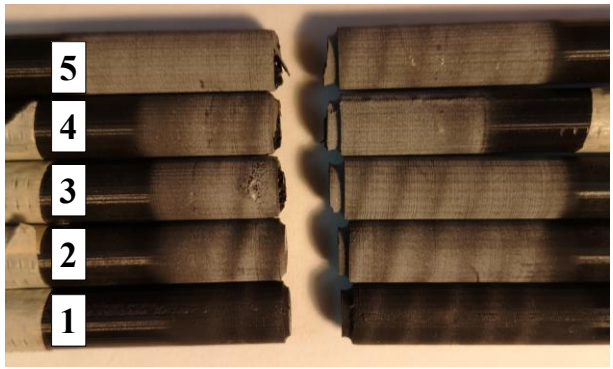


Figura 7. Fotografía de probetas de PETG con recubrimiento representativas de cada una de las

categorías en las que se han clasificado los recubrimientos.

Esta clasificación se presenta en la *Tabla 4*, donde se puede observar que los mejores resultados son los obtenidos para la temperatura de 300 ºC, independientemente de la distancia y la presión, seguidos de los proyectados a 250 ºC.

Tabla 4. Clasificación de probetas según la calidad visual de su recubrimiento.

Categoría	Probetas
I. Recubrimiento escaso	1,4,5
II. Recubrimiento discontinuo	2,3,8
III. Recubrimiento continuo	9,10,12
IV. Recubrimiento continuo semihomogéneo	6,11,15
V. Recubrimiento continuo y homogéneo	7,13,14

Esta clasificación también permite fijar como presión óptima 4.5 bares, pudiendo eliminar esa variable en el diseño de experimentos. Como resultado se obtiene la función de deseabilidad que se representa en la *Figura 8*. Se puede observar que los ensayos más favorables son siempre los realizados a mayores temperaturas y además existe una tendencia menos acusada a aumentar cuanto menor sea la distancia hasta el sustrato.

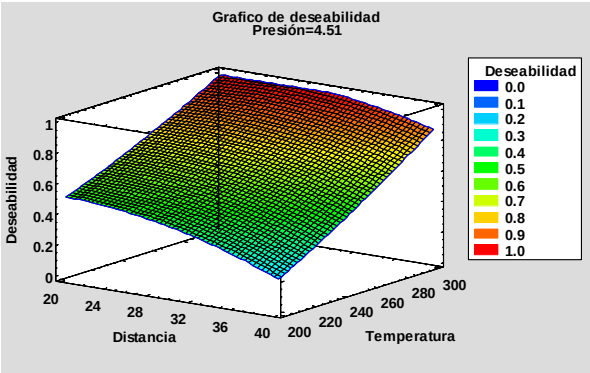


Figura 8. Superficie de deseabilidad obtenida para una presión de 4.51 bares en función de la distancia y temperaturas empleadas en la proyección térmica en frio de Al-Al_2O_3 sobre PETG.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha abordado el efecto de los parámetros de la técnica de proyección térmica en frío para generar una capa metálica a partir de polvo Al-Al_2O_3 en la caracterización mecánica de probetas del polímero termoplástico PETG procesado mediante la técnica de fabricación aditiva de deposición por filamento fundido.

Los parámetros de proyección se modificaron siguiendo un diseño de experimento Box-Behnen en los que la temperatura se varió entre 200 y 300 ºC, la distancia entre 20 y 40 mm y la presión entre 4 y 5 bares. Las principales conclusiones que se han extraído del estudio son:

- Para las condiciones analizadas y a pesar de la presencia de un recubrimiento continuo a nivel visual, la falta de conductividad eléctrica indica que las partículas cerámicas pueden impedir el paso de corriente en los recubrimientos.
- Del rango de condiciones de proyección analizadas, las cargas de rotura más elevadas se obtuvieron para la temperatura del gas portador más elevada, 300 ºC, siendo la presión más favorable la de 4.5 bares. En cambio, las cargas de rotura más bajas se obtuvieron para la presión del gas portador de 5 bares. Atendiendo al estudio realizado, no se obtuvieron resultados concluyentes sobre el efecto de la distancia de proyección.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universidad Rey Juan Carlos la financiación a través del proyecto M2983 concedido en la convocatoria IMPULSO 2022.

REFERENCIAS

[1] R. Melentiev, A. Yudhanto, R. Tao, T. Vuchkov, G. Lubineau, Metallization of polymers and composites: State-of-the-art approaches, Mater. Des. 221 (2022) 110958. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110958.

[2] H. Che, M. Gagné, P.S.M. Rajesh, J.E. Klemberg-Sapieha, F. Sirois, D. Therriault, S. Yue, Metallization of Carbon Fiber Reinforced Polymers for Lightning Strike Protection, J. Mater. Eng. Perform. 27 (2018) 5205–5211. https://doi.org/10.1007/s11665-018-3609-y.

[3] R. Lupoi, W. O'Neill, Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 2167–2173. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.128.

[4] K. Balani, A. S, R. Hassan, A. Bhadauria, A. Tiwari, R. Tandon, A.K. Keshri, Fundamentals of Thermal Spraying, 2022. https://doi.org/10.1201/9781003321965.

[5] X.L. Zhou, A.F. Chen, J.C. Liu, X.K. Wu, J.S. Zhang, Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray, Surf. Coatings Technol. 206 (2011) 132–136. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.005.

[6] A.S. Perna, A. Viscusi, R. Della Gatta, A. Astarita, Cold spraying on polymer-based composites: Understanding the single-particle adhesion, Surf. Coatings Technol. 447 (2022)

128837.
https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128837.

[7] A. Malachowska, Analysis of the cold gas spraying process and determination of selected properties of metallic coatings on polymers, (2016) 154. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01741350.

[8] A.J. Cano, A. Salazar, J. Rodríguez, Evaluation of different crack driving forces for describing the fatigue crack growth behaviour of PET-G, Int. J. Fatigue. 107 (2018) 27–32. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.10.013.

[9] A.J. Cano, A. Salazar, J. Rodríguez, EVALUACIÓN DE LA INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE POLÍMEROS PROCESADOS POR TÉCNICAS DE FABRICACIÓN ADITIVA MEDIANTE DIAGRAMAS DE RESISTENCIA RESIDUAL, in: S.E. de I. Estructural, G.E. de Fractura (Eds.), Rev. Española MECÁNICA LA Fract., Sociedad Española de Integridad Estructural Grupo Español de Fractura, Coimbra, 2022: pp. 127–132.

RESISTENCIA A LA FRACTURA DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA-ALGINATO

C. Reinhards, A. Salazar, A. J. Cano, A. Rico, J. Rodríguez

Grupo de Durabilidad e Integridad Mecánica de Materiales Estructurales.
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos.
C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles-España
* Persona de contacto: carlos.reinhards@urjc.es

RESUMEN

Los hidrogeles de poliacrilamida-alginato son materiales bifásicos con una estructura polimérica y un porcentaje considerable de agua en su interior. Presentan numerosas aplicaciones en el campo de la biomedicina y la bioingeniería y exhiben un comportamiento mecánico complejo en el que se mezclan grandes deformaciones, no linealidad y dependencia del tiempo. El comportamiento en fractura es menos conocido y en este trabajo se incluyen los resultados de una primera aproximación a la medida de la resistencia a la fractura de estos hidrogeles, en la que se comparan metodologías propias de materiales elástico no lineales, como los elastómeros, con métodos más generales de la mecánica de fractura no lineal. Los resultados obtenidos permiten valorar la validez de las diferentes metodologías y extraer conclusiones sobre el efecto de la adición de alginato en la resistencia a la fractura.

PALABRAS CLAVE: fractura, hidrogeles de poliacrilamida-alginato.

ABSTRACT

Polyacrylamide-alginate hydrogels are biphasic materials with a polymeric structure and a considerable percentage of water inside. They present numerous applications in the field of biomedicine and bioengineering and exhibit a complex mechanical behavior in which finite deformations, non-linearity and time dependence are mixed. Fracture behavior is less well known, and this work includes the results of a first approximation to the measurement of the fracture resistance of these hydrogels, in which methodologies typical of non-linear elastic materials, such as elastomers, are compared with more general methods of nonlinear fracture mechanics. The results obtained allow us to evaluate the validity of the different methodologies and draw conclusions about the effect of the addition of alginate on the resistance to fracture of polyacrylamide.

KEYWORDS: fracture, polyacrylamide-alginate hydrogels

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales bifásicos compuestos por una red polimérica con una gran cantidad de agua en su interior. Esta capacidad de contener agua da lugar a una elevada biocompatibilidad y, en consecuencia, presentan numerosas aplicaciones en el campo de la bioingeniería y la biomedicina. Se han utilizado hidrogeles como portadores de medicamentos, como andamios para la ingeniería de tejidos o como modelos de materiales biológicos [1, 2]. Adicionalmente, la posibilidad de combinar acciones mecánicas con estímulos químicos, térmicos, eléctricos o magnéticos han permitido desarrollar actuadores blandos con aplicaciones en la electrónica y robótica flexible, con gran futuro en la industria del cuidado de personas [3]. En muchas de estas aplicaciones las propiedades mecánicas son especialmente relevantes. Existe numerosa bibliografía sobre la utilización de modelos del continuo que describen parcialmente el comportamiento mecánico de los hidrogeles [4], aunque aún es necesario trabajar, especialmente en el terreno experimental, para disponer de modelos generales que describan adecuadamente el comportamiento en un amplio escenario de casos de carga, tamaños y modos de solicitación. En cuanto a la resistencia a la fractura, el conocimiento generado es mucho menor y la primera cuestión que se plantea es la metodología más adecuada para determinar la resistencia a la fractura de estos materiales [5]. Este es precisamente el objetivo principal de este trabajo: comparar los resultados de la energía de fractura obtenidos al aplicar métodos específicos para elastómeros (materiales elástico no lineales incompresibles) con los resultados provenientes de aplicar la mecánica de la fractura elástica no lineal.

El estudio se ha realizado sobre hidrogeles de base poliacrilamida a los que se ha añadido alginato para

incrementar su resistencia a la fractura. El estudio del efecto de la adición de alginato constituye el segundo objetivo de la investigación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Las muestras de hidrogel de alginato/poliacrilamida se sintetizaron siguiendo el método de dos pasos descrito por [6]. El entrecruzamiento covalente de las cadenas de polímero de acrilamida y el entrecruzamiento iónico de las cadenas de alginato se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, se prepara una disolución 1,98 M en agua milli-Q de acrilamida a la que se añadió ácido algínico en proporciones de 1:6 y 1:9 respecto al peso de acrilamida, dando de este modo hidrogeles con diferentes concentraciones de alginato (tabla 1). Una vez disuelto, se añade el reticulante covalente de la red de poliacrilamida N, N'-Metilenobisacrilamida siguiendo una composición 15% T - 0,6% C según las ecuaciones descritas por Chirani et al. (2015) [7] y Denisin et al. (2016) [8]. La solución precursora se coloca en un desgasificador durante 30 min a una presión de vacío de alrededor de 732 mmHg para eliminar las burbujas de aire introducidas durante la mezcla. A continuación, se añaden los iniciadores de la reacción de entrecruzamiento covalente de la red de poliacrilamida N, N, N′, N′-Tetrametiletilendiamina y Persulfato de Amonio en una proporción de 0.0046 y 0.0045 el peso de acrilamida, respectivamente. En este momento comienza la polimerización y la solución se vierte en un molde cuadrado con bases de vidrio de 120x120x1 mm^3. Transcurridas 24 horas, se desmoldea las piezas obteniendo de este modo películas de 1 mm de espesor. Las muestras son consistentes debido al entrecruzamiento covalente de la acrilamida, sin embargo, el ácido algínico aún no ha sido entrecruzado físicamente y es necesaria una segunda etapa de curado. En la segunda etapa, se prepara una solución 0,5 M de Sulfato de Calcio de alta pureza en agua milli-Q. Las películas se depositan en la solución durante 24 horas, permitiendo que los iones Ca^{2+} se difundan en las muestras, dando lugar al entrecruzamiento iónico del ácido algínico.

También se prepararon películas de hidrogel de poliacrilamida sin adicción de alginato. Se sigue una composición base de 15% T - 0,6% C, dando lugar a un hidrogel puramente covalente. En este caso se sigue el mismo proceso que en el caso de los hidrogeles de alginato/poliacrilamida a excepción de la adicción de ácido algínico. No será necesario realizar la segunda etapa de curación, pues no habrá enlaces iónicos.

2.2. Caracterización a fractura

La caracterización a fractura fue realizada en probetas tipo "pure shear" (Figura 1) con las siguientes dimensiones nominales: espesor, *t*, de 1 mm, anchura, l_0, de 10 mm, y longitud, *l*, de 100 mm. Las grietas afiladas fueron insertadas con una cuchilla siendo la longitud nominal de la grieta inicial, a, de 25 mm.

Figura 1. Probeta "pure shear" para la caracterización a fractura de hidrogeles.

Los ensayos fueron realizados en una máquina electromecánica universal de ensayos mecánicos MTS RF/100 en control de desplazamiento a una velocidad de 1 mm/min. La fuerza se medió con célula de carga de ± 100 N.

La energía de fractura de las probetas *pure shear* puede ser determinada a partir de dos aproximaciones. Una de ellas es la basada en la energía de desgarro propuesta por Rivlin y Thomas [9-10]:

$$G = \omega l_0 \tag{1}$$

siendo ω la densidad de energía de deformación correspondiente a la región de cortante puro de la probeta de fractura, y que puede obtenerse a partir de un ensayo en probetas tipo *pure shear* con a=0. En esta aproximación, la energía específica de rotura es independiente de la longitud de grieta pues al ser esta mayor que l_0, los efectos de borde pueden despreciarse, y el problema puede aproximarse al de una placa de anchura infinita [11]. La otra aproximación es la basada en la Mecánica de la Fractura [12]:

$$G = \frac{U}{t(l-a)} \tag{2}$$

Tabla 1. Materiales sintetizados en función de su red covalente e iónica.

Material	*Red covalente*		*Red iónica*	
	% de Polímero (%T)	*% de entrecruzamiento (%C)*	*Relación alginato/acrilamida*	*Disolución Ca^{2+} (M)*
15T-06C	*15*	*0,6*	*-*	
ALG-15T-06C-9	*15*	*0,6*	*1:9*	*0,5*
ALG-15T-06C-6	*15*	*0,6*	*1:6*	*0,5*

donde U es la energía obtenida como el área bajo la curva fuerza-desplazamiento en el momento del inicio de la propagación. Además, se obtuvieron las curvas G-R en las que se representó el valor de G frente al crecimiento estable de grieta $\Delta a=a-a_0$, el cual fue medido en superficie mediante medios ópticos. La curva G-R se ajustó a una ley potencial del tipo

$$G = C\Delta a^N \qquad (3)$$

con N≤1.

2.3. Caracterización del campo de deformaciones

El campo de deformaciones se obtuvo mediante la técnica de la Correlación Digital de Imágenes. Para ello, se empleó un video extensómetro *Correlated Solutions* VIC 2D. Las probetas a ensayar requirieron de una preparación superficial previa al ensayo. Se aplicó una neblina de pintura negra resistente al agua por medio de un aerógrafo para generar un patrón de puntos distribuidos al azar con un elevado contraste con respecto del fondo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas de los ensayos de fractura en los hidrogeles de poliacrilamida, 15T-06C, y en los hidrogeles con una relación alginato/acrilamida de 1:6, ALG-15T-06C-6, y de 1:9, ALG-15T-06C-9. Los hidrogeles de poliacrilamida presentaron un comportamiento semi-frágil altamente inestable, mientras que los hidrogeles de poliacrilamida con alginato mostraron un comportamiento no lineal y una mayor estabilidad en la rotura. Los materiales más resistentes a la fractura fueron los hidrogeles con una relación alginato/acrilamida de 1:6, seguido de los hidrogeles con una relación alginato/acrilamida de 1:9 y, por último, los hidrogeles de poliacrilamida, confirmando que la presencia de alginato es un factor que mejora el comportamiento a fractura. En todos los materiales, el inicio de la propagación se produce claramente antes del máximo de la curva fuerza desplazamiento. El instante preciso del inicio de la propagación se ha identificado a través de las imágenes de videoextensometría, que también han permitido determinar el grado de enromamiento de la grieta inicial durante el proceso de fractura, recogidas en la Figura 3.

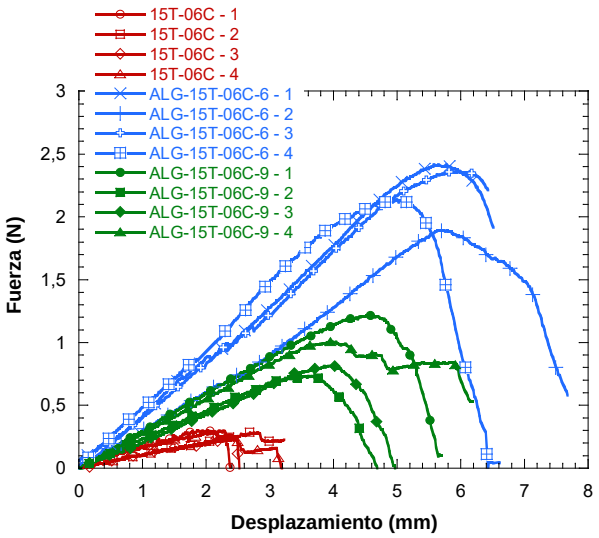


Figura 2. Curvas fuerza-desplazamiento obtenidos de los ensayos de fractura en los hidrogeles objeto de estudio.

La Figura 4 muestra las curvas de resistencia a la fractura G-R de los hidrogeles objeto de estudio y en la tabla 2 se recogen los parámetros de fractura obtenidos siguiendo la metodología de los elastómeros (ecuación (1)) y la metodología de la Mecánica de la Fractura (ecuación (2)). Además de la energía específica de fractura asociada al inicio de la propagación de la fisura, obtenida según la ecuación (1), G_C^e, y la ecuación (2), G_C^{MF}, se muestran los parámetros C y N de la curva de resistencia a la fractura (ecuación (3)) y el radio, ρ, de la grieta en el instante correspondiente al inicio de la propagación de la fisura (Figura 3). Así mismo, se ha incluido el valor de la deformación en la dirección de la carga, medida en el instante de la propagación de la fisura en la zona de la probeta que puede considerarse en un estado de cortante puro (*pure shear*), *ε*.

En primer lugar, se observa que cuanto mayor es la proporción de alginato/acrilamida, el radio de la grieta en el instante del inicio de la propagación de la fisura es mayor (Figura 3), así como la deformación axial en la zona de cortante puro. No obstante, las diferencias entre

Tabla 2. Parámetros de fractura de los hidrogeles objeto de estudio: radio de la grieta en el instante de la propagación de la fisura, ρ, deformación de la probeta pure shear con a_0=0 en el instante del inicio de la propagación de la fisura, ε, energía específica de fractura según la metodología de los elastómeros, G_C^e, (ecuación (1)) energía específica de fractura según la metodología de la Mecánica de la Fractura, G_C^{MF}, (ecuación (2)) parámetros C y N de la curva G-R (ecuación (3)).

Material	ρ (mm)	Método elastómeros		Mecánica de la Fractura		
		ε (%)	G_C^e (J/m^2)	G_C^{MF} (J/m^2)	C	N
15T-06C	0.75 ± 0.03	17 ± 1	4.7 ± 0.8	4.5 ± 1.0	0.005 ± 0.001	0.041 ± 0.015
ALG-15T-06C-6	1.0 ± 0.2	28 ± 2	56 ± 9	49 ± 6	0.060 ± 0.007	0.20 ± 0.03
ALG-15T-06C-9	0.6 ± 0.2	22 ± 2	17 ± 2	17 ± 3	0.022 ± 0.004	0.25 ± 0.05

los hidrogeles de poliacrilamida y de alginato/acrilamida con la relación 9:1 no es muy significativa.

En segundo lugar, los valores de las energías específicas de fractura determinados según ambas metodologías (la propia de los elastómeros y la más general de la mecánica de la fractura) son muy similares. Esto indica que la hipótesis de incompresibilidad en la que se basa la ecuación (1) y la propia configuración geométrica de la probeta de *pure shear*, describe con bastante precisión el comportamiento de este tipo de materiales. Los autores han determinado los coeficientes de Poisson de esta familia de hidrogeles de poliacrilamida, confirmando la cercanía a la incompresibilidad [13].

La doble red de los hidrogeles de poliacrilamida alginato es más rígida y admite una mayor capacidad de deformación, por lo que necesita mayor energía para alcanzar la condición de iniciación. Esto se traduce en los valores mostrados en la tabla 2, donde se observa que energía de fractura aumenta un orden de magnitud al comparar los resultados de los hidrogeles de poliacrilamida con los de poliacrilamida/alginato con mayor concentración de este componente (relación 1:6). La presencia de alginato transforma el proceso de rotura

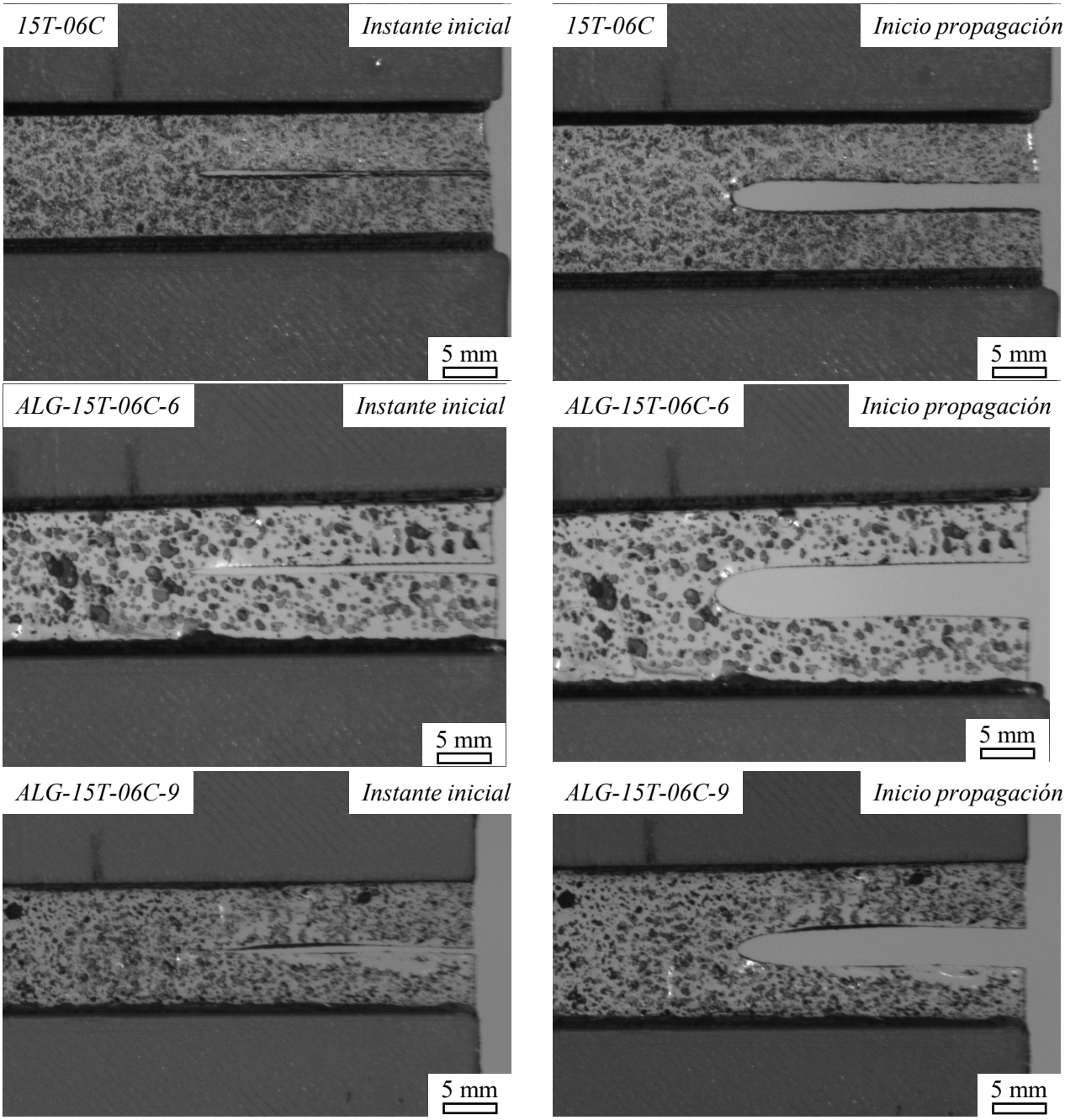


Figura 3. Evolución del radio de la grieta, ρ, durante el ensayo de fractura desde el instante inicial al momento del inicio de la propagación de la fisura de los hidrogeles objeto de estudio.

de inestable a estable con unos exponentes en el ajuste de las curvas *G-R* que son mucho mayores (un factor de 5) que en el caso de los hidrogeles de poliacrilamida.

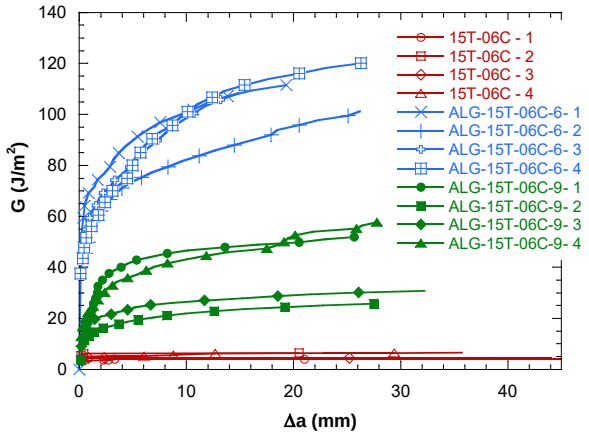


Figura 4. Curvas de resistencia a la fractura G-R de los hidrogeles objeto de estudio.

5. CONCLUSIONES

Los ensayos realizados en los hidrogeles de poliacrilamida con distintos contenidos de alginato permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Las metodologías específicas de los materiales elastoméricos proporcionan valores de la energía específica de fractura similares a los obtenidos siguiendo la metodología de la mecánica de la fractura no lineal.
- La presencia de alginato aumenta en un orden de magnitud la energía específica de rotura en la iniciación en los hidrogeles de poliacrilamida. Estos valores son una consecuencia de la mayor rigidez y la mayar capacidad de deformación del material.
- El contenido de alginato favorece la estabilidad del proceso de propagación de grieta en el hidrogel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia, Innovación la financiación recibida con el proyecto PID2019-108968RB-I00 y a la Comunidad de Madrid por el proyecto HYDROSIZE M2740.

REFERENCIAS

[1] F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H. Md. Akil. Classification, processing, and application of hydrogels: A review, Mater. Sci. Eng. C 57 (2015) 414–433.

[2] M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen, N. A. Peppas. Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications, Mater. Sci. Eng. R-Rep 93 (2015) 1–49.

[3] Y. Lee, W.J. Song, J. Y. Sun. Hydrogel soft robotics, Mater. Today Phys. 15 (2020) 100258.

[4] E. Fennell, J. M. Huyghe. A three-dimensional mechano-electrochemical material model of mechanosensing hydrogels, Mater. Des. 198 (2021) 109340.

[5] R. Long, C.Y. Hui, Fracture toughness of hydrogels: measurement and interpretation, Soft Matter (2016) 12, 8069—8086.

[6] R. Bai, Q. Yang, J. Tang, X. P. Morelle, J.J. Vlassak, Z. Suo. Fatigue fracture of tough hydrogels, Extreme Mech. Lett 15 (2017) 91-96.

[7] N. Chirani, L. Yahia, L. Gritsch, F. Leronardo Motta, S. Chirani, S. Faré. History and applications of Hydrogels, J. Biomed. Sci. 4:13 (2015).

[8] A. K. Denisin, B. L. Pruitt. Tuning the range of polyacrylamide gel stiffness for mechanobiology applycations. ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 21893–21902.

[9] R. S. Rivlin, A. G. Thomas. Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. J. Polym. Sci. 10 (1953) 291-318.

[10] A. G. Thomas. The development of fracture mechanics for elastomers. Rubber Chemistry and Technology, 67 (3) (1994) G50-G60.

[11] O. Yeoh, Analysis of deformation and fracture of “pure shear” rubber testpiece. Plastics, Rubber and Composites 30 (8) (2001) 389-397.

[12] B. Kim, C. Joe, Single specimen test method for determining fracture energy (J_C) of highly deformable materials. Eng. Fract. Mech. 32 (1) (1989) 155-161.

[13] C. Reinhards–Hervas, A. Rico, J. Rodríguez, Crosslinker concentration effect on the poroviscoelastic relaxation of polyacrylamide hydrogels using depth-sensing indentation. Polymer Testing 100 (2021) 107265.

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO POR OZONO EN LA INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE PROPULSANTES SÓLIDOS DE MATERIAL COMPUESTO

M. Martínez[1,*], R. López[2], J. Rodríguez[1], A. Salazar[1]

[1] Grupo de Durabilidad e Integridad Mecánica de Materiales Estructurales (DIMME), Universidad Rey Juan Carlos C/ Tulipán, s/n, 28933 Móstoles-Madrid, España.

[2] Departamento de Optoelectrónica y Misilística, Campus "La Marañosa", Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial Ctra. M301 km 10.5, 28330 San Martín de la Vega-Madrid, España

[*] Persona de contacto: mario.martinez@urjc.es

RESUMEN

Los propulsantes sólidos de material compuesto son uno de los materiales energéticos más comunes en la industria de la propulsión de misiles y cohetes. Dados los largos periodos de almacenamiento de los motores es necesario evaluar su envejecimiento. Para simular los efectos del envejecimiento natural en tiempos razonables, surge la necesidad de utilizar envejecimientos acelerados. En este trabajo se ha evaluado la integridad estructural de propulsantes sólidos de material compuesto formados por una matriz de polibutadieno carboxiterminal (CTPB) cargado con un 54%wt de partículas oxidantes de perclorato amónico (AP) sometidos a diferentes tiempos de envejecimiento por ozono, cuya propuesta como agente de envejecimiento se muestra más adecuado al proceso de exposición al ambiente para estos materiales. Por ello, se determinaron las propiedades viscoelásticas mediante ensayos de relajación y las propiedades a fractura aplicando la metodología de la mecánica de la fractura viscoelástica.

PALABRAS CLAVE: fractura viscoelástica, envejecimiento por ozono, propulsante sólido de material compuesto

ABSTRACT

Composite propellants are one of the most common energetic materials in the rocket and missile propulsion industry. Due to the long periods of storage of motors, aging may affect their mechanical performance. To simulate the effects of natural aging in reasonable times, the need to use accelerated aging arises. In this work, the structural integrity of solid composite propellants formed by a matrix of carboxyterminal polybutadiene (CTPB) filled with 54%wt of ammonium perchlorate (AP) oxidising particles subjected to different times of aging by ozone has been evaluated. Ozone is proposed as a suitable aging agent as its effect is more comparable to that caused by exposition to the atmosphere for these materials. For this reason, the viscoelastic properties were determined by means of relaxation tests and the fracture properties by applying the methodology of viscoelastic fracture mechanics.

KEYWORDS: viscoelastic fracture, ozone ageing, solid composite propellants

1. INTRODUCCIÓN

Los motores de propulsante sólido de tipo compuesto suponen una de las tecnologías de propulsión más extendidas y maduras de las industrias militar y aeroespacial [1,2]. Durante la vida en servicio de los motores, estos se ven sometidos a largos periodos de almacenamiento, transportes y reubicaciones, por lo que se ven afectados por variaciones de temperatura entre días y noches, estaciones o climas, por vibraciones durante los transportes, por efectos de la gravedad y otros [2,3], de manera que se inducen defectos en el seno del grano en forma de grietas. Además, esto puede producir que la carcasa del motor pierda estanqueidad y sea más permeable al aire ambiente, exponiendo a oxígeno y humedad al grano en la cámara de combustión, produciendo una oxidación del propulsante [4].

Tradicionalmente, los procesos de envejecimiento de motores se han realizado térmicamente [5], pero este tipo de envejecimiento no es capaz de simular todos los tipos de daño que sufre el grano del motor durante su almacenamiento y transporte.

En el ámbito más genérico de los elastómeros, una de las propiedades importantes respecto a la resistencia al deterioro por exposición al ambiente es la resistencia ante el ozono [6], siendo relevante en el caso de los cauchos polibutadienos [7], el material más empleado como ligante en la industria de la propulsión sólida. Aunque la exposición ante ozono no sea un envejecimiento habitual

empleado con los propulsantes, existe una patente (y otros modelos de utilidad) sobre el envejecimiento de propulsantes con ozono [8]. Como alternativa para simular los daños producidos por los efectos de la presencia de oxígeno en la cámara de combustión, se ha empleado en este trabajo la exposición de propulsante sólido de tipo compuesto ante ozono.

Por otra parte, unas de las características más relevantes del grano de propulsante es su integridad mecánica. La presencia de defectos en el seno del grano produce alteraciones de la superficie de combustión y, por tanto, modifica la curva de empuje diseñada para el motor; derivando en un comportamiento impredecible del misil o cohete [3,9]. Debido a que los defectos principales provocados durante la vida en servicio de los motores producen grietas y huecos en el grano de propulsante sólido, es necesaria la evaluación de la integridad mecánica del grano a través de la Mecánica de la Fractura. Este es un hecho de especial relevancia, ya que el estudio de este tipo de materiales fue la motivación para el desarrollo de la rama de la Mecánica de la Fractura Viscoelástica [9].

En este trabajo se analizan los efectos del envejecimiento de propulsantes sólidos de material compuesto de un motor de aceleración con ozono empleando la metodología de la Mecánica de la Fractura Viscoelástica desarrollada por Schapery [10].

2. MARCO TEÓRICO

El propulsante sólido de tipo compuesto es un material con un comportamiento mecánico complejo. Esto se debe a la naturaleza diversa de sus componentes: ligante elastomérico, carga oxidante en forma de partículas cerámicas, carga combustible en forma de partículas metálicas (normalmente de menor tamaño) y otros aditivos, como plastificantes, que modifican las propiedades de la matriz y la unión partícula-matriz. Esta complejidad deriva en un comportamiento no lineal del propulsante, lo que hace necesario el empleo de la integral J para la evaluación a fractura. Sin embargo, otra peculiaridad que presentan estos materiales es su naturaleza viscosa, que proviene de la presencia de la matriz elastomérica, la cual juega un papel importante en la integridad estructural del propulsante. Este hecho hace que la integral J, desarrollada para materiales que no presentan dependencia del tiempo, deje de ser adecuada para la evaluación de la integridad estructural del propulsante, siendo necesario el uso de la integral J viscoelástica, J_v, desarrollada en el marco de la Mecánica de la Fractura Viscoelástica, y definida por [10]

$$J_v = \frac{\eta U_v}{B(W - a_0)} \tag{1}$$

donde B es el espesor de la probeta, W su anchura, a_0 la longitud inicial de la grieta, η el factor de constricción dependiente de la geometría y material y U_v es la energía bajo la curva fuerza vs pseudodesplazamiento. Estos pseudodesplazamientos se definen a través del principio de correspondencia como el desplazamiento equivalente elástico, u^e, correspondiente a un desplazamiento real viscoelástico, u, cuya relación se da a través de las integrales hereditarias

$$u^e(t) = \frac{1}{E_R}\frac{u(t)}{t}\int_0^t E(t-\tau)\,d\tau \tag{2}$$

donde E_R es el módulo de referencia seleccionado como el módulo instantáneo en este trabajo, $E(t)$ es el módulo de relajación y t es el tiempo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

El propulsante de tipo compuesto empleado en este trabajo procede de un motor de aceleración. Se trata de un motor gemelo al analizado previamente en otros trabajos [11,12], por lo que se ha asumido que la composición del propulsante es la misma. Los componentes son un oxidante en 54 wt% de perclorato amónico, 16 wt% de aluminio micronizado como combustible, 3.6 wt% de plastificante pelargonato isodecilo, empleando una matriz elastomérica de polibutadieno carboxilo (CTPB, por sus siglas en inglés).

3.2. Envejecimiento con ozono

El método de envejecimiento de las probetas ha consistido en la exposición de éstas a ozono en una concentración de $2.5 \cdot 10^6$ ppb. Para ello, se ha construido una cámara de ozonización con producción de ozono por descarga de corona de alto voltaje, sin control de temperatura, por lo que el envejecimiento se ha llevado a cabo a temperatura ambiente. Las probetas para un determinado tiempo de exposición, tanto de relajación, como de fractura, se han introducido juntas en la cámara de ozonización para disminuir al máximo posible las diferencias en el envejecimiento. Los tiempos de exposición analizados han sido 0, 14, 21, 32 y 42 días.

3.3. Densidad de entrecruzamiento

Se han llevado a cabo ensayos de densidad de entrecruzamiento a muestras expuestas a ozono durante 7, 14 y 21 días. También se han analizado muestras de material virgen. El procedimiento de ensayo seguido ha sido el STANAG 4581 [5]. La densidad de entrecruzamiento, C, se ha determinado como

$$C = \frac{(1-S)\left(2-S-\sqrt{S}\right)}{S+\sqrt{S}} \tag{3}$$

donde S es la fracción soluble determinada por la variación de masa relativa entre la muestra antes, W_i, y después, W_S, de la extracción de la parte soluble, como muestra la expresión

$$S = \frac{W_i - W_S}{W_i} \tag{4}$$

3.4. Ensayos de relajación

Se han realizado ensayos de relajación en una máquina electromecánica universal de ensayos Instron 5967 en la configuración de tracción con una célula de carga de ± 500 N. Para ello se han empleado probetas paralelepipédicas de dimensiones nominales 10x10x45 mm^3. Los ensayos se hicieron a temperatura ambiente, imponiendo un 3% de deformación durante 30 min, con una rampa de carga de 50 mm/min. Las probetas ensayadas fueron expuestas a ozono durante 14, 21, 32 y 42 días. También se ensayaron probetas vírgenes para su comparación. El número de repeticiones por condición fue de 3.

Una vez obtenidas las curvas tensión, σ, vs tiempo, t, se ha determinado la curva media para cada condición. Esta curva media se ha ajustado siguiendo la metodología propuesta por Xu et al. [13], siendo la expresión que define la evolución de la tensión durante el ensayo de relajación

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \frac{\varepsilon_0}{t_1}\sum_{i=1}^{N} E_\infty t - E_i\tau_i\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right); \qquad t \le t_1 \\ \sigma(t) &= \frac{\varepsilon_0}{t_1}\sum_{i=1}^{N} E_\infty t_1 - E_i\tau_i\left(e^{-\frac{t-t_1}{\tau_i}} - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right); \quad t \ge t_1 \end{aligned} \tag{5}$$

donde ε_0 es la deformación impuesta y t_1 es el tiempo empleado en la rampa de carga, siendo ambas constantes conocidas, y los parámetros del ajuste son los módulos E_i y los tiempos de relajación τ_i. De esta manera se obtiene la función de relajación, $E(t)$, en términos de una serie de Prony, determinada en este caso para un 4º orden ($N = 4$).

$$E(t) = E_\infty + \sum_{i=1}^{N} E_i e^{-t/\tau_i} \tag{6}$$

donde E_∞ es el valor de la función de relajación a tiempo infinito.

3.5. Ensayos de fractura

Los ensayos de fractura se llevaron a cabo en la misma máquina Instron que la empleada en los ensayos de relajación, con la misma célula de carga. La configuración de ensayo elegida fue placa con defecto lateral (SENT, por sus siglas en inglés) con dimensiones nominales de 70x25x12.5 mm^3 y una grieta de 10 mm ($a/W = 0.4$). Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y una velocidad de desplazamiento del puente de 5 mm/min. Las probetas ensayadas fueron probetas sin envejecer y envejecidas durante 14, 21, 32 y 42 días, realizando 3 repeticiones por cada condición.

Los ensayos fueron registrados mediante un equipo de videoextensometría Correlated Solutions VIC2D. Las imágenes fueron analizadas para obtener de forma superficial el crecimiento de grieta, identificando asimismo el inicio de la propagación de la misma.

Por último, las superficies de fractura fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio Hitachi S-3400 N.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Envejecimiento con ozono

Tras la exposición de las probetas de propulsante al ozono, éste sufre una transformación de su superficie, volviéndose ésta pulverulenta y cambiando de color de negro a gris claro (ver Figura 1), como consecuencia de la exposición ante oxígeno y/o humedad [4]. A partir del día 7 de exposición, el color de la probeta se mantiene inalterable. Como ejemplo, se han recogido fotografías de la superficie para 0, 2, 4 y 15 días de exposición en la Figura 1.

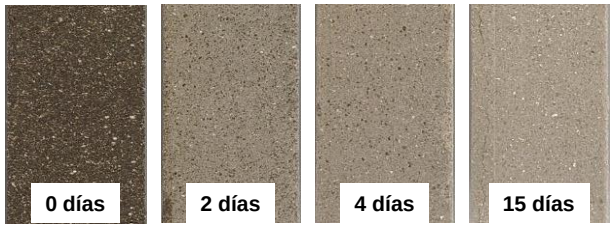


Figura 1. Evolución de la superficie de las probetas de propulsante con el tiempo de exposición al ozono.

Además, se han registrado las medidas y el peso de las probetas antes y después del envejecimiento (ver Tabla 1). Para los días de exposición analizados, las dimensiones de las probetas se incrementan en 0.2 mm aproximadamente, independientemente de los días de exposición. Esto se puede relacionar con lo observado en la morfología mostrada en la Figura 1, puesto que, a partir de los 7 días de exposición no se observan cambios en la superficie. En cuanto a la variación de masa, el envejecimiento por ozono produce un aumento de la misma. No obstante, esa variación pasa por un máximo a los 21 días para volver a disminuir. Esto se puede explicar por la competencia entre la absorción de átomos de oxígeno durante la oxidación con el ozono y la migración de componentes del propulsante. Durante el proceso de envejecimiento, las probetas se han soportado sobre un papel blanco, observándose un exudado sobre el

papel, tanto mayor cuanto mayor era el tiempo de exposición al ozono.

Tabla 1. Variación de masa relativa, Δm, y variación del espesor y anchura de las probetas, Δe, para los distintos tiempos de exposición en ozono.

Tiempo de exposición (días)	Δm (%)	Δe (mm)
14	0.07 ± 0.01	0.20 ± 0.02
21	0.12 ± 0.01	0.24 ± 0.03
32	0.04 ± 0.01	0.23 ± 0.02
42	0.01 ± 0.01	0.21 ± 0.02

4.2. Densidad de entrecruzamiento

En la Figura 2 se muestra la evolución de la densidad de entrecruzamiento con el tiempo de exposición de las muestras al ozono. Como se preveía, el ataque con ozono provoca una reducción en la densidad de entrecruzamiento. Además, la relación entre la densidad de entrecruzamiento y el envejecimiento se puede establecer como una relación lineal.

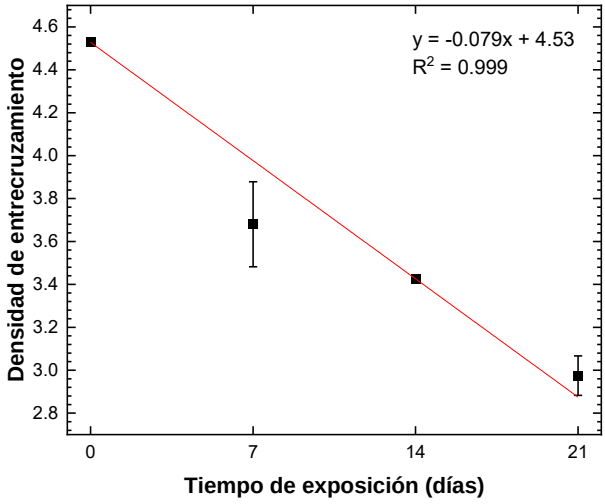


Figura 2. Evolución de la densidad de entrecruzamiento con el tiempo de exposición al ozono.

4.3. Relajación

Las curvas experimentales de relajación, tensión frente a tiempo, se muestran en la Figura 3, donde la línea sólida muestra la curva media para cada tiempo de exposición y la banda indica la desviación estándar. Se puede observar que el envejecimiento por ozono produce una reducción de la rigidez de las probetas. Este resultado se muestra en concordancia con los resultados obtenidos de la densidad de entrecruzamiento, pues un menor nivel de densidad de entrecruzamiento del elastómero ligante se traduce en un menor número de puntos de enlace de las cadenas poliméricas, lo que deriva en un material más flexible.

De las funciones de relajación obtenidas tras el ajuste a las curvas medias tensión vs tiempo mostradas en la Figura 3, en la Tabla 2 se recogen el módulo instantáneo, $E(t=0)=E_0$, y el módulo de equilibrio, E_∞. Ambos módulos disminuyen tras el envejecimiento. No obstante, sólo el módulo instantáneo sufre un descenso continuo con el grado de envejecimiento, ya que el módulo de equilibrio parece llegar a un valor asintótico tras ser envejecido.

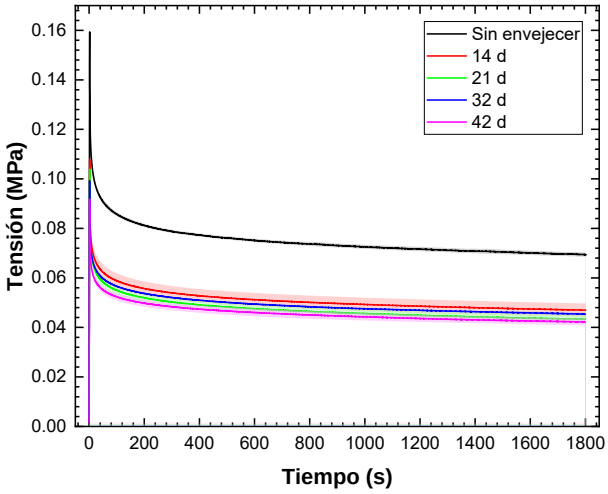


Figura 3. Curvas experimentales tensión vs tiempo de los ensayos de relajación.

Tabla 2. Módulo instantáneo y de equilibrio del ajuste a una serie de Prony de 4º orden de las curvas medias de los ensayos de relajación.

	Grado de envejecimiento				
	Sin envejecer	*14 d*	*21 d*	*32 d*	*42d*
E_0 (MPa)	6.8	4.6	4.4	4.1	3.8
E_∞ (MPa)	2.2	1.5	1.3	1.4	1.3

4.4. Fractura

Las curvas fuerza frente a pseudodesplazamiento de los ensayos de fractura se muestran en la Figura 4, donde la línea sólida representa la curva media y la banda la desviación estándar. Se observa que la exposición al ozono produce una pérdida de la capacidad resistente de las probetas. Además, esta pérdida aumenta con el tiempo de exposición al ozono, teniendo en cuenta la dispersión que muestran las probetas envejecidas durante 32 días.

En la Tabla 3 se recogen los valores de la integral J viscoelástica para la iniciación de la propagación de la grieta, $J_{v,c}$. Esta energía de fractura disminuye con el tiempo de exposición al ozono. Esta tendencia está alineada con la densidad de entrecruzamiento, pues un menor número de enlaces supone una menor cantidad de energía necesaria para propagar la grieta a través de la matriz.

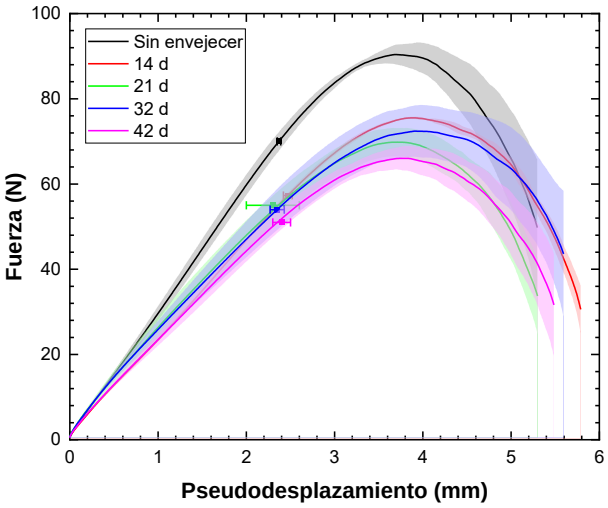


Figura 4. Curvas experimentales fuerza vs pseudodesplazamiento de los ensayos de fractura.

Tabla 3. Integral J viscoelástica en la iniciación de la propagación de la fisura.

Tiempo de exposición (días)	$J_{v,c}$ **(kJ/m²)**
Sin envejecer	0.34 ± 0.01
14	0.29 ± 0.01
21	0.27 ± 0.03
32	0.27 ± 0.03
42	0.24 ± 0.02

En la Figura 5 se presentan las curvas de resistencia en las que se representa la integral J viscoelástica, J_v, frente al crecimiento de grieta, Δa, para cada una de las probetas ensayadas. En consonancia con las curvas fuerza frente a pseudodesplazamiento, las curvas de resistencia se desplazan hacia la zona de menores energías a medida que aumenta el tiempo de exposición al ozono.

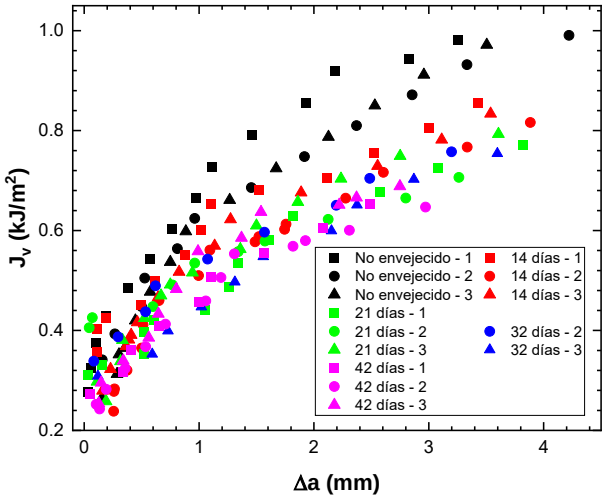


Figura 5. Curvas de resistencia integral J viscoelástica, J_v, vs crecimiento de grieta, Δa.

