

## FRAGILIZACION POR HIDROGENO EN ACEROS INOXIDABLES DE ALTA RESISTENCIA

F. J. Recio<sup>1</sup>, C. Alonso<sup>1</sup>, U. Nurnberger<sup>2</sup> y Y. Wu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CISDEM, UPM-CSIC (Madrid)

<sup>2</sup>MPA, Otto-Graf.Institut, Univ. Stuttgart, Materialprüfungsanstalt (Germany)

([mcalonso@cisdem.upm-csic.es](mailto:mcalonso@cisdem.upm-csic.es))

### RESUMEN

Los aceros inoxidable de alta resistencia mecánica aparecen como materiales alternativos para dotar de mayor durabilidad a las estructuras pretensadas. Se espera de estos no solo una mayor resistencia frente al riesgo de inicio de corrosión, sino también una mayor resistencia frente a la CBT y a la FH.

Ensayos como el tipo FIP empleados para acero convencional de pretensado deben ser evaluados y contrastados con el fin de definir si son aplicables para determinar la susceptibilidad a FH de los aceros inoxidable de alta resistencia.

El trabajo propuesto aborda un estudio sobre el riesgo de FH mediante ensayo FIP en varios tipos de aceros inoxidable de alta resistencia con diferente composición y microestructura. Los resultados muestran que el método es también aplicable y que estos aceros resultan más resistentes que un acero convencional de pretensado. Los aceros inoxidable austeníticos con deformación martensítica son más susceptibles que los dúplex. El estado superficial, liso o corrugado, también influye en el riesgo de FH.

### ABSTRACT

High strength stainless steels (HSSS) are alternative materials to enhance the durability of prestressed structures. Higher resistance to initiate corrosion processes is expected together with high resistance to SCC and HE risk. FIP test are usually employed to detect HE in prestressing steel, but the method needs to be evaluated and validated in case of high strength stainless steels.

Present work deals with an experimental study of different type of high strength stainless steels with respect their susceptibility to HE. Differences in composition, microstructure and surface are analysed through the application of FIP test. Results demonstrate the higher resistance to suffer from HE of high strength stainless steels respect to conventional prestressed steel. The presence of martensity transformation due to cold drawing process enhances the risk to suffer from hydrogen induce stress corrosion cracking. The presence of surface rib also increases HE risk.

**PALABRAS CLAVE:** Fragilización por hidrógeno, aceros inoxidable, alta resistencia, FIP.

### 1. INTRODUCCIÓN

Más de cincuenta años de experiencia en el uso del hormigón pretensado han indicado que la resistencia a la corrosión del acero convencional de pretensado no siempre es satisfactoria, en particular los aceros de pretensado son susceptibles a sufrir fragilización inducida por el hidrógeno. Aunque no se tienen registrados abundantes problemas de durabilidad en este tipo de estructuras, los más conocidos se han asociado a un mal diseño de la estructura, a una mala elección del acero pretensado o por la exposición de la estructura a medios agresivos donde el acero pretensado es susceptible de sufrir procesos de corrosión [1-3].

Agentes como los cloruros, la reducción del pH alcalino del hormigón y las condensaciones de humedad pueden penetrar a través del hormigón y alcanzar la superficie del acero pretensado iniciando procesos de deterioro que pueden llevar a daños y en casos extremos al colapso de la estructura por fallo del tendón. Debido a

los posibles problemas que pueden derivarse de la exposición de las estructuras pretensadas en ambientes altamente corrosivos se están abriendo nuevas investigaciones para conocer y evaluar los riesgos de corrosión y para mejorar la durabilidad de estas estructuras en condiciones críticas [4-6].

Dentro de este contexto y con el fin de aumentar la durabilidad de las estructuras pretensadas se propone el uso de materiales metálicos alternativos a los aceros convencionales de pretensado, uno de los materiales candidato es el acero inoxidable de alta resistencia mecánica debido a su alta resistencia a la corrosión [6].