A través de la exploración de las superficies de fractura (Figura 7) se ha determinado que el envejecimiento con ozono no modifica el mecanismo de propagación de la grieta, el cual se produce por el desgarro de la matriz. No obstante, cuanto mayor es el tiempo de exposición, se producen un mayor número de grietas y huecos (indicado con flechas blancas en la Figura 7) dando lugar a una mayor rugosidad de la superficie de fractura. Al mismo tiempo, se ha observado que la unión entre partículas y matriz se ha debilitado con la exposición al agente oxidante, puesto que se ha encontrado un mayor número de partículas no recubiertas por matriz cuanto mayor es el tiempo de exposición, es decir, se induce *dewetting* al romper esas uniones, tal y como se indica con flechas blancas en la Figura 6. Esta ruptura de uniones partícula-matriz es una de las contribuciones a la disminución de la energía empleada en la propagación de la grieta, tal y como se ha mostrado en la Figura 5.

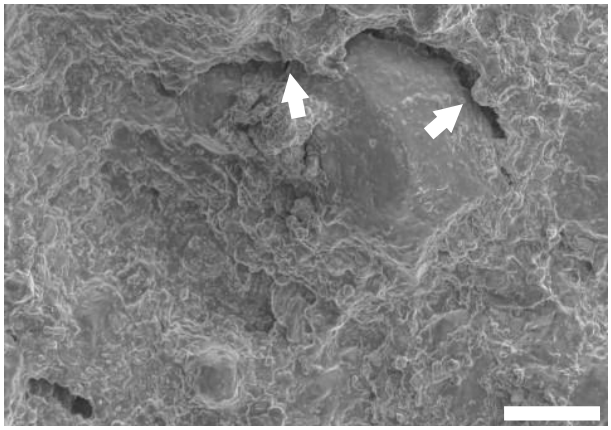


Figura 6. Detalle de una partícula de perclorato amónico que presenta una superficie limpia y dewetting.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha caracterizado la integridad de propulsante sólido de material compuesto envejecido con exposición a ozono. Se ha determinado que durante el envejecimiento con ozono se produce un aumento de la masa por la captación del oxígeno durante la oxidación de la matriz, mientras que al mismo tiempo se produce una reducción de la masa por la migración de componentes.

Las propiedades densidad de entrecruzamiento, integral J viscoelástica en la iniciación de la propagación, curvas de resistencia y el módulo instantáneo disminuyen con el tiempo de exposición al ozono. Esta caída en las propiedades se relaciona entre sí debido a que un menor grado de entrecruzamiento supone una menor necesidad de energía para romper las cadenas poliméricas. Por medio del análisis de las superficies de fractura se ha corroborado este descenso ligado a la ruptura de la unión partícula-matriz por la exposición al ozono.

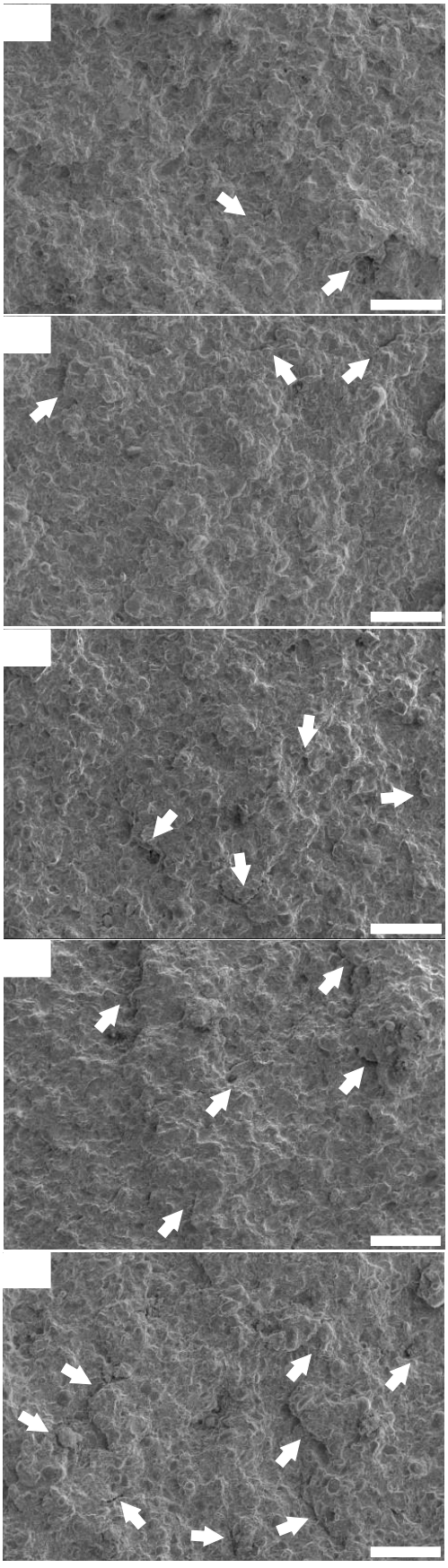


Figura 7. Superficies de fractura de probetas a) sin envejecer, y envejecidas b) 14 días, c) 21 días, d) 32 días y e) 42 días.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento en primer lugar, al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) por el acceso a los materiales y sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo, y, en segundo lugar, al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por la financiación a través del proyecto PID2019-108968RB-I00.

REFERENCIAS

[1] L.T. DeLuca, L. Galfetti, F. Maggi, G. Colombo, L. Merotto, M. Boiocchi, C. Paravan, A. Reina, P. Tadini, L. Fanton, Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: Performance, mechanical properties, and pollution, Acta Astronaut. 92 (2013) 150–162.

[2] G.P. Sutton, O. Biblarz, Rocket Propulsion Elements, 9th ed, John Wiley & Sons, New York, 2017.

[3] G.S. Tussiwand, V.E. Saouma, R. Terzenbach, L.T. De Luca, Fracture Mechanics of Composite Solid Rocket Propellant Grains: Material Testing, J. Propuls. Power. 25 (2009) 60–73.

[4] D. Davis, Use of dilatation in understanding composite propellant aging, in: 37th Jt. Propuls. Conf. Exhib., American Institute of Aeronautics and Astronautics, Salt Lake City,UT,U.S.A., 2001.

[5] STANAG 4581, Explosives, assessment of ageing characteristics of composite propellants containing an inert binding, NATO, 2006.

[6] A.N. Gent, Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components, 3rd ed., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2012.

[7] P.A. Schweitzer, Corrosion engineering handbook. Corrosion of polymers and elastomers, 2nd ed, CRC Press, Boca Raton, 2007.

[8] J. Merrit, Method of age testing rubber based propellants, US4262541A, n.d.

[9] W.G. Knauss, A review of fracture in viscoelastic materials, Int. J. Fract. 196 (2015) 99–146.

[10] R.A. Schapery, Correspondence principles and a generalized J integral for large deformation and fracture analysis of viscoelastic media, Int. J. Fract. 25 (1984) 195–223.

[11] R. López, A. Salazar, J. Rodríguez, Fatigue crack propagation behaviour of carboxyl-terminated polybutadiene solid rocket propellants, Int. J. Fract. 223 (2020) 3–15.

[12] M. Martínez, R. López, J. Rodríguez, A. Salazar, Evaluation of the structural integrity of solid rocket propellant by means of the viscoelastic fracture mechanics approach at low and medium strain rates, Theor. Appl. Fract. Mech. 118 (2022) 103237.

[13] J. Xu, Y. Ju, B. Han, C. Zhou, J. Zheng, Research on relaxation modulus of viscoelastic materials under unsteady temperature states based on TTSP, Mech. Time-Depend. Mater. 17 (2013) 543–556.

EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL TAMAÑO DE IMPRESIÓN DE ESTRUCTURAS TIPO LATTICE DE PA-12 FABRICADA MEDIANTE SLS

R. Rodríguez-Aparicio, J. M. Alegre, W.M.H. Verbeeten, M. Lorenzo-Bañuelos, I.I. Cuesta.
Universidad de Burgos. Escuela Politécnica Superior. Av Cantabria s/n, 09006, Burgos, Spain.
* Persona de contacto: rraparicio@ubu.es

RESUMEN

La optimización topológica para la reducción de peso en piezas realizadas mediante fabricación aditiva se consigue mediante la creación de estructuras reticulares tipo lattice, generadas típicamente con pilares de pequeña sección. En el presente trabajo se presenta una metodología para la determinación de las propiedades mecánicas del material impreso PA-12 mediante la técnica de Sinterizado Selectivo por Laser (SLS) para diferentes secciones circulares de reducido tamaño. Se estudia el efecto de los defectos de fabricación en las propiedades macroscópicas y se analizan los mecanismos que determinan dichas propiedades en el material impreso. Se propone una metodología para la determinación de estas propiedades que incluye la corrección sucesiva de los diámetros nominales impresos en base a dos aproximaciones, una debida a la piel exterior de material no fundido y otra a los defectos internos de fusión. Una vez determinadas las propiedades del material, en función de la sección de los pilares de la retícula, se ha efectuado la simulación numérica de estructuras tipo lattice y se ha comprobado experimentalmente el grado de ajuste de la metodología propuesta. Dicha validación metodológica permite disponer de un método fiable para la simulación del comportamiento macroscópico de estructuras tipo lattice con tamaños reducidos teniendo en cuenta los defectos intrínsecos generados durante el proceso de impresión.

PALABRAS CLAVE: PA-12, Sinterizado Selectivo por Laser (SLS), Propiedades mecánicas, Defectos microestructurales, Análisis por Elementos Finitos, Estructuras lattice

ABSTRACT

Topology optimization method for weight reduction of additive manufacturing parts is commonly achieved throughout the creation of lattice structures, typically generated with beams of small size cross-section. In this paper, a methodology for determining the mechanical properties of small size pillars printed in PA-12 material, using Selective Laser Sintering (SLS) method is presented. The effect of manufacturing defects on these macroscopic properties is studied and the mechanisms that determine these properties in the printed material are analyzed. A methodology for the determination of these properties is proposed, which includes the successive correction of the printed nominal diameters based on two approximations, one due to the outer skin of unmelted material and the other due to internal melting defects. Once the material properties have been determined, depending on the cross-section of the lattice pillars, the numerical simulation of lattice-type structures has been carried out and the degree of adjustment of the proposed methodology has been experimentally verified, obtaining good results. This methodological validation provides a reliable method for the simulation of the macroscopic behavior of lattice-type structures with reduced sizes, taking into account the intrinsic defects generated during the printing process.

KEYWORDS: PA-12, Selective Laser Sintering, Mechanical properties, Microstructural defects, Finite Element Analysis, Lattice structure

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación aditiva (FA) mediante el sinterizado selectivo por láser (SLS) es una técnica ampliamente usada para la creación de componentes con geometrías complejas debido a la capacidad de reproducir mejor los detalles de cada capa y su alta precisión [1]. El material polimérico más ampliamente utilizado en el mercado para SLS (95%) es el Nylon-12 en polvo (o poliamida 12, PA-12) [2].

Una de las ventajas del uso de esta tecnología es la capacidad de generar estructuras complejas sin necesidad de soportes que necesiten ser retirados en una etapa de post procesado, ya que el propio material es autoportante. Otra de las ventajas es su alta eficiencia, ya que el proceso de

SLS permite reciclar el polvo no utilizado en cada impresión. Además, la pieza ya tiene su acabado final tras la impresión, siendo necesario únicamente la limpieza del polvo que haya podido quedar adherido a su superficie.

Por otro lado, esta técnica de FA permite desarrollar geometrías optimizadas (optimización topológica) consiguiendo una reducción de peso y manteniendo la integridad estructural del componente impreso. Para ello, el uso de estructuras tipo lattice o reticulares es una de las mejores opciones, por el control que se tiene sobre la celda unidad para poder personalizar a medida las propiedades de la estructura. Estas estructuras están típicamente formadas por pilares cilíndricos de pequeño diámetro, aunque se puede desarrollar cualquier otra forma para los pilares [3–5].

Para el diseño de este tipo de estructuras reticulares, el uso del método de los elementos finitos (FEM) constituye una herramienta fundamental [6]. Sin embargo, para una adecuada simulación de estructuras reticuladas complejas es necesario conocer adecuadamente las propiedades mecánicas de los diferentes pilares. Uno de los problemas que presentan estos materiales impresos es su elevada defectología (faltas de fusión) que influyen considerablemente en las propiedades del componente impreso [5]. Sin embargo, son pocos los trabajos enfocados en el estudio de la variación existente de las propiedades a tracción en función del tamaño de los pilares impresos mediante SLS [3].

Este estudio se centra en proponer y validar una metodología para la correcta determinación de las propiedades mecánicas del material impreso en función del tamaño de los pilares de las estructuras reticuladas, que permitan ser utilizadas para una posterior simulación numérica de componentes más complejos formados a partir de estructuras reticuladas tipo lattice.

2. MATERIALES

El material utilizado en este estudio es un polímero de nylon, Nylon 12 (PA-12), formado por monómeros con 12 carbonos cada uno. El polvo utilizado es de la casa comercial Formlabs con un diámetro de partícula entre 50 - 90 μm.

Para el modelado de las probetas y las estructuras lattice se utilizó el software *nTopology*, y el software de la impresora *PreForm*, donde se produce el corte en capas de las piezas o "slicing" para su fabricación.

Las dimensiones de las probetas planas siguen la norma UNE 116005 con una ligera modificación respecto de la probeta de tracción 1AV. Las principales dimensiones aparecen recogidas en la Figura 1. El espesor de la probeta es de 5 *mm* y la sección transversal en la zona de estudio es de 50 mm^2. Se fabricaron 5 probetas para cada orientación (vertical [V] y horizontal [H]), según se presenta en el esquema de la Figura 2.

Para la fabricación de las probetas planas y cilíndricas y posteriormente las retículas se utilizó el equipo *FUSE 1*, una impresora 3D con tecnología SLS de *Formlabs*. El láser es de fibra de iterbio con una potencia de 10 *W*, su velocidad de pasada 6 *m/s*, el espesor de capa 110 μm y la temperatura de operación 180°C.

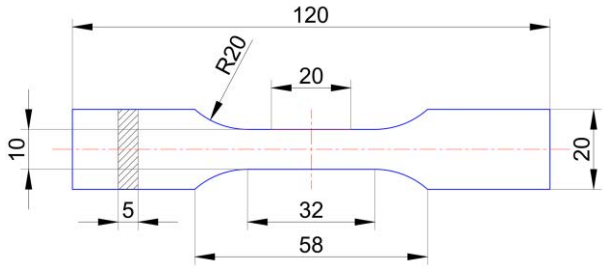


Figura 1: Dimensiones probeta plana tracción 1AV [mm]

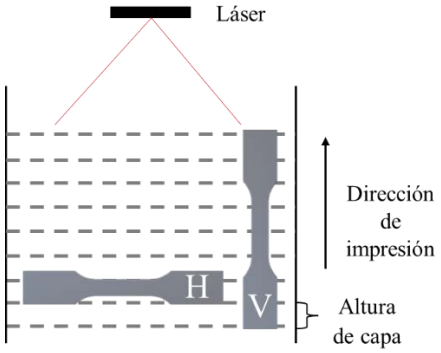


Figura 2: Orientación de probetas en cuba de impresión SLS

Los ensayos se llevaron a cabo con un equipo de tracción *MTS-Criterion* modelo 43 con rango de fuerza hasta 10 KN. Se usó un extensómetro láser modelo *Epsilon LE-05*, rango de medida entre 8 y 127 *mm*, resolución de 0.01 mm, linealidad de ± 0.01 *mm* y repetibilidad de ± 0.005 *mm*.

Como se especifica en UNE-EN ISO 527-2:2012, los ensayos a tracción se efectuaron con una velocidad de deformación $\dot{\varepsilon} = 1\%\ min^{-1}$ entre mordazas. La distancia inicial entre mordazas es de 85 mm como indica la norma, y en consecuencia la velocidad de desplazamiento del cabezal es 0.85 *mm/min*, según la siguiente expresión (Ec. 1).

$$\dot{\varepsilon} = \frac{C_m}{L} \tag{1}$$

donde C_m es la velocidad de las mordazas y L la distancia inicial entre mordazas.

En el caso de las probetas cilíndricas no hay una norma específica en fabricación aditiva. Se han adoptado como dimensiones base las de las probetas las correspondientes al Specimen 4 de la norma ASTM E8M, variando el diámetro de la probeta desde 8 *mm* (equivalente en

sección a la probeta plana) hasta 1 *mm*, pasando por 4 *mm* y 2 *mm* (Figura 3). En este caso, también se fabricaron 3 probetas de cada una de las orientaciones vertical y horizontal.

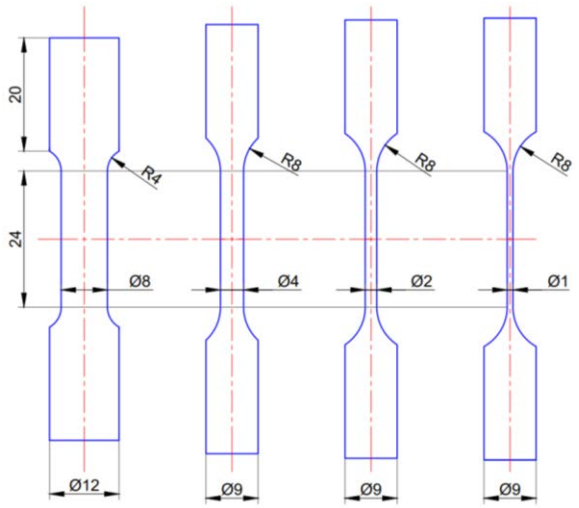


Figura 3: Dimensiones probetas cilíndricas [mm]

Para comparar los resultados con los ensayos de las probetas planas se optó por realizar estos ensayos a la misma velocidad de deformación $\dot{\varepsilon} = 1\%\ min^{-1}$ entre mordazas. En este caso la distancia entre mordazas se fijó en 45 *mm*, obteniendo la velocidad de desplazamiento del cabezal de 0.45 *mm/min*.

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO Y CORRECIONES

3.1. *Metodología*

La metodología propuesta para determinar las propiedades mecánicas de los pilares impresos y su aplicación para la simulación de estructuras reticuladas se basa en una serie de pasos consecutivos. En primer lugar, se estudian las propiedades elastoplásticas del material base utilizando probetas normalizadas mediante ensayos de tracción. Posteriormente se fabrican probetas circulares, reduciendo el diámetro hasta la capacidad mínima de la impresora, para estudiar el comportamiento a tracción de pilares de diferentes tamaños de sección y el efecto de los defectos en estas propiedades. Para poder comprender los mecanismos de rotura, se efectúa también un estudio de la defectología, y de la zona de rotura en los ensayos de tracción. Ese estudio permite establecer las zonas locales de alargamiento plástico [2], las zonas de rotura frágil y los defectos en el material.

Posteriormente se proponen 2 correcciones consecutivas del diámetro: (a) una primera reducción del tamaño es debida a la presencia de una capa exterior no resistente derivada de la tecnología de fabricación y (b) una segunda corrección debida al efecto de los defectos internos de fusión los cuales son función del diámetro de impresión y afectan a la capacidad resistente del pilar fabricado. Por último, se han fabricado unas probetas de comparación con una estructura tipo lattice y se ha realizado una comparación numérico-experimental para determinar el grado de aproximación de la metodología propuesta.

3.2. *Análisis microscópico de la rotura*

Para determinar los modos de fallo de estas probetas y su efecto en el comportamiento mecánico, se ha efectuado un análisis de la zona de rotura de los ensayos de tracción. El aspecto de las probetas analizada mediante microscopía óptica en su plano de rotura se muestra en la figura 4.

En las probetas planas (Figura 4a y 4b), se observa una zona blanquecina en el borde de la sección, correspondiente a material no fundido debido a la tecnología de fabricación. La primera capa que el láser funde provoca la adhesión del polvo colindante, se añade una segunda capa de polvo que se adhiere ligeramente a la primera en la zona ya fundida mientras se distribuye el polvo. Esta vez, el láser, funde encima de una capa previamente fundida provocando una mejor adhesión entre capas. Este proceso continúa con una buena adhesión entre capas hasta llegar a la última capa en la que sucede lo contrario, se adhiere bien a la anterior, pero el polvo que posteriormente se deposite, se adherirá a la pieza sin fundirse del todo dando lugar a una capa exterior que no soporta los mismos esfuerzos que la zona interna.

La fractografía (Figura 5b) presenta dos grandes zonas diferenciadas. A tracción, la zona de la sección donde se concentran las tensiones se produce el denominado crazing (Figura 5c), el cual comienza con la formación de pequeños huecos interconectados. Estas conexiones entre huecos se alargan con el aumento de la tensión y al romper deja la apariencia de una estructura fibrosa. Este fenómeno se debe a la tenacidad a la fractura del material por la capacidad de absorber energía antes de romper. Suele acompañarse de un blanqueamiento de la zona [7]. El aspecto de la rotura frágil (Figura 5a) son filones.

3.3. *Primera corrección de la piel*

En las figuras 4 y 5 se observa como el borde exterior de las probetas planas presenta una falta de fusión en la primera capa y en el caso de las cilíndricas se observa una falta de adhesión del polvo en el borde. Esta zona posee unas propiedades deterioradas comparadas con el resto de la pieza y se denominará piel.

En consecuencia, la primera corrección propuesta consiste en no tener en cuenta la piel a efectos de sección resistente, considerando una disminución del área efectiva de la pieza que afectará al cálculo de la tensión a la que se encuentra sometida para una determinada carga aplicada en los ensayos de tracción. El tamaño de esta piel se ha medido mediante el análisis de imágenes con microscopía óptica obteniendo de media $c_1 = 144\ \mu m$.

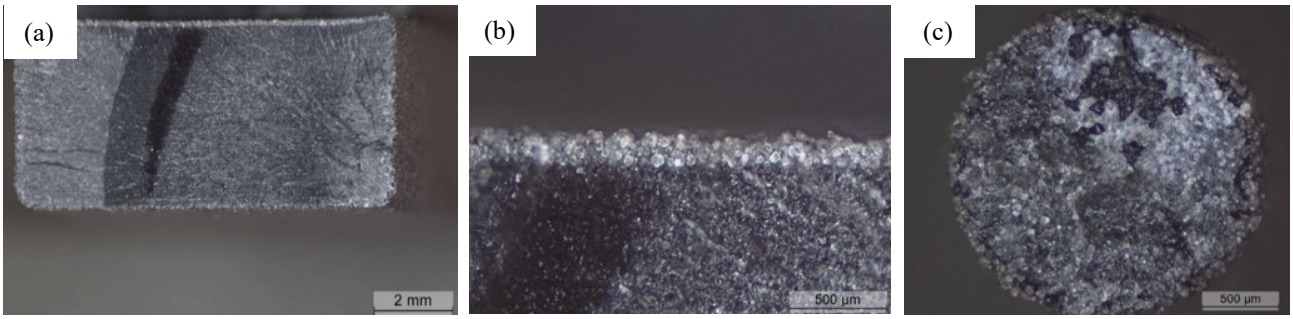


Figura 4: Macrografía óptica a) probeta plana b) borde de probeta plana c) sección de probeta circular

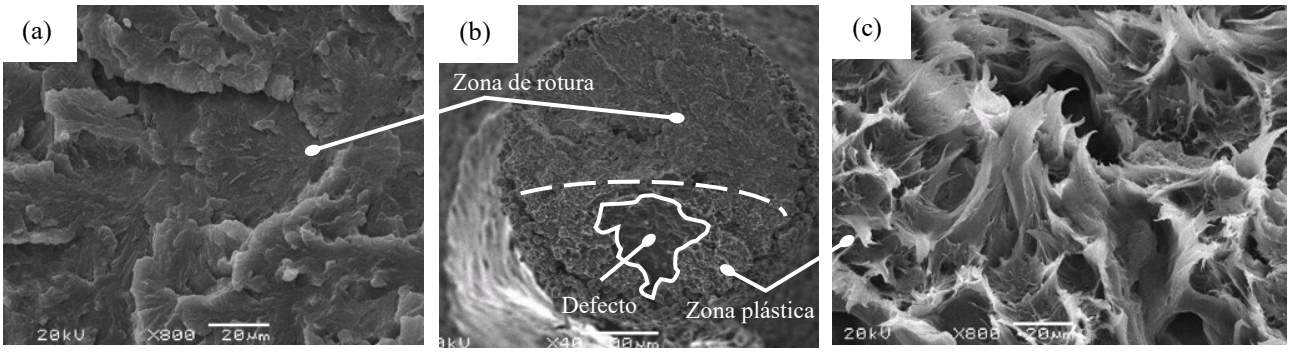


Figura 5: Microscopía electrónica de probeta circular a) rotura frágil b) sección de probeta c) zona de alargamiento plástico

En las probetas planas (*PP*) la nueva sección es la dimensión original medida (*D*) con calibre menos el doble de la piel (Ec. 2). Para las cilíndricas (*PC*) se toma el diámetro nominal menos el doble de la piel (Ec. 3).

$$A_{0,planas} = b \times h \longrightarrow A_{eff,planas} = (b - 2c_1)(h - 2c_1) \quad (2)$$

$$A_{0,cil} = \frac{\pi D^2}{4} \longrightarrow A_{eff,cil} = \frac{\pi (D - 2c_1)^2}{4} \quad (3)$$

Para la obtención de las propiedades a tracción del PA-12 se toma como sección efectiva la correspondiente después de aplicar la primera corrección. En la Figura 6(a) se muestra una curva de tracción representativa de cada una de las geometrías impresas en horizontal (plana y cilíndricas de 8, 4, 2 y 1 *mm*). En la Figura 6(b) se presentan las curvas de los ensayos de tracción después de efectuar la primera corrección debida a la piel de material no fundido. Se puede observar ya un perfecto ajuste de la zona inicial responsable del módulo elástico del material.

Tabla 1: Propiedades corregidas de PP

Orientación	*E* [MPa]	σ_R[MPa]	ε_{max} [%]
H	2347 ± 121	58.2 ± 0.5	8.5 ± 0.8
V	2090 ± 209	46.8 ± 0.8	4.2 ± 0.3

Tabla 2: Propiedades corregidas de PC "horizontales

Orientación	H8	H4	H2	H1
***E* [MPa]**	2198 ± 272	1966 ± 179	2021 ± 159	1878 ± 154
σ_R [MPa]	57.0 ± 0.2	53.3 ± 0.7	47.3 ± 2.2	40.8 ± 0.6
ε_{max} [%]	9.5 ± 1.0	9.5 ± 0.3	7.5 ± 0.7	4.2 ± 0.6

Tabla 3: Propiedades corregidas de PC "verticales"

Orientación	V8	V4	V2	V1
***E* [MPa]**	1955 ± 194	2009 ± 93	2086 ± 127	1804 ± 435
σ_R [MPa]	45.8 ± 0.9	43.1 ± 1.5	39.0 ± 1.2	33.7 ± 1.4
ε_{max} [%]	3.8 ± 0.1	4.6 ± 1.0	3.4 ± 0.6	3.0 ± 0.1

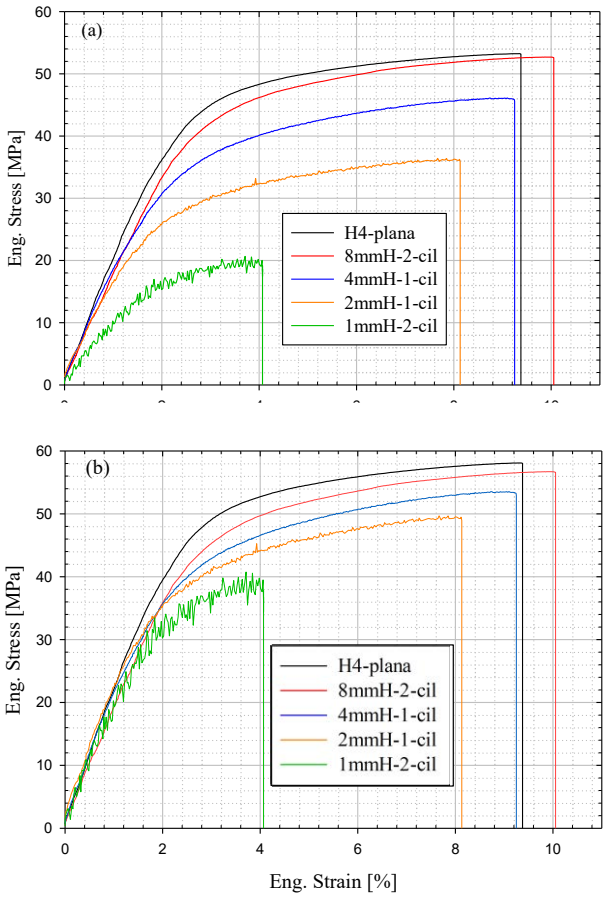


Figura 6: Curvas tensión-deformación ingenieril (a) Sin corrección (b) Primera corrección

3.4. Segunda corrección de poros y defectos

A pesar de la mejora del ajuste de la parte inicial de las curvas de tracción después de la primera corrección

(Figura 6b), se sigue observando una clara reducción de las propiedades plásticas y de la capacidad de deformación con el diámetro de impresión. Esta reducción es atribuida a la presencia de defectos internos y faltas de fusión, fundamentalmente encontradas entre capa y capa, que afectan en gran medida a la calidad del material impreso. Esos defectos de fusión son más críticos en las probetas de reducido espesor. En consecuencia, para ajustar la zona plástica se propone una segunda corrección basada en un análisis de la defectología interna.

Se puede estimar la porosidad (Φ) en el componente mediante medidas de densidad relativa, suponer una distribución aleatoria o estimar un tamaño en base a las observaciones de las superficies de fractura (Figura 4). Para conocer su efecto en la curva de tracción se ha recurrido a una simulación numérica mediante elementos finitos en *ANSYS APDL* de los ensayos de tracción incluyendo defectos (zonas internas sin mallado) (Figura 7) de los cuales se estima el porcentaje de porosidad.

Como ejemplo (Figura 7), para la probeta cilíndrica de 1 *mm* se ha efectuado una simulación numérica de 9 capas considerando como variables la altura de capa 110 μm, y el ancho de la piel 144 μm que se restará al diámetro nominal. Se parametrizan los defectos y poros modelizados como un defecto cilíndrico equivalente que da lugar a la misma porosidad volumétrica. También se parametriza el número de estos defectos y las capas que los separan para conseguir una distribución homogénea y aleatoria en el material.

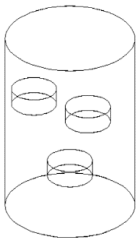


Figura 7: Simulación de defectos

Hay que destacar que en este trabajo solo se ha considerado inicialmente el comportamiento del material impreso en dirección H (Figura 2). Para el PA-12, se ha considerado un modelo "multilinear isotropic hardening plasticity" obtenido a partir de la probeta plana H4, mejorada con la primera corrección (eliminación de la piel). Los elementos para el mallado de la geometría son tetraedros de segundo orden (10 nodos) con un tamaño de elemento de 0.05 *mm*. Se usa este tipo de elemento para después mallar la geometría compleja de las lattice.

Para simular se restringe el desplazamiento vertical en el plano inferior de la probeta, pero se permite la contracción de este. Se establece como condición de carga un control del desplazamiento axial de las bases. Este desplazamiento se hace en 15 pasos con incremento lineal y se toma la tensión media en la cara superior.

En la Figura 8 se presenta el grado de ajuste del comportamiento del material entre el ensayo de tracción obtenido experimentalmente y la simulación del material de referencia con defectos de diferente tamaño. Mediante un proceso iterativo se obtiene que una porosidad (Φ) de 5.51% ajusta adecuadamente las curvas experimentales corregidas (sin la piel) para la probeta de 1 mm de diámetro. De forma análoga se obtiene una porosidad similar para el resto de configuraciones, concluyendo que aproximadamente un 5.50% de volumen de este material son poros o defectos.

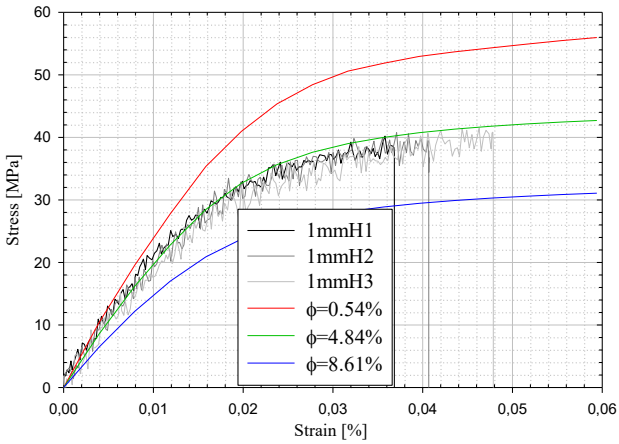


Figura 8: Curvas reales frente a simulación de porosidad

Por lo tanto, el segundo diámetro corregido (D_2) se obtiene del volumen equivalente al volumen corregido una vez (D_1) menos el volumen de los poros. Esos defectos se traducen en una reducción diametral equivalente.

$$\frac{{D_2}^2}{{D_1}^2} = 1 - \Phi \qquad (4)$$

4. APLICACIÓN A RETICULAS

Una vez caracterizado el material se han modelado y fabricado 2 probetas planas en horizontal (como el estudio realizado) con una estructura reticulada entre mordazas. La retícula creada con el software nTopolgy es del tipo "Octeto" y el diámetro de sus pilares para impresión es de 2 *mm*.

Las simulaciones han sido llevadas a cabo en el entorno de *ANSYS APDL*. Se ha tomado como material base el mismo que para las simulaciones anteriores (probeta plana H4 con primera corrección). El diámetro inicial que se manda a la impresora es de 2 *mm*. Sin embargo, en la simulación este diámetro inicial se le aplica una primera corrección que consiste en reducir 2 veces el grosor de la piel (2·0.144 *mm*) y al diámetro resultante (1.712 *mm*) se le aplica una segunda corrección debida a la porosidad del proceso (considerada de 5.50 % según se ha detallado en el apartado 3), obteniendo finalmente un diámetro efectivo de 1.66 *mm*.

El análisis se ha dividido en 15 pasos y se ha monitorizado el distanciamiento entre dos nodos, simulando el caso real en el que se mide la elongación mediante extensómetro laser entre bandas reflectantes en los extremos de la retícula (Figura 9). Se ha optado por obtener las

fuerzas de reacción en la superficie que se obliga a desniendo un diámetro equivalente final adecuado para simular con el material base lo que computacionalmente es menos exigente y sin necesidad de incluir complejos modelos de defectos.

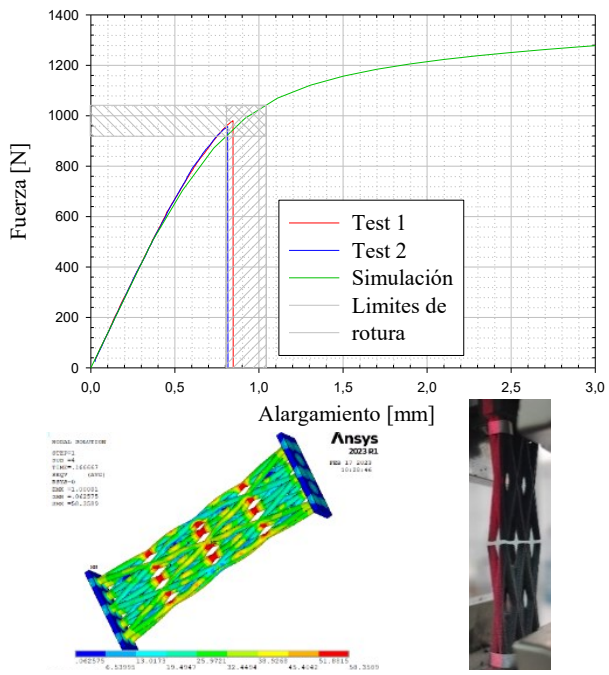


Figura 9: Comparación de retículas reales y simuladas.

De la simulación (Figura 9) se ha obtenido también la tensión máxima equivalente de Von Mises en cada uno de los pasos para comparar con las tensiones de la curva base del material. La zona sombreada es el rango de tensión de rotura del PA-12 ($\sigma_R = 58.2 \pm 0.5\ MPa$). Un modelo de fractura basado en la tensión de rotura (σ_R) permitiría simular con un buen grado de ajuste la rotura del material de estructuras reticuladas en base a la metodología propuesta.

La simulación da un buen resultado comparada con la curva fuerza-alargamiento de los ensayos a tracción realizados. El análisis gráfico de la tensión equivalente de Von-Mises en ANSYS concuerda con la zona de rotura de la probeta. La concentración de tensiones sucede en la unión de varios pilares siendo la mayor en el medio de la probeta.

5. CONCLUSIONES

Este estudio presenta un método para caracterizar el comportamiento del material impreso de pilares de diferente tamaño. Esto permite utilizar las propiedades obtenidas mediante ensayos de tracción para simular con un buen grado de aproximación piezas compuestas con estructuras lattice impresas mediante tecnología SLS.

La primera corrección propuesta elimina la capa de polvo mal adherida, piel, que posee propiedades deterioradas en comparación con el material fundido, unificando los módulos elásticos de diferentes geometrías. La segunda corrección propuesta tiene en cuenta la porosidad del material y la posible aparición de defectos de fusión, obte-

La microestructura muestra que alrededor de los defectos que concentran tensiones aparece el conocido efecto crazing, aparición de huecos internos a nivel micro que suele acompañarse de un color blanquecino. Una vez alcanzado el límite de tracción en la zona, se produce una rotura frágil alrededor de la zona de crazing. Característica de esta rotura frágil son los filones que genera debido a la tecnología de fabricación por adición de capas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida a través de los proyectos de la Junta de Castilla y León BU-002-P20 y INVESTUN/22/BU/0003 cofinanciados con fondos FEDER, y los proyectos MR5W.P3 y MR4W.P2 cofinanciados por la JCyL y el MICINN y los fondos NextGenerationEU/PRTR.

REFERENCIAS

[1] R.D. Goodridge, C.J. Tuck, R.J.M. Hague, Laser sintering of polyamides and other polymers, Prog Mater Sci. 57 (2012) 229–267.

[2] A. Salazar, A. Rico, J. Rodríguez, J. Segurado Escudero, R. Seltzer, F. Martin De La Escalera Cutillas, Fatigue crack growth of SLS polyamide 12: Effect of reinforcement and temperature, Compos B Eng. 59 (2014) 285–292.

[3] F. Concli, A. Gilioli, Numerical and experimental assessment of the static behavior of 3D printed reticular Al structures produced by Selective Laser Melting: Progressive damage and failure, in: Procedia Structural Integrity, Elsevier B.V., 2018: pp. 204–212.

[4] D.-I. Gianpaolo Savio, Design method and taxonomy of optimized regular cellular structures for additive manufacturing technologies, n.d.

[5] A. Salazar, A. Rico, J. Rodríguez, J. Segurado Escudero, R. Seltzer, F. Martin De La Escalera Cutillas, Monotonic loading and fatigue response of a bio-based polyamide PA11 and a petrol-based polyamide PA12 manufactured by selective laser sintering, Eur Polym J. 59 (2014) 36–45.

[6] J. Plocher, V.L. Tagarielli, A. Panesar, Predictions of the Elastic–Plastic Compressive Response of Functionally Graded Polymeric Composite Lattices Manufactured by Three-Dimensional Printing, J Eng Mater Technol. 145 (2023).

[7] S. Gümüs, J.M. Lackner, Ş. Polat, W. Kraschitzer, H. Hanning, A. Bayram, M. Kaya, M. Çalll, A. Alkan, Failure behavior of PA12 based SLS lattice structure with macro-porosity, in: MATEC Web of Conferences, EDP Sciences, 2018.

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D Y DEL CONTENIDO DE POLVO DE VIDRIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PLA Y SELECCIÓN DE LA MEJOR COMBINACIÓN DE VARIABLES MEDIANTE ANÁLISIS MULTICRITERIO

L. Castañón Jano[*1,2], P. Palomera Obregón[1,2], E. Blanco Fernández[2], I. Indacoechea Vega[2]

[1] Area de Procesos de Fabricación. Dpto. de Transportes y Tecnología de Proyectos y Procesos. Universidad de Cantabria
[2] GITECO. Dpto. de Transportes y Tecnología de Proyectos y Procesos. Universidad de Cantabria

ETS de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones. Avda. de los Castro 46. 39005 Santander. España
[*] Persona de contacto: laura.castanon@unican.es

RESUMEN

Este trabajo investiga la influencia de la adición de polvo de vidrio, el diámetro de la boquilla y la densidad del relleno en las propiedades mecánicas de las piezas de ácido poliláctico (PLA) impresas en 3D. Para el análisis conjunto de los tres parámetros se realizó un diseño de experimentos (DoE) factorial, y las probetas impresas de cada caso del DoE se ensayaron bajo condiciones de tracción y flexión. Los resultados permitieron un análisis estadístico mediante la obtención de las ecuaciones de regresión, diagramas de Pareto y efectos principales, obteniéndose, a grandes rasgos, que el factor más importante es la densidad de relleno seguida del tamaño de la boquilla. Adicionalmente, se realizó un análisis multicriterio con el objetivo de elegir la mejor combinación de los parámetros anteriormente nombrados, utilizando como criterios los costes de material e impresión, así como el impacto ambiental. Todos ellos fueron normalizados con la tensión máxima, debido a la clara finalidad resistente del material. Dependiendo de la resistencia seleccionada entre los ensayos de tracción o flexión, se encontró que dos alternativas diferentes eran la mejor solución. Ambas se imprimieron con una boquilla de 1,2 mm con un 100 % de relleno y diferentes porcentajes de vidrio.

PALABRAS CLAVE: Tracción, flexión, resistencia, economía circular, análisis multicriterio.

ABSTRACT

The mechanical properties of 3D-printed parts made of polylactic acid (PLA) are examined in this study in relation to the addition of glass powder, the size of the nozzle, and the infill density. A factorial Design of Experiments was created to accomplish this. Each case's 3D-printed specimens were subjected to tensile and bending tests. The maximal strength, strain at maximal strength, and modulus were used to derive regression equations and principal effects were used to evaluate the significance of the terms. The output variables are influenced by each of the studied factors, both on their own and in combination. The nozzle size is second-most significant overall, being the infill density the most relevant parameter. After that, a multicriteria decision-making analysis was carried out to select the optimal parameter combination. Material and printing costs, as well as the impact on the environment, were taken into consideration and normalized with maximum strength. The best option depends on the normalized strength chosen between tension or bending tests results. The two optimal were printed with different glass percentages, and a common infill of 100 percent and a diameter of the nozzle of 1.2 mm.

KEYWORDS: Tension, bending, strength, circular economy, multicriteria analysis

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación aditiva o impresión 3D es un proceso mediante el cual se crean piezas añadiendo material por capas. El modelo en CAD de la pieza a fabricar se divide horizontalmente en tantas capas como se considere necesario mediante un software comúnmente llamado "slicer", en el que además se incluyen otras opciones de impresión, como velocidades, tamaños y patrones de impresión. Este genera un código que la impresora puede interpretar y ejecutar para conseguir la pieza deseada.

En concreto, la impresión 3D de tipo Fusion Deposition Modeling (FDM) [1] es una de las tecnologías más empleadas en la creación de piezas de plástico. El material utilizado se alimenta en forma de filamento, que se funde cuando pasa a través de una boquilla calentada mediante una resistencia.

Este es un proceso de fabricación que se encuentra en pleno desarrollo, y cuya relevancia a nivel industrial aún no está totalmente explotado. Las mejoras en las máquinas que llevan a cabo el proceso, así como la investigación del mismo y de las características de la pieza resultante, está dando lugar a que el número de aplicaciones de los productos fabricados por este método esté aumentando exponencialmente. Este trabajo pretende contribuir a un aumento del conocimiento del

proceso mediante la evaluación de parámetros de impresión y de composición del material impreso.

Se persiguen principalmente tres objetivos, cada uno de los cuales se traduce en el estudio de un factor a estudiar. El primero de ellos es la minimización del material plástico empleado, por dos motivos principales: la conservación del medio ambiente y la reducción de costes. El medio para conseguirlo es, entre otros, la reducción del porcentaje de relleno de la pieza. En segundo lugar, se trata de promover la economía circular, buscando plásticos que puedan ser reciclables y/o degradables, así como aditivos a incorporar a dichas bases plásticas para reducir su consumo. En este caso se plantea el uso de polvo de vidrio que se recibe como residuo industrial y al que se busca darle una segunda vida. Por último, se pretende optimizar el tiempo de impresión, con lo que se considera importante el estudio de boquillas de impresión de diámetros mayores a los de la impresora original. El aumento del volumen de material impreso por unidad de tiempo reduce considerablemente el tiempo de impresión. Todos los parámetros mencionados (% relleno, % vidrio y tamaño de boquilla) afectan a las propiedades mecánicas finales, justificando así la realización de este trabajo. Tanto la densidad del relleno como el tamaño de la boquilla son parámetros de fabricación, mientras que el contenido de vidrio está relacionado con la composición del material. El valor añadido de este análisis radica en el estudio simultáneo de los tres parámetros para que los resultados revelen no sólo su influencia de forma independiente sino también la interacción entre ellos. Para evitar un número excesivo de ensayos se utiliza la técnica del Diseño de Experimentos, que permitirá posteriormente la realización de un análisis ANOVA y la obtención de las ecuaciones de regresión en función de los parámetros.

La elección de la mejor combinación de parámetros no puede basarse únicamente en su desempeño mecánico, sino que también debe considerar otros criterios comerciales y ecológicos. Además, no todos los criterios tienen la misma importancia. Tomando todo en consideración, se llevó a cabo el Análisis de Toma de Decisiones MultiCriterio (MCDMA). Se utilizaron dos técnicas diferentes: AHP para la ponderación de los criterios, y TOPSIS para la ponderación de las alternativas.

2. MATERIALES

El PLA se adquiere en forma de pellets, suministrado por la empresa EOLAS Prints (Cantabria, España). El polvo de vidrio proviene del triturado de lunas de coches, y procede de la empresa FCC Ámbito (Cantabria, España). Las fracciones más grandes tras el triturado de las lunas se refunden y emplean en la fabricación de nuevas piezas de vidrio. Sin embargo, no se puede hacer lo mismo con las fracciones más pequeñas, que en lugar de fundirse durante su calentamiento se queman, dando lugar un vidrio de mala calidad. Por ello se utiliza para otros fines, como industria cerámica, materiales de construcción o lo que se pretende en este trabajo, que es el uso como aditivo a una matriz polimérica promoviendo la recircularidad de los materiales. El polvo de vidrio recibido tiene un tamaño máximo de grano de 0,4 mm. Sin embargo, para asegurar una mejor mezcla entre la matriz polimérica y evitar posibles obstrucciones de la extrusora de filamento o la impresora, se tamiza el polvo y se limita el tamaño a un máximo de 0,18 mm.

3. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

Se decide emplear la técnica de Diseño de Experimentos (DoE), concretamente un diseño factorial completo de 3 factores, que corresponden a los tres parámetros de material y de impresión que se desean evaluar: porcentaje de polvo de vidrio añadido al PLA (%V), diámetro de la boquilla (TB) y densidad de relleno (%R) (Figura 1). Se analizan un total de nueve casos (Tabla 1), y para cada uno se harán cinco ensayos de tracción y cinco de flexión.

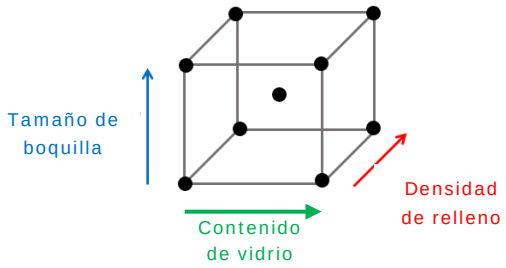


Figura 1. Representación de un diseño (DoE) factorial de 3 factores.

Tabla 1. Casos del DoE correspondientes a un diseño factorial completo.

CASO	% V	TB (mm)	% R
1	0	0,8	80
2	10	0,8	80
3	0	1,2	80
4	10	1,2	80
5	0	0,8	100
6	10	0,8	100
7	0	1,2	100
8	10	1,2	100
9	5	1	90

4. FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS

La fabricación consta de dos pasos: extrusión del filamento e impresión 3D de las probetas.

La extrusión del filamento se realiza con la extrusora 3devo Composer 450. Esta se alimenta a través de la tolva con la proporción de pellets de PLA y de polvo de vidrio correspondiente en cada caso del DoE. Las temperaturas de las cuatro resistencias que calientan el tornillo de extrusión son, para todos los casos las mismas,

170, 185, 190 y 170ºC. Es importante eliminar la humedad de los pellets de PLA para asegurar una mayor regularidad en el diámetro de la bobina resultante. Por ello, se introducen en una estufa a 60ºC durante 24 h.

La impresión de las probetas de tracción y flexión se lleva a cabo con la impresora Artillery Sidewinder X1. Previamente, los diseños de los dos tipos de probetas se introducen en el sofware de pre-procesado Ultimaker Cura, donde se especifican los parámetros de impresión.

5. ENSAYOS

Los ensayos de tracción se realizan de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 527-2:2019. La geometría elegida es la de tipo 1b. Por su parte, los ensayos de flexión se realizan tomando como referencia la norma UNE-EN-ISO 178:2019. La máquina de ensayos empleada es una Zwick Roell Z100.
Para las dos tipologías de ensayos se obtuvieron los valores de resistencia máxima, módulo elástico y deformación en el punto de resistencia máxima.

6. ANÁLISIS MULTICRITERIO

Una vez evaluado el comportamiento mecánico de las probetas con las diferentes combinaciones de parámetros, se realiza un análisis multicriterio para decidir cuál es la mejor alternativa entre todos los casos evaluados.
Esta debe ser combinación de los siguientes criterios:

- Coste del filamento (€/kg)/MPa
- Coste de impresión (€/kg)/MPa
- Impacto ambiental (LCA/kg)/MPa

En este análisis multicriterio la resistencia máxima del material tiene un papel protagonista. Como se observa en las unidades, todos los criterios son normalizados dividiéndolos entre la resistencia del material, ya que el objetivo principal es minimizar costes e impacto en relación a su resistencia. De esa forma se tiene siempre en cuenta la resistencia, puesto que se presupone un objetivo estructural de las piezas fabricadas con la alternativa ganadora.

Debido a que se han obtenido resultados mediante ensayos de dos tipos, se han realizado dos MCDMA, uno normalizando con la resistencia a la tracción y otro con la resistencia a la flexión.
Los métodos empleados son AHP [4] para dar peso a los criterios y TOPSIS [5] para dar peso a las alternativas.

7. RESULTADOS

7.1. Caracterización mecánica

La realización de los ensayos de tracción y flexión dio lugar a 45 curvas de tracción y 45 de flexión, a través de las cuales se extrajeron los valores de resistencia máxima (σ), módulo elástico o módulo de Young (E) y de deformación en el punto de resistencia máxima (ε). En las figuras 2 y 3 se muestran las curvas tensión-deformación de las muestras más representativas de cada uno de los 9 casos.

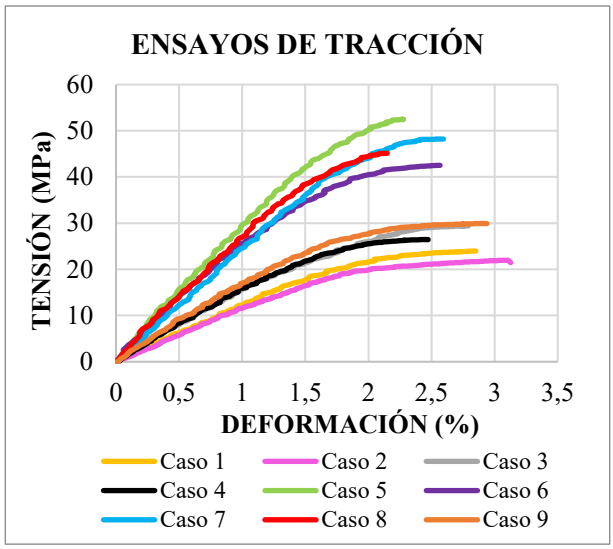


Figura 2. Gráfica tensión-deformación de los casos 1 a 9 en tracción

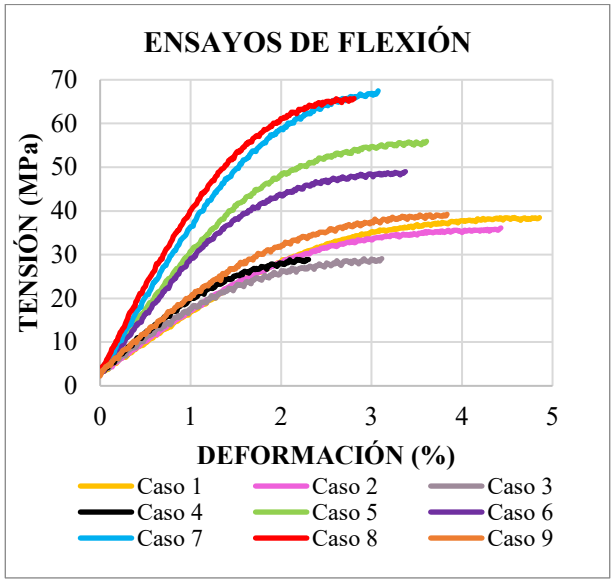


Figura 3. Gráfica tensión-deformación de los casos 1 a 9 en flexión

7.2. Evaluación inicial

A continuación, se muestra gráficamente como afecta cada uno de los tres parámetros de forma independiente a la curva de comportamiento ($\sigma - \varepsilon$) del material.

En la figura 4 se evalúa la influencia del vidrio en la respuesta comparando los casos 1 y 2, cuyo % de relleno y tamaño de boquilla es igual, y solo se modifica el porcentaje de vidrio añadido a la mezcla. Esta comparativa podría hacerse también entre los pares de casos 3 y 4, 5 y 6, y 7 y 8, obteniendo la misma tendencia. Como se puede observar, la adición de vidrio apenas afecta negativamente al resultado, reduciéndose mínimamente la resistencia máxima y la deformación en dicho punto.

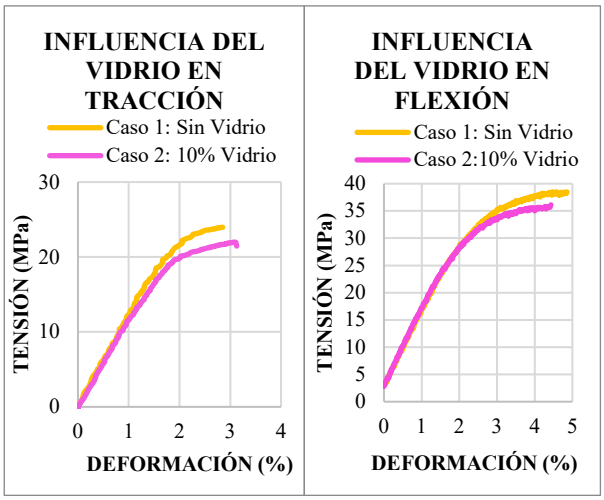


Figura 4. Gráficas tensión-deformación en tracción y flexión de los casos 1 y 2 para la evaluación de la influencia del % de vidrio

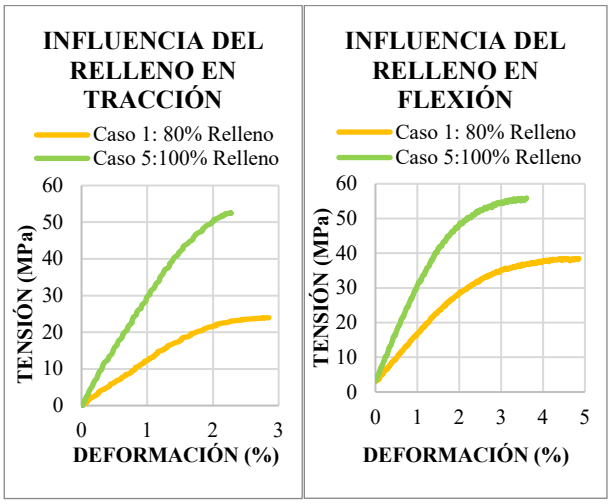


Figura 5. Gráficas tensión-deformación en tracción y flexión de los casos 1 y 5 para la evaluación de la influencia del % de relleno

En la figura 5 se realiza una comparativa del mismo tipo, pero esta vez tratando de evidenciar la influencia del porcentaje de relleno en la respuesta. Se representan los casos 1 y 5, cuyo porcentaje de vidrio y tamaño de boquilla es idéntico, y solo se modifica el porcentaje de relleno. Esta comparativa podría hacerse también entre los pares de casos 2 y 6, 3 y 7, y 4 y 8, obteniendo la misma tendencia. Esta comparación evidencia la gran influencia de este parámetro, siendo este muy superior al resto en el módulo y resistencia máxima.

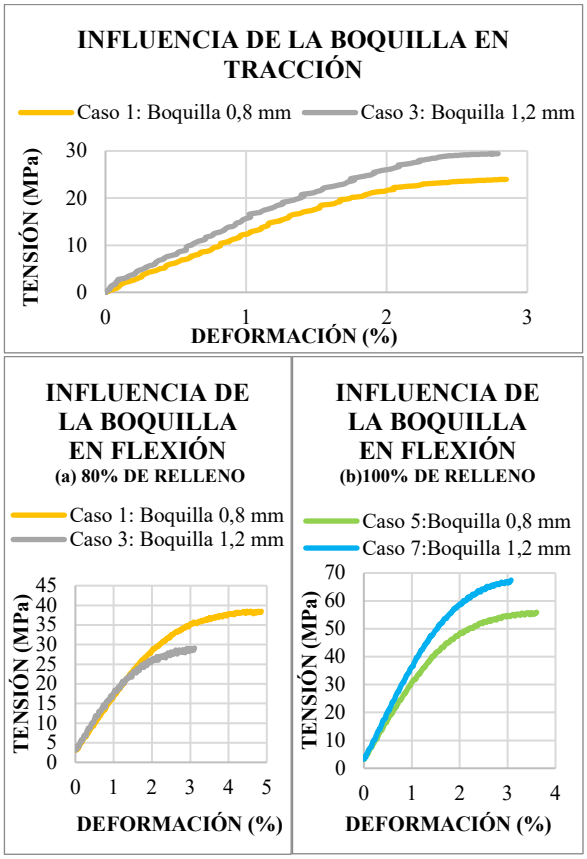


Figura 6. Gráficas tensión-deformación en tracción y flexión de los casos 1, 3, 5 y 7 para la evaluación de la influencia del tamaño de boquilla

Por último, se analiza la influencia del tamaño de boquilla (figura 6). En este caso ocurre que, en tracción, un mayor tamaño de boquilla se traduce en una mayor resistencia de la pieza fabricada. Por otro lado, en flexión, la afectación positiva o negativa del tamaño de boquilla depende directamente del porcentaje de relleno del material. Para un 80% de relleno, un aumento del tamaño de boquilla afecta negativamente, mientras que con un 100% de relleno, una boquilla más grande mejora los resultados. El motivo de este cambio puede deberse a la diferente adhesión entre capas y la porosidad de la pieza impresa. Para un 100% de relleno, cuanto mayor es el tamaño de boquilla, más maciza resulta la pieza y, por tanto, mayor resistencia. Además, los filamentos de una misma capa se encuentran físicamente unidos. Sin embargo, con un 80% de relleno la pieza ya tiene huecos, sea cual sea el tamaño de boquilla, y la adhesión entre capas adquiere una mayor relevancia. Así, cuanto menor es el tamaño de boquilla, más filamentos existen por capa, y por tanto habrá más puntos de contacto entre una capa y la siguiente, dando lugar a una mayor resistencia.

7.3. Análisis estadístico del DoE

El análisis estadístico se realiza empleando el software Minitab. Para cada uno de los tres parámetros de salida evaluados se obtiene una ecuación de regresión, que se muestra en la tabla 2, donde V es el porcentaje de vidrio, TB es el diámetro de la boquilla (en mm) y R es el porcentaje de relleno de la impresión.

Tabla 2. Ecuaciones de regresión de σ, E y ε para ambos ensayos.

Ecuaciones de regresión en tracción	**R^2-PRED**
$\sigma_t\,(\mathrm{MPa}) = -177{,}3 + 8{,}57 \cdot V + 107{,}9 \cdot TB + 2{,}381 \cdot R - 7{,}32 \cdot V \cdot TB - 0{,}106 \cdot V \cdot R - 1{,}178 \cdot TB \cdot R + 0{,}0872 \cdot V \cdot TB \cdot R$	98,6%
$\varepsilon_t\,(\%) = 3{,}633 + 0{,}1572 \cdot V + 0{,}065 \cdot TB - 0{,}01251 \cdot R - 0{,}1576 \cdot V \cdot TB$	31,8%
$E_t\,(\mathrm{MPa}) = -14592 + 954 \cdot V + 10675 \cdot TB + 193{,}3 \cdot R - 989 \cdot V \cdot TB - 12{,}10 \cdot V \cdot R - 126{,}5 \cdot TB \cdot R + 12{,}60 \cdot V \cdot TB \cdot R$	87,4%
Ecuaciones de regresión en flexión	**R^2-PRED**
$\sigma_f\,(\mathrm{MPa}) = 158{,}6 + 2{,}094 \cdot V - 236{,}5 \cdot TB - 1{,}304 \cdot R - 0{,}02474 \cdot V \cdot R + 2{,}696 \cdot TB \cdot R$	97,9%
$\varepsilon_f\,(\%) = 26{,}35 + 0{,}0453 \cdot V - 20{,}11 \cdot TB - 0{,}2198 \cdot R - 0{,}0871 \cdot V \cdot TB + 0{,}1910 \cdot TB \cdot R$	90,5%
$E_f\,(\mathrm{MPa}) = -1610 - 48{,}3 \cdot V - 3145 \cdot TB + 32{,}7 \cdot R + 54{,}9 \cdot V \cdot TB + 46 \cdot TB \cdot R$	97,5%

Todos los modelos de regresión presentan una alta bondad en el ajuste que se manifiesta mediante un R^2 predictivo mayor al 87 %, excepto para la deformación en el punto de máxima resistencia a tracción, con un valor del 31,8%. La razón de este bajo valor se achaca a que el tramo de deformación plástica en flexión es significativamente mayor que en tracción, lo que asegura que en flexión se alcance el valor máximo de forma más paulatina, y por ello, llegando al máximo real.

Tabla 3. Efectos principales de cada término de la ecuación de regresión para los ensayos de tracción.

	TENSION		
Términos	E_t	ε_t	σ_t
V	100,3	-0,0045	-4,429
TB	7,0	-0,2891	1,822
R	1387,9	-0,2502	22,177
V·TB	289,2	-0,3152	1,056
V·R	49,9	-	-1,882
TB·R	-253,8	-	-2,967
V·TB·R	252,0	-	1,744

Mediante los efectos principales (tablas 3 y 4) se determina qué parámetros, de los tres analizados (%G, NS y %I) tienen más influencia en los parámetros mecánicos (σ, E y ε), y si esta influencia es directa o inversamente proporcional.
El efecto principal de cada factor indica la variación promedio de la respuesta cuando cambia ese factor. Se calcula como la respuesta media cuando el factor está en el nivel alto menos la respuesta media cuando el factor está en el nivel bajo.

Tabla 4. Efectos principales de cada término de la ecuación de regresión para los ensayos de flexión.

	FLEXIÓN		
Términos	E_f	ε_f	σ_f
V	90,5	-0,156	-0,0532
TB	10504	-30,1	60,7
R	5255	14,706	243
V·TB	109,8	-0,1741	-
V·R	-	-	-0,099
TB·R	4600	19,1	269,57
V·TB·R	-	-	-

En el módulo elástico y la resistencia a tracción, el parámetro más influyente es el porcentaje de relleno. Este, sin embargo, es el segundo más influyente en el módulo elástico y resistencia en flexión. Mientras en tracción todos los términos (7, considerando variables independientes e interacciones) influyen en módulo elástico y la resistencia máxima, solo se necesitan 5 términos para definir con más del 97% de bondad de ajuste la respuesta de resistencia, módulo y deformación en flexión. Aunque en tracción la influencia del tamaño de boquilla es muy baja para las 3 respuestas, no ocurre lo mismo en el módulo elástico a flexión, ya que la magnitud del efecto principal es la mayor entre todos los términos. Si se analiza el sentido (positivo o negativo) de los términos en la respuesta, cabe resaltar que, en los módulos elásticos a tracción y flexión, todos los términos son positivos (es decir, si aumenta el valor del parámetro también es mayor el valor de la respuesta) exceptuando la interacción entre el tamaño de boquilla y el porcentaje de relleno en tracción. Además, el porcentaje de polvo de vidrio tiene muy poca influencia en las resistencias a tracción y flexión, aunque esta es negativa cuando se encuentra como término independiente, por lo que a mayor porcentaje de vidrio menor es la resistencia.

7.4. Evaluación de la mejor alternativa vía MCDMA

Los tres criterios (definidos en el apartado 5) empleados para evaluar cuál es la mejor alternativa no poseen la misma importancia entre sí, sino que poseen diferentes pesos, que serán obtenidos a partir de la experiencia de trabajadores e investigadores de esta área de

conocimiento. Para ello, se realiza una encuesta a 10 personas expertas, reduciendo así al mínimo la subjetividad en la ponderación de los criterios.
Empleando la técnica AHP se obtienen los siguientes pesos:

- Coste de filamento normalizado: 0,155
- Coste de impresión normalizado: 0,378
- Impacto ambiental normalizado: 0,467

Posteriormente se estiman los costes del filamento y de impresión normalizados por la resistencia para casa caso. El impacto ambiental se evalúa numéricamente a través de un análisis de ciclo de vida (LCA) en el que se considera la producción del PLA, así como el transporte entre el productor y el consumidor.
Tras aplicar la metodología TOPSIS a las alternativas, se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 7.

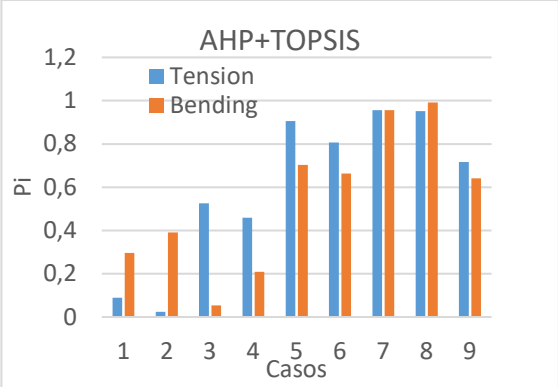


Figura 7. Gráfica de desempeño de los casos 1 a 9 normalizados por la resistencia a tracción (azul) y a flexión (naranja)

Dependiendo de la resistencia utilizada como factor de normalización (tensión o flexión), cambia el orden de las alternativas. Las mejores opciones se distribuyen entre los casos 7 y 8, que tienen un relleno del 100% y un tamaño de boquilla de 1,2 mm, y su diferencia radica en el material, prevaleciendo PLA puro cuando se normaliza la resistencia a la tracción, y un relleno de vidrio de 10 % en peso agregado al PLA cuando se normaliza para la resistencia a la flexión. En tercer lugar, se encuentra el caso 5 en ambos análisis.

8. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo un Diseño de Experimentos para analizar la influencia de tres parámetros: el porcentaje de relleno, el tamaño de boquilla y el porcentaje de polvo de vidrio a la base de PLA, sobre las propiedades a tracción y flexión de piezas impresas en 3D. Se ha comprobado que el porcentaje de vidrio tiene una influencia muy baja, aunque ligeramente negativa, sobre las propiedades mecánicas. Por el contrario, el porcentaje de relleno de la pieza adquiere una mayor importancia. Entre los casos analizados, cabe resaltar que, en flexión, el tamaño de boquilla tendrá un efecto positivo o negativo en la resistencia en función del porcentaje de relleno del material. La magnitud y signo de la influencia de los parámetros, de forma independiente y/o interactuando entre sí, se cuantificó mediante el análisis estadístico y la obtención de las ecuaciones de regresión de los parámetros mecánicos.
En relación a la determinación del caso óptimo entre los nueve analizados, se emplearon tres criterios para la toma de decisiones, y todos ellos se normalizaron en primer lugar con la máxima resistencia a tracción, y en segundo lugar con la resistencia a flexión dando lugar a dos análisis multicriterio. Pese a que lo deseable sería obtener el mismo caso ganador para ambos análisis, no ha ocurrido así, sino que para tracción se prefiere un PLA sin vidrio y fabricado con boquilla de 1,2 mm y 100% de relleno, mientras que, si se normaliza por la resistencia a flexión, el resultado difiere del anterior en la adicción de un 10% de vidrio al PLA. Además, estos casos tampoco coinciden con los casos ganadores si se utiliza como criterio de selección únicamente la resistencia máxima del material a ambos esfuerzos, quedando patente la importancia de la consideración de criterios económicos y medioambientales y no únicamente resistentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a las siguientes entidades por su contribución: Laboratorio LAGUC, por facilitar los equipos para la realización de los ensayos mecánicos y FCC ámbito, por facilitar el vidrio reciclado triturado.

REFERENCIAS

[1] O.A. Mohamed, Syed, H. Masood, J.L. Bhowmik, Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s40436-014-0097-7.

[2] UNE-EN ISO 527-1:2020 Plásticos. Determinación de las propieda..., (n.d.). https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0064896 (accessed November 2, 2022).

[3] UNE-EN ISO 178:2020 Plásticos. Determinación de las propiedade..., (n.d.). https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-178-2020-n0063218 (accessed November 2, 2022).

[4] T.L. Saaty, The analytic hierarchy process: planning, Priority Setting. Resource Allocation, MacGraw-Hill, New York International Book Company. (1980) 287.

[5] C.-L. Hwang, K. Yoon, Methods for Multiple Attribute Decision Making, (1981) 58–191. https://doi.org/10.1007/978-3-642-48318-9_3

ESTUDIO PARAMÉTRICO DEL MODELO DE ZONA COHESIVA PROPIO DEL CÓDIGO DE ELEMENTOS FINITOS ABAQUS/EXPLICIT EN LAMINADOS CFRP

Antonio R. Quiñonero Moya[1*], José Vicente Calvo[2], Norberto Feito[1], Eugenio Giner[1]

[1] Instituto de Ingeniería Mecánica y Biomecánica-I2MB
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Universitat Politècnica de València
Camino de Vera s/n, 46022 Valencia-España
[*] Persona de contacto: anqumo@upv.es

[2] Departamento de Ingeniería Mecánica
Universidad Carlos III de Madrid
Avda. Universidad 30, 28911 Leganés-España

RESUMEN

El fallo por delaminación es uno de los mecanismos de fallo más importantes de los materiales compuestos laminados. Al plantear el modelado numérico de la delaminación, es común emplear elementos cohesivos. Estos elementos suelen presentar problemas de convergencia al realizar un análisis implícito. Los análisis explícitos no presentan los mismos problemas de convergencia, aunque requieren otras consideraciones al modelar un fenómeno cuasiestático. En este trabajo, se ha realizado un ensayo Double Cantilever Beam (DCB) sobre un laminado unidireccional a partir del que se ha estimado la energía de fractura en modo I del material, utilizada como dato en el modelo numérico. Se ha creado un modelo de elementos finitos con el que se ha llevado a cabo un estudio paramétrico de los distintos factores que influyen en el análisis explícito. La solución obtenida por este método puede contener oscilaciones espurias si no se tienen incrementos temporales y un tamaño de elemento suficientemente pequeños. Cumplir estos requisitos es frecuentemente demasiado costoso, lo que dificulta que el análisis explícito sea la primera opción al modelar fenómenos cuasiestáticos.

PALABRAS CLAVE: Modelos de zona cohesiva, Elementos finitos, Análisis explícito

ABSTRACT

Delamination failure is one of the most important failure mechanisms of laminated composite materials. When considering numerical modeling of delamination, it is customary to use cohesive elements. These elements usually present convergence problems when performing an implicit analysis. Explicit analyses do not present the same convergence problems, although they require other considerations when modeling a quasistatic phenomenon. In this work, a Double Cantilever Beam (DCB) test has been carried out on a unidirectional laminate from which the mode I fracture energy of the material has been estimated, and used as input in the numerical model. A finite element model has been developed, performing a parametric study of the different factors that influence the explicit analysis. The solution obtained using this method can include spurious oscillations if time increment and element size are not small enough. Meeting these requirements is often too costly to consider explicit analysis as the first choice to model quasistatic phenomena.

KEYWORDS: Cohesive zone model, Finite elements, Explicit analysis

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el uso de los materiales compuestos se ha incrementado notoriamente en la industria aeroespacial gracias a sus sobresalientes propiedades de rigidez y resistencia en relación a su peso. Debido a los altos estándares de seguridad de dicha industria, la caracterización y predicción del fallo de estos materiales debe estar cuidadosamente estudiado. La delaminación es un modo de fallo que consiste en la separación de dos láminas contiguas en un laminado y produce una acusada pérdida de propiedades mecánicas.

El ensayo experimental del comportamiento de los materiales es costoso tanto económica como temporalmente. Por este motivo, se han desarrollado numerosos modelos numéricos con el objetivo de abaratar costes y recortar plazos. Una de las técnicas que se aplica habitualmente al estudiar la delaminación es el CZM [1-3] que permite simular el inicio y propagación

de grieta. Para simular procesos cuasi-estáticos suele usarse la formulación implícita del código de elementos finitos, quedando la formulación explícita relegada a procesos de corta duración y alta velocidad, como impactos [4]. Sin embargo, la formulación explícita puede adaptarse a procesos cuasi-estáticos siempre que no se introduzca una alta energía cinética en el modelo [5]. Aprovechando este hecho, existen modelos de ensayos de delaminación en códigos explícitos de elementos finitos [6-9].

El presente estudio tiene como objetivo determinar la influencia sobre la respuesta obtenida al resolver un modelo de una probeta DCB de los distintos parámetros y opciones disponibles en el código de elementos finitos Abaqus/Explicit. Para ello, se toman los resultados de un ensayo experimental y se parte de la base establecida por un estudio realizado con la formulación implícita disponible en Abaqus/Standard [10]. Posteriormente, se realiza el estudio paramétrico variando los valores de los parámetros de interés en el software explícito.

2. ENSAYO DCB Y CÓDIGO ABAQUS/STANDARD

Con el objetivo de obtener la tenacidad a fractura interlaminar en modo I del material bajo estudio, se llevó a cabo una campaña experimental siguiendo la norma ASTM D5528-01 [11]. En estos ensayos se emplearon probetas de fibra de carbono preimpregnada con matriz epoxi constituidas por cuatro láminas que incluían un inserto de teflón de 60mm entre las dos láminas centrales. Las dimensiones de las probetas fueron de 250x25x2.4mm. Se empleó una máquina electromecánica MTS C42.503 de 5kN nominales para realizar los ensayos. La tenacidad a fractura obtenida fue de 0.361N/mm.

En el anterior estudio paramétrico realizado mediante análisis implícito [10] se obtuvieron unos valores de las propiedades cohesivas que modelaban adecuadamente el problema. Estos valores se recogen en la tabla 1 y se utilizarán como punto de partida en este nuevo estudio. Los parámetros de regularización viscosa y estabilización automática no están disponibles en el código explícito. En la formulación explícita de Abaqus, existe una forma de amortiguamiento para reducir las oscilaciones de alta frecuencia denominada "bulk viscosity", pero no será objeto de estudio en este trabajo debido a que el manual de Abaqus [5] recomienda eliminarla para los elementos cohesivos.

Tabla 1. Propiedades cohesivas obtenidas del estudio paramétrico en Abaqus/Standard (análisis implícito).

K_I (MPa/mm)	σ_I (MPa)
$3 \cdot 10^5$	20

3. MODELO NUMÉRICO

Se ha desarrollado un modelo numérico en el software ABAQUS v.6.12. Este estudio se ha limitado a un modelo 2D debido al alto coste computacional del modelo 3D. Se ha tomado un espesor de 0.001mm para los elementos cohesivos. Se han empleado elementos CPE4R para modelar las capas de compuesto y elementos COH2D4 para la interfaz cohesiva. Se considera una anchura de 25mm para la probeta.

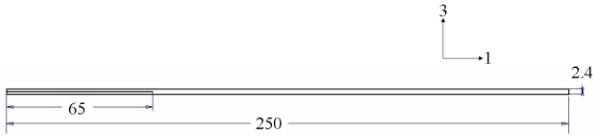


Figura 1. Dimensiones (mm) del modelo numérico.

Las propiedades mecánicas del material compuesto empleado para modelar las láminas se muestran en la tabla 2. Las propiedades del material cohesivo se han analizado en la sección 4, manteniendo constante únicamente la energía de delaminación en modo I extraída de los ensayos. La ley de tracción-desplazamiento empleada es del tipo bilineal.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del material compuesto.

E_{11} (MPa)	140000
$E_{22} = E_{33}$ (MPa)	7900
$G_{12} = G_{13}$ (MPa)	4900
G_{23} (MPa)	8600
$\nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{23}$	0.79

Se han aplicado condiciones de contorno de velocidad en el punto de aplicación de las cargas. Tanto la velocidad de aplicación de la carga como el tamaño de elemento adecuados para el modelo se han determinado en un estudio paramétrico detallado en la sección 4.

4. ESTUDIO PARAMÉTRICO

En esta sección se lleva a cabo el estudio paramétrico de los distintos factores correspondientes al modelo de zona cohesiva y al solver explícito que afectan a la solución obtenida.

4.1. Tamaño de elemento

Aumentar el número de elementos empleados en el mallado de un modelo de elementos finitos acarrea un aumento del coste computacional necesario para resolverlo, tanto en términos de memoria como temporales. La formulación explícita tiene el inconveniente añadido de que, al disminuir el tamaño de elemento, el incremento temporal estable mínimo empleado en la resolución del problema también decrece [5].

La figura 2 muestra la curva fuerza desplazamiento obtenida al realizar la simulación con distintos tamaños de elemento. Como se aprecia, la evolución de la zona lineal anterior al inicio del fallo es idéntica en todos los

casos. Sin embargo, se ven grandes diferencias durante la propagación de la grieta. Si no se tiene un tamaño de elemento lo suficientemente pequeño (en este caso 0.25mm), aparecerán oscilaciones espurias en la fuerza obtenida tras el fallo de cada elemento. Para eliminar esas oscilaciones en nuestro modelo es necesario emplear un tamaño de elemento máximo de 0.25mm, que es el que se utilizará en los siguientes estudios.

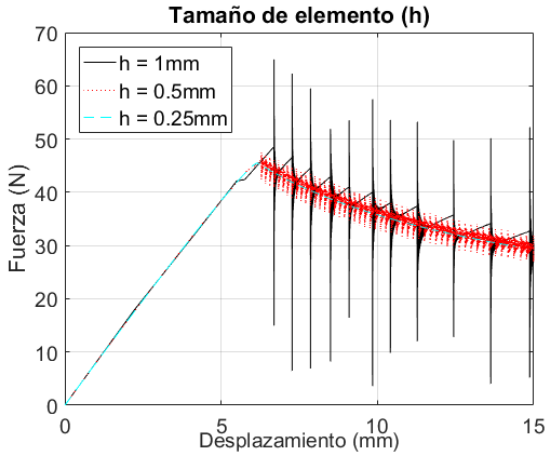


Figura 2. Curva fuerza-desplazamiento para distintos tamaños de elemento en el solver explícito.

Es conveniente mostrar el tiempo de cálculo empleado en resolver cada uno de los modelos con diferente tamaño de malla (tabla 3). Para esta simulación, se ha empleado un escalado de masa para conseguir un incremento temporal objetivo de 10^{-7}s y una velocidad de aplicación de la carga de 6mm/min. En este caso, se ha empleado una velocidad de aplicación de la carga menor que la definitiva para reducir al máximo su influencia en los resultados. El tiempo objetivo seleccionado a través del escalado de masa es el máximo que no distorsiona la forma de la respuesta obtenida. Cabe destacar que el incremento temporal estimado por Abaqus sin aplicar escalado de masa para este modelo es de $6.7 \cdot 10^{-11}$s, varios órdenes de magnitud por debajo del impuesto.

Tabla 3: Tiempo invertido en el cálculo del modelo.

h (mm)	t (h)
0.25	160
0.5	72
1	41

4.2. Escalado de masa y velocidad de carga

Debido a los largos tiempos de cálculo mostrados en la tabla 3, es necesario estudiar la influencia tanto del escalado de masa aplicado al modelo como de la velocidad de aplicación de la carga. El objetivo de este apartado es obtener la máxima velocidad de aplicación que, combinada con el máximo incremento temporal, dé una respuesta sin grandes oscilaciones y similar a la realidad.

La figura 3 muestra las curvas obtenidas al aplicar distintos escalados de masa al modelo. Se aprecia cómo, para un incremento temporal objetivo de 10^{-7}s y 10^{-8}s la respuesta es prácticamente idéntica, por lo que se ha seleccionado 10^{-7}s como incremento temporal en las simulaciones restantes. Estas curvas han sido tomadas al utilizar una velocidad de aplicación de la carga de 100mm/min.

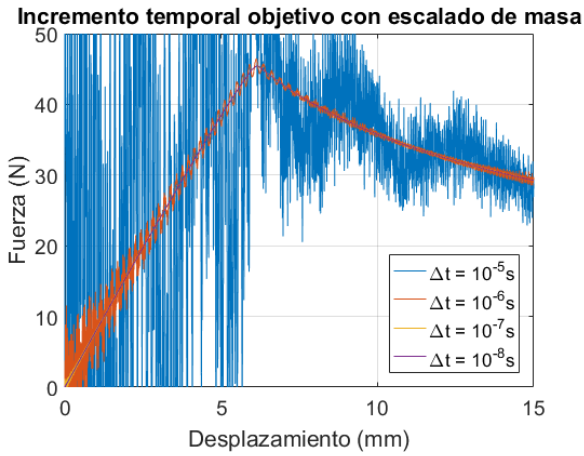


Figura 3. Curva fuerza-desplazamiento para distintos escalados de masa.

La figura 4 muestra las curvas fuerza desplazamiento obtenidas al aplicar la carga a distintas velocidades. La carga real del ensayo fue de 1mm/min, que es excesivamente pequeña para aplicar la formulación explícita. Como muestra la figura 4, el modelo admite una velocidad de aplicación de la carga de 100mm/min antes de producir oscilaciones espurias, visibles con la velocidad de 1000mm/min. Por lo tanto, en los siguientes apartados se conservará la velocidad de 100mm/min.

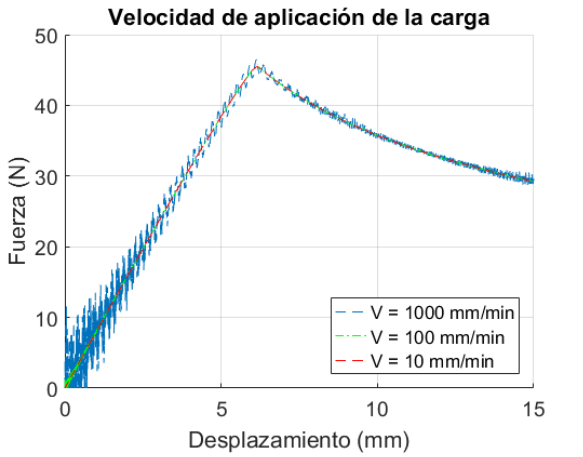


Figura 4. Curva fuerza-desplazamiento para distintas velocidades de aplicación de la carga en el solver explícito.

La selección de los valores adecuados en este apartado se ha realizado de forma iterativa, ya que ambos están relacionados. La tabla 4 muestra algunos de los valores

probados y el tiempo de simulación necesario para resolver el problema. Se puede apreciar la importancia de establecer altas velocidades e incrementos temporales cuando sea posible. Puede establecerse una relación entre ambos factores de forma que se oriente la selección de ambos. En este trabajo, se ha observado que cuando el producto entre el incremento temporal seleccionado y la velocidad de aplicación de la carga es menor o igual que $1.67 \cdot 10^{-5}$mm, se produce un resultado aceptable y sin grandes oscilaciones. Este producto representa la distancia recorrida en un incremento temporal por los nodos sobre los que se aplica la condición de contorno de velocidad.

Tabla 4. Tiempos de cálculo para distintos escalados de masa y velocidad de aplicación de la carga.

$\Delta t_{escalado}$ (s)	V (mm/min)	$t_{cálculo}$
10^{-6}	100	1h 15min
10^{-7}	100	9h 40min
10^{-8}	100	99h 12min
10^{-7}	10	98h 38min
10^{-7}	1000	1h

El escalado de masa consiste en un aumento de la masa de los materiales implicados en el modelo. El incremento temporal estable mínimo para el análisis explícito está relacionado con la densidad de cada material a través de la velocidad de propagación de las perturbaciones en el mismo, en concreto, el incremento temporal es proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del material. Para incrementar un orden de magnitud el incremento temporal, es necesario incrementar dos órdenes de magnitud la masa (o densidad) del material. Incrementar dos órdenes de magnitud la masa implica que la energía cinética del sistema también aumenta en esos dos órdenes (a igual velocidad de desplazamiento). Incrementar un orden de magnitud la velocidad de desplazamiento implica aumentar la energía cinética en dos órdenes de magnitud por su relación cuadrática. Se llega, pues, a que distintas combinaciones de incremento temporal mínimo y velocidad de aplicación de la carga producen respuestas equiparables, como pueden ser los casos mostrados en la primera y última fila de la tabla 4.

La solución obtenida con los valores seleccionados cumple la condición de mantener una energía cinética muy baja (menor del 5% de la energía interna del sistema) necesaria para modelar un proceso cuasi-estático mediante la formulación explícita.

4.3. Rigidez interfacial en modo I

La rigidez interfacial ha de ser suficientemente alta para no introducir flexibilidad artificial en el modelo y lo suficientemente baja para no introducir oscilaciones espurias en la solución. Una primera estimación del valor de la rigidez interfacial viene dada por la ecuación 1 [1], donde α es un parámetro mayor que 1, E_{33} es la rigidez en la dirección transversal del laminado y t es la mitad del espesor del laminado. A partir del valor estimado, se ha analizado el efecto de utilizar diferentes valores de dicha rigidez mostrado en la figura 5.

$$K \geq \frac{\alpha E_{33}}{t} \qquad (1)$$

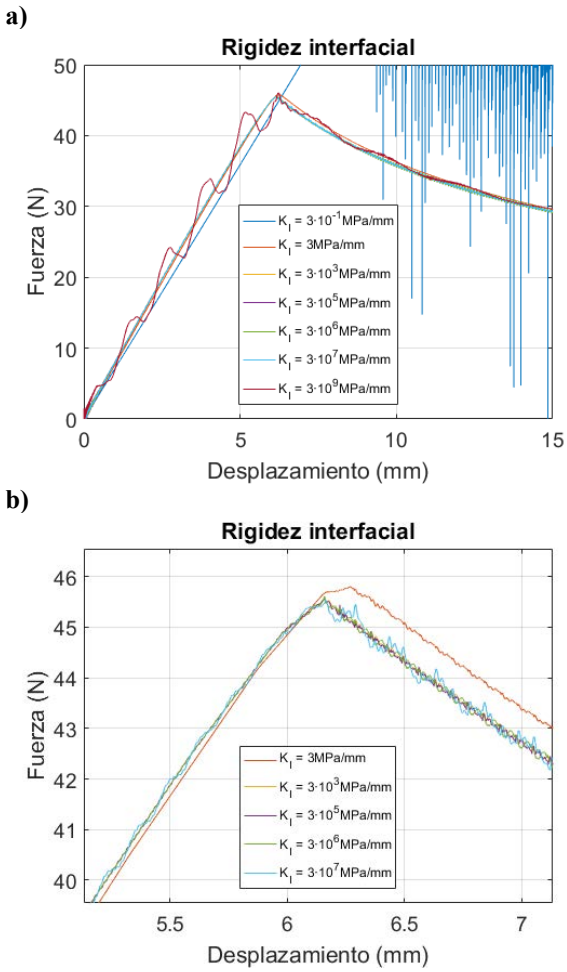


Figura 5. Curva fuerza-desplazamiento para distintos valores de la rigidez interfacial en el solver explícito. Simulación completa a); zoom en el fallo b).

Los resultados expuestos en la figura 5 muestran que hay un amplio rango de valores de la rigidez interfacial admisibles. Se ha tomado un valor de α=50, obteniendo $K = 3 \cdot 10^5$MPa/mm a través de (1). No obstante, se ha decidido tomar valores que no cumplen (1) en varios órdenes de magnitud, puesto que siguen proporcionando una respuesta coherente. Los valores extremos del estudio $3 \cdot 10^{-1}$MPa/mm y $3 \cdot 10^9$MPa/mm presentan oscilaciones no admisibles. Valores fuera de este rango dan lugar a oscilaciones aún mayores, por lo que no se han considerado. El valor de $3 \cdot 10^7$MPa/mm muestra el inicio de las oscilaciones espurias a pesar de no tener una amplitud elevada, por lo que este ya marcaría un límite superior de validez de K, mientras que el valor de K = 3MPa/mm ya comienza a introducir flexibilidad artificial en el modelo, por lo tanto, se propone un rango de validez de K entre $3 \cdot 10^3$MPa/mm y $3 \cdot 10^6$MPa/mm para este modelo, que se traduce en un rango de validez de α entre aproximadamente 0.5 y 500, admitiendo de esta forma

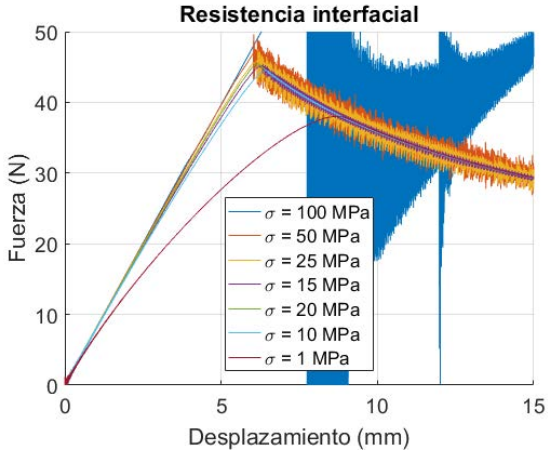
valores inferiores a 1, lo que se opone a lo expuesto en [1].

4.4. Resistencia interfacial en modo I

La resistencia interfacial en modo I es utilizada, junto con el criterio de daño seleccionado para determinar en qué punto debe comenzar a degradarse la rigidez del elemento cohesivo. En este estudio, se ha seleccionado el criterio cuadrático de tensión nominal (QUADS) implementado en Abaqus (ecuación 2).

$$\left\{\frac{\langle\sigma_n\rangle}{\sigma_n^o}\right\}^2+\left\{\frac{\sigma_s}{\sigma_s^o}\right\}^2+\left\{\frac{\sigma_t}{\sigma_t^o}\right\}^2=1 \qquad (2)$$

a)



b)

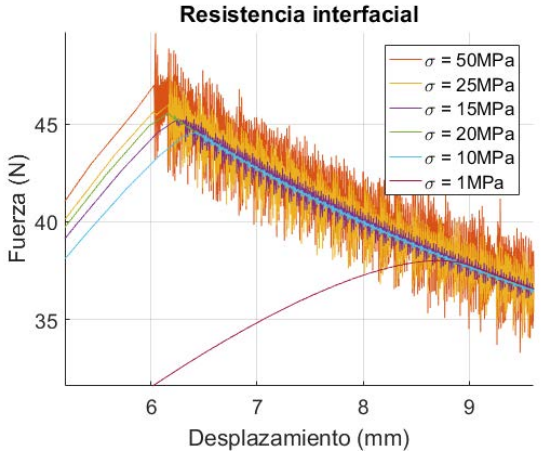


Figura 6. Curva fuerza-desplazamiento para distintos valores de la resistencia interfacial en el solver explícito. Simulación completa a); zoom en el fallo b).

La tensión máxima en modo I está relacionada con la longitud de zona cohesiva [1,7]. La zona cohesiva es la longitud por delante del frente de grieta en la que los elementos cohesivos han superado el criterio de fallo y tienen su rigidez degradada, pero aún no han absorbido toda la energía necesaria para perder toda su rigidez o ser eliminados. Para modelar correctamente la delaminación, es necesario incluir un mínimo número de elementos en la zona cohesiva que capture el campo de tensiones producido en la misma. Normalmente, se recomienda utilizar al menos 3 elementos en la zona cohesiva [7]. Para el caso de este trabajo, se ha estimado la longitud de la zona cohesiva con un modelo resuelto en Abaqus/Standard con una malla de 0.1mm, obteniendo una longitud de la zona cohesiva de 2mm para una resistencia de 20MPa. De acuerdo a este resultado, el tamaño de elemento de 0.25mm es adecuado para el problema. Este tamaño de elemento se ha mantenido constante para todos los valores analizados.

La figura 6 muestra las curvas fuerza desplazamiento para distintos valores de la resistencia interfacial en modo I. El modelo se muestra muy sensible al valor de esta resistencia. Por un lado, a mayor valor de resistencia mayor es la fuerza máxima estimada por el modelo. Para un valor extremo de 100MPa, el modelo no es capaz de predecir adecuadamente la carga máxima soportada por la probeta. Además, tras el fallo, aparecen oscilaciones con una amplitud muy elevada, sugiriendo (junto con el estudio del tamaño de elemento) que cuanto mayor es la energía absorbida por un elemento antes del fallo, mayor es el ruido numérico que produce posteriormente. Por otro lado, una resistencia muy baja (caso de 1MPa) produce una rápida degradación de la rigidez de los elementos cohesivos y, por tanto, del sistema, que se traduce en una curva no lineal antes de llegar a la carga máxima.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de variar el tamaño de elemento, la velocidad de aplicación de la carga, el escalado de masa aplicado, la rigidez interfacial en modo I y la resistencia interfacial en modo I en un modelo numérico 2D que simula la delaminación de un laminado de fibra de carbono y epoxi. El estudio ha sido desarrollado con la implementación de CZM existente en el software comercial Abaqus/Explicit.

En primer lugar, se ha comprobado que el tamaño de elemento tiene una gran influencia en la respuesta obtenida cuando se comienza a propagar el daño en los elementos cohesivos. Un tamaño de elemento habitual en la literatura para modelar este tipo de fallo (p.ej. 0.5mm)produce oscilaciones espurias cuando fallan los elementos. Ha sido necesario reducir el tamaño de elemento hasta 0.25mm para poder eliminar este comportamiento y producir una curva suave más cercana a las soluciones analíticas.

En segundo lugar, las técnicas para reducir el tiempo de cálculo han resultado de gran utilidad. Por un lado, ha sido posible aumentar la velocidad de aplicación de la carga en la simulación hasta llegar a hacerla 100 veces más rápida que en el ensayo experimental sin alterar excesivamente la respuesta obtenida. Este enfoque no habría sido posible si la energía cinética del sistema hubiera aumentado excesivamente o si se tratase de materiales con propiedades viscoelásticas, donde la

velocidad de deformación afecta a la respuesta del material. Por otro lado, se ha aplicado la técnica de escalado de masa que permite aumentar el incremento temporal mínimo necesario para alcanzar una solución estable. Esta técnica ha permitido aumentar en 4 órdenes de magnitud este incremento temporal haciendo que, aunque todavía se trate de un incremento pequeño, no exija tiempos de cálculo prohibitivos. De nuevo, esta técnica no podría haberse aplicado si la energía cinética del sistema hubiera crecido por encima del 10% de la energía interna.

En cuanto a la rigidez cohesiva, se ha comprobado que los valores predichos por la expresión propuesta en [1] también son adecuados en la formulación explícita. Además, se ha puesto de manifiesto que existe un amplio rango de valores admisibles para este parámetro que producen una respuesta adecuada del modelo antes de introducir flexibilidad artificial (valores de rigidez muy bajos) o de introducir oscilaciones espurias en la respuesta (valores de rigidez muy altos).

De igual forma, se ha analizado el efecto de la resistencia interfacial manteniendo constante el tamaño de elemento empleado. La formulación explícita es muy sensible al valor de la máxima tensión en modo I que soportan los elementos cohesivos. Valores demasiado altos o bajos de la misma desvirtúan completamente la forma de la respuesta obtenida. En general, y para una malla de tamaño fijo, es preferible mantener un valor bajo de esta tensión que extienda la longitud de la zona cohesiva y aumente el número de elementos que se utilizan para mallarla, pues altos valores de la tensión máxima producen mucho ruido numérico, tal y como se muestra en la figura 6.

Finalmente, se ha constatado que los elementos cohesivos requieren un tiempo de cálculo muy alto al ser utilizados junto con la formulación explícita. Si bien siguen siendo adecuados en el caso de problemas de impacto donde los tiempos reales del proceso simulado son del orden de milisegundos, el uso de elementos cohesivos junto a la formulación explícita aplicados a fenómenos cuasi-estáticos debería reservarse para aquellos modelos complejos en los que no se consiga alcanzar la convergencia utilizando la formulación implícita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos PID2020-118480RB-C21 y C22, financiado por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por “FEDER Una manera de hacer Europa”. Proyecto PDC2021-121368-C21 y C22 financiado por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por la “Unión Europea NextGenerationEU/PRTR”. Proyecto PRE2018-086277 y PRE2021-097626 financiado por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por “FSE Invierte en tu futuro”. También agradecen la financiación de la Generalitat Valenciana, programa PROMETEO 2021/046 y el proyecto GV/2021/060.

REFERENCIAS

[1] A. Turón, C.G. Dávila, P.P. Camanho, J. Costa. An engineering solution for mesh size effects in the simulation of delamination using cohesive zone models, Engineering Fracture Mechanics. 74 (2007) 1665-1682.

[2] K. Song, C.G. Dávila, C.A. Rose. Guidelines and Parameter Selection for the Simulation of Progressive Delamination, 2008 Abaqus Users’ Conference.

[3] M. Heidari-Rarani, M. Sayedain. Finite element modeling strategies for 2D and 3D delamination propagation in composite DCB specimens using VCCT, CZM and XFEM approaches, Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 103 (2019) 102246.

[4] A. Soto, E.V. González, P. Maimí, F. Martín de la Escalera, J.R. Sainz de Aja, E. Álvarez. Low velocity impact and compression after impact simulation of thin ply laminates, Composites Part A. 109 (2018) 413-427.

[5] ABAQUS Analysis User’s Manual. Version 6.12, Dassault Systemes Simulia, Inc. (2012.)

[6] S.T. Pinho, L. Iannucci, P. Robinson. Formulation and implementation of decohesion elements in an explicit finite element code, Composites: Part A. 37 (2006) 778-789.

[7] P.W. Harper, S.R. Hallett. Cohesive zone length in numerical simulations of composite delamination, Engineering Fracture Mechanics. 75 (2008) 4774-4792.

[8] V. Mollón, J. Bonhomme, A.M. Elmarakbi, A. Argüelles, J. Viña. Finite element modelling of mode I delamination specimens by means of implicit and explicit solvers, Polymer Testing. 31 (2012) 404-410.

[9] J. Selvaraj, S. Mukhopadhyay, L.F. Kawashita, S.R. Hallett, Engineering Fracture Mechanics. 245 (2021) 107571.

[10] J.V. Calvo, N. Feito, M.H. Miguélez, E. Giner. Estudio paramétrico del modelo de zona cohesiva disponible en el código de elementos finitos Abaqus. Aplicación a laminados CFRP, Revista de Mecánica de la Fractura Vol.2. (2021) 169-174.

[11] ASTM International. D5528-01 Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2001.

PREDICCIÓN DE DAÑO DE COMPUESTOS HÍBRIDOS CON CAPAS ULTRADELGADAS DE CARBONO/EPOXI UTILIZANDO EL CRITERIO ACOPLADO

M.T. Aranda*[a], D. Leguillon[b], I.G. García[a]

[a]Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla Camino de los Descubrimienos s/n, 41092 Sevilla, Spain. On secondement at Institut Jean Le Rond d'Alembert, Sorbonne Université, Paris, France.

[b]Institut Jean le Rond d'Alembert, Sorbonne Université, CNRS UMR7190, 4 place Jussieu, 75000 Paris, France.

*Persona de contacto: maranda2@us.es

RESUMEN

Los materiales compuestos están aumentando rápidamente en una amplia gama de aplicaciones estructurales, pero su crecimiento está limitado por su falta de ductilidad. La hibridación de fibras es una estrategia prometedora para permitir un fallo más gradual de los materiales compuestos. El criterio acoplado de la mecánica de fractura finita se aplica para describir los mecanismos de daño secuencial que ocurren en un compuesto híbrido bajo tensión. Las probetas estudiadas están formadas por una fina capa unidireccional reforzada con fibras largas de carbono, embebida entre dos capas unidireccionales reforzadas con fibras de vidrio. Una vez que la primera grieta translaminar ha aparecido en la capa de carbono/epoxi, incide en la interface y ambas puntas de grieta experimentan una fuerte singularidad, lo que juega un papel importante en la predicción de los mecanismos que siguen. La competencia entre los diferentes mecanismos se estudia con la novedad de incluir el principio de máxima disipación en el Criterio Acoplado. Las predicciones obtenidas por este enfoque muestran un buen acuerdo con los resultados experimentales y computacionales encontrados en la literatura.