La mayoría de los aceros inoxidable de alta resistencia utilizados como cables exteriores para pretensado son de tipo austenítico o dúplex (austenítico-ferrítico). Los altos requisitos mecánicos necesarios para este tipo de aplicaciones se logran mediante un proceso de deformación en frío dotando a los aceros inoxidable de unas propiedades mecánicas que poco a poco se

aproximan a las de los aceros para estructuras de hormigón pretensadas [7].

Aunque aún escasos poco a poco se van encontrando estudios que advierten de que bajo determinadas circunstancias los aceros inoxidable de alta resistencia pueden sufrir pérdidas en su resistencia frente a los procesos de corrosión [8,9] y especialmente en los procesos de corrosión por picadura [10] relacionados con los cambios introducidos en la microestructura de los aceros como consecuencia del proceso de deformación en frío utilizado para alcanzar las altas propiedades mecánicas. Esta pérdida de resistencia frente a la corrosión se asocia a un proceso de transformación martensítica que se produce en algunos aceros de microestructuras puramente austeníticas a una fase mixta austenítica-martensítica [11,12].

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable de alta resistencia viene determinada principalmente por dos factores: el primero asociado a su composición química que viene definido por la microestructura básica y el número característico PREN de resistencia a la corrosión de un determinado tipo de acero inoxidable. El segundo factor esta relacionado con el grado de trefilado que determina las propiedades mecánicas del acero y su microestructura final.

La microestructura de un acero inoxidable viene fijada por la composición química de los aleantes, los aceros ricos en Ni, Mn y Mo (elementos austenoestabilizantes) tienen estructura puramente austenítica. Conforme desciende el contenido en estos aleantes y aumenta el contenido en Cr los aceros inoxidable presentan una fase mixta austeno-ferrítica denominada Dúplex y la ausencia de elementos austenoestabilizantes lleva a una microestructura puramente ferrítica.

Uno de los principales riesgos derivados del proceso de corrosión que pueden sufrir este tipo de aceros es la denominada fragilización por hidrógeno (FH), en la cual el hidrógeno producido por los procesos de corrosión puede difundir hacia la red metálica del acero provocando la fragilización del mismo. El riesgo de FH se evalúa comúnmente para los aceros convencionales de pretensado mediante un método comparativo denominado ensayo FIP [2, 13].

En el presente trabajo se presenta un estudio sobre el riesgo de FH en aceros inoxidable de alta resistencia, evaluando distintos tipos de aceros siguiendo la metodología propuesta en el método FIP. Se tiene en cuenta la influencia de parámetros como la microestructura, la composición y el estado superficial del acero.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Los aceros inoxidable de alta resistencia utilizados para este estudio han sido cinco tipos con diferente

composición química, microestructura y propiedades mecánicas. La descripción química y prestaciones mecánicas de los aceros se recogen en las tablas 1 y 2. El acero 1.4301 se ensayó con y sin corruga con el fin de estudiar la influencia de la corruga en la susceptibilidad a la FH.

Tabla 1. Composición de los aceros inoxidable

Acero	% Cr	% Ni	% Mo	% N
1.4301*	18	8-10	---	---
1.4401	17	10	2	---
1.4436	18	13	3	---
1.4439	17	14	4	---
1.4362	23	4.3	0,1	---

\*Con corruga y sin corruga.

La caracterización microestructural de los aceros se ha llevado a cabo mediante el revelado una vez pulida su superficie a nivel espejo y siguiendo la metodología descrita en trabajos [10], mediante ensayos de imanación magnética y en algunos casos mediante análisis de DRX.

Tabla 2. Características mecánicas de aceros inoxidable de alta resistencia

Acero	Carga Max (MPa)	Lim Elas
1.4301	1440	1100
1.4301*	1850	1650
1.4401	1441	1120
1.4436	1385	1077
1.4439	1525	1249
1.4362	1629	1596

\*Con corruga

### 2.2. Ensayo FIP

La evaluación de la resistencia frente a FH se ha llevado a cabo en dos series de aceros empleando el ensayo normalizado FIP, las condiciones de ensayo fueron: Exposición del acero al 80% de su carga máxima de rotura, en un medio promotor de hidrógeno (20% NH<sub>4</sub>SCN) a temperatura de 50°C y se determinó el tiempo hasta la rotura. Como criterio de valoración de la rotura se tomaron los adoptados para aceros convencionales de pretensado: tiempos de rotura menores de 5 horas son indicativos de que el acero es muy susceptible a sufrir fenómenos de fragilización [13].

Las fracturas de los aceros inoxidable que sufrieron rotura se analizaron mediante SEM.

### 2.3. Ensayos mecánicos

En algunos de los aceros que no presentaron rotura antes de las 500 horas de ensayo FIP, se procedió a su rotura a tracción lenta ( $v: 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) tras extraerlos del

medio agresivo. El ensayo se realizó con el fin de determinar si la exposición tan prolongada al medio agresivo había producido algún daño en los materiales.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Influencia de la composición y trefilado en la microestructura

Los ensayos de caracterización microestructural muestran que en los aceros 1.4301 (de composición química austenítica) con y sin corruga, el proceso de trefilado ha producido una clara transformación austenita-martensita, tal y como se observa en la figura 1-izq. Adicionalmente se caracterizaron mediante DRX. Los aceros 1.4436 y 1.4401 de estructura austenítica, mostraron también martensita residual. Los ensayos de magnetización confirmaron la presencia de martensita en los tres casos aunque mas débil en los dos últimos.

En el caso de los aceros 1.4439 y 1.4362 de estructura austenítica y duplex los cambios en la microestructura introducidos por el trefilado son menos evidentes aunque se detectó un refinamiento en el tamaño de grano, como se aprecia en la figura 1-dcha para el acero 14362.

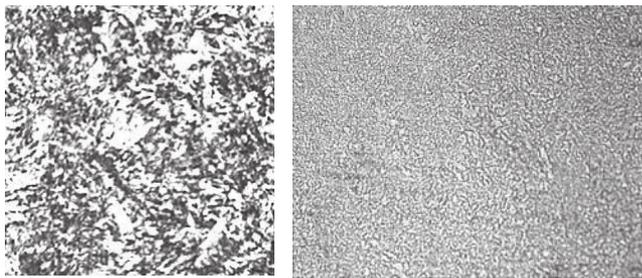


Figura 1. Microestructura de aceros inoxidables de alta resistencia, Izda 14301, dcha 14362.

#### 3.2 Susceptibilidad a la FH

La primera consecuencia que se extrae de los ensayos de FH mediante ensayo FIP es que los tiempos de rotura aumentan de forma significativa, al menos en un orden de magnitud superior, respecto al acero pretensado según los criterios establecidos en [2,13].

Tabla 3. Tiempos de rotura en ensayo FIP de aceros inoxidables de alta resistencia

Acero	Tiempo rotura/h r (serie 1)	Tiempo rotura/h r (serie 2)
1.4301*	66	-
1.4301	128	131
1.4401	>500	2000
1.4436	>500	-
1.4439	>500	>5000
1.4362	>500	-

\* con corruga

Como se aprecia de la tabla 3, los resultados muestran que todos los aceros ensayados presentan una elevada resistencia a sufrir procesos de fragilización y ninguno debería ser catalogado como susceptible de sufrir procesos de fragilización según [13], aunque analizando los tiempos de rotura se aprecian diferencias significativas en función del tipo de acero.

Los aceros que presentan una microestructura mixta austenítica-martensítica (1.4301) han presentado los menores tiempos de rotura (tanto con corruga, como sin ella). Este comportamiento se podría explicar si se analiza la capacidad de difusión del hidrógeno en las distintas fases cristalinas del acero. Estudios específicos sobre los coeficientes de difusión asociados al hidrógeno en aceros inoxidables han probado como éstos varían entre los distintos tipos y fases cristalinas características de los aceros inoxidables, así en los aceros inoxidables austeníticos la difusión del hidrógeno esta menos favorecida que en los aceros inoxidables martensíticos y ferríticos [14]. Esta diferencia en los en la respuesta a la difusión del hidrógeno es debida a los diferentes parámetros de red que presentan las diferentes estructuras cristalográficas de las fases. Así el coeficiente de difusión en aceros austeníticos está en el rango de  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s, [15].