PALABRAS CLAVE: Compuestos híbridos, Capas ultradelgadas, Criterio Acoplado, Singularidad fuerte, Energía de máxima disipación

ABSTRACT

Composites are rapidly increasing in an extensive range of structural applications, but further growth is limited by their lack of ductility. Fiber hybridization is a promising strategy to allow more gradual failure of composite materials. The coupled criterion of the finite fracture mechanics is applied to describe the sequential damage mechanisms that occur in a hybrid composite under tension. The studied specimens are made of a unidirectional thin layer reinforced with long carbon fibers, embedded between two unidirectional layers reinforced with glass fibers. Once the first translaminar crack has appeared into the carbon/epoxy layer, it impinges on the interface and the crack tips undergo a strong singularity, which plays an important role in predicting the mechanisms that follow. The competition between the different mechanisms is studied by the novelty of including the principle of maximum dissipation into the coupled criterion. The predictions obtained by this approach show a good agreement with the experimental and computational results found in the literature.

KEYWORDS: Hybrid composites, Thin-ply layer, Coupled Criterion, Strong singularity, Maximum dissipation energy

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos ofrece un enorme potencial en una amplia gama de aplicaciones estructurales. De hecho, estos materiales se aplican incluso en piezas estructurales primarias en industrias donde la ligereza es un aspecto clave del diseño, especialmente cuando se combina con alta resistencia y rigidez. Sin embargo, la falta de ductilidad para algunas configuraciones compuestas puede contribuir a la fractura inestable de estas estructuras cuando se someten a cargas de servicio, requiriendo altos factores de seguridad.

Siguiendo esta idea, los materiales híbridos tienen un interés excepcional y potencialmente podrían ofrecer un aumento notable en la tolerancia al daño de los compuestos [1]. Los materiales híbridos permiten la combinación de dos materiales de tal manera que se contrarrestan las deficiencias de cada material y se optimizan las cualidades mecánicas [2]. Además, la combinación de diferentes materiales en un mismo laminado permite potenciar otras propiedades no estructurales como la conductividad eléctrica o térmica y será básico en el desarrollo de la próxima generación de materiales inteligentes.

El objetivo de este estudio es generar un modelo basado en el Criterio Acoplado (CC) [3, 4] de la Mecánica de Fractura Finita (FFM) para predecir qué mecanismo de daño aparece justo después de las primeras grietas transversales: i) penetración de grieta a la siguiente capa, ii) delaminación o iii) fragmentación de carbono/epoxi en compuestos híbridos. Leguillon et al. [5] han destacado la existencia de singularidades débiles (el exponente singular es mayor que $0,5$) y fuertes (el exponente singular es menor que $0,5$) en materiales heterogéneos. En el presente caso, es una fuerte singularidad la que está involucrada en las puntas de la primera grieta translaminar que aparece en la capa de carbono/epoxi (material rígido) y que incide en la interfaz con la capa de vidrio/epoxi (un material más flexible). Esta situación rara vez ha sido estudiada y requiere el uso del principio de máxima disipación de Onsager [6] para discriminar entre varios mecanismos que pueden ocurrir. Un objetivo secundario de este trabajo es proponer y evaluar cómo el CC trata las singularidades fuertes. Se observa que los daños se desarrollan a lo largo de todo el ancho de la muestra, por lo que un modelo 2D en una sección transversal es una simplificación adecuada.

A continuación, la organización del artículo es la siguiente. La sección 2 describe los experimentos y simulaciones numéricas realizadas por [7, 8] para el caso de compuestos híbridos que utilizan una capa ultradelgada de carbono/epoxi. El CC se describe en la sección 3, explicando los principales postulados sobre los que se establece. Posteriormente, en la sección 4 se muestra el modelo computacional basado en el CC y el análisis detallado de los resultados obtenidos, junto con la comparación de los experimentos. Finalmente, las principales conclusiones se resumen en la sección 5.

2. EXPERIMENTOS DE CZÉL, WISNOM Y JALALVAND

Se considera un conjunto de probetas de vidrio/carbono bajo carga de tracción. Las probetas híbridas están compuestas por tres capas unidireccionales (UD), dos capas externas reforzadas con fibras de vidrio unidireccionales y una capa interna reforzada con fibras de carbono unidireccionales, ver figura 1. Estas capas se han denominado capas de vidrio/epoxi y carbono/epoxi y su espesor se indica como t_g y t_c, respectivamente. La dirección de la fibra en las tres capas es paralela a la dirección de carga. La probeta es rectangular con ancho $w = 20$ mm, y largo $L = 260$ mm, 160 mm correspondiente al largo libre (L_{libre}).

En los experimentos de [7], se probaron diferentes combinaciones de carbono de capa delgada unidireccional y preimpregnados de vidrio de espesor estándar: $[G_2/C_m/G_2]$ (m = 1–4) donde C y G indican, respectivamente, carbono SkyFlex USN020A y preimpregnado Hexcel 913/E-Glass, con un espesor medido aproximado de $t_c = 0,030$ mm y $t_g = 0,144$ mm.

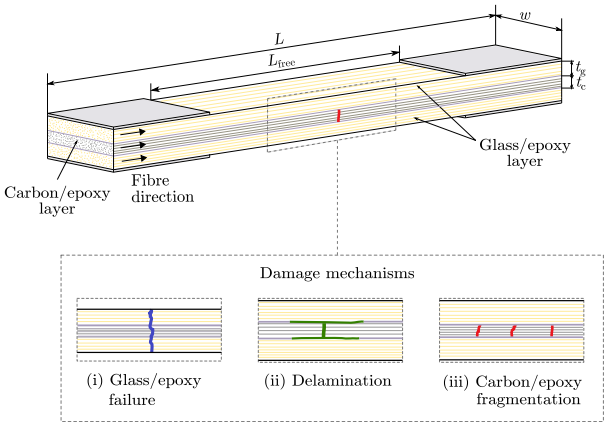


Figure 1: Croquis del diseño de la probeta híbrida estudiada. Posibles mecanismos de daño después de la primera grieta transversal.

Jalalvand et al. [8] probó dos series de $[G/C_n/G]$ (n = 1, 2) con los mismos materiales base, siendo ambas versiones escaladas de los casos anteriores para cubrir toda la gama de escenarios de daño. En total, se probaron 6 series de probetas híbridas de vidrio/carbono de capa delgada.

Cuando estas probetas se someten a carga de tracción, antes de cualquier daño en los híbridos, la deformación en las capas de carbono/epoxi y vidrio/epoxi es uniforme en toda la probeta. Por lo tanto, no hay esfuerzo cortante en la interfaz o variación de tensión a lo largo de la muestra. Dado que la deformación crítica de la capa de carbono/epoxi es menor que la de las capas de vidrio/epoxi, el primer daño en todos los laminados híbridos es la rotura de la capa de carbono/epoxi. Una vez que ha aparecido una grieta transversal en la capa de carbono/epoxi, pueden aparecer diferentes mecanismos (figura 1): *(i)* penetración a la capa vidrio/epoxi, la grieta penetra la capa de vidrio/epoxi y toda la probeta rompe; *(ii)* delaminación, la grieta se desvía y crece a lo largo de la interface; *(iii)* fragmentación carbono/epoxi, no ocurre ninguno de los mecanismos anteriores y aparece multigrietas transversales en la capa de carbono/epoxi. En algunos de los laminados, especialmente con capas de carbono/epoxi más delgadas, el daño es seguido por la fragmentación de la capa de carbono/epoxi. Por el contrario, para los laminados con 3 o más capas de carbono/epoxi, las grietas transversales iniciales solo son seguidas por la delaminación en la interfaz.

En total, se analizaron 20 casos diferentes, variando el espesor de la capa de carbono/epoxi, t_c, entre $0,02$ mm a $0,12$ mm y el espesor del vidrio entre $0,04$ m y $0,30$ mm. En ambos casos, las probetas serán evaluadas y comparadas con el modelo computacional basado en el CC.

3. EL CRITERIO ACOPLADO (CC)

El CC tiene como objetivo predecir la nucleación de nuevas grietas en materiales frágiles y cuasi-frágiles [3, 9]. De manera similar a los modelos de zona cohesiva, utiliza dos parámetros para hacer esta predicción, a saber, la resistencia a la tracción σ_c y la energía de fractura G_c (o tenacidad K_{Ic}), en contraste con la predicción de la propagación de una fisura preexistente según el criterio de Griffith, que requiere un solo parámetro G_c.

El CC se basa, primero, en un balance de energía muy simple válido bajo suposición elástica:

$$\delta W^p + \delta W^k + G_c l = 0 \tag{1}$$

donde δW^p es el cambio de energía potencial entre los estados no fisurado y fisurado, δW^k el cambio de energía cinética y $G_{rmc}(l)$ la energía disipada para crear una grieta con una longitud de l (el CC se introduce en el análisis 2D por motivos de simplicidad, siendo lo suficientemente preciso, entonces esta ecuación debe ser considerada por unidad de espesor para tener las unidades correctas). Durante una carga cuasiestática no hay energía cinética inicial, entonces $\delta W^k \geq 0$ y por lo tanto (1) da lugar a la condición de energía:

$$G_{inc}(l) = -\frac{\delta W^p(l)}{l} \geq G_c \tag{2}$$

El término del lado izquierdo se llama tasa de liberación de energía incremental (IERR), depende hasta ahora de una longitud desconocida l. Nótese que considerar el límite como $l \to 0$ lleva a la definición de la conocida tasa de liberación de energía (ERR) G, pero este término en general no es tenido en cuenta, excepto precisamente en la punta de una grieta preexistente en un cuerpo homogéneo o en el caso de fuerte singularidad en materiales heterogéneos, como se verá a continuación.

El CC también se basa en una segunda condición que involucra la tensión de tracción σ, que debe exceder la resistencia a la tracción σ_c a lo largo de la ruta de fisura supuesta antes del inicio de la grieta:

$$\sigma(r) \geq \sigma_c \text{ for } 0 \leq r \leq l \tag{3}$$

La verificación de las dos desigualdades (2) y (3) constituye el CC. Estas dos desigualdades generalmente permiten determinar tanto la longitud de iniciación l_0 como la carga de rotura [3].

En cuanto a singularidades, se puede encontrar una fuerte singularidad, por ejemplo, cuando una grieta en un material rígido incide en una interfaz con un material más compatible. Éste es el caso que nos interesa, cuando la grieta en la capa de carbono/epoxi incide en la interfaz con la capa de vidrio. En el caso de una singularidad fuerte (λ <0.5), ya no hay una función creciente (la IERR) y una decreciente (la tensión) como en el caso de una singularidad débil sino dos funciones decrecientes.

4. MODELO NUMÉRICO Y RESULTADOS

4.1. Implementación del CC mediante Elementos Finitos

Para implementar el CC, se genera una malla sin grietas para calcular el campo de tensiones a lo largo del camino de grieta supuesta. Si éste no se conoce, deben probarse varias direcciones y luego compararse. Si r_i denota la distancia del nodo i al punto singular, entonces se conoce la función $\sigma(r_i)$. También se calcula la energía potencial de la estructura no fisurada $W(0)$. Luego, los nodos se liberan uno tras otro a lo largo del camino de la grieta supuesta para crear una grieta virtual con longitud r_i (se liberan los nodos del 1 al i). En cada paso, se calcula la energía potencial de la estructura $W(r_i)$, lo que conduce a la IERR y la ERR:

$$G_{inc}(r_i) = \frac{W(0) - W(r_i)}{r_i};\ G(r_i) = \frac{W(r_i) - W(r_{i+1})}{r_{i+1} - r_i} \tag{4}$$

Luego, las dos desigualdades (2) y (3) se pueden resolver para calcular l y la carga en el momento de la fractura.

Se generó un conjunto de modelos EF para estudiar la influencia de la capa ultradelgada de carbono/epoxi en compuestos híbridos. La malla está compuesta por elementos triangulares con un total de 11.243 nodos y 21.335 elementos. Para poder capturar comportamientos singulares, la malla debe refinarse en la vecindad del punto singular. La longitud del elemento se establece en 0,5 μm alrededor del punto singular, aumentando a medida que se aleja de ese punto. Debido a las simetrías, solo una cuarta parte de la muestra está mallada.

A continuación, se estudian los pasos de los mecanismos de daño, comparando las predicciones generadas en el presente estudio con las observaciones experimentales y numéricas de la literatura.

4.2. Paso 1: Grieta transversal en la capa carbono/epoxy

En los experimentos, el primer mecanismo de daño observado durante la carga de tracción monotónica es una fractura transversal en la capa de carbono/epoxi. Según [3], se puede analizar usando el CC de la misma manera que los experimentos de [10] sobre la fractura transversal en laminados cross-ply.

Antes de la fractura, el esfuerzo de tracción estimado es constante dentro de cada capa, 102,2 GPa en la capa de carbono y 40,14 GPa en la capa de vidrio para una deformación prescrita de 1%. Por lo tanto, la resistencia a tracción de la capa de carbono, σ_c^c=1957 MPa [11], se alcanza para una deformación crítica ε_c^c=1,91%.

Entonces, la tensión de tracción en la capa de vidrio/epoxi alcanza los 766,7 MPa, muy por debajo de su resistencia

a tracción, σ_c^g=1350 MPa [11], mientras que las componentes de los esfuerzos de tracción y de corte que actúan a lo largo de la interface son 0. De esta manera, durante la etapa de iniciación, la grieta no puede penetrar la capa de vidrio, ni puede desviarse a lo largo de la interface ya que la condición de tensión no se cumple. El único mecanismo a considerar es la aparición de una grieta transversal en la capa de carbono/epoxi.

Para completar el análisis, se debe considerar la condición de energía entre dos estados: capa de carbono no fisurada y totalmente fisurada. De hecho, dado que la tensión de tracción es constante a través de la capa, la condición de tensión no induce un límite superior a las longitudes de iniciación admisibles, por lo que el CC predice la fractura completa de la capa de carbono. Sin embargo, existe una gran dificultad: la energía de fractura de la capa de carbono en la fractura translaminar G_c^c no se conoce. Los valores reportados en la literatura [12] son extremadamente altos, de 40 a 160 MPa mm (40 a 160 kJ m^{-2}) e incompatibles con las cargas observadas en los presentes experimentos [7, 8] ya que implicarían sobrecargas muy grandes.

Los valores compatibles que se conservarán están muy por debajo de los datos mencionados anteriormente. En la fractura translaminar, se disipa una gran cantidad de energía por la desunión de haces largos de fibras, pero esto implica aberturas de grietas muy grandes. Sin embargo, en este caso existen efectos restrictivos in situ debido a las capas de vidrio exteriores que inhiben dicho mecanismo, limitando la disipación de energía.

Un primer valor compatible con los resultados es G_c^c=2,18 MPa mm. Con tal valor, el CC predice que la fractura de la capa de carbono/epoxi está gobernada por la condición de tensión, ya que es la condición más restrictiva para el espesor de las probetas estudiadas. Por lo tanto, dado que el criterio de tensión para este problema da una curva horizontal en la figura 2, la primera grieta transversal ocurre para una deformación aplicada constante $\varepsilon = \varepsilon_c^c$ para los 20 casos ([8]). Tenga en cuenta que el CC se compone de dos partes, una rama horizontal definida por la condición de tensión para grandes espesores de carbono y una rama ascendente para espesores más pequeños siguiendo la condición de energía. Sin embargo, esta rama ascendente no juega ningún papel en los 20 casos analizados.

Se puede señalar que los resultados son muy sensibles a los datos, G_c^c crece de $2,18$ a $6,9$ MPa mm mientras que la tensión de rotura solo aumenta de $1,91$ a $1,93\%$.

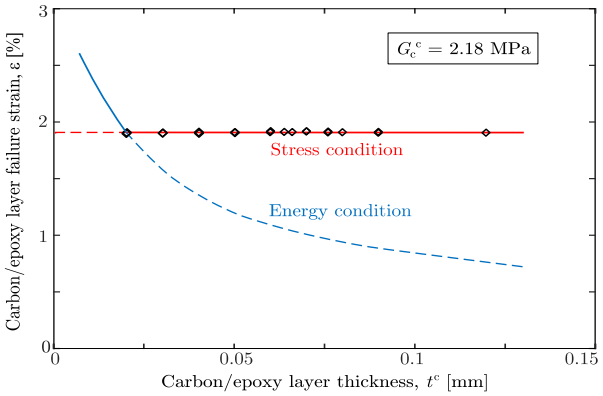


Figure 2: Tensión de rotura al inicio de una fisura en la capa de carbono/epoxi para G_c^c=2.18 MPa mm. Diamantes: deformación crítica predicha en función de la energía y la condición de tensión para la rotura de la capa de carbono/epoxi en los 20 casos analizados.

4.3. Paso 2: Competición entre penetración, delaminación y fragmentación de carbono/epoxi

4.3.1. Opción 1: Penetración en la capa vidrio/epoxy

Para implementar el enfoque CC de la competencia entre la penetración y la delaminación del vidrio/epoxi, es necesario conocer los parámetros de fractura. Jalalvand et al. usó una resistencia a la tracción establecida en σ_c^g= 1350 MPa para implementar su criterio de tensión para la rotura de las capas de vidrio $\sigma_{eq} > \sigma_c^g$, donde σ_{eq} es una potencia promedio especial de la tensión de tracción a través de las capas de vidrio/epoxi $\sigma_{eq} = \sqrt[m]{\int_V \sigma(x_1, x_2)^m dV}$. Este valor se mantendrá en los presentes cálculos.

La energía de fractura se identificará a partir del laminado [G/C_2/G], que es el único caso en los experimentos donde la rotura del vidrio/epoxy ocurre casi inmediatamente después del inicio de la grieta en la capa de epoxi/carbono (la deformación es del 1,93 %, cerca del 1,91 % retenido para la rotura del epoxi/carbono). Según el CC, el valor seleccionado G_c^g= 8,77 MPa mm es el valor más alto que permite que las capas de vidrio se rompan por completo inmediatamente después del inicio de una grieta en la capa de carbono/epoxi (figura3).

Con el valor seleccionado de G_c^g, la curva G_{inc}/G_c^g es tangente a la línea horizontal por lo que no hay longitud de detención [9]. Así, como se observa en los experimentos, la capa de vidrio se rompe por completo. Las dos condiciones del CC se cumplen hasta el punto marcado con una flecha. Además, se ve fácilmente que si G_{inc} tiene una tangente horizontal, entonces $G = G_{inc} = G_c^g$ en este punto y G está aumentando. Como consecuencia, la fisura salta la longitud l_0 y sigue creciendo de forma inestable, ya que $G > G_c^g$, hasta la rotura final de la probeta. Esto sigue siendo cierto para valores más pequeños de G_c^g, las curvas roja y verde se desplazan hacia arriba,

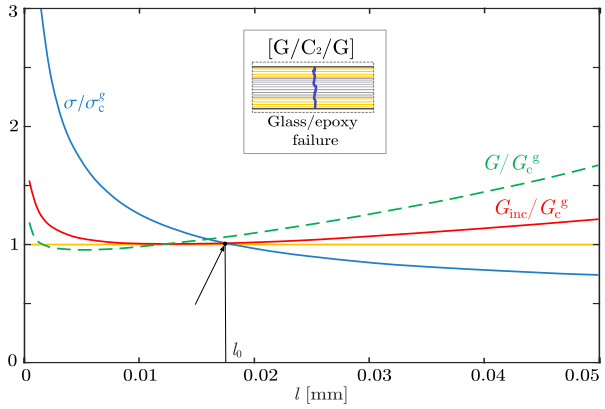


Figure 3: El CC aplicado a la penetración de la grieta en la capa de vidrio en el lay-up [G/C₂/G], para una deformación prescrita $\epsilon = \epsilon_c^c$= 1,91 %.

pero no para valores más grandes.

4.3.2. Opción 2: Delaminación de la interface

CC tiene que modificarse ligeramente ya que el mecanismo dominante aquí es una rotura por cortante. G_{Ic} y σ_c deben reemplazarse respectivamente por G_{IIc} y τ_c.

En la figura 4, correspondiente al lay-up [G_2/C_4/G_2], las dos condiciones del CC se cumplen hasta el punto marcado con una flecha. La grieta salta la longitud $l = l_0$ y luego continúa creciendo de manera inestable desde $G > G_{IIc}$, lo que lleva a una larga delaminación. Esto está de acuerdo con los resultados experimentales de [7], excepto que queda por decidir entre los dos casos en competencia: delaminación versus rotura de las capas de vidrio. Nótese que el mismo procedimiento excluye los casos A a M en las simulaciones de [8].

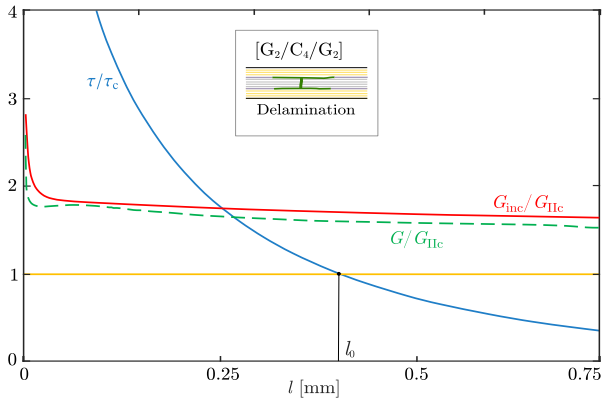


Figure 4: El CC aplicado a la deflexión de la fisura a lo largo de la interfase en el laminado [G_2/C_4/G_2] para una cepa prescrita $\epsilon = \epsilon_c^c$=1,91 %.

4.3.3. Delaminación vs. Penetración en la capa vidrio/epoxy

En los apilados [G_2/C_3/G_2] y [G_2/C_4/G_2] de los experimentos de [7], el CC muestra que tanto la delaminación (sección 4.3.2) y la penetración en las capas de vidrio (sección 4.3.1) son posibles mecanismos que siguen a la grieta transversal de la capa de carbono/epoxi. Todavía hay que inventar un criterio para discriminar entre estos dos mecanismos. Hemos optado por aplicar el principio de máxima disipación (PMD). Este criterio consiste en calcular y comparar las energías disipadas W^D durante la primera etapa de los dos mecanismos anteriores, es decir, durante el paso de iniciación correspondiente al salto de fisura. Este criterio da la preponderancia del mecanismo de delaminación en ambos casos, en perfecto acuerdo con los resultados experimentales de [7].

4.4. Opción 3: Fragmentación de la capa de carbono/epoxy

Este mecanismo ocurre cuando se inhiben los dos mecanismos anteriores y ocurre típicamente para las capas más delgadas de carbono/epoxi. La fragmentación de la capa de carbono/epoxi se puede estudiar exactamente de la misma manera que para una película delgada depositada sobre un sustrato flexible [13]. La geometría seleccionada para llevar a cabo el cálculo con una deformación prescrita de 1% en el borde superior es representativa de una probeta bajo carga de tracción, pero también puede interpretarse como un elemento de volumen representativo (RVE) con condiciones de contorno periódicas, logrando el dominio completo estudiado yuxtaponiendo los RVE. En este caso, el ancho de la RVE es el espacio entre grietas (figura 5), la longitud de la mitad de la RVE es la mitad del espacio entre grietas).

En comparación con el análisis de película delgada, incluso se simplifica ya que no se puede producir flexión debido a la simetría de las capas. Este enfoque supone teóricamente que pueden aparecer varias grietas al mismo tiempo, mientras que la variabilidad del material conduce más bien a una aparición progresiva de grietas. Sin embargo, la suposición de simultaneidad es aceptable en la medida en que varias grietas que aparecen secuencialmente lo hacen en un corto período de tiempo y, por lo tanto, por un pequeño incremento en la carga remota.

En el caso [G/C/G], la pregunta es: ¿puede aparecer una nueva fisura tras la rotura de la primera capa de carbono/epoxi, sabiendo que los demás mecanismos están inhibidos? Para ello, se considera el cuarto de RVE con una fisura a la izquierda y una segunda apareciendo en el lado derecho (figura 5). Entonces la respuesta es sí, para una separación inicial entre grietas que varía de 50 a 10 mm (es decir, L/2 varía de 25 a 5 mm), la tensión de tracción que actúa en la capa de carbono/epoxi a lo largo del eje de simetría permanece casi sin cambios e igual a la resisten-

cia a la tracción de 1957 MPa para ϵ_c^c= 1,91 % y la IERR está muy por encima del valor retenido de G_c^c=2,18 MPa mm. Por lo tanto, mientras se inhiben la falla del vidrio y la deslaminación, la fragmentación de carbono/epoxi es un mecanismo posible.

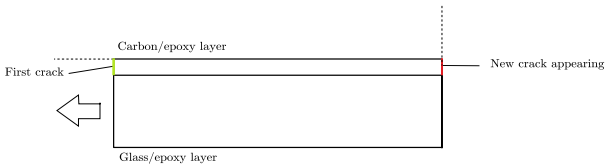


Figure 5: El cuarto de la RVE con la primera grieta a la izquierda y una segunda grieta apareciendo a lo largo del eje de simetría.

5. CONCLUSIONES

El CC de la MFF se aplica para describir los mecanismos de daño secuencial que ocurren en un compuesto híbrido bajo tensión. Una fuerte singularidad está involucrada en este estudio. Esa situación requiere un uso novedoso de la PMD en CC para discriminar entre varios mecanismos que pueden darse.

Los resultados presentados muestran una estrecha concordancia entre las predicciones y los experimentos de [7]; este acuerdo también se dió para el resto de configuraciones de espesores de capa estudiadas numéricamente por [8]. El efecto híbrido se observó en capas delgadas de carbono/epoxi debido a la falta de energía disponible. El agrietamiento de la capa fina de carbono/epoxi no puede evolucionar hacia la rotura del vidrio o la delaminación prolongada, solo puede ocurrir la fragmentación del carbono/epoxi que conduce a un efecto de pseudoductilidad.

Desde el punto de vista del criterio acoplado de la mecánica de fractura finita, la introducción del PMD permite extender el criterio acoplado a problemas donde fuertes singularidades de tensión gobiernan el problema y varios mecanismos están compitiendo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores están muy agradecidos a I.G. García, J. Reinoso y V. Mantič, supervisores de M.T. Aranda. Este trabajo ha sido financiado a través del proyecto PID2020-117001GB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación. Este trabajo se llevó a cabo durante una estancia de investigación de M.T. Aranda en la Université Pierre et Marie Curie (París) financiado por COST Action CA18120 (CERTBOND) y COST (European Cooperation in Science and Technology) y por la Consejería de Economía y Conocimiento, Junta de Andalucía, y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyectos US-1265577 y US-1266016).

REFERENCIAS

[1] P. Beardmore and C. F. Johnson. The potential for composites in structural automotive applications. *Composites Science and Technology*, 26(4):251–281, 1986.

[2] G. Kretsis. A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics. *Composites*, 18(1):13–23, 1987.

[3] D. Leguillon. Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch. *European Journal of Mechanics and Solids*, 21(1):61–72, 2002.

[4] P. Weissgraeber, D. Leguillon, and W. Becker. A review of finite fracture mechanics: Crack initiation at singular and non-singular stress-raisers. *Archive of Applied Mechanics*, 86:375–401, 01 2016.

[5] D. Leguillon and E. Sanchez-Palencia. Fracture in heterogeneous materials, weak and strong singularities, in new advances in computational structural mechanics. In P. Ladeveze and O.C. Zienkiewicz, editors, *Studies in applied mechanics*, chapter 32, pages 423–434. Elsevier, 1992.

[6] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical review*, 38(12):2265, 1931.

[7] G. Czél and M. R. Wisnom. Demonstration of pseudo-ductility in high performance glass/epoxy composites by hybridisation with thin-ply carbon prepreg. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 52:23–30, 09 2013.

[8] M. Jalalvand, G. Czél, and M. R. Wisnom. Numerical modelling of the damage modes in ud thin carbon/glass hybrid laminates. *Composites Science and Technology*, 94:39–47, 2014.

[9] D. Leguillon and Z. Yosibash. Failure initiation at v-notch tips in quasi-brittle materials. *International Journal of Solids and Structures*, 122-123:1–13, 2017.

[10] A. Parvizi, K.W. Garrett, and J.E. Bailey. Constrained cracking in glass fibre-reinforced epoxy cross-ply laminates. *Journal of Materials Science*, 13(1):195–201, 1978.

[11] M. Jalalvand, M. R. Wisnom, H. Hosseini-toudeshky, and B Mohammadi. Experimental and numerical study of oblique transverse cracking in cross-ply laminates under tension. *Composites Part A*, 67:140–148, 2014.

[12] R. F. Teixeira, S. T. Pinho, and P. Robinson. Thickness-dependence of the translaminar fracture toughness: Experimental study using thin-ply composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90:33–44, 2016.

[13] D. Leguillon and E. Martin. Prediction of multi-cracking in sub-micron films using the coupled criterion. *International Journal of Solids and Structures*, 209(1):187–202, 2018.

COMPORTAMIENTO A GRACTURA DE PET OPACO RECICLADO MODIFICADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA

N. León-Albiter*, O.O. Santana, I. Eskubi, L. Martínez, M. Sánchez-Soto, M. Ll. Maspoch

Universitat Politècnica de Catalunya BARCELONATECH (UPC) - Centre Català del Plàstic (CCP) – ePLASCOM research group. Escola d'Enginyeria Barcelona-Est (EEBE), Avda. Eduard Maristany 16, 08019 Barcelona, España

* Persona de contacto: noel.leon@upc.edu

RESUMEN

Se ha realizado un estudio comparativo de la integridad estructural en un Poli(Etilén Tereftalato) opaco reciclado (rPET-O) con dos tipos de rPET-O modificado aplicando técnicas de extrusión reactiva: a) utilizando un agente reactivo multiepóxido (REx-rPET-O) y b) una mezcla rPET-O/policarbonato (PC) 90/10 (wt/wt). Para la cuantificación de los parámetros de fractura se empleó un equipo de impacto pendular instrumentado empleando probetas en configuración SENB. Las modificaciones estructurales generadas durante la extrusión reactiva promueven un aumento de entre 16 (REx-rPET-O) a 20% (rPET-O/PC) en el factor de intensidad de tensiones (K_Q), respecto a rPET-O sin modificar. Las diferencias más significativas entre ambas modificaciones se registran en el "trabajo específico de fractura" (w_f) (parámetro alternativo a la resistencia al impacto estandarizado) donde se alcanza un incremento de un 61 % para el caso del rPET-O/PC, siendo de tan sólo un 11% para el REx-rPET-O. Esta tendencia se puede atribuir a la tipología de modificación reactiva que se genera: ramificación de cadenas (REx-rPET-O) vs. generación de un copolímero al azar "in situ" (rPET-O/PC). Este copolímero limita la capacidad de cristalización y grado de perfección cristalina del rPET-O promoviendo un incremento de las condiciones de tensión hidrostática crítica para la generación de crazes y propagación de grieta.

PALABRAS CLAVE: PET opaco reciclado (rPET-O), extrusión reactiva, LEFM, impacto.

ABSTRACT

A comparative study of the structural integrity of an opaque recycled Poly(Ethylene Terephthalate) (rPET-O) has been carried out with two types of modified rPET-O applying reactive extrusion techniques: a) using a multi-epoxide reactive agent (REx-rPET-O) and b) a 90/10 (wt/wt) rPET-O/polycarbonate (PC) blend. For the quantification of the fracture parameters, an instrumented pendulum impact testing machine was used using specimens in SENB configuration. The structural modifications generated during reactive extrusion promote an increase of between 16 (REx-rPET-O) to 20% (rPET-O/PC) in the stress intensity factor (K_Q), compared to unmodified rPET-O. The most significant differences between both modifications are registered in the "specific work of fracture" (w_f) (alternative parameter to the standardized impact strength) where an increase of 61% is reached for the case of rPET-O/PC and being only 11% for REx-rPET-O. This trend can be attributed to the type of reactive modification that is generated: chain branching (REx-rPET-O) vs. generation of a random copolymer "in situ" (rPET-O/PC). This copolymer decreases the crystallization capacity and degree of crystalline perfection of rPET-O, promoting an increase in the critical hydrostatic stress conditions for the generation of crazes and crack propagation.

KEYWORDS: Recycled opaque PET (rPET-O), reactive extrusion, LEFM, fracture behavior.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas que se está presentando en la actualidad en el reciclaje y revalorización de residuos post-consumo de Poli(Etilén Tereftaláto) (rPET) proveniente de botellas para la producción de fibras es la aparición de formulaciones del mismo con un contenido de entre 10 a 20% en peso de dióxido de titanio (TiO_2). Estas últimas se emplean para la fabricación de botellas para el envasado de leche ya que le confiere al envase menor permeabilidad al oxígeno, y protección del alimento frente a la radiación ultravioleta [1].

La adición de un contenido superior al 5 % w/w de TiO_2 en el PET, si bien ofrece un efecto de nucleante cristalino durante el enfriamiento, obstaculiza la cristalización inducida por deformación durante la etapa de estiramiento, lo que ocasiona la producción de fibras con pobres propiedades mecánicas [2]. De ahí que hoy por hoy los residuos de estas botellas "blancas" no se incluyan dentro de la cadena bien establecida de PET

"transparente". Esto ha motivado la búsqueda de nuevas rutas de reciclaje/revalorización de estos residuos. No obstante, sin considerar esta dificultad, se ha llegado a demostrar que el reciclado post-consumo de este tipo de formulaciones (rPET-O) presenta una mayor resistencia al inicio de propagación de grieta lenta respecto al rPET transparente (rPET-T), gracias al efecto de alivio de triaxilidad local que se promueve por la descohesión de aglomerados de partículas de TiO_2 [3].

Entre las alternativas planteadas que se presenta es la modificación estructural mediante técnicas de extrusión reactiva. Una de las rutas es el mezclado reactivo con otras fases poliméricas susceptibles de llevar reacciones de intercambio químico con la consecuente formación de copolímeros "random" (al azar), como por ejemplo el Policarbonato (PC). Trabajos previos llevados a cabo por nuestro grupo de investigación establecieron que la adición de un 10% en peso de PC al PET promueve un incremento, respecto al PET, del 33 % en la resistencia al impacto Charpy, 15% en el factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) y 25% en la tasa crítica de liberación de energía (G_{IC}) determinados a altas velocidades de solicitación. En condiciones de propagación lenta de grieta se observó un 14% en el término relacionado con el trabajo de inicio de propagación de grieta, según el análisis de Trabajo Esencial de Fractura realizado. El análisis morfológico del producto revelo la generación de una mezcla bifásica, con fase PC de tamaño nanométrico compatibilizada gracias a la generación de un copolímero "random" PET-PC [4,-6].

Otra de las vías de modifiación reactiva es el empleo de agentes oligoméricos multiepoxidados durante el procesamiento con la finalidad de "extender cadenas" (recuperación de masa molecular) y modificar su arquitectura (generación de ramificaciones). En trabajo previo realizado en PET reciclado con un 5% en peso de TiO_2 (rPET-O) se llegó a establecer que la adición de hasta 1% en peso de este agente promueve la generación de estructuras ramificadas, mejorando la procesabilidad y la componente elástica del fluído viscoelástico en estado "fundido" [7]. Esto abre nuevas vías de procesamiento como la fabricación de estructura tipo sándwich de piezas espumadas mediante procesos de microespumación física durante el moldeo por inyección (MUCELL®).

En esta comunicación se presenta, de forma comparativa, un estudio del desempeño mecánico de dos modificaciones reactivas de rPET-O: mezclas "reactivas" con un 10% en peso de PC (rPET-O/PC) y modficación estructural mediante el uso de agente multiepoxidado (REX-rPET-O). El estudio se centra en la evaluación de las propiedades a tracción (bajas velocidades de solicitación) y a impacto, combinado con un análisis fractográfico (post-mortem) de los sistemas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El material base de estudio es un Poli(Etilén Tereftalato) reciclado con un contenido medio de 5% en peso de TiO_2 proveniente de reciclado postconsumo suministrado por SUEZ (Bayona, Francia) bajo el nombre comercial FLOREAL.

Para la producción de mezclas reactivas (rPET-O/PC) se empleó como fase minoritaria (10% en peso respecto al rPET-O) un Policarbonato (PC) bajo la denominación comercial LEXAN 123R (SABIC Marketing Iberica SA, Barcelona, España).

Para la preparación del rPET-O modificado reactivamente (REX-rPET-O) se utilizó como agente reactivo un oligo-copolímero estireno-acrílico epóxido multifuncional (SAmfE) con nombre comercial Joncryl® ADR 4400 de la empresa BASF (Heerenveen, Países Bajos). Este fue adicionado en una proporción del 1% en peso.

2.2 Preparación de las formulaciones y obtención de probetas

Para la preparación de los sistemas base de estudio se empleó una extrusora doble husillo Collin KNETER 25x36D (Collin Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth, Alemania). Las condiciones empleadas en el proceso de extrusión reactiva se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones para procesamiento de extrusión reactiva.

	REX-rPET-O	rPET-O/PC
Perfil de temperaturas [°C]	180/215/235/ 240/240/245/245	180/215/235/ 260/260/270/270
Velocidad de giro del husillo [rpm]	40	125

A partir de la granza tanto de las formulaciones preparadas, como del rPET-O y del PC se obtuvieron probetas multipropósito tipo 1A según la norma UNE-EN ISO 527-2 mediante moldeo por inyección. La máquina inyectora usada fue una Engel Victory 500/100 (GmbH, Alemania). Las condiciones de procesamiento empleadas se presentan en la Tabla 2.

Previo a cada etapa de procesamiento, todos los materiales fueron secados a 120 °C durante 4 h en una deshumidificadora de tolva con punto de rocio a -40 °C (DSN506HE, Piovan, S.p.A, Santa Maria di Sala, Italia).

Tabla 2. Condiciones principales de moldeo por inyección para los materiales procesados mediante extrusión reactiva.

	REX-rPET-O	rPET-O/PC
Perfil de temperaturas [°C]	265/270/270/ 270/260	295/290/285/ 280/260
Velocidad de inyección [cm^3/s]	60	60
Presión de inyección [bar]	780	520
Presión de mant. [bar]	650	450

2.3 Calorimetría diferencial de barrido

Las consecuencias de las posibles modificaciones en la fase rPET en las formulaciones preparadas fueron estudiadas analizando las transiciones térmicas y cambios en la capacidad calorífica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El equipo DSC utilizado fue un modelo Q2000 (TA instruments, New Castle, DE, USA). 5 mg de muestras extraídas de las probetas de las diferentes formulaciones fueron encapsulados y sometidos a un barrido de calentamiento controlado a 10ºC.min^{-1} entre 30 y 270 ºC. Para efectos de esta comunicación el análisis se centra en el calentamiento "as received", ya que aportará información sobre el estado de agregación de los materiales sometidos a los ensayos mecánicos realizados.

2.4 Propiedades mecánicas a tracción

Empleando una máquina de ensayos universales Z100-Retroline (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania) se evaluaron al menos 5 probetas por cada material, a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 1 mm.min^{-1} para la determinación del módulo elástico y de 10 mm.min^{-1} para el resto de los parámetros estudiados.

2.5 Comportamiento a fractura a impacto

Los parámetros de fractura en estas condiciones fueron realizados en un equipo de impacto instrumentado pendular en configuración Charpy (Ceast Dartvis, Instron, Norwood, MA, USA) siguiendo los lineamientos de las normas ISO 13586 e ISO 17280 (metodología "monoprobeta"). La masa equivalente del martillo empleado fue de 3,7 kg y la energía nominal de impacto de 2J.

Las probetas prismáticas tipo SENB fueron mecanizadas a partir de la central de las probetas ISO multipropósito, con dimensiones nominales 4 x 10 x 52 mm^3. La pre-entalla en configuración V (45º de flanco) fue mecanizada utilizando una entalladora manual modelo 077097 (ZwickRoell, GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania). La longitud de la pre-entalla quedó comprendida entre el 45 y 55% del ancho (W) nominal de la probeta. La agudización de las mismas fue efectuada aplicando la técnica de ablación por femtolaser. Esta técnica minimiza la deformación plástica y acumulación de daño en la región de interés, efecto comúnmente encontrado en las técnicas de agudización por indentación mediante hoja de afeitar.

Con la finalidad de minimizar los efectos dinámicos debidos al equipo de impacto usado, se le colocó una cinta adhesiva elastomérica a la probeta en el punto de contacto con el péndulo durante el ensayo de impacto. De esta forma, el valor de carga máxima registrada durante la propagación de la grieta puede determinarse sin tanta incertidumbre. Sin embargo, el tiempo de contacto se ve incrementado debido al efecto de amortiguación, lo que impide, de forma precisa, determinar un parámetro de fractura basado en un criterio energético.

A partir de los trazos de fuerza vs. tiempo de contacto de impactor obtenidos, se procedió a determinar el factor de intensificación de tensiones (K_Q) al momento del inicio de la propagación de la grieta.

Para efectos comparativos, y asumiendo que el efecto amortiguador de la banda elastomérica en cada probeta tiene la misma contribución (para cada probeta se empleó una banda sin ser sometida impacto "nueva"), se determinó el trabajo específico de fractura (w_f) que puede ser considerado como un parámetro alternativo a la resistencia al impacto Charpy, según la ecuación 1.

$$w_f = \frac{U_{ruptura}}{L_s} \quad (1)$$

donde $U_{ruptura}$ es la energía total en el punto de fractura (en este caso donde se registra la fuerza de contacto máxima) y L_s es el ligamento de la sección resistente.

2.6 Análisis fractográfico.

Las superficies de fractura obtenidas en ambos grupos de ensayos fueron observadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (JSM-7001F, JEOL, Ltd. Tokio, Japón). Previo a la observación, las muestras fueron cubiertas con oro con un espesor de 15 nm y utilizando una corriente de 30 mA. La distancia de trabajo fue de 60 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Verificación de modificaciones estructurales.

La Figura 1 muestra los barridos de calentamiento controlado obtenidos de las muestras de probetas fabricadas a partir de las formulaciones preparadas y de

los materiales prístinos. En la Tabla 3 se recogen los parámetros calorimétricos obtenidos. El análisis se centrará en las señales relacionadas con la fase cristalina del sistema ya que las correspondientes a la fase amorfa (relacionadas con Tg) no presentan variaciones significativas apreciables debido a las características de la técnica empleada.

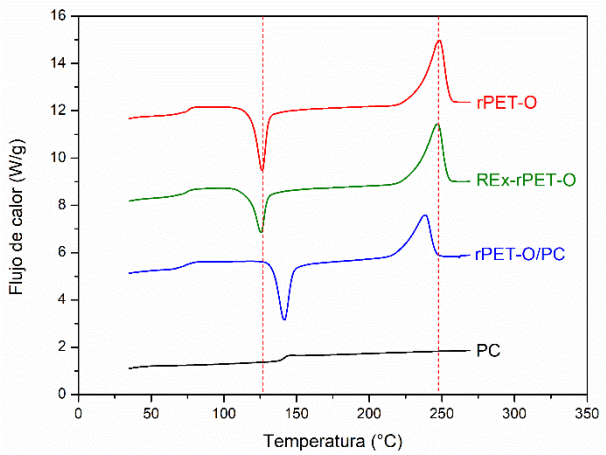


Figura 1 Barrido de calentamiento controlado a 10ºC.min^{-1} "as recieved" de los materiales en estudio.

Tabla 3. Parámetros calorimétricos obtenidos: Tcc (temperatura de máximo de cristalización en frio), Tm (temperatura pico de fusión), Xc-m (% de cristalización máxima generada), Xc (% de cristalinidad efectiva de la muestra).

Material	**Propiedad**			
	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	Xc-m (%)	X_c (%)
rPET-O	126,2	248,2	32	17
REx-rPET-O	123,7	246,8	29	18
rPET-O/PC	141,6	238,9	19	4

Se puede apreciar que los sistemas base rPET-O (modificación y mezcla) presentan el fenómeno de cristalización en frío típico de PET. Esto indica que, en las condiciones de procesamiento empleadas para su fabricación, las probetas no desarrollan el máximo de cristalinidad que es capaz de generar. Se observa claramente que la temperatura máxima de fusión se ve apreciablemente afectada en el sistema rPET-O/PC respecto a rPET-O y REx-rPET-O, lo que indica que los cristales generados presentan menor perfección. Este hecho es de esperar debido a la generación de un copolímero al azar que rompe la regularidad molecular del rPET-O.

Este copolímero, que actúa como agente compatibilizante de la posible fase PC superviviente, promueve que la habilidad de cristalización del sistema se limite. La evidencia de este efecto se obtiene al analizar el proceso de cristalización en frío: el sistema requiere de mayor temperatura durante el calentamiento para que pueda promoverse, por movilidad molecular, el crecimiento de cristales preexistentes o a partir de núcleos que no pudieron crecer durante el enfriamiento.

En el caso del REX-rPET-O, las modificaciones estructurales en cuanto a arquitectura de cadena pareciera traer menores consecuencias en la perfección de los cristales generados e inclusive en la cristalinidad efectiva desarrollada. Esto podría estar indicando que no ha habido modificación alguna, no obstante, ensayos reológicos del fluido en condiciones oscilatorias realizados (no mostrados aquí) permitieron corrobar que hay un alto grado de modificación de la arquitectura molecular puesto que la viscosidad y el módulo de almacenamiento (elasticidad del fluido) sufrieron un incremento en los valores de hasta un 40%.

3.2 Comportamiento mecánico a tracción

La Figura 2 muestra una selección de curvas tensión vs deformación ingenieril - σ vs ε (%) representativas obtenidas. En la Tabla 4 se recogen los principales parámetros mecánicos a tracción obtenidos.

Todos los materiales presentan el comportamiento típico de un material polimérico dúctil con la formación de cuello estable (cold-drawing). La propagación del cuello estable en materiales poliméricos es indicativa del fenómeno de endurecimiento por deformación. Se aprecia que dicho "endurecimiento" (nivel de tensiones alcanzado durante el cold-drawing, σ_f) pareciera incrementar en ambos sistemas (REX-rPET-O y rPET-O/PC) con respecto al rPET-O. En esta etapa del comportamiento (grandes deformaciones) es donde juega un papel importante la densidad de enredos moleculares. Ambos sistemas planteados promueven un incremento en el número de enredos moleculares, bien sea por la generación del copolímero o por la generación de ramificaciones.

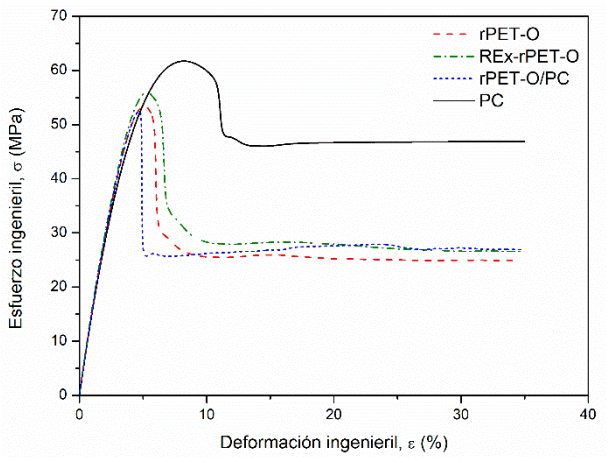


Figura 2. Curvas representativas σ vs ε

Tabla 4. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales ensayados.

Propiedad mecánica	rPET-O	REx-rPET-O	rPET-O/PC	PC
E (GPa)	2,28 ± 0,06	2,42 ± 0,2	2,30 ± 0,04	2,29 ± 0,02
σ_y (MPa)	54,9 ± 0,9	56,1 ± 0,4	51,5 ± 1,1	61,2 ± 0,5
ε_y (%)	3,9 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,3 ± 0,1	5,7 ± 0,01
σ_f (MPa)	25,9 ± 0,8	26,8 ± 0,4	26,4 ± 0,6	46,4 ± 0,3
$\varepsilon_{b\ (\%)}$	93,9 ± 28,5	95,3 ± 13,6	245,1 ± 11,1	91,9 ± 11,3

En cuanto al rango del comportamiento elástico y considerando las desviaciones estándar obtenidas, prácticamente no se presentan variaciones. Donde más se aprecian variaciones es en los parámetros relacionados con grandes deformaciones, desde el inicio de la cedencia hasta la ruptura.

Centrados en el inicio del comportamiento plástico (tensión a la cedencia, σ_y) se aprecia que el sistema rPET-O/PC presenta una disminución de σ_y (6%) y de la deformación registrada en ese momento ε_y (15%) respecto al rPET-O. Ambos valores permanecen prácticamente iguales en el caso del REx-rPET-O.

En lo que respecta a la etapa final del comportamiento plástico, se puede observar que la elongación a la ruptura (ε_b) del rPET-O/PC triplica el valor respecto al rPET-O. Especial atención merece el hecho de que la modificación reactiva de cambio de arquitectura molecular pareciera no modificar este parámetro. No obstante, se observa que la dispersión o variabilidad en esta etapa del comportamiento se ve bastante reducida (pasa de una dispersión realtiva del 30% en el rPET-O al 14% en el REx-rPET-O) disminuyendo al parecer, las posibles heterogeneidades en el sistema.

Claves para interpretar lo observado en el rango de comportamiento plástico se pueden obtener al analizar las superficies de rotura de los sistemas. Micrografías MEB de las mismas se presentan en la Figura 3. Se puede apreciar que en el rPET-O, además de un desgarro de la matriz se evidencia indicios de cavitación. En trabajos previos, esto ha sido relacionado con la cavitación de aglomerados de TiO_2 existentes, cuyo número parece disminuir en el caso del REx-rPET-O, lo que en cierta forma podría indicar que la proporción de aglomerados disminuya contribuyendo a una mejor estabilización del desgarro final, incidiendo en la dispersión del resultado obtenido. Para el caso del rPET-O/PC, aunado a la cavitación se evidencia un desgarro más estable. En este caso, dos fenómenos pueden estarse presentando con resultados sinérgicos. Por un lado, una disminución de la partícula de aglomerado y por otro, la aparición de una partícula adicional (gota de PC) de tamaño mucho menor que el aglomerado, ambas pueden estar cavitando y la cavitación puede estar resultando más efectiva en el alivio de la triaxialidad local, con lo que las condiciones de campos de tensiones locales requeridos para la cedencia del sistema se presentan a niveles de tensiones remotas aplicadas menores. Aunado a esto, habría que considerar la baja cristalinidad generada junto con la menor perfección cristalina en este sistema.