Para el caso de los aceros dúplex, el coeficiente de difusión es dependiente de la concentración austenítica del acero situándose también en un orden similar al de los aceros austeníticos [16]. Sin embargo, en el caso de los aceros austeníticos que han sufrido deformación martensítica el coeficiente de difusión aumenta de forma significativa, lo que convierte a estos aceros en más susceptibles al proceso de fragilización, ya que al poseer el hidrógeno en la martensita una difusión mas favorecida facilitará la acumulación de hidrógeno en la red cristalina del acero aumentando la probabilidad de generar procesos de fragilización por hidrógeno.

También los resultados muestran como la morfología del acero influye en la susceptibilidad a la FH. En el caso del acero corrugado 14301 el tiempo a rotura ha sido menor que en el caso del acero liso. Esto podría ser debido a que el acero corrugado presenta una superficie con mayor número de defectos que el acero liso, resultados similares fueron ya propuestos en [17,18].

Pequeñas picaduras de tipo muy localizado se detectaron en este acero y fractura frágil del mismo, como se aprecia en la figura 2.

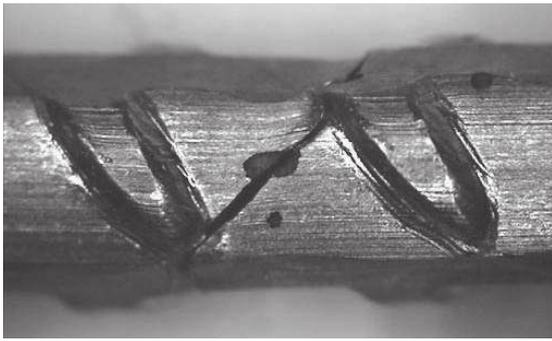


Figura 2. Tipo de rotura en acero inoxidable 14301 de alta resistencia corrugado.

En el caso del acero 14362 con microestructura dúplex (austenita-ferrita) no rompió durante las 500 horas que duró el ensayo, aún teniendo parte de su microestructura ferrítica. Sin embargo, un estudio superficial del acero después de ser ensayado mostró la aparición de signos de corrosión en una gran parte de su superficie, no detectándose picaduras aisladas. Pese al intenso proceso de corrosión, la posterior rotura del acero a tracción lenta no mostró signos evidentes de fragilización (pérdida de ductilidad) aunque si se detectó una alta pérdida en su carga máxima asociada a la importante disminución de sección causada por la corrosión, tal y como se deduce de las figuras 3 y 4.

Aunque se ha detectado corrosión en un área extendida del acero, la tensión del acero aplicada no ha inducido el desarrollo de procesos de fragilización por hidrógeno durante el ensayo FIP, esto podría ser debido a dos razones: 1) el alto contenido en austenita en el acero que podría actuar de barrera retardando la difusión del hidrógeno y su acumulación, y 2) al no estar favorecidos en esta microestructura procesos de corrosión muy localizados el fenómeno de generación de hidrógeno esta menos favorecido, el elevado contenido en Cr y la presencia de Ni de este acero no favorecen el desarrollo de picaduras aisladas, produciéndose una corrosión mas extendida.

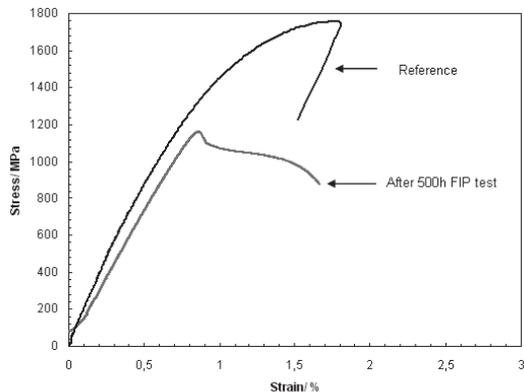


Figura 3. Curva de rotura de acero inoxidable trefilado 14362 antes y después de ensayo FIP y tras 500 horas de exposición al medio.