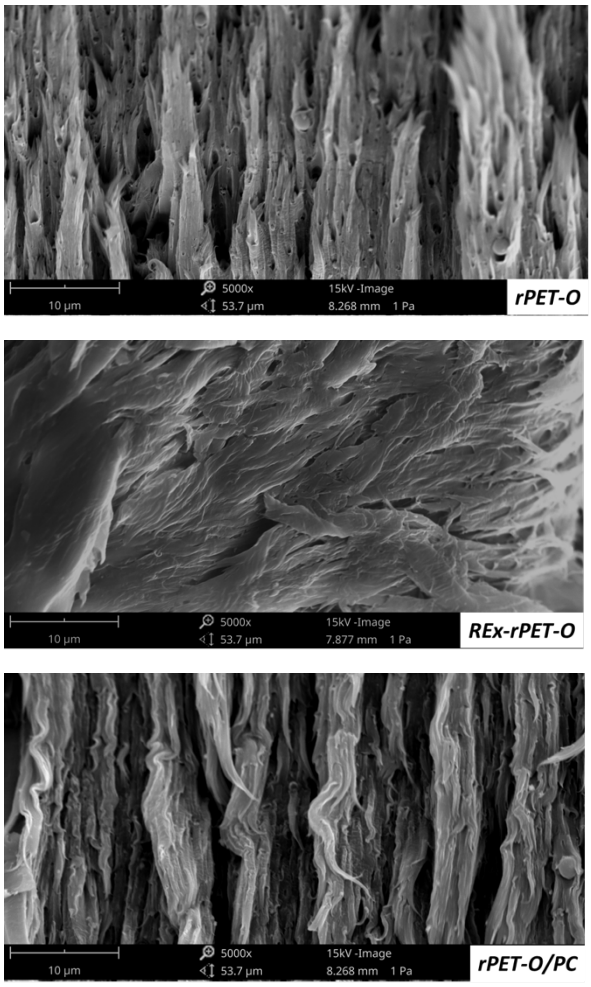


Figura 3. Micrografías MEB de las superficies de rotura de las probetas de tracción.

3.3 Comportamiento a fractura a alta velocidad de deformación

En la Figura 4 se presentan curvas representativas de fuerza vs tiempo de contacto de impactor y en la Tabla 5 se recogen los valores del factor de intensidad de tensiones (K_Q) y trabajo específico de fractura (w_f) para todos los materiales ensayados.

En todos los casos, las curvas revelan que los sistemas presentan un trazo característico de inicio y propagación de grieta en régimen elástico lineal. La Figura 4 también muestra, una zona encerrada en un círculo segmentado de color rojo que hace referencia al efecto del rebote final

de la cinta elastomérica con el martillo por lo que en el cálculo comparativo de w_f solo se tomó la determinación de trabajo efectuado hasta el registro de la fuerza máxima.

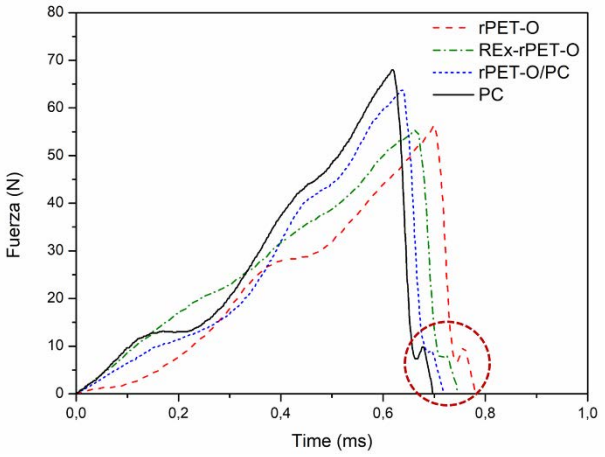


Figura 4. Curvas representativas fuerza vs tiempo de contacto del impactor para los sistemas ensayados.

Tabla 5. Valores del parámetro de intensidad de tensiones (K_Q) y trabajo específico de fractura (w_f) para los materiales ensayados.

Material	K_Q (MPa.m$^{1/2}$)	w_f (kJ/m^2)
rPET-O	1,27 ± 0,15	0,46 ± 0,24
REx-rPET-O	1,47 ± 0,20	0,51 ± 0,17
rPET-O/PC	1,52 ± 0,14	0,74 ± 0,20
PC	1,55 ± 0,12	0,61 ± 0,08

De la Tabla 5, se observa claramente que ambas modificaciones propuestas promueven un incremento del factor de intensificación de tensiones locales al momento del inicio de propagación de grieta, siendo el más evidente el del rPET-O/PC donde se alcanza un 20% de incremento. En términos energéticos (w_f), esto representa un aumento del 61%, en línea con lo anteriormente discutido a bajas velocidades de solicitación.

El análisis de las superficies de fractura reveló que todas las formulaciones presentan las características típicas de fractura frágil por generación de "crazes". En todos los casos se logra distinguir un patrón constituido por tres etapas claramente distinguibles (véase Figura 5):

a) Región de desgarro inicial (1): Corresponde al inicio de propagación de la grieta dentro de la craze previamente formada y ocasionada por la descohesión de las fibrillas de la zona activa de la craze. En este caso, la velocidad de avance de grieta (V_{grieta}) es inferior a la velocidad de crecimiento longitudinal de formación de craze (V_{craze}).

b) Región de propagación rápida dentro de la craze (2): Este régimen se presenta cuando la V_{grieta} se equipará con la V_{craze}, la ruptura pivota entre las caras superior e inferior de la craze.

c) Región de propagación descontrolada (3): En esta etapa la V_{grieta} supera la V_{craze} y esto desemboca en la generación del patrón típico de afluente de rio.

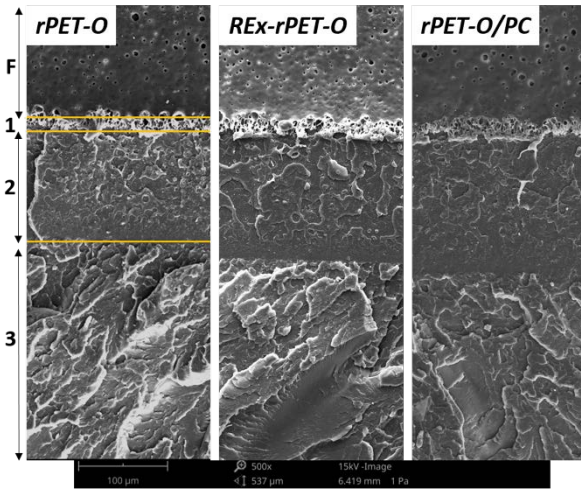


Figura 5. Micrografías MEB de las superficies de fractura. F: agudización femtoláser. Los números hacen referencia a las etapas de propagación descritas en el texto. Barra de escala = 100 μm.

Un análisis detallado de la región inicial (cerca de la pre-entalla agudizada, véase Figura 5) revela que, para las dos modificaciones planteadas, el tamaño de la región 1-2 aumenta sensiblemente en longitud comparado al rPET-O y siendo mayor en el rPET-O/PC. Esto implicaría que para alcanzar el régimen 3 de propagación, se requiera una mayor intensificación de tensiones.

Es importante acotar que este patrón de 3 regímenes, se repite de forma cíclica a lo largo de la longitud de ligamento como consecuencia de la desaceleración por consumo de energía cinética que sufre la grieta. En una observación a menores magnificaciones se apreció que el número de ciclos de repetición era en mayor proporción en el rPET-O/PC, lo que implicaría un mayor trabajo mecánico para la fractura completa del ligamento, es decir mayor w_f.

4. CONCLUSIONES

De las propuestas para la revalorización de rPET-O mediante técnicas de extrusión la que ofrece un mejor balance en el desempeño mecánico y a fractura es la que corresponde al mezclado con un 10% de PC. En este caso, las reacciones de intercambio químico promueven

la generación de un copolímero PET-PC al azar que actúa como compatibilizante “in situ” de fases.

Esta modificación limita la habilidad de cristalización del sistema lo que promueve que el campo de tensiones locales necesario para inicio de la cedencia del sistema se alcance de forma prematura en condiciones de bajas velocidades de solicitación.

En condiciones de alta velocidades de solicitación, dicha modificación ocasiona que las condiciones locales de tensión hidrostática crítica para el inicio, propagación y ruptura de crazes sean superiores, fomentando un incremento de la tenacidad a fractura del sistema.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación, a través de la Agencia Estatal de Investigación (AEI) por la financiación recibida para la ejecución del proyecto: UpECOBLENDS con Referencia PID2019-106518RB-I00/AEI/10.13039/501100011033.

REFERENCIAS

[1] E.D. Lago, C. Boaretti, F. Piovesan, M. Roso, A. Lorenzetti, M. Modesti, The effect of different compatibilizers on the properties of a post-industrial PC/PET blend, Mater. 12 (2019) 49.

[2] A. Taniguchi, M. Cakmak, The suppression of strain crystallization in PET through sub micron TiO_2 particle incorporation, Polymers 45 (2004) 6647-6654.

[3] D. Loaeza, J. Cailloux, O.O. Santana, M. Sanchez-Soto, M.Ll. Maspoch, Impact of titanium dioxide in the mechanical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate bottle waste: tensile and fracture behavior, Polymers 13 (2021) 310.

[4] J.J. Sanchez, O.O. Santana, A. Gordillo, M.LL. Maspoch, A.B. Martínez, Essential work of fracture of injection moulded samples of PET and PET/PC blends, European structural Integrity Society (ESIS) 32 (2003) 77-88.

[5] J.J. Sanchez, Comportamiento térmico y mecánico del Poli (Etilén Tereftalato) (PET) modificado con resinas poliméricas basadas en bisfenol-A, Tesis Ph.D. 2003.

[6] C. Carrot, S. Mbarek, M. Jaziri, Y. Chalamet, C. Raveyre, F. Prochazka, Inmiscible blends of PC and PET, current knowledge and new results: rheological properties, Macromol. Mater. Eng. 292 (2007) 693-706.

[7] M.V. Candal, M. Safari, M. Fernández, I. Otaegi, A. Múgica, M. Zubitur, G. Gerrica-Echevarria, V. Sebastián, S. Irusta, D. Loaeza, M. Ll. Maspoch, O.O. Santana, A. J. Müller, Structure and Properties of Reactively Extruded Opaque Post-Consumer Recycled PET. Polymers 13(20) (2021) 3531.

APLICACIONES EN LA INDUSTRIA

HACIA UN NUEVO CONCEPTO DE CAMINO DE FISURACIÓN: *EN LA ESTELA DE ANTONIO MACHADO*

Jesús Toribio

Grupo de Investigación en Fractura e Integridad Estructural (GIFIE), Universidad de Salamanca (USAL)
Campus Viriato, Avda. Requejo 33, 49022 Zamora, España
Correo-e: toribio@usal.es

RESUMEN

El presente artículo trata de avanzar hacia un nuevo concepto de camino de fisuración, cubriendo diferentes escalas de análisis (*enfoque multi-escala*), distintos puntos de vista (*enfoque multi-perspectiva*) y multi-dimensiones (*enfoque* 3D). Además, el enfoque inverso (camino de la fisura *versus* fisura con camino) proporciona la idea de caminos en fisuras, o caminos próximos a la fisura, en el marco conceptual de una integral independiente del camino próximo al extremo de la fisura (un camino cerca de la fisura, y una integral cuyo valor es independiente del camino específico), de forma tal que este artículo es un sincero tributo a James R. Rice y su *Integral J*, y sigue la estela del poeta español Antonio Machado.

PALABRAS CLAVE: nuevo concepto de camino de fisuración; enfoque multi-escala; enfoque multi-perspectiva; enfoque 3D; enfoque inverso; James R. Rice; Antonio Machado.

ABSTRACT

This paper tries to advance towards a new concept of crack path covering different length scales (*multi-scale approach*), distinct points of view (*multi-perspective approach*) and multi-dimensions (3D *approach*). In addition, the reverse approach to the concept (crack paths *versus* paths near cracks) provides the idea of paths in cracks, or paths near cracks, in the framework of the mathematical formulation of a path independent integral near a crack tip (a path near a crack, and an integral whose value is independent of the particular path), so that this paper is a heartfelt tribute to James R. Rice and his *J-Integral*, and follows the wake of the Spanish Poet Antonio Machado.

KEYWORDS: new concept of crack path; multi-scale approach, multi-perspective approach; reverse approach; 3D approach; James R. Rice; Antonio Machado.

1. INTRODUCCIÓN

En fractura, tolerancia al daño e integridad estructural, la idea de *camino de fisuración* juega un papel relevante. El artículo plantea una nueva idea de *camino de fisuración* a distintas escalas de análisis (*enfoque multi-escala*), distintos puntos de vista (*enfoque multi-perspectiva*) y distintas dimensiones (*enfoque* 3D).

2. ENFOQUE MULTI-ESCALA DEL CONCEPTO DE CAMINO DE FISURACIÓN.

Con respecto al perfil de fisuración/fractura en un plano vertical de análisis (es decir, perpendicular al frente de la fisura, suponiendo la misma contenida en un plano horizontal), dicho perfil de fisuración puede obtenerse utilizando fracto-materialografía (o fracto-metalografía) con el fin de obtener el *camino físico de fisuración* que puede evaluarse a diferentes escalas (macro- & micro-), como se explica en las secciones siguientes del artículo.

El análisis fracto-metalográfico, como el dios romano Jano, tiene dos caras: (i) por una parte, analiza la apariencia del camino (superficie) de fisuración/fractura (*fractografía*); (ii) por otra parte, estudia la interacción entre el camino específico de fisuración y la propia microestructura del material, revelada mediante sección, desbaste y pulido (*metalografía*), con énfasis en la relación entre microestructura y ruta de fisuración.

2.1. *Perfil del camino de macro-fisuración*

La Fig. 1 muestra la evolución de los caminos de fractura en aceros perlíticos bajo condiciones de fisuración asistida por hidrógeno (FAH), donde un cambio progresivo aparece en el perfil de macro-fisuración a medida que el grado de trefilado aumenta [1]. La Fig. 1a ofrece una vista 3D de las superficies de fractura, mostrando que la deflexión del camino de fractura aparece desde un cierto grado de trefilado (fisuración en modo mixto) comenzando *justo* en el extremo de la fisura de fatiga, es decir, no existe propagación sub-critica por FAH en modo I. La Fig. 1b muestra los parámetros geométricos describiendo el camino de fisuración, mientras que la evolución del perfil de fractura a medida que el grado de trefilado aumenta se da en la Fig. 1c.

En los primeros pasos de trefilado (aceros débilmente trefilados 0 y 1) el crecimiento de fisura se desarrolla en modo I durante la FAH. En los aceros 2 y 3 existe una deflexión brusca en la fisura asistida por hidrógeno (más pronunciada en el acero 3) generando una forma de fisura ondulada. En los aceros más fuertemente trefilados (4 a 6) la deflexión de fisura tiene lugar repentinamente tras la fisura de fatiga y el ángulo de desviación es aún mayor. Se observa bifurcación de la fisura a partir del extremo de la fisura de fatiga, i.e., existen dos direcciones de pre-daño (*embriones* de fisura), sólo uno de los cuales llega a convertirse en el camino de fractura final.

La Fig. 2 muestra la evolución de los caminos de fractura en aceros perlíticos bajo condiciones de disolución anódica localizada (LAD), donde un cambio progresivo aparece en el perfil de macro-fisuración a medida que el grado de trefilado aumenta [1]. La Fig. 2a ofrece una vista 3D de las superficies de fractura, mostrando que la deflexión del camino de fractura aparece desde un cierto grado de trefilado (fisuración en modo mixto) comenzando *a una cierta distancia* del extremo de la fisura de fatiga, es decir, existe *propagación sub-critica por DAL en modo I*. La Fig. 2b muestra los parámetros geométricos describiendo el camino de fisuración, mientras que la evolución del perfil de fractura a medida que el grado de trefilado aumenta se da en la Fig. 2c.

En los primeros pasos de trefilado (aceros débilmente trefilados 0, 1 y 2) el crecimiento de fisura se desarrolla en modo I durante la DAL. En el acero 3 existe una deflexión en la fisura asistida por el ambiente, evolucionando así desde el modo I hacia una propagación en modo mixto. En los aceros más fuertemente trefilados (4 a 6) la deflexión de fisura tiene lugar tras una cierta propagación por LAD en modo I x_I (*pequeña pero no nula*) tras la fisura de fatiga, el ángulo de desviación es aún mayor, y la propagación en modo mixto cubre una distancia x_{II} (proyección horizontal).

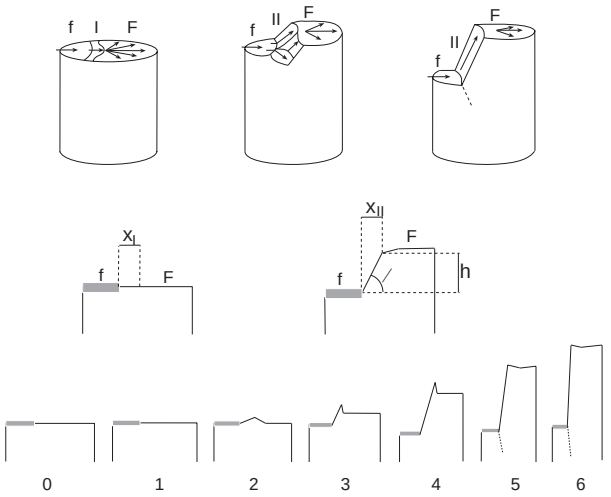


Fig. 1. Evolución con el trefilado de los *perfiles del camino de macro-fisuración* en aceros perlíticos progresivamente trefilados (condiciones ambientales de FAH): (a) apariencia general de las superficies de fractura; (b) parámetros geométricos que describen el camino de fisuración; (c) evolución de los perfiles de fractura; f: crecimiento de fisuras por fatiga; I: fisuración en modo I; II: fisuración en modo mixto; F: fractura final por clivaje en la situación crítica [1].

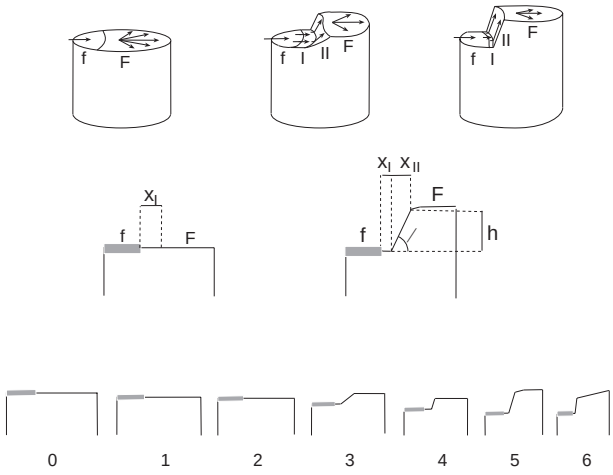


Fig. 2. Evolución con el trefilado de los *perfiles del camino de macro-fisuración* en aceros perlíticos progresivamente trefilados (condiciones ambientales de DAL): (a) apariencia general de las superficies de fractura; (b) parámetros geométricos que describen el camino de fisuración; (c) evolución de los perfiles de fractura; f: crecimiento de fisuras por fatiga; I: fisuración en modo I; II: fisuración en modo mixto; F: fractura final por clivaje en la situación crítica [1].

2.2. *Perfil del camino de micro-fisuración*

Toribio [2] publicó recientemente una revisión de trabajos sobre perfiles del camino de micro-fisuración (Fig. 3) en acero perlíticos progresivamente trefilados E0 y E6, donde el dígito indica el número de pasos de trefilado.

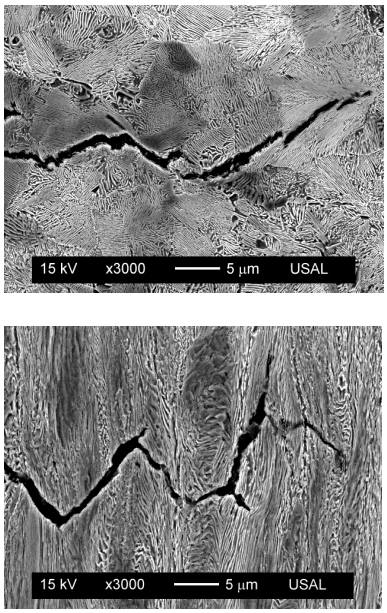


Fig. 3. *Perfiles del camino de micro-fisuración* en aceros perlíticos progresivamente trefilados E0 y E6, donde el dígito indica el número de pasos de trefilado.

Los perfiles (caminos) de micro-fisuración por fatiga son transcoloniales y translaminares, i.e., penetrando en las colonias de perlita y fracturando las láminas perlíticas, con deflexiones locales que producen un camino tortuoso en *zig-zag* con *rugosidad microestructural*. Por consiguiente, los aceros perlíticos progresivamente trefilados exhiben un *comportamiento en fatiga localmente multi-axial*.

El alambre de acero perlítico trefilado exhibe un camino de fisuración por fatiga con más micro-deflexiones que el acero perlítico laminado en caliente (Fig. 4), siendo las micro-deflexiones más cortas y el ángulo de micro-deflexión mayor en el trefilado que en el alambrón, i.e.:

$$\theta^{(0)} < \theta^{(7)} \quad (1)$$

$$d^{(0)} > d^{(7)} \quad (2)$$

Así pues, la frecuencia de las deflexiones en el camino de fisuración por fatiga se incrementa con el grado de trefilado, como se muestra en la Fig. 4.

Este camino de fisuración tortuoso es una explicación de la mejora del comportamiento en fatiga del alambre trefilado respecto al alambrón [3-6]. Con respecto a los perfiles de micro-fisuración por fatiga en el entorno del extremo de fisura, deflexiones y bifurcaciones son fenómenos clave [7,8].

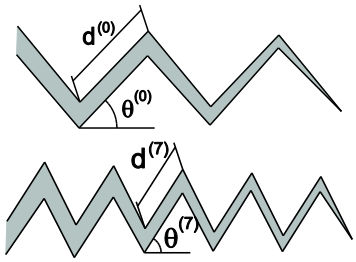


Fig. 4. Esquema de los caminos de fisuración por fatiga (perfiles del camino de micro-fisuración) en el acero perlítico laminado en caliente E0 (parte superior) y el acero fuertemente trefilado E7 (parte inferior).

3. ENFOQUE MULTI-PERSPECTIVA DE LA IDEA DE CAMINO DE FISURACIÓN.

Con respecto a la evolución del factor de aspecto de la macro-fisura (analizada en el plano horizontal que la contiene), este enfoque representa el análisis de la evolución del camino de fisuración en lo relativo al factor de aspecto (*enfoque multi-perspectiva*).

En lo que se refiere a la evolución del factor de aspecto de la macro-fisura en aceros perlíticos progresivamente trefilados, el problema fue abordado en [6]. En las macrografías de fatiga, tanto el alambrón perlítico laminado en caliente como el alambre fuertemente trefilado exhiben un frente elíptico de fisura (Fig. 5).

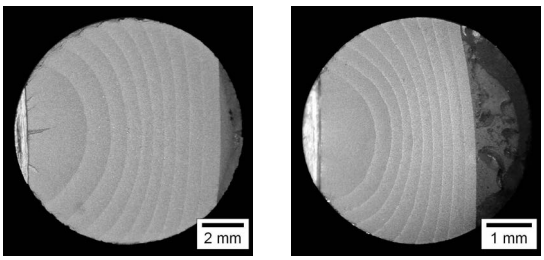


Fig. 5. Evolución de la forma de la fisura en los alambres E0 (alambrón laminado en caliente) y E7 (alambre de acero perlítico fuertemente trefilado).

Los aceros con nivel intermedio de trefilado exhiben un retardo en la zona central del frente de fisura (Fig. 6) debido a las tensiones residuales compresivas en dicha zona [9-11], produciendo así un *efecto gaviota*.

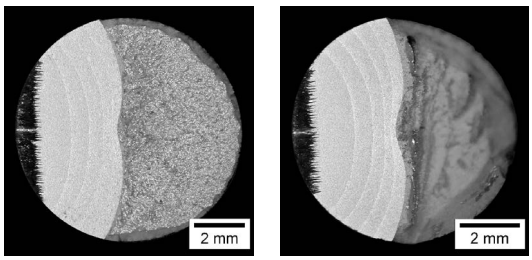
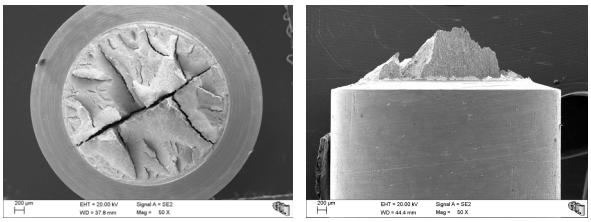


Fig. 6. Evolución de la forma de la fisura en los alambres intermedios E2 (izquierda) y E4 (derecha).

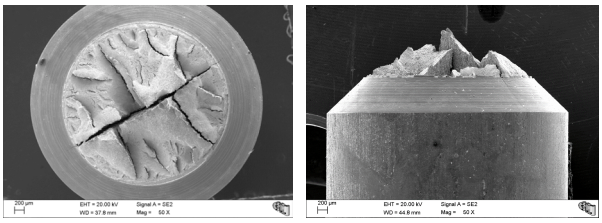
4. ENFOQUE TRIDIMENSIONAL (3D) DE LA IDEA DE CAMINO DE FISURACIÓN: *UN TRIBUTO AL CICLISTA LUIS OCAÑA Y AL PINTOR CASPAR DAVID FRIEDRICH*

Como se explica en publicaciones anteriores [12-15], tras el trefilado de aceros perlíticos, las consecuencias del *microdaño translaminar por deformación cortante* en la perlita sobre el camino de fisuración/fractura se reflejan en una ruta de fractura preferente atravesando la zona dañada (orientada en dirección cuasi-paralela al eje del alambre o dirección de trefilado), y por tanto una deflexión de unos 90º en el camino de fractura, originando escalones/paredes de propagación, tal como se muestra en las Figs. 7 y 8 que incluyen mapa (planta) y perfil (alzado) de fractura en probetas con entalla en V a 30º y 90º, fracturadas bajo solicitación axial.



(a) (b)

Fig. 7. Mapa (a) y perfil (b) de fractura en una muestra con entalla en V (30º) de un acero fuertemente trefilado E7.



(a) (b)

Fig. 8. Mapa (a) y perfil (b) de fractura en una muestra con entalla en V (90º) de un acero fuertemente trefilado E7.

Las Figs. 7 y 8 representan un enfoque tridimensional (3D) del propio camino de fisuración (o camino de fractura 3D). Realmente, cualquier fisura en un material representa una discontinuidad 2D y, por lo tanto, el camino de fisuración/fractura es 3D en el frecuente caso de propagación en modo mixto en el que la fisura se sale de su plano original, motivada o bien por el tipo de solicitación multiaxial o bien por la presencia de anisotropía microestructural con caminos de menor resistencia, pudiendo acuñarse el concepto innovador de camino de menor resistencia a la fisuración, o *ruta de resistencia mínima* (*weakest path*, en inglés),

En cuanto a la Fig. 7b, su topografía tridimensional (3D) de fractura recuerda al Monte Cervino (*Cervin* o *Matterhorn*) y al *Col du Galibier* como se aprecia en la Fig. 9, siendo la última una de las montañas míticas del Tour de Francia.

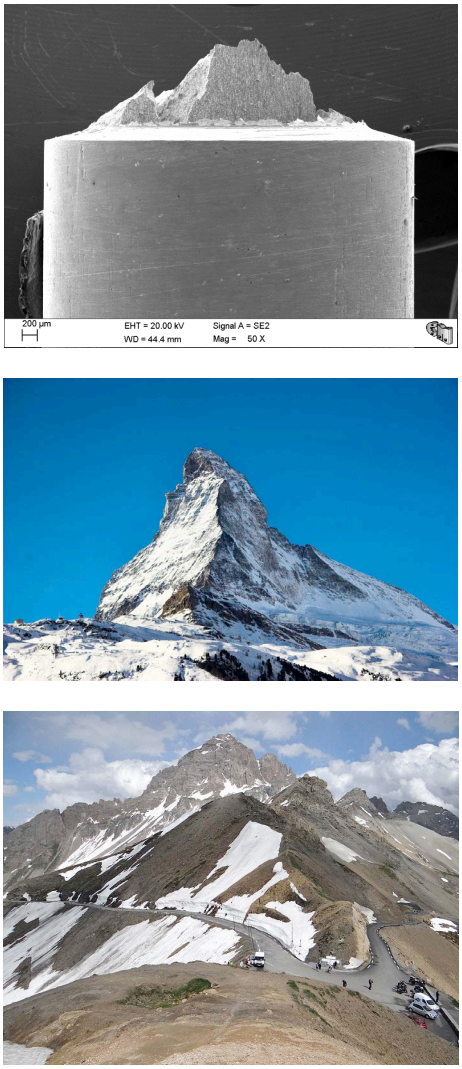


Fig. 9. Perfil de fractura en una muestra con entalla en V (30º) de un acero fuertemente trefilado E7 (foto superior), Monte Cervino (*Cervin* o *Matterhorn*, foto intermedia) y *Col du Galibier* (foto inferior).

En este punto del artículo, el autor desea glosar la figura del grandísimo Luis Ocaña (Fig. 10), leyenda del ciclismo español y, probablemente, el mejor ciclista español de todos los tiempos debido a su extraordinaria clase (nadie como él se sentaba en la bicicleta), aunque en este párrafo debe citarse al impresionante trío formado por el conquense Luis Ocaña (genial con sus gestas en el Tour de Francia), el navarro Miguel Indurain (imperial con sus cinco Tours de Francia) y el madrileño Alberto Contador (el primero en cuanto a Grandes Vueltas ganadas, incluyendo varios Tours).

Así mismo, debe mencionarse a todos los ganadores españoles del Tour de Francia. Así pues, los siete ciclistas españoles ganadores del Tour de Francia son: Federico Martín Bahamontes (1959), Luis Ocaña (1973), Pedro Delgado (1988), Miguel Indurain (1991, 1992, 1993, 1994, 1995), Óscar Pereiro (2006), Carlos Sastre (2008) y Alberto Contador (2007 y 2009).

Mención especial merece Luis Ocaña por sus dos gestas míticas en la historia del Tour, dos escapadas antológicas en 1971 y 1973. La primera gesta tuvo lugar el caluroso día del **8 de julio de 1971** (fecha inscrita en letras de oro en la historia del deporte español), etapa de Orcières-Merlette, en la que Luis Ocaña conquistó el maillot amarillo en dicha cima tras un ataque antológico nada más salir de Grenoble y una impresionante fuga de 117 kilómetros (60 de ellos en solitario).

Tras esta hazaña prodigiosa (realmente, se trató de una *exhibición de leyenda*), y con el Tour de Francia virtualmente ganado por Luis Ocaña, la coronación en París quedó finalmente en el limbo, pues se la llevó un destino inesperado trágico y cruel: una tormenta en el descenso del *Col de Menté* el infausto día del 12 de julio de 1971, como recuerda una placa en homenaje a Luis Ocaña (ganador moral de aquel Tour de 1971) en el propio puerto de montaña (Fig. 11).

La segunda gesta de leyenda la protagonizó Luis Ocaña durante el Tour de 1973 que tan brillantemente ganó, en concreto el **10 de julio de 1973** en la brutal etapa con final en la cima de *Les Orres* (el presente año 2023 se cumplen 50 años de aquella gloriosa hazaña) en una tremenda escapada coronando una serie legendaria de puertos de montaña, a saber: (i) *Col de la Madeleine*; (ii) *Col du Telegraphe*; (iii) *Col du Galibier* (Fig. 9); (iv) *Col d'Izoard* para finalizar en la cima de *Les Orres*.

Fig. 10. Luis Ocaña

Fig. 11. Placa dedicada a Luis Ocaña (*In Memoriam*) tras su accidente en el *Col de Menté* el 12 de julio de 1971.

Por su parte, la Fig. 8b recuerda y evoca, teniendo en cuenta su topografía tridimensional (3D), el cuadro del pintor romántico alemán Caspar David Friedrich con el título *El mar de hielo*, tal como muestra la Fig. 12.

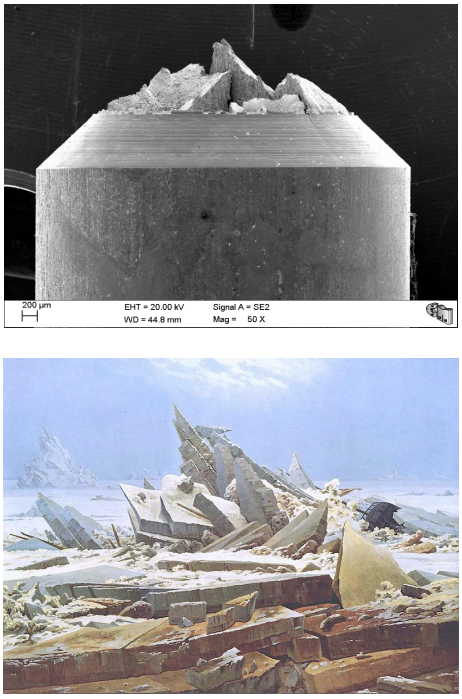


Fig. 12. Perfil de fractura en una muestra con entalla en V (90º) de un acero fuertemente trefilado E7 (foto superior) y cuadro *El mar de hielo* del pintor Caspar David Friedrich (foto inferior).

5. OTROS CAMINOS: *TRIBUTO ESPIRITUAL A SANTA TERESA DE JESÚS*

En un artículo sobre caminos de fisuración resulta tentador pensar en caminos de desgarro personal, y evocar el *Camino de Perfección* de Santa Teresa de Jesús. La Fig. 13 ofrece el *Éxtasis de Santa Teresa* de Bernini.

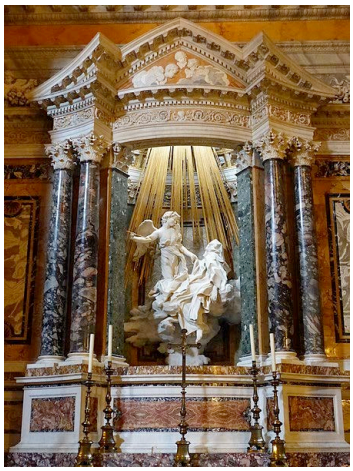


Fig. 13. *Éxtasis de Santa Teresa* de Bernini.

6. ENFOQUE INVERSO DE LA IDEA DE CAMINO DE FISURACIÓN: *UN TRIBUTO CIENTÍFICO A JAMES R. RICE*

El enfoque inverso al propio concepto de camino de fiisuración (camino de la fisura *versus* fisura con camino) proporciona la idea de caminos en fisuras, o caminos próximos a la fisura, en el propio marco conceptual de una integral independiente del camino próximo al extremo de fisura (un camino cerca de la fisura, y una integral cuyo valor es independiente del camino específico), de forma tal que este artículo es un sincero tributo a James R. Rice y su *Integral J*.

7. CONCLUSIONES

El artículo propone un nuevo concepto de camino de fisuración, con cuatro enfoque innovadores:

(i) Un enfoque multi-escala (macro- & micro-): *perfil del camino de fisuración*.

(ii) Un enfoque multi-perspectiva: *evolución del factor de aspecto*.

(iii) Un enfoque multi-dimensional: *evolución del frente de fisura en tres dimensiones* (3D)

(iv) Un enfoque inverso: caminos de fisuración *versus* caminos próximos a la fisura.

EPÍLOGO: SIGUIENDO LA ESTELA DE ANTONIO MACHADO

La idea fundamental de *camino de fisuración* rememora el famoso verso del poeta español Antonio Machado: "se hace camino al andar", puesto que no existe un camino previo, sino que el camino se construye paso a paso, a medida que crece la fisura.

Los versos de Antonio Machado siguen a continuación:

Caminante, no hay camino,
se hace camino al andar
.....
Caminante, no hay camino
sino estelas en el mar.

Así pues, este artículo pretende seguir la estela de Antonio Machado, y la bella idea poética de las estelas en el mar proporciona un sentido tributo a poetas y marinos.

In Memoriam

El autor desea dedicar este artículo a su amigo Antonio Paz Bernárdez, marino y profesor, fallecido en 2022.

REFERENCIAS

[1] Toribio, J., 2017. Stress Corrosion Cracking of Progressively Cold-Drawn Pearlitic Steels: *From Tintoretto to Picasso*. Procedia Structural Integrity 5, 1439-1445.

[2] Toribio, J., 2018. Microstructure-Based Anisotropic Fatigue Behavior of Hot Rolled and Cold Drawn Pearlitic Steel Wires and the Corresponding Crack Paths: *Following the Wake of Antonio Machado and Fray Luis de León*. Procedia Structural Integrity 9, 317-322.

[3] Toribio, J., Toledano, M., 1999. Fatigue Behaviour of Progressively Drawn Steels, *Proceedings of the Seventh International Fatigue Congress* (Wu X.R. and Wang Z.G., editors), Beijing, June, EMAS, West Midlands.

[4] Toribio, J., Toledano, M., 2000. Fatigue and Fracture Performance of Cold Drawn Wires for Prestressed Concrete. Construction and Building Materials 14, 47-53.

[5] Toribio, J., González, B., Matos, J.C., 2007. Fatigue Cack Propagation in Cold Drawn Steel. Materials Science and Engineering A468-470, 267-272.

[6] Toribio, J., González, B., Matos, J.C., 2008. Multi-Scale Approach to the Fatigue Crack Propagation in High-Strength Pearlitic Steel Wires. Journal of ASTM International 5, 1-15.

[7] Toribio, J., Matos, J.C., González, B., 2021. Numerical Modeling of Plasticity-Induced Fatigue Crack Growth Retardation Due to Deflection in the Near-Tip Area. Metals 11, 541.

[8] Toribio, J., González, B., Matos, J.C, 2021. Effect of the Crack Tip Bifurcation on the Plasticity-Induced Fatigue Propagation in Metallic Materials. Materials 14, 3385.

[9] Toyosada, M., Niwa, T., Sakai, J., 1997. Physical Meaning of ΔK_{RP} and Fatigue Crack Propagation in the Residual Stress Distribution Field. International Journal of Fatigue 19, S161-S166.

[10] Vasudevan, A.K., Sadananda, K., Glinka, G., 2001. Critical Parameters for Fatigue Damage. International Journal of Fatigue 23, S39-S53.

[11] Cai, C.Q., Shin, C.S., 2005. A Normalized Area-Compliance Method for Monitoring Surface Crack Development in a Cylindrical Rod. International Journal of Fatigue 27, 801-809.

[12] Toribio, J., Ayaso, F.J., 2020. On the Necessity of Triaxiality and Microstructural Orientation to Produce Anisotropic Fracture in Cold Drawn Pearlitic Steel: *Resembling John Ford's Monument Valley*. Procedia Structural Integrity 28, 2416-2423.

[13] Toribio, J., Ayaso, F.J., 2021. On the Cleavage Hoop Stress Responsible for Crack Path Deflection and Notch-Induced Anisotropic Fracture in Cold Drawn Pearlitic Steel: *Revisiting John Ford's Monument Valley*. Procedia Structural Integrity 33, 1219-1224.

[14] Toribio, J., Ayaso, J., Rodríguez, R., Balboa, I., 2022. Papel clave de las pseudocolonias perlíticas en la fractura anisótropa de muestras entalladas en "V" de aceros perlíticos trefilados. Revista Española de Mecánica de la Fractura 3, 57-62.

[15] Toribio, J., Ayaso, J., Rodríguez, R., Balboa, I., 2022. Microdaño translaminar generado por el trefilado en aceros perláticos: Efecto sobre la fractura anisótropa. Revista Española de Mecánica de la Fractura 3, 107-112.

PINTURA Y MECÁNICA DE FRACTURA

Jesús Toribio

Grupo de Investigación en Fractura e Integridad Estructural (GIFIE), Universidad de Salamanca (USAL)
Campus Viriato, Avda. Requejo 33, 49022 Zamora, España
Correo-e: toribio@usal.es

RESUMEN

Este artículo ofrece un enfoque no convencional e innovador sobre la relación entre *pintura* y *mecánica de fractura* sobre la base de investigación del autor sobre fractura e integridad estructural de aceros perlíticos progresivamente trefilados, fracturados en ambiente inerte y agresivo (como casos particulares importantes, se analizan los fenómenos de fisuración asistida por el ambiente, fisuración por corrosión bajo tensión, fisuración asistida por hidrógeno, fractura asistida por hidrógeno y fragilización por hidrógeno, así como los caminos de fisuración por fatiga & fractura en ambiente inerte y agresivo) en el marco conceptual de las reflexiones del autor sobre la filosofía del arte y las humanidades, y su relación con la ciencia. En el presente artículo se establecen conexiones y enlaces novedosos entre fatiga, mecánica de fractura e integridad estructural de barras y alambres de acero perlítico eutectoide (por un lado) y pintura (por otro lado).

KEYWORDS: pintura; mecánica de fractura; integridad estructural; fisuración por fatiga; fisuración asistida por el ambiente; fisuración por corrosión bajo tensión, fisuración asistida por hidrógeno; fractura asistida por hidrógeno, fragilización por hidrógeno; caminos de fisuración por fatiga; caminos de fisuración por fractura; caminos de fisuración asistida por el ambiente; perlita; láminas de ferrita/cementita; pseudocolonias perlíticas; acero de pretensado; acero perlítico trefilado.

ABSTRACT

This paper offers an innovative and unconventional approach to the relationship between *painting* and fracture mechanics on the basis of previous research of the author in the field of fracture and structural integrity of cold drawn pearlitic steel in inert and aggressive environments (environmentally assisted cracking, stress corrosion cracking, hydrogen assisted cracking, hydrogen assisted fracture and hydrogen embrittlement being important specific cases, as well as the analyses in each particular situation of fatigue & fracture crack paths in inert and corrosive media), in the conceptual framework of his thoughts and reflections about the philosophy of arts and humanities and its relation with science. In the present paper, novel connections and links are established between fatigue, fracture mechanics & structural integrity of progressively cold drawn pearlitic eutectoid steel bars and wires (on one side) and painting (on the other side).

PALABRAS CLAVE: painting; fracture mechanics; structural integrity; fatigue cracking; environmentally assisted cracking; stress corrosion cracking; hydrogen assisted cracking; hydrogen assisted fracture; hydrogen embrittlement; fatigue crack paths; fracture crack paths; environmentally-assisted crack paths; pearlite; ferrite/cementite lamellae; pearlitic pseudocolonies; pearlitic steel; prestressing steel; cold-drawn pearlitic steel.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, el autor del presente artículo ha desarrollado ciertas ideas con el ánimo de establecer una conexión innovadora entre arte y ciencia. Este artículo se focaliza sobre una de las materias clave desarrolladas en el citado marco conceptual: la relación entre *pintura* y *mecánica de fractura*.

2. PINTURA Y MECÁNICA DE FRACTURA

Como describe Toribio [1,2] la curvatura de las láminas de cementita en *aceros perlíticos fuertemente trefilados* recuerda la textura con líneas curvadas de la pintura del holandés Vincent van Gogh, de modo que podría denominarse *textura de van Gogh* (TVG), cf. los dos cuadros de la Fig. 1.

En el caso de los *aceros débilmente trefilados*, su microestructura es cuasi-plana, de modo que las secciones metalográficas están constituidas por líneas rectas asociadas con la perspectiva renacentista del pintor Raffaello Sanzio, i.e., perspectiva de la pintura de Raffaello o *perspectiva de la pintura renacentista* (PPR), aunque dicha estructura visual (con el punto de fuga) aparece también en la pintura clásica del genio español Velázquez, cf. Fig. 2.

Fig. 1. Pinturas de Vincent van Gogh: *Starry Night* & *Noon Rest.*

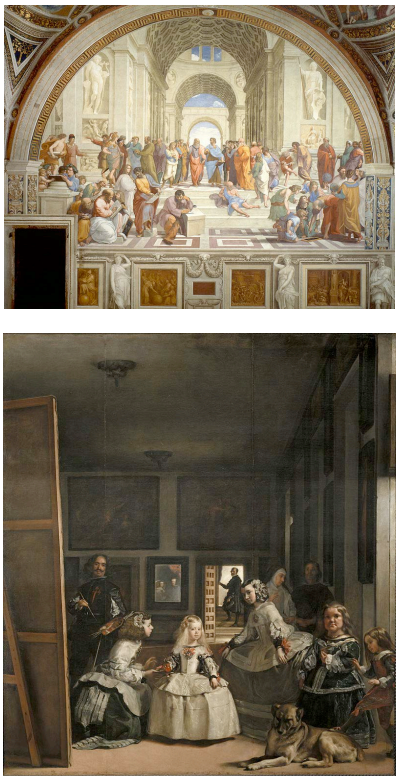


Fig. 2. Pinturas de Rafaello Sanzio (*Scuola di Atene*) & Velázquez (*Las Meninas*).

Jesús Toribio [3] analizó el comportamiento de aceros perlíticos progresivamente trefilados frente al fenómeno de *fisuración por corrosión bajo tensión* (FCT) en los regímenes anódico y catódico de potencial electro-químico. El régimen anódico produce el fenómeno de *disolución anódica localizada* (DAL), mientras que en el régimen catódico predomina el fenómeno particular de *fisuración asistida por hidrógeno* (FAH).

El comportamiento frente a la FCT (FAH & DAL) de acero perlítico laminado o débilmente trefilado tiene lugar en modo I con camino de fisuración recto, y puede asociarse con la perspectiva lineal y el punto de fuga de la pintura clásica de *Tintoretto* (Fig. 3; izqda).

Por otra parte, el comportamiento frente a la FCT (FAH & DAL) es en modo mixto siguiendo un camino de fisuración bifurcado o deflectado, y de este modo puede asociarse con el cambio de punto de vista característico de la pintura cubista de *Picasso* (Fig. 3; dcha).

Fig. 3. Pinturas de Tintoretto (*La lavanda dei piedi*) & Picasso (*Three musicians*).

Con respecto a fractura inducida por entallas (que causan un incremento de triaxialidad en la muestra), Toribio [4] mostró que los aceros fuertemente trefilados exhiben, al fracturarse en presencia de entallas, un perfil de fractura que recuerda el fondo montañoso del cuadro *El Tributo* de Massacio (TM) representado en la Fig. 4. Así pues, el perfil de fractura anisótropa que aparece en los aceros fuertemente trefilados puede denominarse *topografía del Tributo de Masaccio* (TTM), y esta idea representa un *Tributo a Masaccio.*

Fig. 4. Masaccio: *El Tributo.*

Como describe Toribio [5], la fractura anisótropa de acero perlítico progresivamente trefilado (que exhibe *fisuras poligonales deflectadas*, lo cual se asocia con la *propagación en modo mixto*) recuerda la *pintura cubista* de Pablo Picasso (Fig. 5), no sólo por la línea quebrada (*fracturada*) tras la deflexión/desviación de la fisura en su camino de propagación, sino también debido a una *modificación cierta del punto de vista en la pintura*.

Fig. 5. Pinturas de Picasso: *Les Demoiselles d'Avignon (detalle)* & *Woman in Hat and Fur Collar (Marie-Thérèse Walter)*.

Dicho comportamiento anisótropo en fractura se expresa en forma de *cambios bruscos en el camino de fisuración* y muy diferentes líneas (*rayos*), también evoca la *pintura rayonista* de Mijail Larionov (Fig. 6) en la cual muchas líneas rectas (i.e., muchos rayos o direcciones) definen el objeto pictórico.

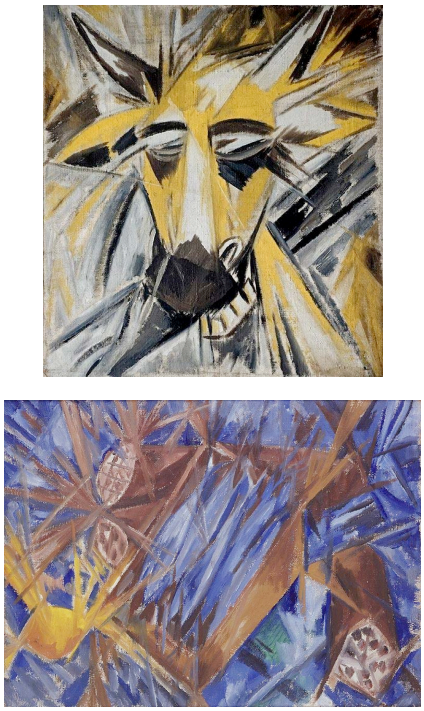


Fig. 6. Pinturas de Mijail Larionov: *Bull's Head* & *Rayonist Sausages and Mackerel*.

Las *diferentes direcciones de propagación* definidas por los caminos de fisuración en acero perlítico trefilado también evocan la pintura de Natalia Goncharova (Fig. 7), el otro miembro clave del movimiento artístico (pictórico) denominado escolásticamente *rayonismo*, el cual fue lanzado sobre la base de la *Física* moderna y el descubrimiento de los *Rayos X* en el siglo XX.

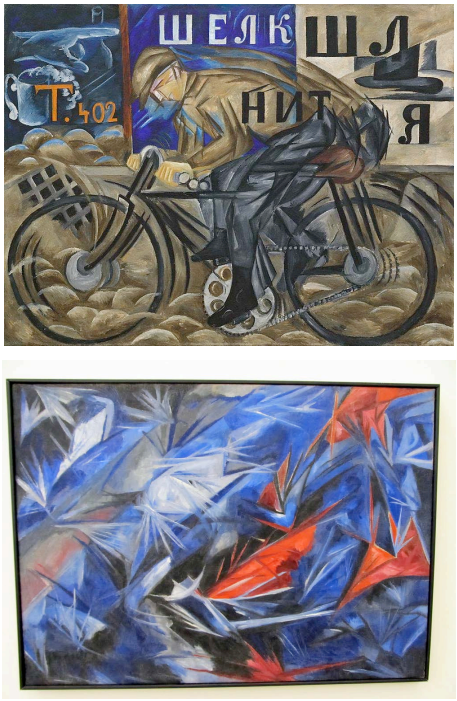


Fig. 7. Pinturas de Natalia Goncharova: *Cyclist* & *Rayonist Sea*.

Como reporta Toribio en investigaciones previas [6,7], los aceros perlíticos fuertemente trefilados exhiben en su camino de fisuración asistida por hidrógeno (CFAH) evidencia de un comportamiento en fractura muy marcadamente anisótropo que se manifiesta en la fisuración mediante un ángulo de deflexión próximo a 90º, lo cual permite evocar una de las obras maestras de la pintura occidental: el *Cristo Muerto* de Mantegna (Fig. 8).

Fig. 8. Pintura de Mantegna: *Cristo Muerto*.

Este cuadro exhibe poderosamente un relevante e innovador (no convencional) punto de vista de la imagen de Jesucristo en escorzo, es decir, rotado 90º con respecto a las perspectivas tradicionales en la iconografía de Cristo crucificado presente en la pintura clásica, por lo cual puede hablarse, en este caso, de la *Perspectiva del Cristo Muerto de Mantegna* (PCMM), que se asocia con la deflexión/desviación perpendicular de la fisura en aceros perlíticos fuertemente trefilados.

Con ánimo de finalizar la presente sección del artículo, se incluye la imponente imagen del *Cristo Crucificado*, obra maestra de Velázquez en la que se adopta el punto de vista tradicional con la imagen de Jesucristo en la Cruz dispuesta verticalmente (Fig. 9), y el Soneto de Miguel de Unamuno: *La oración del ateo*.

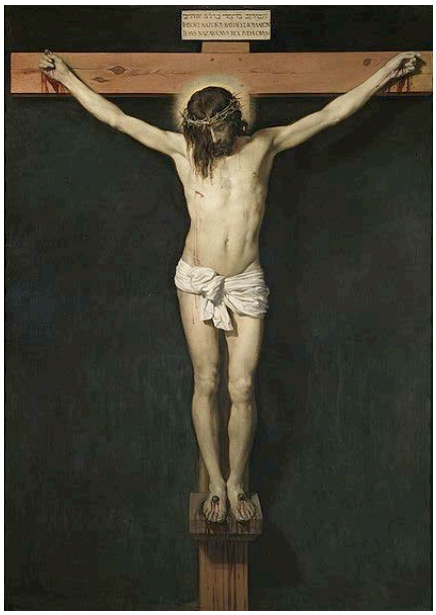


Fig. 9. Pintura de Velázquez: *Cristo Crucificado.*

Oye mi ruego Tú, Dios que no existes,
y en tu nada recoge estas mis quejas,
Tú que a los pobres hombres nunca dejas
sin consuelo de engaño. No resistes

a nuestro ruego y nuestro anhelo vistes.
Cuando Tú de mi mente más te alejas,
más recuerdo las plácidas consejas
con que mi ama endulzóme noches tristes.

¡Qué grande eres, mi Dios! Eres tan grande
que no eres sino Idea; es muy angosta
la realidad por mucho que se expande

para abarcarte. Sufro yo a tu costa,
Dios no existente, pues si Tú existieras
existiría yo también de veras.

Miguel de Unamuno: *La oración del ateo*.

3. CONCLUSIONES

En lo relativo a la relación entre pintura y mecánica de fractura, este artículo establece un vínculo conceptual entre la curvatura de la cementita en aceros perlíticos trefilados *(cementita curvada*) y la pintura de Vincent van Gogh, mientras que la cementita planar en aceros perlíticos laminados es asocia con la pintura clásica de Raffaello, Tintoretto or Velázquez.

El comportamiento en fractura de aceros perlíticos fuertemente trefilados recuerda la pintura de Masaccio si se usan muestras entalladas; si se usan muestras fisuradas (que contienen fisuras poligonales deflectadas, propagación en modo mixto y cambios bruscos en el camino de fisuración), el perfil de fractura recuerda la *pintura cubista* del español Pablo Picasso, así como la *pintura rayonista de* Mijail Larionov, y también la de Natalia Goncharova. Avanzando aún más en esta idea, la deflexión perpendicular (90º) del camino de fractura en aceros perlíticos fuertemente trefilados remite a la *Perspectiva del Cristo Muerto de Mantegna* (PCMM).

Agradecimientos institucionales

El autor desea agradecer la financiación proporcionada por las siguientes instituciones españolas nacionales: Ministerio de Ciencia y Tecnología (MICYT; Proyecto MAT2002-01831), Ministerio de Educación y Ciencia (MEC; Proyecto BIA2005-08965), Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN; Proyecto BIA2008-06810), Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO; Proyecto BIA2011-27870), así como la institución regional Junta de Castilla y León (JCyL; Proyectos SA067A05, SA111A07 and SA039A08).

Agradecimientos personales

La relación entre arte y ciencia desarrollada en este artículo es el resultado del amable y cálido apoyo proporcionado al autor por científicos prominentes en el campo académico de la mecánica de fractura e integridad estructural, y que han organizado congresos científicos internacionales, en el marco de los cuales se presentaron artículos basados en esta suerte de enfoque mixto (*arte & ciencia*), muchas veces en Conferencias Plenarias (*Keynote*) por Invitación.

El autor agradece vivamente dicho apoyo, en particular a los siguientes científicos: Professors Petros Sofronis and Alberto Carpinteri (ICF 11, Torino, 2005); Dr. Giovanna Gabetta and Professor Gabriella Bolzon (NATO Workshop, Biskra, 2010); Professors Robert Goldstein, Valery Shlyannikov and Yury Matvienko (ECF19, Kazan, 2012); Professors Masahiro Endo and

Ryuichiro Ebara (University of Fukuoka, 2013); Professor Yukitaka Murakami (HYDROGENIUS & I2CNER MEETING, Fukuoka, 2013); Professor Yury Matvienko (NT2F, Moscow, 2013), Professors Masao Sakane and Andrea Carpinteri (ICMFF 10; Kyoto, 2013); Professor Zhiliang Zhang (ECF20, Trondheim, 2014); Professors Francesco Iacoviello, Luca Susmel, Donato Firrao and Giuseppe Ferro (IGF24, Urbino, 2017); Professors Gabriella Bolzon and Hryhoriy Nykyforchyn (NATO Workshop, Lviv, 2017); Professor Ferri Aliabadi (FDM 2017, Florence, 2017); Doctors Pedro Moreira and Paulo Tavares (ICSI 2017, Madeira, 2017); Ms. Carrie K. Tsui (CCESG 2018, ICACAR 2018 & CMSME 2018, Bangkok, 2018); Professor Nao-Aki Noda (MSAM 2018, Kitakyushu, 2018); Professor Paulo Reis (PCF 2018; Covilhã, 2018); Ms. Emma Wang (ICEMA 2018 & ICSREE 2018, Zamora, 2018); Professor Francesco Iacoviello (IGF25, Cassino, 2018); Professor Magd Abdel Wahab (FFW 2018, Ghent, 2018); Ms. Nancy Huang (ICDMM 2018 & ICMESM 2018, Okinawa, 2018); Ms. Anita Mathews (Energy Meeting ICRNE, Las Vegas, 2018); Professor Ferri Aliabadi (FDM 2018, Sevilla, 2018); Ms. Emma Wang (ICEMA 2019 & ICSREE 2019, Beijing, 2019); Prof. Valery Kharchenko (MSAM 2019, Kiev, 2019); Professor Esteban Broitman (PCM 2019, Bangkok, 2019); Ms. Tammy Luo (ICDMM 2019 & ICMESM 2019, Salamanca, 2019); Doctors Pedro Moreira and Paulo Tavares (ICSI 2019, Madeira, 2019); Professors Gabriella Bolzon and Hryhoriy Nykyforchyn (NATO Workshop, Lviv, 2019); Professors Francesco Iacoviello and Stavros Kourkoulis & Dr. Ermioni Pasiou (*Noni*) (MedFract1, Athens, 2020); Ms. Emma Wang (ICEMA 2020 & ICSREE 2020, Virtual, 2020); Professor Luis Filipe Borrego (VIbCSI1, Virtual, 2020); Professor Francesco Iacoviello (VECF1 & VESS1, Virtual, 2020), Professor Francesco Iacoviello (IGF26, Virtual, 2021), Doctors Pedro Moreira and Paulo Tavares (ICSI 2021, Madeira, Virtual, 2021); Professors Francesco Iacoviello and Sabrina Vantadori (CP 2021, Virtual, 2021), Professor Hryhoriy Nykyforchyn (VDMDP1, Lviv, Virtual, 2021); Professor Francesco Iacoviello (MedFract2, Catania and Virtual, 2022); Professor Magd Abdel Wahab (FFW 2022, Ghent, Virtual, 2022).

Este artículo se escribió durante el mes de febrero de 2023. El autor desea dedicárselo a su esposa Lourdes Menárguez, a su hija Ana Lym Toribio y a su hijo Juan Sun Toribio por el cariño, paciencia y apoyo que siempre le han brindado, así como por los momentos de disfrute entre intervalos de trabajo científico extenuante.

In Memoriam

El artículo se dedica a la memoria de los Profesores Keith Miller y Dominique Francois, maestros y amigos, cuya acción pionera y entusiasta permitió el desarrollo de la Sociedad Europea de Integridad Estructural: *European Structural Integrity Society* (ESIS), *formerly the European Group on Fracture* (EGF), cf. Fig. 10. El artículo se dedica también a la memoria de los Profesores Paulo Lazzarin y Robert Goldstein, maestros y amigos, cuya acción pionera y entusiasta permitió el desarrollo de la mecánica de fractura y de la integridad estructural en Italia y Rusia, respectivamente (Fig. 10).

Fig. 10. Keith Miller (Gran Bretaña), Dominique Francois (Francia), Paulo Lazzarin (Italia) & Robert Goldstein (Rusia).

REFERENCIAS

[1] Toribio, J. Structural Integrity of Progressively Cold-Drawn Pearlitic Steels: *From Raffaello Sanzio to Vincent van Gogh*. Keynote Plenary Lecture, 24th Meeting of the Italian Group on Fracture (IGF 24), International Edition, Urbino, Italy, March 1-3, 2017.

[2] Toribio, J. Structural Integrity of Progressively Cold-Drawn Pearlitic Steels: *From Raffaello Sanzio to Vincent van Gogh*. Procedia Structural Integrity 3 (2017) 3-10.

[3] Toribio, J. Stress Corrosion Cracking of Progressively Cold-Drawn Pearlitic Steels: *From Tintoretto to Picasso*. Procedia Structural Integrity 5 (2017) 1439-1445.

[4] Toribio, J. Notch-Induced Anisotropic Fracture of Cold Drawn Pearlitic Steels and the Associated Crack Path Deflection and Mixed-Mode Stress State: *A Tribute to Masaccio*. Procedia Structural Integrity 9 (2018) 311-316.

[5] Toribio, J., 2019. Crack Path Deflection in Cold-Drawn Pearlitic Steel as a Consequence of Microstructural Anisotropy Generated by Manufacturing: *Resembling Picasso, Larionov and Goncharova*. Procedia Structural Integrity 16 (2019) 281-286.

[6] Toribio, J. Anisotropy of Hydrogen Embrittlement in Cold-Drawn Pearlitic Steel: *A Tribute to Mantegna*. 1st Virtual European Conference on Fracture (VECF1), Virtual, June 29-July 1, 2020.

[7] Toribio, J. Anisotropy of Hydrogen Embrittlement in Cold Drawn Pearlitic Steel: *A Tribute to Mantegna.* Procedia Structural Integrity 28 (2020) 2438-2443.

LA CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN EN TÚNELES URBANOS. SIMULACIÓN DE SU AVANCE MEDIANTE UN MODELO NUMÉRICO

Lucía López-de Abajo[1], Jaime C. Gálvez[1], Marcos G. Alberti[1], Amparo Moragues[1]

[1] Departamento de Ingeniería Civil: Construcción.
E.T.S de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid.
C/ Profesor Aranguren s/n, 28040, Madrid.
[*] Persona de contacto: lucia.lopezdeabajo@upm.es

RESUMEN

La carbonatación del hormigón es un fenómeno que se produce cuando el CO_2 presente en el ambiente ingresa en el interior de su estructura porosa. Este deterioro puede producir una importante reducción del pH del material y provocar la despasivación de las armaduras, ocasionando su corrosión. El objetivo del presente estudio es predecir el avance del deterioro de la carbonatación en el hormigón de los túneles urbanos, que se encuentran sometidos a elevadas concentraciones de CO_2 debido a las emisiones de gases de los vehículos que circulan por sus calzadas. Para ello, se está desarrollando una herramienta basada en el modelo numérico formulado por Phung en 2016, mediante su adaptación a los condicionantes particulares propios de los túneles urbanos. Asimismo, se ha incluido una modificación en el cálculo del pH de este modelo siguiendo la formulación desarrollada por Ishida y Maekawa en el año 2000. La calibración del modelo se está llevando a cabo mediante una campaña experimental con materiales fabricados en laboratorio y toma de muestras y estudio de concentraciones de gases en los túneles de Calle 30 en Madrid. El modelo propuesto, en fase de calibración, reproduce razonablemente los resultados experimentales y aquellos publicados por otros autores.

PALABRAS CLAVE: carbonatación; hormigón; pH; túneles urbanos; modelo numérico.

ABSTRACT

Concrete carbonation is produced when CO_2 gas penetrates into the pore structure of the material. This phenomenon may cause a significant pH reduction that can lead to steel reinforcement depassivation and may result in its corrosion. The aim of the present study is to predict the progress of the concrete carbonation in urban tunnels, as concrete inside these infrastructures is subjected to high concentrations of CO_2 due to the emissions of the circulating vehicles. For this purpose, a numerical model is being developed, based on the one formulated by Phung in 2016 and performing its adaptation to the particular conditions inside urban tunnels. Furthermore, a modification of the pH calculation has been included, following the formulation developed by Ishida and Maekawa in 2000. The model calibration is being developed based on an experimental campaign with laboratory manufactured materials and concrete cores extraction and concentration studies inside the Calle 30 Madrid urban tunnels. The proposed model, currently under calibration, reasonably reproduces the experimental results and the ones published by other authors.

KEYWORDS: carbonation; concrete; pH; urban tunnels; numerical model.

1. INTRODUCCIÓN

La carbonatación del hormigón es un fenómeno que se produce cuando el gas CO_2 del entorno es absorbido por el material en presencia de humedad. Cuando este CO_2 se introduce en el hormigón, se disuelve en la fase acuosa de los poros en forma de H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-} [1]. Además de estos iones, en la fase acuosa de los poros, se encuentran también disueltos iones Ca^{2+} que proceden de los compuestos de hidratación del cemento, fundamentalmente, de la portlandita, $Ca(OH)_2$ y del gel CSH [2]. Cuando los iones carbonato reaccionan con los iones Ca^{2+}, forman $CaCO_3$, según las ecuaciones (1) y (2), particularizadas para la portlandita y el gel CSH, respectivamente.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (1)$$

$$y_0 CaO \cdot SiO_2 z_0 \cdot H_2O + (y_0 - y)CO_2 \rightarrow yCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O + (y_0 - y)CaCO_3 + (z_0 - z)H_2O \quad (2)$$

Este proceso tiene como consecuencias fundamentales el consumo del portlandita y el cambio de la estructura o la composición de otros compuestos, y el descenso del pH del hormigón desde el entorno de 12,6 (hormigón sano) a valores del orden de 8,3 [3]. Este descenso del pH puede comprometer la durabilidad de las armaduras de

refuerzo, dado que su capa pasiva se destruye cuando el pH del entorno es igual o inferior a 9, por lo que puede producirse su corrosión. Además de su relevancia estructural, la corrosión tiene también una notable importancia económica [4], y es por ello que resulta fundamental poder conocer el estado de deterioro de las estructuras de hormigón y la evolución de este fenómeno en el tiempo, de manera que sea posible llevar a cabo un mantenimiento y unas reparaciones eficaces de las infraestructuras.

En este contexto, los modelos de predicción que permiten conocer el avance del deterioro en el tiempo son una herramienta fundamental. No obstante, el fenómeno de la carbonatación es complejo, dado que en él intervienen una gran cantidad de variables que se encuentran interrelacionadas [5]. En las últimas décadas se han desarrollado diversos modelos que predicen el avance de la carbonatación desde diferentes perspectivas [1, 6–10], y entre ellos, los modelos numéricos, aunque su resolución es compleja y requieren el empleo de métodos computacionales, cuentan con una gran precisión. Estos modelos permiten predecir el comportamiento de los parámetros fundamentales que intervienen en el proceso de carbonatación. No obstante, la mayoría de estos modelos se encuentran particularizados para casos específicos y deben adaptarse y calibrarse para el uso concreto para el que se requieran.

Concretamente, el presente estudio se está desarrollando en los túneles de Madrid Calle 30 (denominada M-30 previamente a su cesión al Ayuntamiento de Madrid en 2004 [11]). Calle 30 es una de las autovías que circunvalan la ciudad de Madrid, con una Intensidad Media Diaria (IMD) del orden de 200.000 veh/día, siendo una infraestructura de gran importancia para la ciudad [12, 13]. Los túneles objeto del presente estudio se construyeron durante la remodelación que tuvo lugar entre los años 2004 y 2007, en los que se procedió al soterramiento del sector suroeste del anillo.

En particular, la zona de estudio seleccionada es una galería de ventilación (14XV) ubicada en el Nudo del Puente de Praga (cruce de Calle 30 con la autovía A-42 que se dirige a Toledo). Esta galería de ventilación (de aproximadamente 345 m de longitud y 15 m de anchura media) absorbe los gases contaminantes que proceden de las calzadas y, tras su filtrado, los expulsa al exterior (Figura 1). Asimismo, como se observa en la Figura 2, cuenta con dos conductos de inyección de aire limpio, que se emplean para renovar el aire en las calzadas.

Para analizar el avance del deterioro de la carbonatación en esta zona, que se encuentra sometida a altas concentraciones de gases procedentes de los vehículos que circulan por el túnel, se ha desarrollado un modelo numérico basado en los modelos de Phung et al. [8] e Ishida y Maekawa [1], adaptándolo a los condicionantes particulares de un túnel urbano. Este modelo se encuentra

Figura 1. Imagen tomada en el interior de la galería de ventilación 14XV.

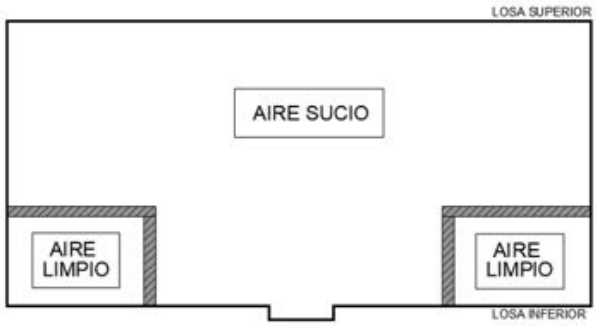


Figura 2. Sección transversal de la galería de ventilación 14XV en los túneles de Calle 30.

en proceso de calibración empleando los datos de la campaña experimental realizada. Esta campaña experimental se ha llevado a cabo empleando materiales fabricados en el laboratorio y mediante toma de datos y extracción de testigos en la galería de ventilación.

El modelo, una vez calibrado, será una herramienta con la capacidad de analizar el comportamiento a largo plazo del hormigón del túnel, por lo que será posible estimar la vida útil de estructura, así como planificar adecuadamente su mantenimiento o reparaciones sin necesidad de afectar al tráfico que circula por el interior del túnel.

2. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

La campaña experimental llevada a cabo para realizar la calibración del modelo numérico cuenta con dos fases diferenciadas. La primera de ellas consistió en la fabricación de morteros y hormigones en laboratorio; mientras que la segunda se llevó a cabo en el interior de la galería de ventilación 14XV de los túneles de Calle 30, mediante medida de concentraciones de gases y extracción de testigos de hormigón.

La fase experimental realizada en laboratorio, consta de 6 dosificaciones de mortero y 3 de hormigón con variación de la relación agua/cemento (entre 0,45 y 0,60) y del porcentaje de adición de humo de sílice (0%, 6% y 10%). Estos materiales se sometieron a carbonatación (Figura 3), acelerada en el caso de los morteros y acelerada y natural en hormigones, y se midieron diferentes parámetros como la porosidad, permeabilidad

Figura 3. Probetas en el interior de la cámara de carbonatación acelerada.

a gases y pH de los materiales sanos y carbonatados, así como la profundidad de carbonatación. De esta manera fue posible contar con datos precisos de composición del material y de condiciones de exposición, que están permitiendo la calibración del modelo.

En cuanto a la campaña experimental llevada a cabo en el interior de la galería de ventilación 14XV, se realizó una toma de datos durante 15 días de las concentraciones de los principales gases contaminantes, así como de las partículas existentes en la galería. Mediante esta toma de datos se concluyó que el gas predominante es el CO_2, con una concentración media de 798 ppm y, mediante estudios de correlación con el tráfico en calzadas, que es posible determinar el valor de la concentración de CO_2 en la galería a partir de datos de intensidad de tráfico. Esta conclusión es de gran relevancia, dado que permite, por un lado, conocer las concentraciones totales de CO_2 a las que se ha visto expuesto el hormigón de la galería desde la construcción de los túneles; y, por otro, realizar estimaciones de concentraciones futuras basadas en prognosis de tráfico y de evolución del parque de vehículos. Estas estimaciones de concentraciones futuras permitirán, mediante el empleo del modelo numérico, predecir el estado de deterioro del hormigón de la galería en el futuro y poder estimar su vida útil.

Para completar esta campaña experimental, se llevó a cabo una extracción de testigos en diferentes zonas de la galería de ventilación para su posterior análisis en laboratorio (Figura 4). El objetivo de esta operación fue, por un lado, conocer el estado de deterioro del hormigón de la galería y, por otro, obtener parámetros que permitiesen alimentar y calibrar el modelo numérico.

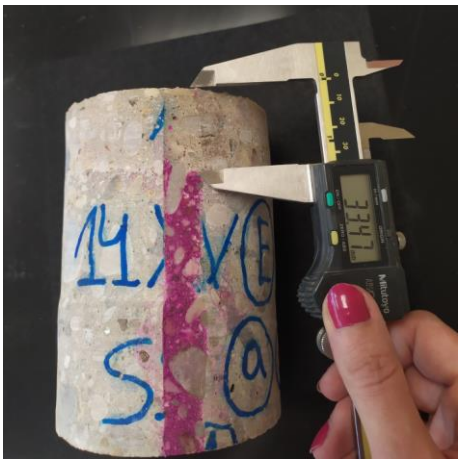


Figura 4. Medida de frentes de carbonatación en testigos extraídos de la galería de ventilación.

3. DESCRIPCIÓN DEL MODELO NUMÉRICO

El objetivo del desarrollo de este modelo numérico es poder simular el comportamiento del deterioro de la carbonatación en el interior de los túneles urbanos, de manera que sea posible predecir el avance del deterioro. Para ello, se ha tomado como base el modelo de Phung et al. [8], que se trata de un modelo muy completo, particularizado y calibrado para la carbonatación de materiales cementosos empleados en estructuras de almacenaje de residuos radiactivos. Es por ello que tiene en cuenta ciertas consideraciones como altas presiones hidrostáticas y muy elevadas concentraciones de CO_2, que no son válidas para el caso concreto del presente estudio. Por tanto, ha sido necesario proceder a su particularización y calibración para adaptarlo a los condicionantes propios de los túneles urbanos.

El modelo tomado como base es unidimensional y predice el grado de carbonatación del material, así como las variaciones de los principales parámetros que intervienen en el proceso de carbonatación como la porosidad, difusividad, permeabilidad o el contenido de portlandita. Además, tiene en cuenta los mecanismos de transporte por difusión y advección en el proceso, y considera la contribución a la carbonatación tanto de la portlandita como del gel CSH.

Las principales modificaciones que se han realizado para adaptar este modelo a los condicionantes propios de los túneles urbanos son los siguientes:

- Dado que el modelo existente se encontraba particularizado y calibrado para ensayos realizados a altas presiones y concentraciones de CO_2, se ha adaptado a condiciones de presión atmosférica y concentraciones de CO_2 más reducidas.
- Los materiales empleados para calibrar el modelo se fabricaron con cemento tipo I y adiciones de humo de sílice, por lo que ha sido necesario realizar modificaciones para trabajar

con dosificaciones que incluyesen humo de sílice.
- Se ha modificado el cálculo del pH según el modelo propuesto por Ishida y Maekawa [1].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el modelo se basa en dos ecuaciones de balance de masa: una que analiza el comportamiento del CO_2 en fase gaseosa y acuosa y otra correspondiente al ion calcio en fase acuosa. En este caso, la saturación del material se considera constante durante el proceso. La estructura de las ecuaciones de balance de masa es la que se indica en la ecuación (3), donde C [kg/m^3] es la concentración del elemento de estudio en el interior de la muestra, J [kg/m^2·s] es el flujo que la atraviesa y Q [kg/m^3·s] es el término de reactividad química, según se esquematiza en la Figura 5. Las ecuaciones de balance de masa son de gran importancia para estudiar el fenómeno de la carbonatación, dado que permiten combinar los procesos de transporte y reactividad química.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = -Q \tag{3}$$

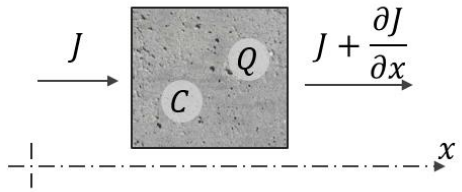


Figura 5. Esquema de ecuación de balance de masa. Flujo J que atraviesa una muestra.

De esta manera se plantean las ecuaciones de balance de masa del CO_2 (gaseoso y acuoso) y del ion calcio en medio acuoso. La expresión simplificada empleada para el balance de masa del CO_2 es la que se indica en la ecuación (4).

$$\frac{\partial(\phi(1-S)c_g + \phi S c_w)}{\partial t} - \frac{\partial(J_g + J_w)}{\partial x} = -\phi r M_{CO_2} \tag{4}$$

Como se indicaba anteriormente, esta expresión sigue la misma estructura que la recogida en la ecuación (3), donde el término de la concentración incluye dos sumandos: c_g [kg/m^3] concentración gaseosa de CO_2 y c_w [kg/m^3] concentración acuosa de CO_2 en los poros del material. Estas dos concentraciones se relacionan a través de la Ley de Henry. ϕ [-] es la porosidad y S [-] la saturación. El segundo término refleja la variación del flujo y cuenta, a su vez, con dos sumandos: J_g y J_w [kg/m^2·s] que son, respectivamente, los flujos en la fase gaseosa y acuosa del CO_2. Cada uno de estos flujos consta de dos términos, según se indica en la ecuación (5), particularizada para la fase gaseosa. El primero de ellos se corresponde con el flujo por advección regulado por la Ley de Darcy y el segundo con el flujo por difusión, asociado con la Ley de Fick. v_g es la densidad de flujo volumétrico [m/s] y $D_{ef,g}$ el coeficiente de difusión efectivo [m^2/s], ambos de la fase gaseosa.

$$J_g = -\left[c_g v_g + D_{ef,g}\frac{\partial c_g}{\partial x}\right] \tag{5}$$

En cuanto al último término, correspondiente a la reactividad química, es función de r [mol/m^3·s], velocidad combinada de la reacción química, que contempla la variación de concentración de portlandita y la de CSH, como se indica en la ecuación (6). M_{CO_2} es la masa molar del CO_2 [kg/mol].

$$r = -\frac{\partial[CH]}{\partial t} - \frac{\partial[CSH]}{\partial t} \tag{6}$$

En cuanto a la ecuación de conservación de la masa del ion calcio, sigue el mismo esquema mostrado en la ecuación (3) y es la indicada en la ecuación (7), donde el primer sumando se corresponde con la variación de concentración, el segundo con el transporte por advección y difusión y el último con la reactividad química, en el que se incluye el término r_d [kg/m^3·s] que tiene en cuenta la velocidad de disolución de la portlandita y la de descalcificación del gel CSH. En esta expresión, C_{Ca} [mol/m^3] es la concentración de calcio en la fase acuosa, D_{Ca} [m^2/s] es el coeficiente de difusión efectivo del ion calcio y M_{Ca} es la masa molar del calcio [kg/mol].

$$\frac{\partial(\phi S C_{Ca})}{\partial t} - \frac{\partial\left(v_w C_{Ca} + D_{Ca}\frac{\partial C_{Ca}}{\partial x}\right)}{\partial x} = -\phi r \frac{M_{Ca}}{M_{CO_2}} + r_d \tag{7}$$

El cálculo del pH se ha realizado mediante la formulación propuesta por Ishida y Maekawa [1], combinándola con el modelo anteriormente descrito. El cálculo del pH se ha llevado a cabo mediante una ecuación de balance de cargas y la ecuación del producto de solubilidad del $CaCO_3$. Una vez resuelto el sistema y calculada la concentración de protones, se obtiene el valor del pH.

En la ecuación de balance de cargas se tiene en cuenta la contribución de todos los iones que participan en el proceso de carbonatación, según las fórmulas indicadas en (8), donde el calcio procede de la portlandita y del CSH.

$$\begin{aligned} &H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \\ &CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \\ &H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \\ &HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \\ &Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \end{aligned} \tag{8}$$

Por lo que la ecuación de balance de cargas se expresa:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO^3] + 2[CO_3^{2-}] \tag{9}$$

En este modelo, con respecto al tomado como base, se tiene en cuenta el producto de solubilidad del $CaCO_3$, K_{ps}, mediante la fórmula de la ecuación (10).

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \tag{10}$$

Además, como aportación propia, se han distinguido dos fases en este proceso: una primera en la que el valor de la concentración de ion carbonato CO_3^{2-} procedente de la disolución de CO_2 en la fase acuosa de los poros es reducida y, por tanto, no se alcanza el valor de K_{ps}; y otra a partir de un valor tal de concentración de CO_3^{2-} que multiplicada por el valor de la concentración de ion calcio en la fase acuosa del poro alcanza el valor de K_{ps} y, por tanto, se inicia el proceso de precipitación de $CaCO_3$.

La geometría empleada en el desarrollo del modelo es una pieza de hormigón unidimensional de 2 cm de longitud, por la que el CO_2 accede a través de su extremo izquierdo. Este modelo, en proceso de calibración, se ha implementado en el software COMSOL Multiphysics.

4. RESULTADOS

El modelo descrito en el apartado anterior se encuentra en proceso de calibración mediante los datos obtenidos a partir de la campaña experimental indicada previamente. No obstante, se han obtenido una serie de resultados preliminares.

Por un lado, se ha comprobado que la tendencia de la evolución de las variables que gobiernan el proceso de carbonatación es correcta. Para ello, se ha contrastado el comportamiento de las variables principales del modelo con los datos publicados por otros autores.

A modo de ejemplo, en la Figura 6, se muestra la influencia de la concentración ambiente de CO_2 en el avance del proceso de carbonatación, de manera que el aumento de concentración de CO_2 en el exterior de la probeta, a igualdad del resto de parámetros, aumenta la profundidad de penetración del CO_2 en el material. Este comportamiento se debe a que la difusión de este gas hacia el interior del material se produce por una diferencia de concentración entre el interior y el exterior del material [3].

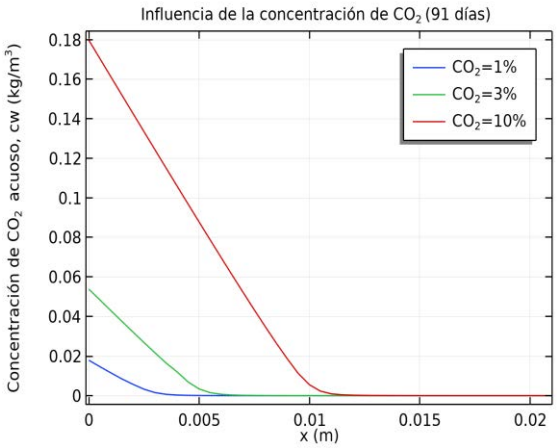


Figura 6. Influencia de la concentración de CO_2 en el ambiente en el avance del proceso de carbonatación.

Además, como se indicaba anteriormente, se está llevando a cabo la calibración del modelo a partir de los datos obtenidos en la campaña experimental. En la Figura 7 se muestra la evolución de la porosidad en una de las dosificaciones de hormigón fabricadas en laboratorio (relación agua/cemento de 0,49 y sin adiciones de humo de sílice), cuya porosidad fue medida en material sano y en el material carbonatado durante 70 días según las especificaciones de la norma UNE-EN 12390-12 [14].

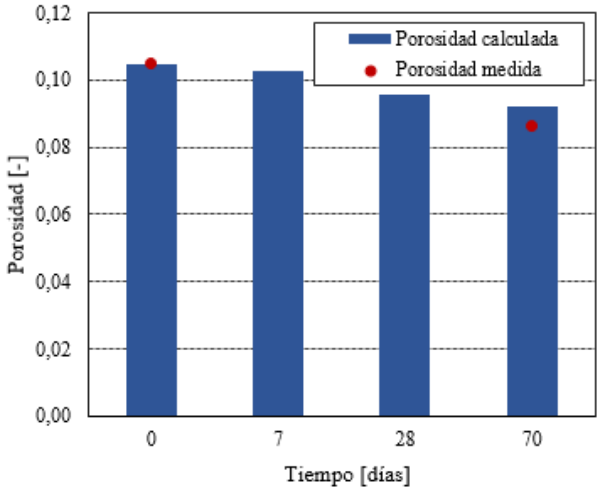


Figura 7. Evolución de la porosidad en una muestra de hormigón carbonatada 70 días (3% CO_2).

Se observa cómo la porosidad de la muestra disminuye con el avance de la carbonatación, y esto se debe a que el $CaCO_3$ generado presenta un volumen molar superior al de los productos consumidos en el proceso [15]. Se aprecia también que el valor obtenido experimentalmente se asemeja al calculado empleando el modelo numérico, aunque el valor experimental es ligeramente inferior al calculado. Esta particularidad se debe a que el modelo considera un grado de hidratación constante del material durante el proceso de carbonatación; sin embargo, la hidratación del hormigón evoluciona ligeramente durante este proceso, produciendo una reducción adicional de la porosidad.

5. CONCLUSIONES

La carbonatación del hormigón es un deterioro que se produce cuando el CO_2 se introduce en el material en presencia de humedad, produciendo una reducción en el pH del material que puede comprometer la durabilidad del acero de refuerzo. En particular, los túneles urbanos son unas estructuras que se encuentran sometidas a importantes concentraciones de CO_2 debido al tráfico de los vehículos que circulan por su interior, por lo que es necesario conocer el avance de este deterioro de manera que sea posible determinar el instante en el que el frente de carbonatación puede llegar a alcanzar la armadura.

Con este objetivo, se ha desarrollado un modelo numérico basado en modelos formulados por otros autores, que se ha particularizado para los condicionantes

propios de un túnel urbano y que se encuentra en fase de calibración a partir de una campaña experimental. Esta campaña se ha llevado a cabo mediante materiales fabricados en laboratorio y toma de datos y extracción de testigos en una galería de ventilación de los túneles de Madrid Calle 30.

Este modelo constituye una herramienta que, una vez finalizada su calibración, tendrá la capacidad de analizar el comportamiento a largo plazo frente a carbonatación del hormigón de túnel. De esta manera, será posible estimar la vida útil de la estructura y planificar el mantenimiento o reparaciones que sean precisos y que deriven de este deterioro, sin afectar al tráfico que circula por el interior del túnel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de la ayuda PID2019-108978RB-C31, y a Calle 30 la financiación de la Cátedra Universidad Empresa “Calle 30”.

REFERENCIAS

[1] T. Ishida and K. Maekawa, “Modeling of Ph Profile in Pore Water Based on Mass Transport and Chemical Equilibrium Theory,” Doboku Gakkai Ronbunshu, vol. 2000, no. 648, pp. 203–215, 2000, doi: 10.2208/jscej.2000.648_203.

[2] Q. Qiu, “A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques,” Constr. Build. Mater., vol. 247, p. 118503, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118503.

[3] M. Richardson, Fundamentals of Durable Reinforced Concrete, First ed. London: Spon Press, 2002.

[4] U. M. Angst, “Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete,” Mater. Struct. Constr., vol. 51, no. 1, pp. 1–20, 2018, doi: 10.1617/s11527-017-1131-6.

[5] K. Tongaria, S. Mandal, and D. Mohan, “A Review on Carbonation of Concrete and Its Prediction Modelling,” J. Environ. Nanotechnol., vol. 7, no. 4, pp. 75–90, 2018, doi: 10.13074/jent.2018.12.184325.

[6] R. Bakker, “Prediction of service life reinforcement in concrete under different climatic conditions at given cover,” in Corrosion and Protection of Steel in Concrete International Conference, 1994.

[7] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, “Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem,” Chem. Eng. Sci., vol. 46, no. 5–6, pp. 1333–1338, 1991, doi: 10.1016/0009-2509(91)85060-B.

[8] Q. T. Phung, N. Maes, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye, and J. Perko, “Modelling the carbonation of cement pastes under a CO2 pressure gradient considering both diffusive and convective transport,” Constr. Build. Mater., vol. 114, pp. 333–351, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.191.

[9] I. Monteiro, F. A. Branco, J. De Brito, and R. Neves, “Statistical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures,” Constr. Build. Mater., vol. 29, pp. 263–269, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.10.028.

[10] S. N. Londhe, P. S. Kulkarni, P. R. Dixit, A. Silva, R. Neves, and J. de Brito, “Predicting carbonation coefficient using Artificial neural networks and genetic programming,” J. Build. Eng., vol. 39, no. January, p. 102258, 2021, doi: 10.1016/j.jobe.2021.102258.

[11] Consejería de Economía y Hacienda de la Comunidad de Madrid, “Informe Final: Estudio de caso. Impactos del proyecto de soterramiento de Calle 30. Exp. 300/2017/00911,” Madrid (Spain), 2019.

[12] L. López-de Abajo, A. P. Pérez-Fortes, M. G. Alberti, J. C. Gálvez, and T. Ripa, “Sustainability analysis of the m-30 madrid tunnels and madrid río after 14 years of service life,” Appl. Sci., vol. 10, no. 20, pp. 1–20, 2020, doi: 10.3390/app10207368.

[13] F. Perez-Prada and A. Monzon, “Ex-post environmental and traffic assessment of a speed reduction strategy in Madrid’s inner ring-road,” J. Transp. Geogr., vol. 58, pp. 256–268, 2017, doi: 10.1016/j.jtrangeo.2016.12.018.

[14] UNE-EN 12390-12, “Norma Española Parte 12: Determinación de la resistencia a la carbonatación del hormigón Método de carbonatación acelerada,” 2020.

[15] A. Morandeau, M. Thiéry, and P. Dangla, “Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties,” Cem. Concr. Res., vol. 56, pp. 153–170, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.015.

CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN SCALMALLOY Y COMPARACIÓN ENTRE FABRICANTES

D. Erena[1], J. Vázquez[1], C. Navarro[1*], J. Domínguez[1]

[1] Universidad de Sevilla
ETSI, Departamento de Ingeniería Mecánica y Fabricación. 41092 Sevilla. España
[*] Persona de contacto: cnp@us.es

RESUMEN

Con respecto a los métodos tradicionales, el uso de la fabricación aditiva en componentes metálicos ofrece ventajas en cuanto a geometrías realizables y ahorro de material, lo que la hace muy atractiva para el diseño y construcción de piezas. Sin embargo, a día de hoy esta técnica tiene dos importantes inconvenientes. En primer lugar, durante el proceso de fabricación en el interior de las piezas aparecen poros que dan lugar a una menor resistencia a fatiga en comparación con piezas fabricadas de la manera tradicional. Por otro lado, el comportamiento a fatiga de piezas realizadas mediante fabricación aditiva depende notablemente de los parámetros seleccionados para su fabricación, siendo el número de estos parámetros bastante alto y algunos de ellos inherentes al equipo de fabricación utilizado. En relación a esta variabilidad en el comportamiento, este trabajo va a analizar una serie de probetas de Scalmalloy® hechas por tres fabricantes distintos, pero que durante el proceso de fabricación aplicaron el mismo espesor de capa y posterior tratamiento térmico. En este análisis se compararán la resistencia a fatiga y a tracción, la microestructura resultante, forma y causa de la rotura en los ensayos de fatiga, etc.

PALABRAS CLAVE: Fatiga, fabricación aditiva, Scalmalloy®.

ABSTRACT

Compared with traditional methods, the use of additive manufacturing in metallic components offers advantages in terms of achievable geometries and material savings, making this technique very attractive for the design and construction of mechanical parts. However, nowadays this technique has two major drawbacks. First of all, during the manufacturing process, internal pores appear in the components that give rise to a lower resistance to fatigue when compared with parts manufactured with traditional process. On the other hand, the fatigue behaviour of parts made by additive manufacturing strongly depends on the constructive parameters selected for their manufacturing, being the number of these parameters high and some of them inherent to the used manufacturing equipment. In relation to this variability in the behaviour, the present work analyses a series of Scalmalloy® specimens made by three different manufacturers. Is important to note that during the manufacturing process these three manufactures used the same layer thickness and posterior heat treatment. In this analysis, the fatigue and tensile strength, the resulting microstructure, the crack surface shape and cause of failure in fatigue tests will be compared.

KEYWORDS: Fatigue, additive manufacturing, Scalmalloy®.

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación aditiva (AM), denominada corrientemente impresión 3D, es una tecnología que se ha desarrollado enormemente en los últimos años. Su inicio fue principalmente para la fabricación de elementos poco resistentes, ya fueran prototipos, maquetas, moldes, piezas ornamentales o repuestos de elementos singulares de bajos requisitos resistentes. Sin embargo, en los últimos años se ha producido un gran avance en la tecnología de la fabricación aditiva con la capacidad de emplear muy diversos tipos de materiales, en especial metales.

Uno de estos materiales es la aleación de Aluminio Scalmalloy®. Esta aleación tiene un alto contenido en Escandio (Sc) y Zirconio (Zr), valores que están muy por encima del equilibrio, por lo que un procesamiento de este material mediante una tecnología tradicional daría lugar a una precipitación masiva y descontrolada de compuestos. Este tipo de precipitación resultaría muy probablemente en ningún tipo de mejora en las propiedades mecánicas del material aleado. Sin embargo, este tipo de aleación es muy adecuado cuando este se utiliza como material base en las denominas tecnologías de fabricación aditiva. En este tipo de fabricación el material fusionado sufre unos rápidos enfriamientos lo que permiten mantener el material fuera del equilibrio, conservando una importante cantidad de soluto en

solución sólida. Esto permite que la pieza fabricada mediante este tipo de tecnologías sea susceptible de recibir un tratamiento de endurecimiento por precipitación [1], [2], [3].

Un aspecto muy destacable de la AM es la gran cantidad de parámetros que definen el proceso de fabricación de la pieza final. La variación de estos parámetros de fabricación de un fabricante a otro puede dar lugar a que piezas similares, y fabricadas con el mismo material, puedan tener un comportamiento final, y en especial a fatiga, muy diferente. Por otra parte, las piezas fabricadas mediante AM presentan en muchos casos problemas importantes de resistencia y fiabilidad [4]. Estos problemas son los que hacen que la industria aeronáutica vaya más despacio de lo deseable en la introducción de piezas hechas por AM en aeronaves donde viajen personas. Existe un esfuerzo importante desde distintos organismos para cualificar y certificar materiales, procesos, piezas, etc. [5] y analizar el uso de máquinas de impresión distintas [6].

En este contexto, este trabajo analiza el comportamiento de especímenes de fatiga axial de Scalmalloy® fabricados mediante AM, en concreto mediante la técnica SLM (Selective Laser Melting), pero producidos por diferentes fabricantes. En este caso los principales parámetros de fabricación utilizados por todos los fabricantes fueron similares, aunque nada se puede decir sobre la mayoría de los parámetros puesto que es una información que los fabricantes no quieren proporcionar. Para este análisis se realizaron pruebas de fatiga axial (R = -1) con especímenes sin entalla en una máquina de fatiga resonante RUMUL. En todas las probetas se analizaron las superficies de fractura resultante mediante microscopía óptica y con SEM, proporcionando información importante sobre el lugar de inicio de las grietas y su morfología. También se analizó la microestructura del material.

2. MATERIAL Y ESPECÍMENES

2.1 Material base y proceso de fabricación

Tabla 1. Composición química (% en peso) de la aleación Scalmalloy [7].

(%)	Mg	Sc	Zr	Mn	Si	Fe	Zn	Cu	Ti	O	V
Min.	4	0.6	0.2	0.3	0	0	0	0	0	0	0
Max.	4.9	0.8	0.5	0.8	0.4	0.4	0.25	0.1	0.15	0.05	0.05

El material de impresión utilizado en todos los casos es la aleación de Aluminio Scalmalloy® (Al-Mg-Sc), desarrollada específicamente para procesos de fabricación aditiva. La composición química de este material se muestra en la Tabla 1. Todos los especímenes se han fabricado mediante la tecnología de fabricación aditiva SLM. Tres diferentes empresas se seleccionaron para la fabricación de los especímenes. Estos fabricantes utilizaron los siguientes equipos de fabricación en el proceso de construcción de los especímenes: Renishaw AM500E (RENI), EOS M2902 (EOS-1) y EOS* (EOS-2). El último equipo se indica con un asterisco ya que el fabricante no dio el modelo del equipo, sólo la marca. En el resto del artículo (texto, figuras y tablas) se van a emplear las abreviaturas mostradas entre paréntesis. Todas ellas utilizaron un espesor de capa de 30 micras, imprimieron las probetas en dirección Z (vertical) y recibieron un tratamiento térmico de envejecimiento consistente en mantener las probetas a 320ºC durante 4 horas. Posteriormente a este tratamiento todas ellas recibieron lo que es un estándar en la fabricación aditiva: un chorreado de arena o "sand blasting".

2.2 Especímenes

En la realización de este estudio dos tipos diferentes de especímenes se utilizaron: de tracción y de fatiga axial. En la Figura 1 se muestran las principales dimensiones (en milímetros) de los dos tipos de probeta de este estudio.

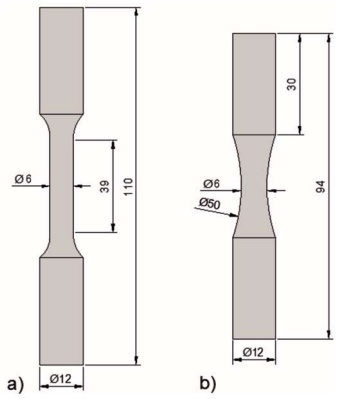


Figura 1. Especímenes utilizados: a) tracción, b) fatiga axial

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Ensayos de tracción

Aunque todos los fabricantes han utilizado el mismo material base y algunos parámetros de fabricación, es posible que ligeras variaciones en el resto de los parámetros de fabricación de los especímenes den lugar a diferentes comportamientos mecánicos. En una primera fase de caracterización de las piezas de cada uno de los fabricantes, se ha analizado mediante dos ensayos de tracción para cada fabricante el límite elástico y de resistencia última a tracción en cada uno de los casos. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de las curvas tensión-deformación -ambas magnitudes reales- obtenidas para cada uno de los fabricantes. Adicionalmente, en la Tabla 2 se muestran los valores medios obtenidos para el

módulo de Young, E, el límite elástico, $R_{p0.2}$, y tensión última de rotura, σ_{uts}; en estas dos últimas propiedades se han tomado los valores reales. En cuanto a los valores obtenidos, podemos ver que para todos los casos el módulo elástico, E, está en línea con los típicos para aleaciones de Al, aunque quizás algo bajo en el caso de las probetas fabricadas por RENI.

Merece la pena destacar que el comportamiento observado con el módulo elástico –en términos de mayor a menor valor- también se reproduce con la tensión última de rotura, σ_{uts}. Por último, y en lo que respecta al límite elástico, cabe destacar la diferencia entre el valor arrojado por las probetas de EOS-1 y resto. La variación que se observa en estas tres propiedades respecto del valor medio es del 4.7% para el módulo de Young, 11.5% para el límite elástico y 5.9% para la tensión de rotura. Quizás está variabilidad está algo por encima de cuando se comparan estas propiedades entre suministradores distintos del mismo material fabricado de forma convencional pero no es muy distinta. En cualquier caso, habría que hacer decenas de ensayos para tener un valor más fiable.

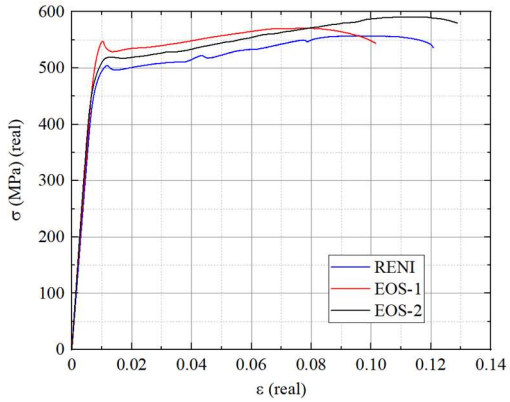


Figura 2. Ensayos de tracción para cada uno de los fabricantes.

Tabla 2. Propiedades mecánicas: módulo de Young, límite elástico y tensión última de rotura para cada fabricante.

Fabricante	E (GPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	σ_{uts} (MPa)
RENI	66.8	487.8	557.2
EOS-1	69.0	545.0	570.1
EOS-2	70.0	496.3	590.9

Para cada fabricante se ha medio la rugosidad de la superficie después de la aplicación del tratamiento de Sand-blasting, caracterizándola con el parámetro R_a, que indica el valor medio de la rugosidad en micras a lo largo de la zona de medida. Los valores obtenidos han sido: 7.99 para RENI, 10.72 para EOS-1 y 5.20 para EOS-2. Parece contradictorio que en la zona de vidas por debajo de 10^5 ciclos donde los fallos se inician principalmente desde la superficie sean las probetas con mayor rugosidad superficial las que produzcan una vida más alta. Probablemente el parámetro R_a no sea el indicado para este análisis. No se han podido medir bien los otros parámetros de rugosidad dada la geometría de las probetas, como trabajo futuro se intentará hacer usando un microscopio confocal.