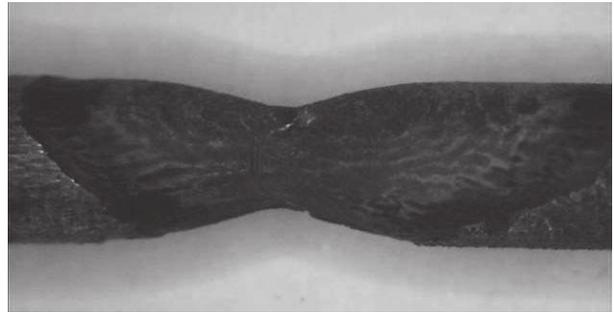


Figura 4. Aspecto de la fractura a tracción lenta del acero inoxidable trefilado 14362 después de 500 horas de ensayo FIP.

Los aceros austeníticos presentaron tiempos de rotura extremadamente largos en la segunda serie de ensayos que fueron de 2000 horas para el acero 1.4401 y de más de 5000 horas para el acero 1.4439. Claramente hay un aumento del tiempo a rotura conforme aumenta el contenido en elementos austenoestabilizantes. Este resultado también se puede relacionar con la microestructura de los aceros, ya que conforme disminuye la fracción de martensita aumenta el tiempo de rotura, lo que concuerda con las diferencias asociadas a la difusión de hidrógeno para diferentes microestructuras ( $D_{H\text{martensita}} > D_{H\text{austenita}}$ ) [14-16].

En el caso del acero inoxidable tipo 14436, tampoco mostró rotura a las 500 horas de ensayo FIP. Con el fin de analizar si el medio produjo sensibilización en el acero se llevo a rotura fuera del medio agresivo mediante tracción lenta. Como se aprecia en la figura 5 el acero mostró signos de fragilización. Este hecho esta asociado con la martensita residual observada en la microestructura de este acero. La fractura del acero mostró una fractura frágil con núcleos de fragilización, figura 6.

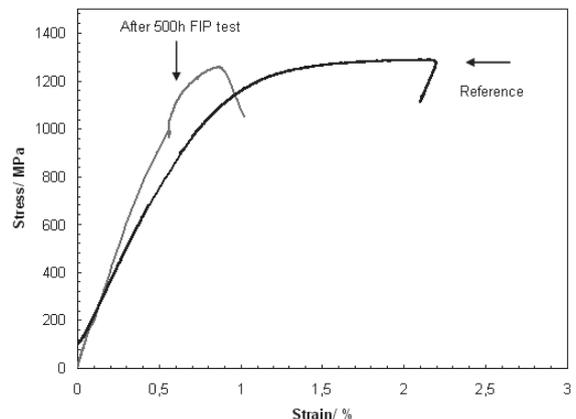


Figura 5. Curva de rotura de acero inoxidable trefilado 14436 antes y después de ensayo FIP y tras 500 horas de exposición al medio.

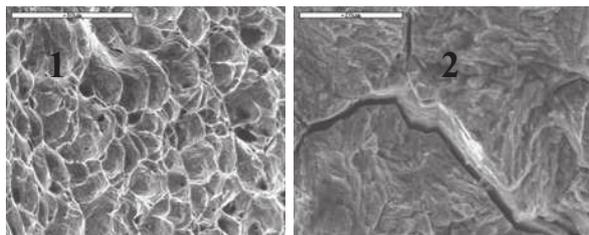
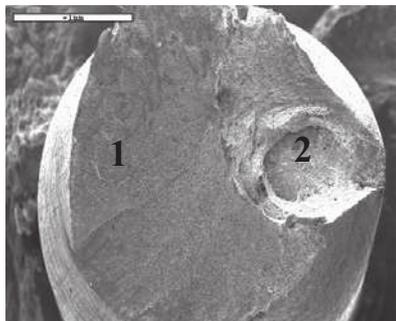


Figura 6. Aspecto de la fractura a tracción lenta del acero inoxidable trefilado 14436 después de 500 horas de ensayo FIP.

En base a los resultados obtenidos tras el ensayo FIP de los distintos tipos de acero inoxidable austeníticos se deduce que el desarrollo de una estructura martensítica durante el trefilado favorece la aparición de procesos de fragilización por hidrógeno.

Un posible mecanismo, que ayudaría a explicar el proceso de fragilización por hidrógeno propuesto para aceros austeníticos con deformación martensítica inducida por el proceso de trefilado [17], que se ha esquematizado en la figura 7, sugiere que el proceso tiene lugar en varias fases: En una primera etapa la deformación martensítica mas sensible a la corrosión, se ataca localmente generándose picaduras que se acidifican y aumenta la concentración de  $H^+$  en el fondo de las mismas. El hidrógeno atómico generado en el proceso de reducción puede penetrar fácilmente en la estructura martensítica que es susceptible a la fragilización por hidrógeno. Las fisuras que se iniciarían en la martensita, luego se propagarían mecánicamente a medida que las tensiones alcanzan valores críticos propagándose a través de la matriz austenítica lo que conduce finalmente a la fractura del acero.

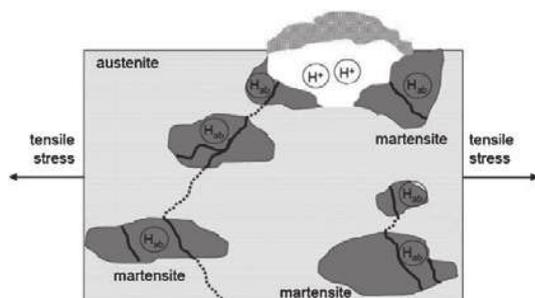


Figura 7. Mecanismo de fragilización por hidrógeno en aceros inoxidables austeníticos con deformación martensítica.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. El método FIP es también aplicable para determinar la susceptibilidad de los aceros en inoxidables de alta resistencia frente a la FH
2. Los aceros en inoxidables de alta resistencia resultan más resistentes que un acero convencional de pretensado.
3. Los aceros inoxidables austeníticos con deformación martensítica son más susceptibles que los dúplex.
4. El estado superficial, liso o corrugado aumenta la susceptibilidad del acero a sufrir FH.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores C Alonso y FJ Recio desean agradecer al proyecto BIA 2007-65394 por la financiación concedida para el estudio.

#### REFERENCIAS

[1] Mietz J. U. Nürnberguer, W Beul. *Untersuchungen an Verkehrsbauten aus Spannbeton zur Abschätzung des Gefährdungspotentials infolge Spannungsrissskorrosion der Spannstähle*. Abslubericht des BMV Forschungsvorhabens FE 15.209 R9D1, BAM Berlin und FMPA Stuttgart (1994).

[2] Nürnberger, U. *Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen*. Bauverlag Wiesbaden (1995)

[3] Nürnberger, U. *Studie zu Spannstahlbrüchen. ABSchlubericht des DBV – Forschungsvorhabens 210 FMPA Stuttgart (1998)*.

[4] FIB-2001, *Durability of post-tensioning tendons, fib Bulletin 15. Technical report in Ghent Univ. Novemeber, Laussane (2001)*.

[5] FIB-2005, *Durability of post-tensioning tendons, fib Bulletin 33. Recommendations*. Laussane, (2005).

[6] COST 534. Final Report. *New Material and Systems for Prestressed Concrete Structures*. Ed. R.B. Polder, M.C. Alonso, D.J. Cleland, B. Elsener, E. Proverbio, O. Vennersland, A. Raharinaivo. (2009).

[7] Schmidt, W. and Dietrich, H., *Mechanische Eigenschaften kaltgezogener Drähte verschiedener rostfreierer. Drähte bei unterschiedlicher Beanspruchung*. Draht 33 (1982)

[8] Frunce, P. *Beitrag zum Einfluss der Austenitstabilitätauf das Verhalten nechtrostender, Cr\_NiStähle bei derKaltumformung*. NEW Techn. Ber. 9, (1969) pp 170-197.