3.2 Ensayos de fatiga.

Para caracterizar el comportamiento a fatiga, se realizaron 3 campañas diferentes de ensayos de fatiga simple o axial; una por cada fabricante. Estos ensayos se realizaron con carga totalmente reversa (R = -1) y con especímenes como los mostrados en la Figura 1b. Los ensayos se realizaron en una máquina resonante RUMUL, lo que permitió aplicar la carga a una frecuencia de 110 Hz aproximadamente. Este nivel de frecuencia nos ha permitido estudiar el comportamiento a fatiga a muy alto número de ciclos al establecer 100 millones ciclos como número de ciclos de corte.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de fatiga en función de la tensión alterna aplicada. En primer lugar, podemos ver que para vidas de menos de 10^5 ciclos aquellas probetas fabricadas por EOS-1 tienen un comportamiento ligeramente mejor que el resto de los fabricantes. Por el contrario, se podría decir que las manufacturadas por EOS-2 son las que presentan, de nuevo de forma ligera, un peor comportamiento. También es importante notar que hasta esos niveles de vida la dispersión en los resultados es pequeña. Una vez que pasamos ese umbral de los 10^5 ciclos el comportamiento cambia, y se observa que las probetas de EOS-2 arrojan las mayores vidas a fatiga, y las de RENI las que presentan vidas más cortas. Es notable la dispersión que se obtienen para niveles de tensión alterna por debajo de 175 MPa, y el cambio de tendencia en los resultados con respecto a aquellos ensayos con mayores niveles de tensión. Esto último podría indicar un cambio en los mecanismos de fallo por fatiga en estos ensayos. El límite de fatiga parece similar en todos ellos aunque harían falta muchos más ensayos en esa zona para afirmarlo con seguridad.

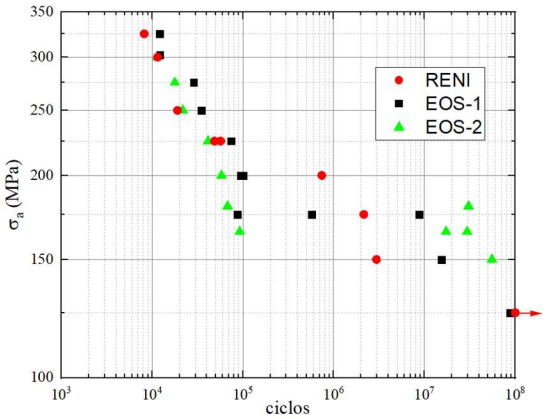


Figura 3. Vidas a fatiga obtenidas en las campañas de ensayos.

Adicionalmente, en la Tabla 3 se muestran los datos de cada uno de los ensayos de fatiga. Además, en esta tabla también se indica el tipo de iniciación de grieta observado tras analizar las superficies de fractura. En estos ensayos se han observado tres tipos de iniciación de grieta tras analizar en un microscopio las superficies de fractura: en la superficie (Sup.), en un defecto cerca de la superficie (D. Sup.) y en un defecto interior y que está alejado de la superficie (D. Int.). Para el caso de grietas que se inician por defectos cerca de la superficie, se ha tomado como criterio incluir en esta tipología a aquellos ensayos en donde el tamaño del defecto es mayor que el ligamento restante entre el defecto y la superficie del espécimen.

Para ver de una forma más clara la tipología de fallo en los ensayos realizados, en la Figura 4 se muestra una gráfica similar a la mostrada en la Figura 3, pero mostrando el tipo de iniciación de grieta observado en las superficies de fractura. En esta imagen podemos ver como para alto número de ciclos, entre 10^6 y 10^8 ciclos, las grietas se inician principalmente en defectos presentes en el interior de los especímenes, mientras que para vidas menores de 10^6 las grietas se inician o superficialmente o por un defecto cerca de la superficie.

La porosidad es una de las principales características que los fabricantes tratan de minimizar cuando ajustan los parámetros de fabricación dado que dan lugar a estos defectos desde los que se inician las grietas en algunos casos. De momento solo se ha caracterizado en dos de los tres grupos aquí analizados así que de momento se ha preferido no mostrar estos resultados.

Tabla 3. Datos de los ensayos de fatiga y lugar de iniciación de la grieta.

Equipo	Test	σ (MPa)	Ciclos	Inic.
RENI	1	300	11500	Sup.
RENI	2	250	19100	Sup.
RENI	3	200	738600	Sup.
RENI	4	225	56900	Sup.
RENI	5	175	$2.15 \cdot 10^6$	D. Int.
RENI	6	150	$2.96 \cdot 10^6$	D. Int.
RENI	7	325	8200	Sup.
RENI	8	125	$>10^8$	-
RENI	9	225	48800	D. Sup.
EOS-1	1	325	12100	Sup.
EOS-1	2	300	12200	Sup.
EOS-1	3	250	34900	Sup.
EOS-1	4	225	74700	D. Sup.
EOS-1	5	200	101500	D. Sup.
EOS-1	6	175	$8.78 \cdot 10^6$	D. Sup.
EOS-1	7	275	28700	Sup.
EOS-1	8	150	$1.55 \cdot 10^7$	Sup.
EOS-1	9	125	$8.70 \cdot 10^7$	D. Int.
EOS-1	10	200	95300	D. Sup.
EOS-1	11	175	87300	D. Sup.
EOS-1	12	175	576000	D. Sup.
EOS-2	1	250	21800	Sup.
EOS-2	2	200	58100	Sup.
EOS-2	3	150	$5.53 \cdot 10^7$	D. Int.
EOS-2	4	180	67900	Sup.
EOS-2	5	165	$1.73 \cdot 10^7$	D. Int.
EOS-2	6	275	17800	D. Sup.
EOS-2	7	225	41400	Sup.
EOS-2	8	300	11400	Sup.
EOS-2	9	165	92200	Sup.
EOS-2	10	165	$2.95 \cdot 10^7$	D. Int.
EOS-2	11	180	$3.06 \cdot 10^7$	D. Int.

Por último y a modo de ejemplo, en las Figuras 5 a 8 se muestra un detalle de cómo se observa cada tipo de fallo en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés). La Figura 5 muestra un ejemplo de iniciación superficial, en el que típicamente se observa más de una grieta creciendo desde el borde de la probeta y no se observan defectos. La Figura 6 muestra una imagen para el caso de fallo por un defecto interno, en el que se observa un defecto lejos de la superficie de la probeta y un crecimiento de grieta en forma radial, este tipo de defecto es muy fácilmente identificable. Por último, la Figuras 7 muestra lo que se ha considerado en este trabajo un defecto superficial.

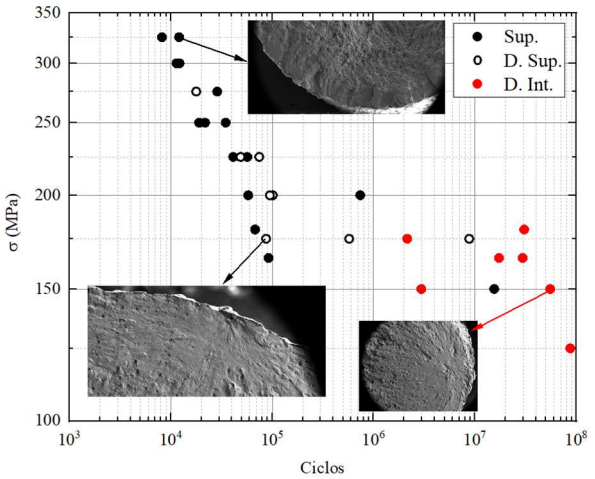


Figura 4. Grafica σ-N de todos los ensayos mostrando la tipología de la iniciación de grieta.

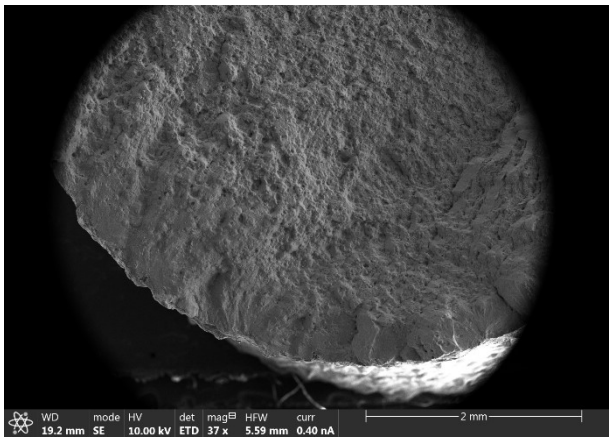


Figura 5. Detalle probeta 7 EOS-1, ejemplo iniciación superficial.

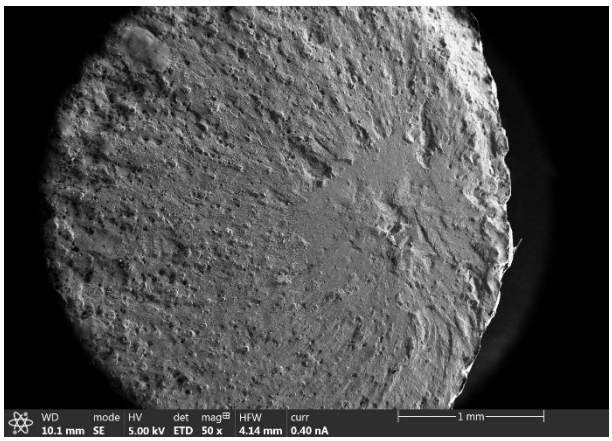


Figura 6. Detalle probeta 9 EOS-1, ejemplo iniciación por defecto interno.

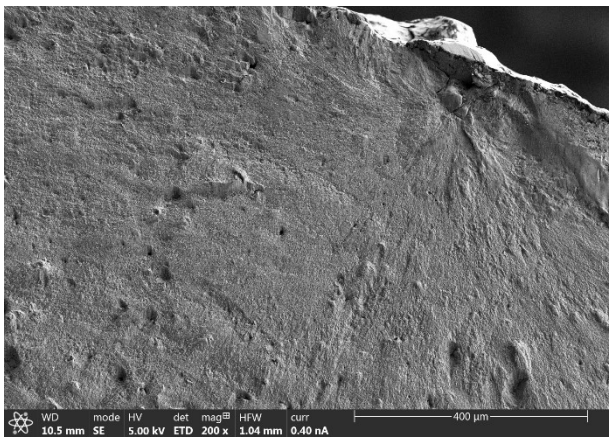


Figura 7. Detalle probeta 10 EOS-1, ejemplo iniciación por defecto superficial.

3.2 Análisis microestructura.

Tras los análisis mecánicos realizados, se utilizó una probeta de cada fabricante para analizar la microestructura de cada una de ellas. Para ello se empastillaron y pulieron debidamente las muestras y se atacaron químicamente con Keller para revelar la microestructura.

Tras analizar las tres muestras en un microscopio óptico, Figuras 8 a 10, se observaron tres métodos de fabricación distintos. En primer lugar, en la Figura 8 se muestra la probeta fabricada por EOS-2 en la que se observa claramente que la fabricación se ha realizado creando una corona circular entorno al borde de la probeta y posteriormente rellenando la parte interna. En la Figura 9, probeta fabricada por RENI, no se observa esa corona circular. Por último, la muestra fabricada con EOS-1, Figura 10, se encuentra a medio camino entre las anteriores, hay zonas del perímetro en las que se observa un borde claro y otras no. En cuanto a la zona interna, todas muestran un patrón similar donde se alternan "caminos" del láser alternándose con dos o tres ángulos distintos. Cuando el láser funde el material crea una piscina de un ancho determinado que al desplazarse crea dichos caminos.

A pesar de estas diferencias en la microestructura, en las probetas ensayadas a fatiga no se observan diferencias sustanciales, de hecho, no puede declararse que haya un fabricante con calidad superior a los demás ya que depende, como hemos visto anteriormente, del rango de vida en el que se observe.

Sin bien sí puede observarse una relación con los ensayos a tracción, viéndose que la probeta con la corona externa (EOS-2) es la que arroja un mayor valor de tensión ultima y módulo de Young. Por el contrario, la probeta de RENI, sin contorno, es la que menores valores de E y σ_{uts} arroja, estando de nuevo la probeta de EOS-1 a medio camino entre las anteriores.

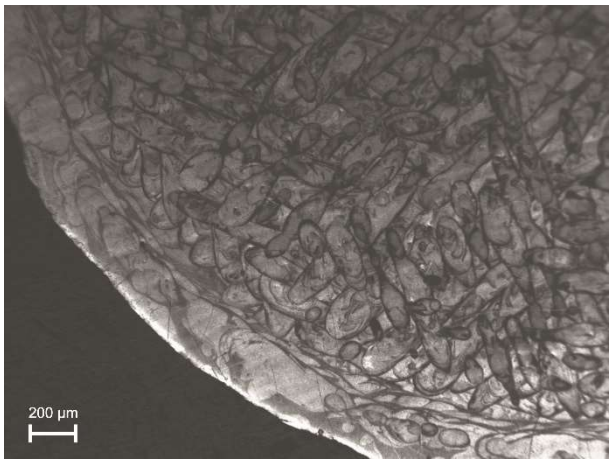


Figura 8. Detalle microestructura probeta fabricada con EOS-2.

Figura 9. Detalle microestructura probeta fabricada con RENI.

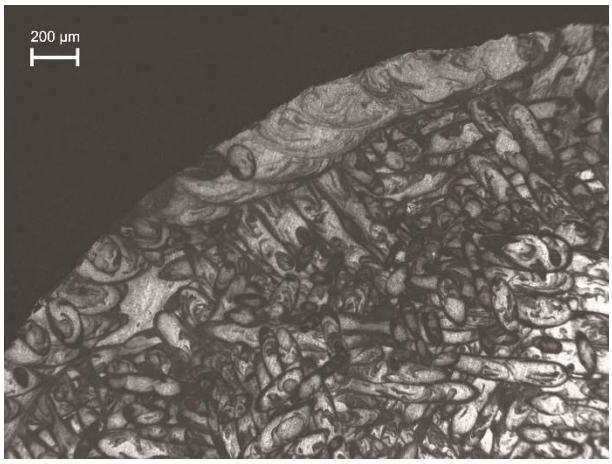


Figura 10. Detalle microestructura probeta fabricada con EOS-1.

4. CONCLUSIONES

En este artículo se han mostrado las diferencias que hay entre unos fabricantes y otros cuando se trata de la fabricación aditiva.

Aparecen diferencias en cuanto a módulo de Young, límite elástico, tensión de rotura, rugosidad, porosidad, microestructura, resistencia a fatiga y límite de fatiga. Posiblemente haya también diferencias en las tensiones residuales que quedan después del tratamiento térmico y del sand blasting. Sin embargo, lo que se ha observado es que las diferencias no son tan grandes como cabría esperar. Es cierto que no podemos comparar los parámetros de fabricación seleccionados por cada fabricante, pero sí sabemos que cada fabricante hace un esfuerzo por optimizar su proceso de forma que al final las diferencias no son muy grandes.

Se ha mostrado la importancia de la porosidad para vidas largas, en esta zona el fallo se produce por la iniciación de una grieta desde un defecto interno.

Como trabajo futuro queda caracterizar la distribución de defectos en cuanto a tipo, posición y tamaño.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Junta de Andalucía por la financiación de la investigación a través del proyecto PY20-FR-01079.

REFERENCIAS

[1] R. Li, M. Wang, T. Yuan, B. Song, C. Chen, K. Zhou, P. Cao, «Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al-6.2 Mg alloy: Processing, microstructure, and properties.,» *Powder Technology,* vol. 319, pp. 117-128, 20174.

[2] E. A. Jägle, Z. Sheng, L. Wu, L. Lu, J. Risse, A. Weisheit, D. Raabe, «Precipitation reactions in age-hardenable alloys during laser additive manufacturing,» *JOM,* vol. 68, nº 3, pp. 943-949, 2016.

[3] A. B. Spierings, K. Dawson, K. Kern, F. Palm, K. Wegener, «SLM-processed Sc-and Zr modified Al-Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment,» *Materials Science and Engineering: A,* vol. 701, pp. 264-273, 2017.

[4] S. R. Daniewicz, N. Shamsaei, «An Introduction to the fracture and Fatigue Behavior of Additive Manufactured Parts,» *International Journal of Fatigue,* vol. 84, p. 167, 20174.

[5] R. Russell, D. Wells, J. Waller, B. Poorganji, E. Ott, T. Nakagawa, H. Sandoval, N. Shamsaei, M. Seifi. Qualification and certification of metal additive manufactured hardware for aerospace applications. Additive Manufacturing for the Aerospace Industry, chapter 3, pp.33-66, Eds. F. Froes y R. Boyer, 2019

[6] M. A. Obeidi, S. M. U. Mhurchadha, R. Raghavendra, A. Conway, C. Souto, David Tormey, I. U. Ahad, D. Brabazon. Comparison of the porosity and mechanical performance of 316L stainless steel manufactured on different laser powder bed fusion metal additive manufacturing machines. Journal of Materials Research and Technology 13, pp.2361-2374, 2021.

[7] D. Schimbäck, P. Mair, L. Kaserer, L. Perfler, F. Palm, G. Leichtfried y S. Pogatscher, «An improved process scan strategy to obtain high-performance fatigue properties for Scalmalloy®,» *Materials & Design,* vol. 224, 2022.

CARACTERIZACIÓN DEL LÍMITE DE FATIGA POR FLEXIÓN DE MUESTRAS OBTENIDAS DE PIEZAS INDUSTRIALES PULVIMETALÚRGICAS

F. Roca[1], S. Otero[2], C. Soto[1], J. Sicre-Artalejo[1*], C. Rodríguez[2]

[1] PMG Powertrain R&D Center S.L.U. Pol. Ind. Vega de Baíña s/n 33682-Mieres. España

[2] SIMUMECAMAT Research Group. Universidad de Oviedo
Edificio Departamental Oeste. 7.1.10. Campus Universitario de Gijón. 33203 Gijón. España
[*] Persona de contacto: jose.sicre@pmgsinter.com

RESUMEN

La caracterización de las propiedades de fatiga de componentes para la industria del automóvil es crítica a la hora de evaluar el rendimiento funcional de éstos. Aunque existen métodos normalizados para evaluar las propiedades mecánicas, tanto estáticas como dinámicas, de materiales pulvimetalúrgicos, dichos métodos consideran piezas con geometría normalizada y no la caracterización del componente industrial. Además, dichas probetas normalizas de sección cuadrada presentan limitaciones a la hora de someterlas a tratamientos tras la sinterización, como por ejemplo el shot peening. En este trabajo se presenta la posibilidad de fabricar probetas a partir de cubos sincronizadores para caracterizar la fatiga rotativa, de acuerdo con procesos normalizados. De este modo se ha podido correlacionar los resultados de resistencia a fatiga obtenidos a partir de probetas normalizadas con la caracterización a partir de probetas obtenidas de piezas industriales. Por último, el estudio de la fractura ha confirmado que el área abarcada por el mecanismo de fatiga aumenta cuanto mayor es la durabilidad, y ésta está directamente relacionada con la densidad.

PALABRAS CLAVE: Pulvimetalurgia, Aceros baja aleación, Fractura, Fatiga, automóvil.

ABSTRACT

The characterization of the fatigue properties of components for the automotive industry is critical when evaluating their functional performance. Although there are standardized methods to evaluate the mechanical properties, both static and dynamic, of powder metallurgical materials, these methods consider parts with standardized geometry and not the characterization of the industrial component. In addition, said standard considers square section test samples and these present limitations when subjecting them to treatments after sintering, such as shot peening. This paper presents the possibility of manufacturing specimens from synchronizing hubs to characterize rotational fatigue, according to standardized processes. In this way, it has been possible to correlate the results of fatigue strength obtained from standardized specimens with the characterization from specimens obtained from industrial parts. Finally, the fracture analysis has confirmed that the area covered by the fatigue mechanism increases with the durability, and this is directly related to the density.

KEYWORDS: Powder metallurgy, low alloyed steels, fracture, fatigue, automotive.

1. INTRODUCCIÓN

Las ventajas de la pulvimetarlugia, como su eficiencia tanto energética como de uso de materias primas, así como la facilidad de conformar piezas de alta complejidad geométrica, tienen que competir con ciertas desventajas, como la presencia de poros, que afectan negativamente a las propiedades mecánicas.

Por este motivo, en el caso de piezas fabricadas con acero sinterizado que están sometidas a altas tensiones, es necesario llevar a cabo algunas operaciones tras la sinterización, con el fin de obtener mayores densidades y porosidades más bajas. Después de la compactación y la sinterización se pueden lograr densidades en el rango de (6.8-7.2) g/cm^3, mientras que, si además se aplican operaciones post-sinterizado, como densificación local o procesos de *shot peening*, se pueden lograr densidades cercanas a la densidad teórica y, por lo tanto, muy bajas porosidades [1].

Obviamente, conforme disminuye la porosidad de estos productos, su comportamiento a fatiga mejora considerablemente. También se consigue mejorar la resistencia a la fatiga mediante el empleo de tratamientos específicos, como el *shot peening*, que consiste en

deformar plásticamente la superficie del material, generando tensiones residuales superficiales de compresión que mejoran la resistencia a fatiga [2, 3].

El análisis del comportamiento a fatiga de los materiales pulvimetalúrgicos, se rige por la norma UNE EN-ISO 3927 que define la geometría de las probetas de fatiga para materiales sinterizados. Estas probetas, son fabricadas exprofeso para la realización de estos ensayos, a partir de los mismos polvos y siguiendo un proceso de fabricación igual al que posteriormente se aplicará al producto industrial, sin embargo, su geometría dista mucho de la del componente y, por tanto, su comportamiento no será nunca igual al del componente industrial real. Además, las probetas normalizadas, de sección cuadrada y con aristas vivas, no son aptas para ser tratadas superficialmente mediante shot peening, ya que el impacto de los proyectiles contra las aristas, llegan a producir defectos superficiales que afectarán al comportamiento a fatiga de las probetas tratadas.

En base a lo anterior, y dado que el comportamiento de un material obtenido por pulvimetalurgia de polvo, va a depender mucho de la geometría del componente, parece claro el interés de que el análisis se realice utilizando probetas extraídas directamente del componente. Por estos motivos, en el presente trabajo se utilizarán probetas de fatiga con sección circular mecanizadas a partir de piezas industriales.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

El polvo de partida es un material comercial con la composición química mostrada en la Tabla 1 a partir del que se prensaron piezas industriales (cubos sincronizadores) con una densidad nominal de 7.0 g/cm^3 que, posteriormente, fueron sinterizados en un horno de banda en condiciones estándar para aceros de baja aleación de altas prestaciones [4, 5].

Tabla 1 Composición química del polvo de partida

	Cr	Mo	C	Fe
%	3.0	0.5	0.4	Bal.

Concluido el proceso de fabricación, los cubos fueron caracterizados a nivel microestructural, siguiente el proceso estándar de preparación de muestras, empleando Nital 2% como ataque químico [6].

Además, y con objeto de conocer el porcentaje de austenita retenida se empleó un difractómetro "Stresstech Xstress 3000 G3R". Los parámetros utilizados fueron 30 kV de potencial máximo, 45 s de tiempo de exposición, Vanadio como filtro de radiación, 6.7 mA de intensidad máxima, un colimador de 5 mm de diámetro, ángulos de 130° (detector A) - 80° (detector B) para la detección de austenita y ángulos de 156.4° (detector A) – 106.1° (detector B) para la detección de la ferrita. Estas mismas muestras fueron utilizadas para la medida de la porosidad de los cubos, utilizando para ello técnicas de análisis de imagen, a partir de un microscopio óptico "Nikon ECLIPSE MA200"

El comportamiento mecánico de los cubos bajo carga estática se analizó mediante ensayos de dureza y de tracción. Para la medida de la dureza, se utilizó un durómetro "Hoytom" para la realización de la indentación (HB2.5) y un proyector de perfiles "Nikon V-12" para la medida de las huellas, comprobando también la microdureza (HV0.2) utilizando para ello un equipo "Buehler Microdurómetro Serie 2100". Para la caracterización a tracción, se procedió a extraer de los cubos pequeñas probetas de tracción, de sección cuadrada (5x5mm^2), que fueron ensayadas en una máquina de ensayos "MTS" servohidráulica de 100 kN de carga y a una velocidad de 0.5 mm/min.

También a partir de estos cubos se mecanizaron probetas para los ensayos de fatiga, con la geometría mostrada en la Figura 1. Las dimensiones de las mismas, aunque inferiores a las estándar, al tener que adaptarlas a las pequeñas dimensiones de los cubos, siguen las recomendaciones de la norma ISO 1143 [7]. El diámetro de la zona calibrada es de 4 ± 0.02 mm.

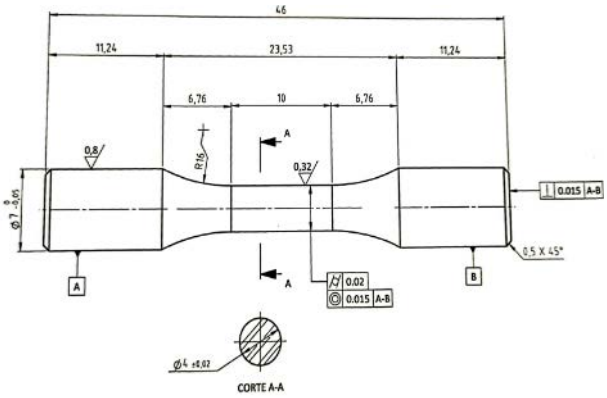


Figura 1 Geometría de la probeta de fatiga rotativa mecanizada a partir de cubos sincronizadores

Una vez mecanizadas, las probetas fueron sometidas a un proceso de desbaste y pulido para garantizar una rugosidad superficial, R_a, inferior a 0.2 micras. La densidad de las probetas se obtuvo siguiendo las recomendaciones de la norma UNE EN-ISO 2738.Los ensayos de fatiga se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando una máquina "Microtest EFFR4P-100", especialmente diseñada para el ensayo de probetas de reducidas dimensiones. Las probetas fueron ensayadas aplicando valores de tensión alterna, S_a, siempre inferiores al límite elástico del acero. Los ensayos se daban por finalizados cuando se producía la rotura de la probeta o se superaban los 6 millones de ciclos sin fallo. En el caso de que se produjese la rotura, la nueva probeta se sometía a un valor de tensión alterna un 10 % inferior. Por su parte, cuando se superaban los 5 millones de ciclos sin rotura (*run-out*), la probeta era reutilizada, sometiéndola a un valor de tensión un 5% superior a la

que había sobrevivido. Este proceso de reutilización se repetía hasta que se producía la rotura de la probeta, sometiendo a la nueva probeta a una tensión alterna un 10% inferior. Mediante este método se consiguió determinar el límite de fatiga del material bajo condiciones de flexión rotativa (R = -1 y tensión media = 0).

El estudio de las superficies de fractura se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio TESCAN VEGA XMH con filamento de wolframio.

3. RESULTADOS

3.1. Microestructura y propiedades mecánicas a tracción

Tal y como se muestra en la Figura 2 el material del cubo tiene una microestructura mayoritariamente martensítica con una cierta cantidad de austenita retenida 6.5 ± 2.5 %. Por su parte, los valores de porosidad, muy homogéneos en las distintas zonas del cubo rondaban el 14.1 ± 0.7 % en las probetas de sección transversal y 10.2 ± 0.7 % en las probetas de sección radial/longitudinal.

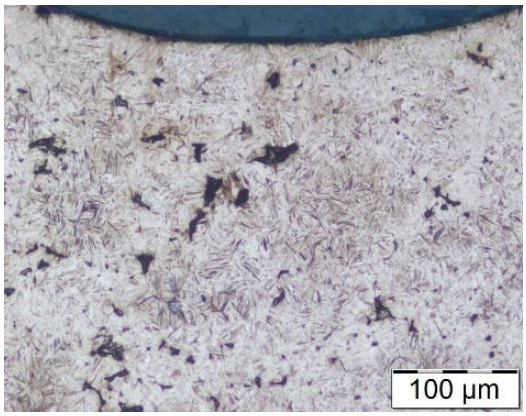


Figura 2 Microestructura tras sinterización. Nital 3%

Las medidas de dureza, arrojaron unos valores de 550 HB2.5 en la superficie de las piezas y de 340 HB2.5 en el interior.

Por su parte, la Figura 3 muestra las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos de tracción.

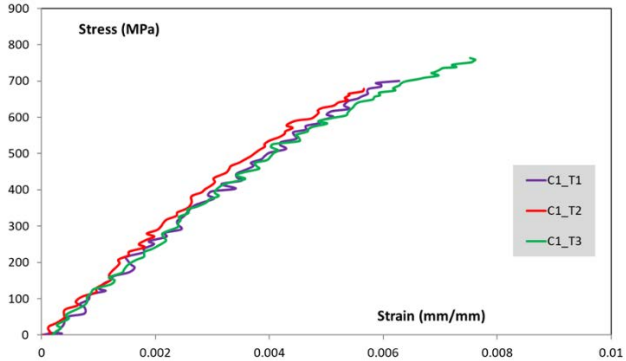


Figura 3 Curvas tensión-deformación a tracción de las probetas del tipo de polvo analizado

Los parámetros característicos (límite elástico, σ_{ys}, resistencia a la tracción, σ_u, y deformación a rotura, ε_u) se recogen en la Tabla 2. Señalar el comportamiento, prácticamente elástico-lineal, del material analizado.

Tabla 2 Propiedades de tracción de las probetas del tipo de polvo analizado

Ensayo	σ_{ys} (MPa)	σ_u (MPa)	ε_u (%)
Tracción	714 ± 44	714 ± 44	0.65 ± 0.11

3.2. Comportamiento a fatiga: Curvas S-N

Para determinar el límite a fatiga se ensayaron un total de 11 probetas y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Resultados de los ensayos de fatiga rotativa

Probeta	S_a (MPa)	N (ciclos)	N acumulado (ciclos)
1	429	4.035	4.000
2	284	41.349	41.300
3a	217	>5M	>20M
3b	256	>5M	
3c	280	>5M	
3d	319	61.342	
4	248	1.177.228	1.177.200
5a	207	>5M	>5.095.200
5b	256	95.238	
6	234	80.244	80200
7a	215	>5M	>30M
7b	232	>5M	
7c	252	>5M	
7d	268	>5M	
7e	284	>5M	
7f	304	77.954	
8	270	64.132	64.100
9	250	1.648.812	1.648.800
10a	233	>5M	>5.117.781
10b	252	117.782	
11a	248	>5M	>10.082.029
11b	268	>5M	
11c	288	82.029	

Estos resultados se han representado gráficamente en la figura 4, distinguiéndose entre los puntos representativos de probetas que han sobrevivido más de 5 millones de ciclos (círculos vacíos) y las que han roto en el curso del ensayo de fatiga (círculos llenos). También se ha representado la curva S-N obtenida, tomando los valores de las probetas rotas para el ajuste. La expresión obtenida, responde a una ley de Basquin (ecuación 1), con unos coeficientes $\sigma'_f = 702MPa$ y b = -0.08. Destacar el bajo valor del coeficiente de correlación obtenido, fruto, obviamente, de la elevadísima dispersión de resultados obtenida

$$S_a = \sigma'_f (2N)^b \qquad (1)$$

El límite de fatiga obtenido, S_f = 230 MPa, señalado en la figura 4 con una línea discontinua negra, corresponde, aproximadamente, al 30% del límite elástico del acero.

Para un material similar al aquí analizado, en la literatura [8] se encuentran valores del límite de fatiga en el rango de 270 a 330 MPa, en función de los tratamientos térmicos a los que se hubiesen sometido las probetas normalizadas de acuerdo con la norma UNE EN-ISO 3927 [4,8] utilizadas en los ensayos. Señalar que estas probetas, se fabrican exprofeso para la realización de ensayos de fatiga, partiendo del mismo tipo de polvo y siguiendo una ruta de fabricación idéntica a la de las piezas finales, pero ni su geometría ni sus dimensiones son iguales a las de las piezas y, por tanto, su comportamiento mecánico no tiene porqué ser exactamente el mismo. Puesto que en el caso de estudio las probetas se obtuvieron directamente de piezas industriales, cabe esperar que la distribución de la porosidad no sea tan homogénea como se espera en la sección de una probeta de fatiga normalizada. Este hecho puede dar lugar a que algunas probetas hayan presentado roturas prematuras y, consecuentemente, a la dispersión de resultados que se ha obtenido.

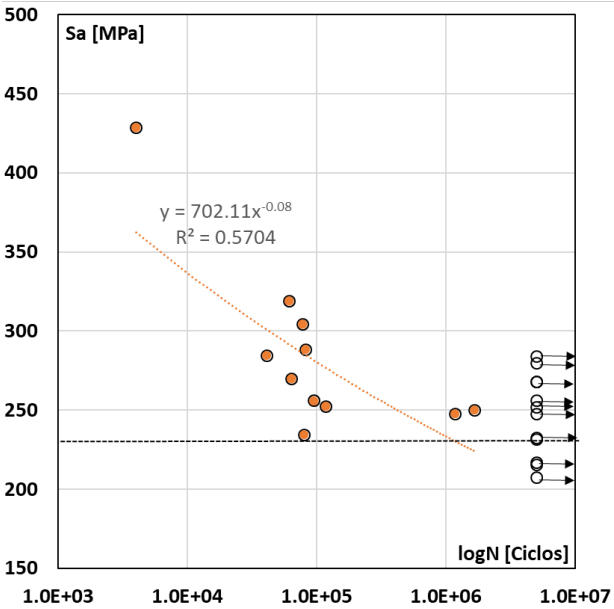


Figura 4 Curva S-N experimental obtenida tras los ensayos con probetas mecanizadas a partir de cubos sincronizadores.

3.3. Análisis fractográfico

En todos casos, los dos mecanismos que se observan en los análisis de las superficies de fractura son los típicos tanto del daño por fatiga como de una rotura final dúctil, caracterizada por la nucleación, crecimiento y coalescencia de microvacíos. Estudiando las zonas en las que aparece el mecanismo de fatiga se puede intuir el recorrido del defecto inicial que irá creciendo hasta desencadenar la rotura catastrófica final de la probeta, que a su vez se identifica con la presencia de los microvacíos. En definitiva, se podrá estimar el recorrido de la grieta identificando su inicio en aquella zona con mayor concentración de mecanismo de fatiga, y su avance estará limitado por aquellas zonas donde se observan los microvacíos típicos de la rotura final [9].

En la Figura 5 se muestra la superficie de fractura de una de las probetas ensayadas (probeta 5).

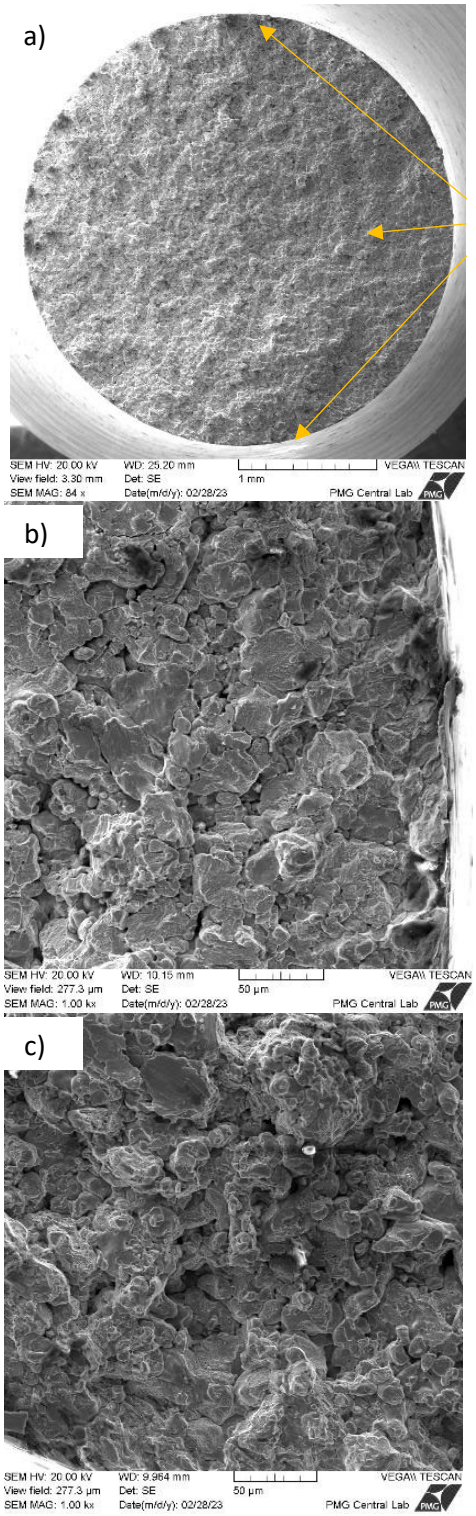


Figura 5 Superficie de fractura de la probeta 5 a) vista general, b) detalle zona fatiga y c) detalle zona microvacío.

Observando la imagen general de la superficie de fractura (Figura 5.a), se pueden distinguir dos zonas, una más plana, señalada mediante flechas, y otra con una rugosidad mayor. Estudiando en detalle ambas zonas, se puede observar que la zona más plana se caracteriza por mostrar el típico mecanismo de crecimiento de grieta por fatiga (Figura 5.b) con las típicas marcas de playa, mientras que el resto de la superficie de fractura (Figura5.c) recoge el típico mecanismo de fractura dúctil con una elevada presencia de microvacíos en los cuellos que se producen durante la rotura. De este modo se puede intuir el recorrido de la grieta, tal y como se esquematiza en la Figura 5.a.

Siguiendo este proceso identificativo, en la Figura 6, se representan las zonas de inicio y la dirección de propagación de las grietas por fatiga en el resto de las probetas analizadas.

Como era de esperar, las fracturas que más ciclos han soportado son las que tienen más área de la superficie de fractura con dominio del mecanismo de fatiga. En ningún caso se han encontrado mecanismos de fractura frágil como clivaje o intergranular.

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Es posible extraer probetas de piezas industriales reales para hacer el ensayo de fatiga rotativa.
- El límite de fatiga rotativa está en torno a 230 MPa que entra dentro del rango de valores que se encuentran en literatura para el material seleccionado.
- En cuanto al mecanismo de fractura se observan zonas de fatiga indicando el inicio y progreso de grieta en todos los casos. Como era de esperar, las probetas que soportaron un mayor número de ciclos muestran áreas más extensas de fatiga. En la parte de la sección que rompió de manera instantánea se observa una fractura por coalescencia de microvacíos.
- Sería conveniente ampliar el número de ensayos para tener un valor más preciso de la dispersión propia de los aceros PM, debido a la presencia de porosidad, ya que se están extrayendo las probetas directamente de piezas reales.

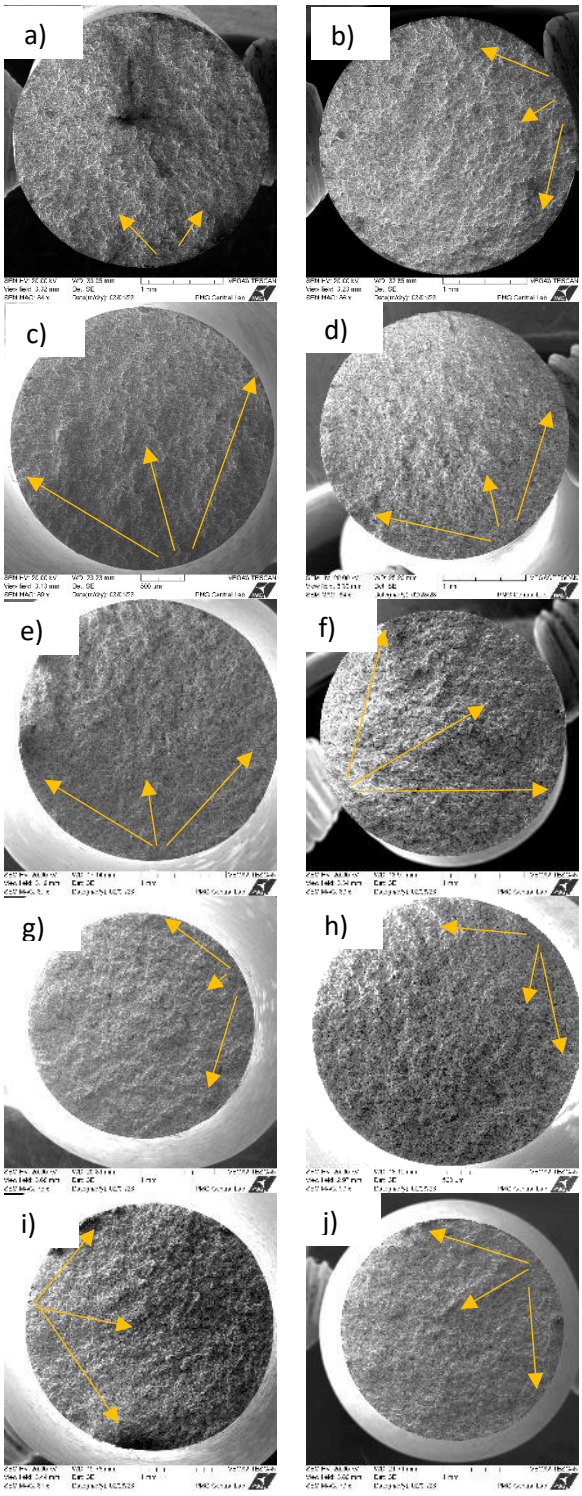


Figura 6 Superficies de fractura de las probetas a)1, b)2, c)3, d)4, e)6, f)7, g)8, h)9, i)10 y j)11 indicando en cada caso el posible inicio y dirección de propagación de la grieta.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto se enmarca en la convocatoria de ayudas "Proyectos de I+D+i en red concertada 2021-2023" IDI/2021/00279 de la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT).

REFERENCIAS

[1] Lawcock, R., Buckley-Golder, K., and Sarafinchan, D., Testing of High Endurance PM Steels for Automotive Transmission Gearing Components," SAE International Congress & Exposition, Michigan, (1999).

[2] Hamza K. Akyildiz, Mustafa Kemal, Kulekci Ugur Influence of shot peening parameters on high-cycle fatigue strength of steel produced by powder metallurgy process, June 2015 Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures 38(10)

[3] Sergio Baragetti, Riccardo Gerosa, Giuseppe Silva, B. Rivolta, Effect of Shot Peening on the Fatigue Behavior of some Sintered Steels, September 2011Key Engineering Materials 488-489:511-514.

[4] Zhaoqiang Tan Yong, Liu Xiaolin Huang, Songlin Li, Fatigue Behavior of Alloy Steels Sintered from Pre-Alloyed and Diffusion-Bonding Alloyed Powders, April 2022 Metals-Open Access Metallurgy Journal 12(4):659.

[5] Anders Bergmark, Sven Bengtsson, Claes Kuylenstierna, PM steel for high loaded applications, Oral presentation at PMTEC2005, Montreal, 2005.

[6] Maria Rosa Pinasco, Gabriella Pellati, Caratterizzazione microstrutturale degli acciai sinterizzati, June 2010 La Metallurgia Italiana 102(6):19-31.

[7] ISO 1143:2021 – Rotating bar bending fatigue testing. Disponible en: https://www.iso.org/ standard/79575.html

[8] Ola Bergman, Björn Lindqvist, Sven Bengtsson, Influence of Sintering Parameters on the Mechanical Performance of PM Steels Pre-Alloyed with Chromium, January 2007Materials Science Forum 534(1):545-548.

[9] Eva Dudrová, Margita Kabátová, Fractography of sintered steels, Powder Metallurgy Progress, Vol.8 (2008), No 2.

ANÁLISIS DE FALLO POR CORROSIÓN INDUCIDA MICROBIOLÓGICAMENTE DE UN SISTEMA DE TUBERÍA SOLDADA DE ACERO INOXIDABLE EN UNA ZONA PORTUARIA

B. Arroyo[1*], R. Lacalle[1,2] , J.A. Álvarez[1], S. Cicero[1], X. Moreno-Ventas[3]

[1] LADICIM, Universidad de Cantabria
E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Av/Los Castros 44, 39005 Santander. España
[*] Persona de contacto: arroyob@unican.es

[2] INESCO INGENIEROS S.L.
Centro Desarrollo Tecnológico de la Univ. Cantabria (CDTUC), Fase B, Av/Los Castros 44, 39005 Santander. España

[3] GIA, Universidad de Cantabria
E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Av/Los Castros 44, 39005 Santander. España

RESUMEN

En este trabajo se esclarecen las causas de los procesos de corrosión generalizados observados en unas tuberías de acero inoxidable austenítico, grado 316L, para conducción de agua corriente sanitaria instaladas en una zona portuaria. Durante la prueba de carga de la instalación, antes de su puesta en servicio, unos cuatro meses después de su construcción se detectó una pérdida de presión por fuga del fluido contenido en su interior y la presencia de daños por corrosión en la pared de los tubos, en algunos casos incluso de naturaleza pasante. Se llevan a cabo análisis de composición química del material de los tubos, así como análisis de composición química semi-cuantitativa de los depósitos en los defectos y un cultivo de bacterias sulfato reductoras (BSR) en medio Kliguer de las aguas estancadas dentro de la instalación. Todo ello permite concluir que el proceso observado encaja dentro de la llamada corrosión inducida microbiológicamente (MIC) y, con una probabilidad elevada, puede afirmarse que este proceso es promovido por la presencia y proliferación de bacterias sulfato reductoras.

PALABRAS CLAVE: Acero inoxidable 316L, corrosión, picaduras, corrosión inducida microbiológicamente.

ABSTRACT

This paper clarifies the causes of the corrosion processes observed in austenitic stainless steel pipes, grade 316L, for conducting water in a port area. During the pressure test of the installation, before it was put into service, about four months after its construction, a loss of pressure was detected due to a leak of the fluid contained and the presence of corrosion damage on the wall of the tubes, in some cases even passing through the thickness of the tube. Analysis of the chemical composition of the pipe material is carried out, as well as semi-quantitative analysis of the chemical composition of the deposits in the defects, and a culture of reducing sulfate bacteria (RSB) in Kliguer medium of the stagnant waters within the facility. All this allows us to conclude that the observed process fits within the so-called microbiologically induced corrosion (MIC) and, with a high probability, it can be affirmed that this process is promoted by the presence and proliferation of reducing sulfate bacteria.

KEYWORDS: 316L stainless steel, corrosion, pitting, microbiologically induced corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, al construir o reacondicionar nuevas instalaciones o infraestructuras expuestas a ambientes agresivos, los diseñadores tienden a recomendar el uso de aceros inoxidables para tales fines. Es cierto que estos, principalmente (AISI) 304, 304L, 316 y 316L, son conocidos por su excelente resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas, por lo que han sido ampliamente utilizados en un gran número de entornos y aplicaciones agresivos [1], la mayoría de las veces con buenos resultados y rendimiento. Pero también es cierto que no están libres de problemas de corrosión, como se cree sin fundamento en la práctica. De esta forma, en muchos casos, no se considera necesario tomar precauciones ni realizar un plan de mantenimiento de la instalación para luchar contra los problemas de corrosión durante las fases de construcción y/o explotación; este hecho ha provocado importantes pérdidas económicas por averías en servicio, o incluso durante la construcción, en un número no despreciable de casos.

Los aceros inoxidables se utilizan con mucha frecuencia para aplicaciones en entornos marinos, que es uno de los entornos naturales más corrosivos del mundo. Además, debido a la influencia de factores corrosivos como la temperatura, el oxígeno disuelto, el Cl^- y el pH, los metales (incluido el acero inoxidable) que operan en el medio marino suelen sufrir procesos de corrosión por picaduras, corrosión por grietas o corrosión por tensión, entre otros. Esto restringe la fiabilidad del rendimiento de SS en aplicaciones reales [2,3]. Además, los microorganismos que viven en ambientes marinos tienen un fuerte impacto en el comportamiento frente a la corrosión de los

materiales metálicos [4]. Las bacterias que se adhieren y se multiplican en las superficies de los materiales pueden cambiar significativamente las propiedades de interfaz del material por medios físicos y/o químicos, lo que se conoce como corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) [5].

Por otro lado, la MIC puede tener lugar en ambientes y condiciones de trabajo donde no se están produciendo otros procesos de corrosión, o puede aparecer en combinación con otros modos de corrosión. Más importante aún, los microorganismos pueden acelerar la cinética de las reacciones de corrosión anódica/catódica, de tal manera que pueden verse como entidades "catalíticas". Se sabe que los microorganismos inducen un ataque localizado, que incluyen picaduras, corrosión galvánica localizada y agrietamiento por corrosión bajo tensión [6].

Los costos económicos asociados con MIC en tuberías enterradas marinas, petróleo y gas y otras plantas químicas son enormes. Los problemas inducidos por MIC en tuberías/equipos enterrados han atraído mucha atención en todo el mundo [6]. Algunas de las principales preocupaciones a la hora de enfrentarse a la MIC son que, por un lado, es un tipo de corrosión muy rápida (hay ejemplos de tuberías corroídas en lapsos de meses a un año) y, por otro lado, una vez ha comenzado es muy difícil detenerlo y garantizar la integridad del sistema de tuberías afectado.

A pesar de ser un problema conocido, los problemas antes mencionados y las fallas prematuras de los sistemas de tuberías aún ocurren en la actualidad. A modo de ejemplo, en este trabajo se realiza el análisis de fallo de un sistema de tuberías de acero inoxidable grado 316L para conducción de agua dulce instalado en el Puerto de Santander, en el norte de España. La geometría de la conducción es: 10S Pipe 8 Inch (DN 200mm), que tiene 211,58 mm y 219,10 mm de diámetro interior y exterior, y (por lo tanto) 3,76 mm de espesor de pared. Los diferentes tubos empleados se unieron mediante soldadura. El fallo del sistema se detectó antes de su puesta en marcha, cuando surgieron dificultades durante la prueba de presión, unos cinco meses después de su instalación. Durante este tiempo se supuso que el sistema estaba completamente vacío, sin ningún tipo de agua en su interior, según las indicaciones de la constructora.

La semana siguiente a la prueba de presión, la empresa encargada de la obra procedió a realizar una videoinspección del interior de las tuberías. Se detectó la presencia de un daño por corrosión generalizado en las paredes de la tubería, comprobándose un proceso de corrosión por picadura que, en mayor o menor grado, se extendió a prácticamente todos los tramos de tubería inspeccionados. Curiosamente, algunos de los defectos incluso tenían una naturaleza a través de la pared, lo que producía fugas y pérdidas de presión durante la prueba de presión.

De todo esto, la empresa encargada de las obras dedujo que el proceso de corrosión observado debió haberse desarrollado entre la instalación y la fecha de la prueba de presión (aproximadamente cinco meses), ya que no se detectó corrosión justo después de la instalación de tuberías, ni visualmente ni en las radiografías de las soldaduras circunferenciales.

Este trabajo, por tanto, analiza la falla del sistema de tuberías descrito. La Sección 2 proporciona una descripción general de la metodología experimental, y la Sección 3 proporciona una descripción detallada de los resultados obtenidos y la discusión correspondiente. Finalmente, la Sección 4 recoge las principales conclusiones.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el fin de esclarecer las causas del fenómeno de corrosión antes mencionado en la instalación de tubería del puerto de acero inoxidable AISI 316L, se extrajo un tramo de tubería de 0,6 metros de largo, que se muestra en la Figura 1. Esta sección contiene evidencia clara de los procesos comentados, incluyendo una picadura a través de la pared. Asimismo, como se puede observar, para una mejor protección, las tuberías se cubrieron con un revestimiento de caucho de 0,3 mm de espesor pegado a la superficie externa, el cual tuvo que ser retirado para el análisis posterior.

Con el fin de determinar la causa raíz del deterioro evidenciado en los tubos, se realizaron los siguientes análisis:

- Análisis visual de la muestra.
- Análisis visual de la video-inspección realizada con una cámara robótica en el interior de las tuberías.
- Análisis de la composición química del material.
- Análisis de los defectos de picaduras de tuberías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Cultivo bacteriano del agua estancada en el interior del sistema de tuberías.

Figura 1. Muestra de tubería extraída del sistema de tuberías del puerto; en el centro se observa una picadura a través de la pared (flecha negra).

Para completar dichos análisis, se extrajeron algunas submuestras del mencionado tubo mediante una cortadora metalográfica de precisión refrigerada, asegurando que no se generaran alteraciones en las muestras.

La sección 3 describe los resultados obtenidos y proporciona una discusión sobre los diferentes hallazgos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Inspección visual

En la sección de la tubería recibida en el laboratorio, se destacó la presencia de una picadura a través de la pared, como se muestra en la Figura 2. Esta picadura no sigue un desarrollo radial desde la cara interna del tubo hacia la externa, sino uno intrincado. En el área interior del tubo, en la vecindad de la pared de picaduras, se pueden distinguir

fácilmente otros conjuntos de picaduras a simple vista, como se presenta en la Figura 2b.
Estos defectos, como se muestra en la Figura 3, están presentes con diferentes niveles de extensión a lo largo de toda la pared interna de la muestra. Cabe señalar que el mismo patrón parece observarse en todas estas iniciaciones de picaduras: picaduras rodeadas de material "limpio" (es decir, tono de acero inoxidable no corroído) que se extiende hasta una corona superficial más externa con evidencia de oxidación.
Asimismo, en la superficie interna del tubo se evidencian los signos de productos de corrosión, caracterizados por un tono rojizo. Estos productos de corrosión se depositan en un sector de la tubería, ver Figura 4, lo que puede ser indicativo de un nivel de agua existente en el interior de la tubería durante algún período del proceso desde la instalación hasta la prueba de presión.

Figura 2. Picaduras en la pared de la muestra a) Cara exterior; b) Picaduras a través de la pared y otros inicios de picaduras, cara interna de la muestra.

Figura 3. Múltiples inicios de picaduras en interior tubo.

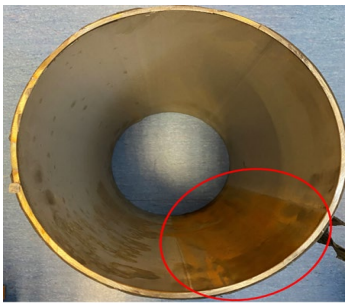


Figura 4. Área (elipse roja) con depósitos de productos de corrosión; cara interior del tubo.

3.2. Video-inspección del interior de los tubos

Tras la prueba de presión, y debido a los resultados inesperados, se realizó una videograbación del interior de todo el sistema de tuberías mediante una cámara robotizada. La grabación completa fue proporcionada a los autores de este trabajo. En las varias horas de video que se recogieron, se observa un deterioro generalizado por corrosión, que es del mismo tipo que el observado en la muestra durante el análisis visual.
La Figura 5 muestra ejemplos de los resultados de las inspecciones realizadas. Estos registros permiten comprobar que la corrosión fue un proceso muy prolongado, con un nivel general de daño que puede calificarse de muy avanzado. Si bien se puede observar que el nivel de daño varía de una sección a otra, no parece haber ninguna sección del sistema de tuberías que esté libre de los procesos de corrosión. En muchos de los hoyos observados (p. ej., Figura 5b), llama la atención una marca en forma de “hongo” alrededor del defecto. Estas marcas pueden ser debidas a la generación de gas durante el proceso de corrosión, el cual se acumula en bolsas, burbujas o tubérculos alrededor del defecto y finalmente revienta (quizás durante la prueba de presión), dejando impresa la mencionada marca “en forma de hongo” en la pared del tubo.
Apoyando la observación anterior, tal como se presenta en la Figura 6, en algunas secuencias de los videos de inspección se puede observar la presencia de burbujas de gas adheridas a la superficie interna de la tubería. Aquí, es importante señalar que la figura muestra imágenes de partes del sistema de tuberías donde el nivel del agua en el interior hizo que la cámara se sumergiera. Una observación más detallada de estas burbujas revela la existencia de un pitting por corrosión en el centro de cada una de ellas, como se presenta en la Figura 6b. Por otro lado, para que exista una separación entre gas y agua se debe considerar la existencia de una película o membrana que separe ambos medios.

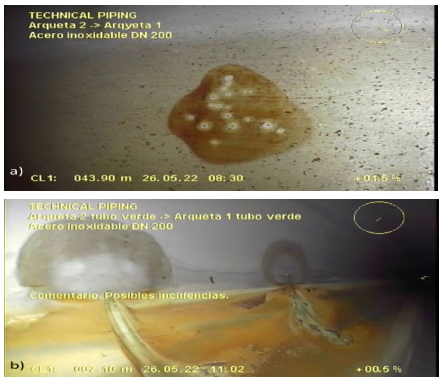


Figura 5. Imagen de video-inspección del interior del sistema de tuberías. a) detalle de picaduras; b) detalle de marcas “en forma de hongo” alrededor de dos picaduras.

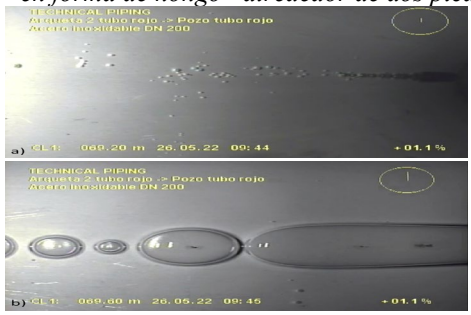


Figura 6. Imagen de video-inspección del interior del sistema de tuberías. a) burbujas de gas; b) detalle de burbujas de gas, justo encima de algunos defectos de picaduras.

3.3. Composición química

Se extrajo una submuestra de la sección del tubo proporcionada, con el fin de determinar la composición química del material. Se determinó mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica de chispa. Los resultados de este análisis se resumen en la Tabla 1, donde, como referencia, también se han incorporado los valores esperados para un acero inoxidable 316L [7].
Como se puede observar, si se consideran las incertidumbres de la técnica de ensayo, todos los elementos presentan porcentajes que pueden considerarse dentro de los rangos requeridos, aunque cabe señalar que Cr, Ni y Mo se encuentran próximos a su correspondiente límite inferior. del rango requerido. También se observa una presencia de Cu en torno al 0,3%, que no se encuentra entre los expresamente tipificados para un acero 316L, pero su presencia no puede clasificar automáticamente la aleación como no conforme a la especificación. En cualquier caso, ni el hecho de que Cr, Ni y Mo se encuentren en el rango bajo, ni la presencia de Cu en las cantidades reportadas, pueden justificar el proceso de corrosión aquí observado.

Tabla 1. Composición química de la muestra; % en peso.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Mo	Cu
Tubo	0.022 ± 0.005	0.450 ± 0.072	1.507 ± 0.080	0.035 ± 0.005	<0.008	16.22 ± 0.48	9.86 ± 0.37	0.037 ± 0.009	1.944 ± 0.091	0.319 ± 0.028
Norma [7]	<0.03	<1.00	<2.00	<0.045	<0.03	16.0-18.0	10.0-14.0	--	2.0-3.0	--

3.4. Análisis SEM de las picaduras

Del tramo de tubería recibido en laboratorio se obtuvieron dos submuestras para realizar un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los micromecanismos que intervienen en el proceso de pitting aquí analizado. Una submuestra contenía las picaduras de la pared del canal principal (Figura 2a) y su área circundante, y otra muestra contenía un área donde se podían observar picaduras generalizadas en una etapa anterior del proceso (Figura 3). La figura 7a muestra una imagen obtenida mediante SEM del pitting a través de la pared de la muestra (cara interior). En esta imagen se pueden distinguir claramente las zonas en las que el proceso ha avanzado en profundidad, conectando con la superficie exterior. Adicionalmente, también se puede observar una segunda región adyacente a las perforaciones (ver Figura 7b), donde la pérdida de material era evidente a simple vista. En esta región el tubo ha perdido parte del material superficial y se notan los límites de grano, lo que demuestra que se trata de un proceso que avanza preferentemente a lo largo de dichos límites de grano. Finalmente, la Figura 7c muestra un área unida a la picadura a través de la pared donde no se observó pérdida de metal a simple vista, pero donde se puede ver un nivel avanzado de daño en los límites de grano a través de la imagen SEM, lo que respalda la observación anterior sobre el Ataque preferencial en los límites de grano.
Por otro lado, la Figura 8a presenta otra picadura de la segunda submuestra, que se encuentra en una etapa anterior del proceso. Se puede observar que no se trata de una picadura a través de la pared. En este caso, la observación a mayor aumento, mostrada en la Figura 8b, permite confirmar una vez más la existencia del mismo tipo de procesos que avanza preferentemente a través de los límites de grano.

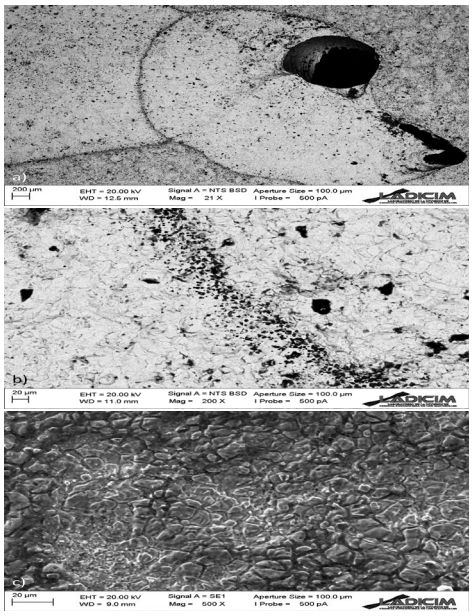


Figura 7. a) imagen SEM de picadura a través de pared en la cara interna de la muestra del tubo; b) área circundante con pérdida de metal a simple vista; c) área circundante sin pérdida de metal a simple vista.

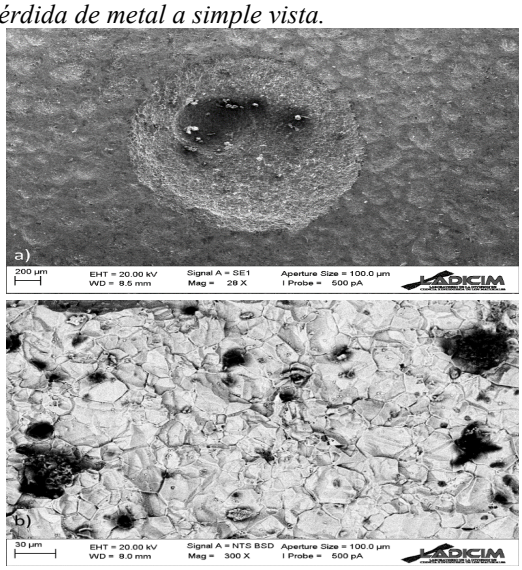


Figura 8. a) Imagen SEM de una picadura en una etapa temprana del proceso en la cara interna de la muestra; b) detalle de picaduras en una etapa temprana.

Como primera hipótesis para explicar los procesos de corrosión que avanzan a lo largo de los límites de grano, vale la pena considerar la existencia de precipitados de carburos de cromo en el límite de grano. Sin embargo, el bajo contenido de carbono del acero inoxidable de grado 316L hace que la formación de estos precipitados sea muy difícil en la práctica (el análisis de composición química reveló un contenido de C del 0,022 %).
En cualquier caso, para descartar esto, se realizó un barrido de composición química semicuantitativo mediante SEM, mostrándose un ejemplo de los resultados encontrados en la Figura 9 (barrido de composición química en una zona no dañada) y la Figura 10 (barrido químico composición en

un límite de grano particular dentro de un área dañada). En todos los casos no se observaron picos de Cr. Si estos análisis hubieran detectado porcentajes de Cr anormalmente bajos, indirectamente habrían sido indicativos de precipitación de carburo de cromo en el límite de grano (la zona cercana a los precipitados se empobrece de Cr para alimentar los carburos). Con todo ello, se puede descartar la sensibilización del acero (precipitación de carburos de cromo en el límite de grano) como causa principal de los fenómenos de corrosión que se analizan.

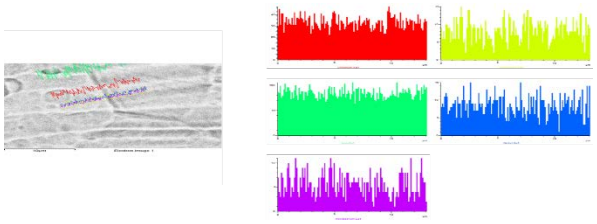


Figura 9. Escaneo de composición química semicuantitativa de límite de grano mediante SEM; Cr en rojo. Área no dañada.

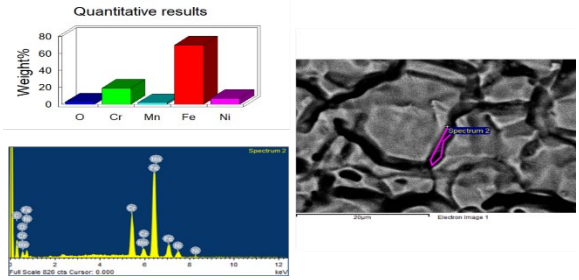


Figura 10. Análisis puntual de la composición química semicuantitativa por medio de SEM ia límite de grano dañado; El contenido de Cr es de alrededor del 16%.

Finalmente, se realizó un análisis SEM semicuantitativo de la composición química de los productos de corrosión depositados en la muestra en el área presentada en la Figura 3, donde se puede observar la aparición de picaduras y depósitos de corrosión. El resultado, que se presenta en la Figura 11, muestra la presencia de azufre (S) en porcentajes no despreciables, que no pueden provenir de la pequeña cantidad de azufre existente en el acero (ver Tabla 1 con un contenido de S <0,008 %).). Así, necesariamente, el azufre ha sido aportado externamente, muy probablemente por el agente corrosivo.

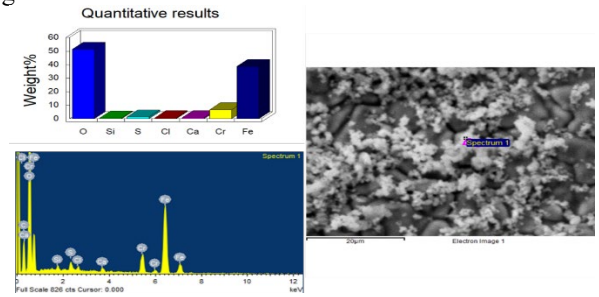


Figura 11. Análisis químico (SEM) de productos de corrosión en el tubo.

3.5. Cultivo bacteriano de agua en el interior de los tubos

Una vez estudiado el sistema de tuberías, se analizó el agua estancada que se encontraba en su interior para profundizar en las causas de la corrosión. Se obtuvo una muestra de agua estancada en una zona con abundancia de productos de corrosión, y cercana a regiones con clara evidencia de los procesos de corrosión descritos anteriormente.

La muestra se analizó cultivando la mezcla de microorganismos presentes en medio Kliguer e inoculando en pico de flauta a 25ºC durante 1 semana. Los resultados durante el tiempo de observación no mostraron la presencia de fermentadores, pero el cultivo arrojó un resultado positivo en cuanto a la presencia de bacterias sulfato-reductoras (SRB). Este positivo en SRB en el cultivo se observa como consecuencia de la reducción del tiosulfato de sodio a sulfuro de hidrógeno, y su precipitación como S3Fe2, lo que genera bolsas de H2S que probablemente correspondan a las bolsas de gas que se muestran en la Figura 6. Este hidrógeno el sulfuro puede entonces ser utilizado por bacterias quimiolitotrofas de azufre, que no pueden ser detectadas con el medio de cultivo utilizado en este caso, y que lo oxidan generando acidificación del medio.

A pesar de que la secuenciación del ADN es necesaria para la determinación exacta del tipo de bacteria SRB, la observación de las muestras de agua al microscopio óptico permitió detectar organismos que muy probablemente corresponden al tipo de bacteria que proliferó durante el cultivo, como muestra la Figura 12.

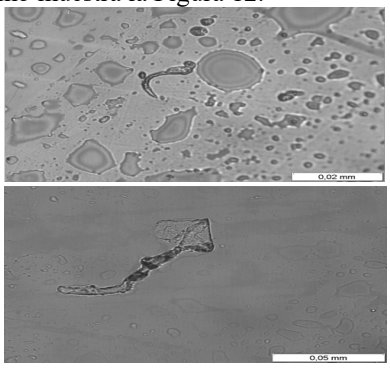


Figura 12. Organismos (probablemente SRB) observados en el cultivo.

3.6. Discusión

Las principales características a destacar en los análisis realizados son:

- el tipo de defectos de corrosión observados,
- la presencia de bolsas de gas detectadas en algunos pozos,
- el desarrollo del proceso en pocos meses,
- la falta de circulación de agua en este período,
- la presencia de azufre en los depósitos de corrosión,
- la presencia de bacterias sulfato-reductoras (SRB), y
- la ausencia de otros signos evidentes de agresividad del medio ambiente o defectos en el material.

Así, tanto por la morfología del daño por corrosión observado como por la evidencia de la presencia de bacterias sulfato reductoras (SRB), la corrosión inducida microbiológicamente (MIC) por SRB parece ser la causa fundamental del proceso que sufren las tuberías que se están instalando. analizado.

Las bacterias sulfatoreductoras (SRB) comprenden varios grupos de bacterias que utilizan el sulfato (que en este caso

debe estar presente en el agua) como agente oxidante, reduciéndolo a sulfuro de hidrógeno H2S, que es un gas con alta capacidad corrosiva. El proceso se desarrolla generalmente en condiciones anaerobias, favorecidas por la formación de una lámina de material biológico propiamente dicho (biopelícula) u otros elementos del sistema (lodos, recubrimientos, aceites). La acumulación de H_2S da lugar a la formación de bolsas [8], que justifican la existencia de burbujas y también tubérculos como los observados en la Figura 6.

Hay muchas referencias en la literatura que informan fallas causadas por la corrosión MIC en diferentes tipos de aceros inoxidables [9-14] y en particular en el grado 316L [15-19]. Estas referencias comparten tipología, características y rango de tiempo de falla con el proceso de deterioro aquí analizado.

4. CONCLUSIONES

- Defectos similares a picaduras por corrosión han sido la causa de las fallas encontradas en el sistema de tuberías. Asimismo, el desarrollo del proceso de corrosión ha sido muy rápido (5 meses).
- La videoinspección robótica confirmó que la corrosión por picaduras generalizada con picaduras en las paredes está presente en toda la instalación en un grado mayor o menor. Se observan bolsas de gas asociadas a algunas de las fosas, mientras que en otras marcas "en forma de hongo" muestran la presencia previa de bolsas de gas.
- La composición química del material cumple con los requisitos de un acero inoxidable grado 316L, por lo que las deficiencias del material no son la causa de los procesos de corrosión.
- También se evidencia (marcas de nivel de productos de corrosión) la presencia de agua estancada (productos de corrosión caracterizados por una tonalidad rojiza bajo la marca de nivel). El cultivo de los restos de las muestras de agua estancada de la instalación ha resultado positivo en cuanto a la presencia de bacterias sulfato reductoras (SRB).
- Durante el análisis SEM, en las picaduras más desarrolladas no se observó una dirección preferentemente radial, como ocurriría en el caso de picaduras por cloruros, descartándose este tipo de proceso; los pozos siguen un camino intrincado desde la cara interior a la exterior. Además, no reveló evidencia de sensibilización en el acero (contenido de Cr más o menos constante en granos y límites), pero se detectó la presencia de azufre en cantidades no despreciables en los productos de corrosión.

En base a esto, se puede concluir que el proceso observado se encuadra dentro de la denominada corrosión inducida microbiológicamente (MIC), y se puede afirmar que este proceso es promovido por la presencia y proliferación de bacterias sulfato reductoras (SRB). Por otro lado, no se encontraron signos de agresividad en el medio distintos a los típicos de las zonas portuarias. Finalmente, la tipología de los defectos detectados es similar a la de otros casos de CIM reportados en la literatura, así como el resto de características: tipo de picaduras, productos de corrosión, tiempo hasta el fallo, etc., apoyando la conclusión anterior.

REFERENCIAS

[1] Hu, Y.T.; Dong, P.F.; Jiang, L.; Xiao, K.; Dong, C.F.; Wu, J.S. Corrosion behavior of riveted joints of TC4 Ti-Alloy and 316L Stainless Steel in simulated marine atmosphere. J. Chin. Soc. Corros. Prot. 2020, 40, 167–174.

[2] Zhang, H.; Li, C.T.; Song, L.J.; Shi, Q.F.; Li, Y. Effects of pH on electrochemical properties of 316L Stainless Steel. Corros. Prot. 2013, 34, 593–596.

[3] Wang, J.; Shang, X.C.; Lu, M.X.; Zhang, L. Pitting nucleation of 316L Stainless Steel in different environments. J. Mater. Eng. 2015, 43, 12–18

[4] Liu, B.; Duan, J.Z.; Hou, B.R. Study on corrosion behavior of 316L Stainless Steel by microbial film in seawater. J. Chin. Soc. Corros. Prot. 2012, 32, 48–53.

[5] Khandouzi, M.K.; Bahrami, A.; Hosseini-Abari, A.; Khandouzi, M.; Taheri, P. Microbiologically Influenced Corrosion of a pipeline in a petrochemical plant. Metals 2019, 9, 459.

[6] Liu, B.; Sun, M.H.; Lu, F.Y.; Du, C.W.; Li, X.G. Study of biofilm-influenced corrosion on X80 pipeline steel by a nitrate-reducing bacterium, bacillus cereus, in artificial Beijing soil. Colloids Surf. B: Biointerfaces 2021, 197, 111356.

[7] A276/A276M - 17, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.

[8] Procópio, L. The era of 'omics' technologies in the study of microbiologically influenced corrosion. Biotechnol Lett. 2020, 42, 341-356.

[9] Ilhan-Sungur, E.; Cansever, N. Case History 02.15.25.001, Corrosion Atlas, Elsevier, 2019.

[10] Hussain, M.; Zhang, T. Case History 02.21.25.002, Corrosion Atlas, Elsevier, 2019.

[11] Van der Kolk, F. Micro-organisms destroyed Stainless Steel installation," Maintworld, Vols. 3-4, no. https://www.maintworld.com/Applications/Micro-organisms-Destroyed-Stainless-Steel-Installation (accessed on Jan. 2023).

[12] Ress, J.; Monrrabal, G.; Díaz, A.; Pérez-Pérez, J.; Bastidas, J.M.; Bastidas, D.M. Microbiologically influenced corrosion of welded AISI 304 stainless steel pipe in well water. Eng. Fail. Anal. 2020, 116, 104734.

[13] ASM Handbook, Volume 11: Failure Analysis and Prevention. ASM International: Materials Park, OH, UA, 2002.

[14] Stoecker, J.G. A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion; NACE International, The Corrosion Society: Houston, TX, USA, 2001.

[15] Otero, E.; Bastidas J.M.; Lopez, V. Analysis of a premature failure of welded AlSl316L stainless steel pipes originated by microbial induced corrosion. Mater. Corros. 1997, 48, 447-454.

[16] Wu, C.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Zhang, B.; Ma, G.; Yao, Q.; Gan, Z.; Wu, J.; Li, X. Influence of crevice width on sulfate-reducing bacteria (SRB)-induced corrosion of stainless steel 316L. Corros. Commun. 2021, 4, 33-44.

[17] Liu, H.; Sharma, M.; Wang, J.; Cheng, Y.F.; Liu, H. Microbiologically influenced corrosion of 316L stainless steel in the presence of Chlorella vulgaris. Int. Biodeterior. Biodegradation 2018, 129, 209-216.

[18] Xu, C.; Zhang, Y.; Cheng, G.; Zhu, W. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria. Mater. Sci. Eng. A 2007, 443, 235-241.

[19] Dao, V.H.; Ryu, H.K.; Yoon, K.B. Leak failure at the TP316L welds of a water pipe caused by microbiologically influenced corrosion. Eng. Fail. Anal. 221, 122, 105244.

AN ELASTO-PLASTIC DAMAGE-COUPLED MESOSCOPIC MODEL FOR COLD-DRAWN EUTECTOID STEELS

J.R. Páez[1,2*], A. Dorronsoro[1,2], J. Alkorta[1,2], J.M. Martínez-Esnaola[1,2]

[1]CEIT-Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Manuel Lardizabal 15, 20018 Donostia / San Sebastián, Spain.

[2]Universidad de Navarra, Tecnun, Manuel Lardizabal 13, 20018 Donostia / San Sebastián, Spain

[*] Contact person: jrpaez@ceit.es

RESUMEN

Las excelentes propiedades mecánicas de los alambres de acero eutectoide trefilados en frío están relacionadas con las particularidades de su microestructura perlítica. La anisotropía derivada de la evolución microestructural de la perlita bajo deformación direccional, junto con los diferentes mecanismos de endurecimiento que actúan sobre ella, hace que modelizar su comportamiento sea todo un reto. Los modelos existentes no logran un compromiso entre una buena descripción de las características microestructurales y su aplicabilidad a escalas por encima de la microscópica. Por otro lado, el efecto del daño sobre el comportamiento mecánico puede modelizarse aplicando la Mecánica del Daño Continuo. En este trabajo, se propone un modelo elasto-plástico de daño que tiene en cuenta las características especiales de la microestructura perlítica en términos de acumulación de daño, comportamiento mecánico y evolución microestructural. El modelo se ha implementado en ABAQUS mediante subrutinas de usuario y su rendimiento se ha evaluado mediante simulaciones de ensayos de tracción uniaxial en un Elemento de Volumen Representativo. La curva tensión-deformación resultante coincide con los datos experimentales de una serie de trefilado de 13 pasadas, con una tasa de endurecimiento muy similar. Además, al acoplar el efecto del daño, se reproduce el efecto de ablandamiento en la respuesta mecánica.

PALABRAS CLAVE: Aceros eutectoides trefilados en frío; Perlita; Daño

ABSTRACT

The excellent mechanical properties of cold-drawn eutectoid steel wires are related to the particular characteristics of their pearlitic microstructure. The anisotropy arising from the microstructural evolution of pearlite under directional deformation together with the different strengthening mechanisms acting on it, make modelling its behaviour a challenge. Existing models do not reach a compromise between a good description of the microstructural features and their applicability to scales larger than the microscopic level. On the other hand, the effect of damage on the mechanical behaviour can be modelled by applying Continuum Damage Mechanics. In this work, a microstructure-based elasto-plastic damage-coupled model is proposed in order to account for the special features of the pearlitic microstructure in terms of damage accumulation, mechanical behaviour and microstructural evolution. The model has been implemented in ABAQUS through user subroutines and its performance has been evaluated by uniaxial tensile test simulations on a Representative Volume Element. The resulting stress-strain curve is in good agreement with experimental data from a 13-pass drawing series, yielding a very similar hardening rate. In addition, when coupling the effect of damage, the softening effect on the mechanical response is captured.

KEYWORDS: Cold-drawn eutectoid steels; Pearlite; Damage

1. INTRODUCTION

Cold-drawn eutectoid steel wires can reach strengths up to 6 GPa, which makes them widely used in structural applications such as cables for suspension bridges or steel cords for automobile tyres. These outstanding mechanical properties are related to the special features of their microstructure, with pearlite as the main microconstituent. Pearlite is a two-phase aggregate composed of alternating lamellae of ferrite and cementite (Fe_3C). While ferrite is relatively ductile, cementite is hard and brittle. A pearlitic microstructure is organised in colonies in each of which the lamellae are oriented in a specific direction. In the undeformed state, the colonies are arranged randomly, making the mechanical properties isotropic at the macro-scale level. However, under directional deformation processes, like wire drawing, the colonies tend to align in a preferential direction. This alignment is the main cause for development of anisotropy. Likewise, another consequence of a directional deformation is the decrease of the interlamellar spacing, s (ILS). Langford [1]

proposed the following relationship to describe this refinement in wire drawing as a function of strain ε,

$$s = s_0 exp(-\varepsilon/2) \quad (1)$$

This microstructural feature is closely related to the strength by following a Hall-Petch type law. However, this is not the only strengthening mechanism acting on pearlite. Several alternatives have been proposed in literature. Zhang et al. [2] studied the strengthening contribution from the solid solution of carbon in ferritic lamellae and the increasing dislocation density when pearlite is subjected to deformation.

Due to the particularities of the pearlitic microstructure, conventional plasticity models fail to fully capture the mechanical behaviour of eutectoid steel wires. Zelin [3] reported a model capable of accounting for all the above mentioned microstructural features of pearlite. However, the microscopical nature of the model makes impossible its up-scaling for larger systems. On the other hand, empirical models, like those proposed by Allain and Bouaziz [4] or Hu et al. [5], provide larger-scale descriptions, but they do not accurately capture the internal evolution of pearlite. This fact makes them strongly dependent on the experimental data used in their calibration.

In addition to control the microstructural evolution and the mechanical behaviour during the deformation of eutectoid steel wires, the effect of damage accumulation in the mechanical response is also of significant concern. Continuum Damage Mechanics models allow the coupling of damage with one of the internal constitutive variables. Among these models, Lemaitre and Desmorat's formulation [6] have yielded positive results under different loading conditions [7].

In this paper, a microstructure-based elasto-plastic model for cold-drawn eutectoid steels is presented. This model accounts for both the different strengthening mechanisms and the microstructural evolution of pearlite under deformation. Furthermore, the elasto-plastic behaviour has been coupled with a Lemaitre-based model in order to consider the effect of damage when undergoing deformation. It is a mesoscopic model, as the description of pearlite allows its application at scales intermediate between the macroscopic and microscopic levels.

In the following section, a detailed description of the model is given, pointing out all the considered strengthening mechanisms as well as the microstructural evolution. Then, the coupling of the damage model is addressed. After this, the last section shows numerical results from finite element simulations performed to test the proposed model.

2. ELASTO-PLASTIC MODEL FORMULATION

2.1. Modelling of ferrite

In the proposed model, the critical resolved shear stress τ_{CRSS} in ferrite is assumed to be composed of three additive contributions as follows,

$$\tau_{CRSS} = \tau_f + \tau_\rho + \tau_{bow} \quad (2)$$

where τ_f corresponds to the true lattice friction stress as well as to the solid solution strengthening, τ_ρ is a dislocation-dependent term and τ_{bow} is associated with the bowing of dislocation lines between lamellae.

For the dislocation-dependent term, a Voce-type hardening relation has been adopted,

$$\tau_\rho = \tau_{sat} + (\tau_0 - \tau_{sat}) exp(-K\varepsilon^p) \quad (3)$$

where K is a constant, ε^p is the plastic strain and τ_0 and τ_{sat} are material parameters representing the strength at zero plastic strain and a saturation stress, respectively.

On the other hand, τ_{bow} is calculated by means of Foreman's relationship [8],

$$\tau_{bow} = \frac{AGb}{2\pi s_{eff}} \left[ln\left(\frac{s_{eff}}{b}\right) + B \right] \quad (4)$$

with s_{eff} being the effective length of the dislocation segment, A is a constant depending on the dislocation character, G is the macroscopic shear modulus, b is the modulus of the Burgers vector and B is a parameter dependent on the presence of local stress fields, although in this work it is considered as a fitting parameter. For s_{eff}, a dependence on the stress components is assumed. With the reference system of Figure 1, the effective dislocation segment associated to τ_{12} shear stresses is the interlamellar spacing ($s_{eff} = s$), whereas that associated to τ_{13} is the dislocation free segment length ($s_{eff} = c$), as illustrated in Figure 1.

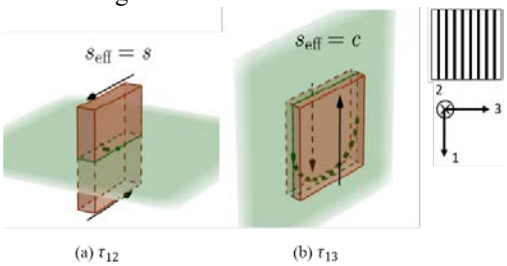


Figure 1.Definition of s_{eff} for τ_{12} and τ_{13}.

The dislocation free segment length c evolves with plastic strain because of the formation of dislocation boundaries and subgrain boundaries. In the model, the evolution of c is determined by the following relationship,

$$c(\varepsilon^p) = \frac{C_1}{(\varepsilon^p + C_2)^{C_3}} \quad (5)$$

where C_1, C_2 and C_3 are three fitting parameters.

In this way, the intrinsic anisotropy of ferritic lamellae is captured. However, the yield anisotropy is also considered by using the anisotropic yield locus proposed by Hill [9], that can be written as,

$$f = {}^{\alpha}\sigma_{eq} - \sigma_Y = \sqrt{\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{P}_{\boldsymbol{\alpha}} \boldsymbol{\sigma}} - \sigma_Y \quad (6)$$

with α denoting the ferritic phase and σ_Y being a reference yield stress. The stress tensor $\boldsymbol{\sigma}$ is written in Voigt's notation as a six-component vector ($\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31})^T$); and $\mathbf{P}_{\boldsymbol{\alpha}}$ is a 6x6 matrix adapted for the transverse isotropic pearlite, assuming planar isotropy in the lamellar plane, i.e., the 12 plane (see reference system in Figure 1),

$$\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} 2 & N-2 & -N & 0 & 0 & 0 \\ N-2 & 2 & -N & 0 & 0 & 0 \\ -N & -N & 2N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6M & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6M \end{pmatrix} \quad (7)$$

where $\mathrm{M} = \bar{\sigma}_{12}^2/\bar{\sigma}_{23}^2 = \bar{\sigma}_{12}^2/\bar{\sigma}_{13}^2$ and $\mathrm{N} = \bar{\sigma}_{11}^2/\bar{\sigma}_{33}^2 = \bar{\sigma}_{22}^2/\bar{\sigma}_{33}^2$, with $\bar{\sigma}_{ij}$ being the yield stresses in the corresponding stress components. Setting the uniaxial yield stress $\bar{\sigma}_{11}$ as the reference yield stress σ_Y, (*6*) becomes,

$$f = {}^{\alpha}\sigma_{eq} - \sigma_Y = \sqrt{\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{P}_{\boldsymbol{\alpha}} \boldsymbol{\sigma}} - \bar{\sigma}_{11} \quad (8)$$

This model assumes that slip may occur along any given crystal direction and plane, as opposed to what the crystal plasticity approach states; and that the critical shear stress is minimum along the lamellar planes ($\bar{\sigma}_{13} = \bar{\sigma}_{23} \leq \bar{\sigma}_{12}$).

2.2. Modelling of cementite

An isotropic Von Mises law with an elastic perfectly plastic behaviour is assumed for cementite. The counterparts of (*6*) and (*7*) can be obtained by taking $\mathrm{M} = \mathrm{N} = 1$, i. e.,

$$f = {}^{\theta}\sigma_{eq} - {}^{\theta}\sigma_Y = \sqrt{\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{P}_{\boldsymbol{\theta}} \boldsymbol{\sigma}} - {}^{\theta}\sigma_Y \quad (9)$$

with θ denoting the cementite and

$$\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{\theta}} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \quad (10)$$

2.3. Microstructural evolution

The microstructural evolution is traced in terms of the interlamellar spacing s and the lamellae orientation. For this purpose, both microstructural features are directly determined by the deformation gradient $\boldsymbol{F}$ as follows,

$$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{F}^{-T}\boldsymbol{n}_0}{\|\boldsymbol{F}^{-T}\boldsymbol{n}_0\|}; s = \frac{s_0}{det(\boldsymbol{F})\|\boldsymbol{F}^{-T}\boldsymbol{n}_0\|} \quad (11)$$

where $\mathbf{n}$ and $\mathbf{n}_0$ are the unit normal to lamella and the initial normal to lamella, respectively; and s_0 is the initial interlamellar spacing. Note that $det(\mathbf{F}) = 1$ if the elastic change of volume is neglected.

3. DAMAGE MODEL FORMULATION

A Lemaitre-based damage model has been coupled to the elasto-plastic model described above. To account for the microdefect closure effect under compressive stresses, the solution proposed in [10] is assumed. Here, the microdefect closure parameter h of Lemaitre is redefined as follows,

$$h = h(\sigma_H) = \frac{1}{1 + exp(-\lambda\sigma_H)} \quad (12)$$

where σ_H is the hydrostatic stress and λ a fitting parameter. This parameter is introduced as an attenuating factor of damage $\boldsymbol{D}$ in the definition of the effective stress $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$,

$$\tilde{\sigma}_i = \frac{\sigma_i}{(1 - hD_i)} \quad (13)$$

On the other hand, to account for the anisotropy of pearlite, two different damage mechanisms are considered:

1. Isotropic damage, due to void formation and coalescence.
2. Anisotropic delamination contribution, due to damage of the interface between cementite and ferrite.

For each of these mechanisms, a Lemaitre's damage evolution law is defined,

$$\dot{D}_{iso} = \left(\frac{Y_{iso}}{S_{iso}}\right)^{s_{iso}} \dot{\varepsilon}^p_{iso}$$
$$\dot{D}_{del} = \left(\frac{Y_{del}}{S_{del}}\right)^{s_{del}} \dot{\varepsilon}^p_{del} \quad (14)$$

where S_{iso}, s_{iso}, S_{del} and s_{del} are material parameters, Y_{iso} and Y_{del} are the elastic energy density release rates for each mechanism; and $\dot{\varepsilon}^p_{iso}$ and $\dot{\varepsilon}^p_{del}$ the equivalent plastic strain rate for each mechanism. For further details on the calculation of the elastic energy release rate, see [6]. The quantities corresponding to the delamination

mechanism are calculated using only the stress components associated with the third direction, i.e., the direction perpendicular to the lamellae (see Figure 1). In this way, the equivalent plastic strain rate for each mechanism is obtained as follows,

$$\dot{\varepsilon}_{iso}^{p} = \sqrt{\frac{2}{3}\dot{\varepsilon}_{ij}^{p}\dot{\varepsilon}_{ij}^{p}}$$
$$\dot{\varepsilon}_{\mathrm{del}}^{\mathrm{p}} = \sqrt{\frac{2}{3}\left(\dot{\varepsilon}_{33}^{\mathrm{p}}\dot{\varepsilon}_{33}^{\mathrm{p}} + 2\dot{\varepsilon}_{13}^{\mathrm{p}}\dot{\varepsilon}_{13}^{\mathrm{p}} + 2\dot{\varepsilon}_{23}^{\mathrm{p}}\dot{\varepsilon}_{23}^{\mathrm{p}}\right)} \quad (15)$$

Equivalently, for the definition of the damage tensor, $\boldsymbol{D}$, the damage variable calculated from the delamination mechanism, D_{del}, is only acting on the components involving the third direction (D_3, D_5 and D_6),

$$\begin{aligned} D_1 &= D_{11} = D_{iso} \\ D_2 &= D_{22} = D_{iso} \\ D_3 &= D_{33} = D_{iso} + D_{del} \\ D_4 &= D_{12} = D_{iso} \\ D_5 &= D_{13} = \frac{D_1 + D_3}{2} = D_{iso} + \frac{D_{del}}{2} \\ D_6 &= D_{23} = \frac{D_2 + D_3}{2} = D_{iso} + \frac{D_{del}}{2} \end{aligned} \quad (16)$$

This new formulation accounts for the features of the pearlitic microstructure, and it is able to capture the anisotropy in damage accumulation when the microstructure tends to align under directional deformation.

4. NUMERICAL RESULTS

4.1. Hardening behaviour

The model has been implemented in the finite element software ABAQUS through user subroutines UMAT (for implicit simulations) and VUMAT (for explicit simulations). The mechanical performance of the model has been tested by comparison with the experimental results of tensile tests carried out on wires from a drawing series of 13 passes. For this purpose, a representative volume element (RVE) consisting of a cube of 30x30x30 elements has been used. A total of 500 randomly oriented colonies have been generated using Voronoi tessellation (see Figure 2). The initial randomness of the colony orientations results in the isotropy of the material in the undeformed state.

Periodic boundary conditions (PBC) have been imposed to the RVE and a uniaxial tensile test has been simulated up to strain levels similar to those reached in the drawing process ($\varepsilon_{eq} = 2.72$). The material properties used in the simulation are collected in Table 1. Regarding the state variables, the initial values were selected as those corresponding to a patented state, i.e., initial unstressed state and null initial equivalent plastic strains (in both ferrite and cementite). The initial interlamellar spacing was set as a log-normal distribution with a mean value of 120 nm and a standard deviation of 32 nm.

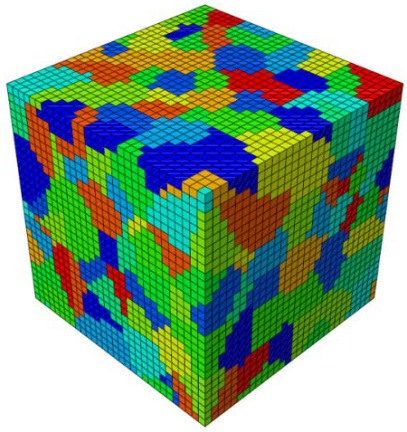


Figure 2. RVE of 30x30x30 elements with 500 randomly oriented pearlitic colonies.

Table 1. Material properties of pearlite.

Property	Value
E, Young's modulus	200 GPa
ν, Poisson's ratio	0.3
τ_f, Lattice friction of ferrite	180 MPa
$\tau_s = AGb/2\pi$	4249 MPa·nm
B	0.68
τ_{sat}, Saturation Voce stress	140 MPa
τ_0, Voce stress at zero strain	120 MPa
K	34.48
${}^{\theta}\sigma_Y$, Yield strength of cementite	4200 MPa
b, Burgers modulus	0.248 nm
$wt\%C$, Carbon content	0.8
C_1	86.905 nm
C_2	1.6039e-6
C_3	-0.3925
$\bar{s}$, Mean interlamellar spacing	120 nm
Δs, Std. deviation of the distribution of interlamellar spacings	32 nm

Figure 3 shows the resulting stress-strain curve from the FEM simulation with the mesoscopic model and the experimental UTS values from a 13-pass drawing series. A very good agreement between experimental and numerical results has been achieved. In addition, the good correlation also applies to the evolution of the work hardening rates with drawing strains, as illustrated in Figure 4. These results confirm the validity of the model in capturing the mechanical behaviour of pearlite under a directional deformation process, which induces a microstructural evolution in terms of lamellae reorientation and reduction of interlamellar spacing.

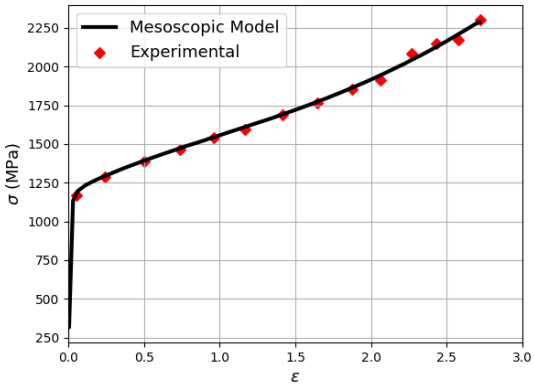


Figure 3. Stress-Strain curve obtained with the model and the experimental UTS from a drawing series of 13 passes.

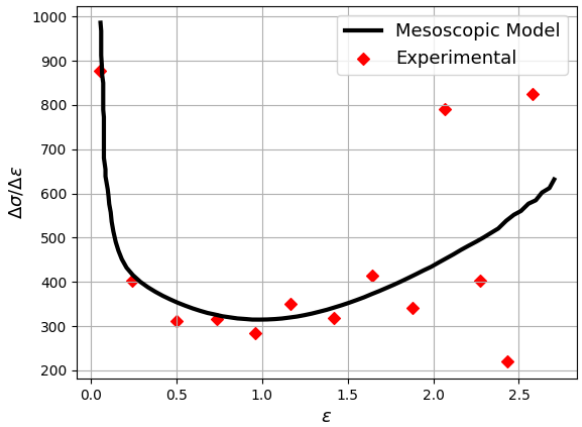


Figure 4. Work hardening rate with mesoscopic model and from experimental data.

4.2. Damage effect

The damage model has been assessed by using the same geometry of Figure 2. For this purpose, a uniaxial tensile test has been simulated up to a strain of 0.18 both with and without the effect of damage on the mechanical response. The material damage parameters used in the simulation are included in Table 2. These parameters have been selected within the range of values usually adopted in the literature. However, the specific identification of such parameters should be performed by experimental damage quantification tests on pearlitic steels. The numerical results presented here are useful to test the performance of the model in qualitative terms.

Table 2. Material damage parameters.

Damage Parameters	Value
S_{iso}	5 MPa
s_{iso}	1
S_{del}	2 MPa
s_{del}	1
λ	7.32e-03 MPa^{-1}

Figure 5 shows the stress-strain curves obtained from both simulations. The effect of damage on material's behaviour is remarkable, resulting in the softening of the pearlite's strength. The softening effect becomes more significant as damage accumulates in the material.

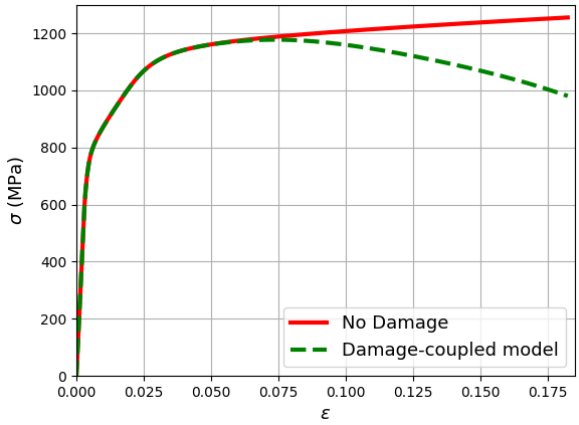


Figure 5. Effect of damage on the mechanical response in uniaxial tensile conditions.

5. CONCLUSIONS

A microstructure-based elasto-plastic damage-coupled model for eutectoid steel has been presented. The formulation involves the definition of the mechanical behaviour of the pearlitic constituents, anisotropic ferrite and isotropic cementite. For ferrite, three different mechanisms for the strengthening law have been considered: a friction-like resistance (both true lattice friction and solid solution friction), the bowing of dislocation lines between cementite lamellae and the resistance offered by the presence of strain-dependent dislocation density. Whereas for cementite, an elastic perfectly-plastic behaviour following a von Mises law has been used. Regarding the microstructural evolution, the model assumes that both the interlamellar spacing and the orientation of the lamellae are directly decribed by the deformation gradient.

On the other hand, a damage model has been derived based on Lemaitre's formulation within the CDM approach. The model includes the effect of microdefect closure under compressive stresses by introducing the redefined microdefect closure parameter *h* from [10], and it has been adapted to the microstructural features of pearlite by the definition of two different damage mechanisms: the isotropic mechanism, due to void formation and coalescence; and the delamination mechanism, due to damage of the interface between cementite and ferrite lamellae.

The model has been implemented in ABAQUS and the numerical results show a very good correlation with experimental data from a 13-pass drawing series in terms of mechanical behaviour. In addition, when damage is

coupled to the mechanical response, the softening effect on material's strength has been captured.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank NV Bekaert SA for funding this research and for their continued support and valuable comments throughout the development of the work.

REFERENCES

[1] G. Langford, "Deformation of pearlite," *Metall. Trans. A*, vol. 8, no. 6, pp. 861–875, 1977, doi: 10.1007/BF02661567.

[2] X. Zhang, A. Godfrey, X. Huang, N. Hansen, and Q. Liu, "Microstructure and strengthening mechanisms in cold-drawn pearlitic steel wire," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 9, pp. 3422–3430, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.02.017.

[3] M. Zelin, "Microstructure evolution in pearlitic steels during wire drawing," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 17, pp. 4431–4447, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00281-1.

[4] S. Allain and O. Bouaziz, "Microstructure based modeling for the mechanical behavior of ferrite-pearlite steels suitable to capture isotropic and kinematic hardening," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 496, no. 1–2, pp. 329–336, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.06.009.

[5] X. Hu, P. Van Houtte, M. Liebeherr, A. Walentek, M. Seefeldt, and H. Vandekinderen, "Modeling work hardening of pearlitic steels by phenomenological and Taylor-type micromechanical models," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 4, pp. 1029–1040, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.10.030.

[6] J. Lemaitre and R. Desmorat, *Engineering damage mechanics: Ductile, creep, fatigue and brittle failures*. 2005. doi: 10.1007/b138882.

[7] F. M. A. Pires, J. M. A. C. De Sá, L. C. Sousa, and R. M. N. Jorge, "Numerical modelling of ductile plastic damage in bulk metal forming," *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 273–294, 2003, doi: 10.1016/S0020-7403(03)00051-1.

[8] A. J. E. Foreman, "The bowing of a dislocation segment," *Philos. Mag.*, vol. 15, no. 137, pp. 1011–1021, 1967, doi: 10.1080/14786436708221645.

[9] R. Hill, "A theory of the yielding and plastic flow of anisotropic metals," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 193, no. 1033, pp. 281–297, 1948, doi: 10.1098/rspa.1948.0045.

[10] J. R. Páez, A. Dorronsoro, J. M. Martínez-Esnaola, and J. Alkorta, "A Damage Model for Wire Drawing," *Rev. española mecánica la Fract.*, vol. 3, pp. 95–100, 2022.