

Tesis de Posgrado

Transformaciones martensíticas inducidas por deformación y la influencia del hidrógeno en aceros dentro de la norma AISI 304

Pontini, Adriana Estela

1995

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Pontini, Adriana Estela. (1995). Transformaciones martensíticas inducidas por deformación y la influencia del hidrógeno en aceros dentro de la norma AISI 304. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2758_Pontini.pdf

Cita tipo Chicago:

Pontini, Adriana Estela. "Transformaciones martensíticas inducidas por deformación y la influencia del hidrógeno en aceros dentro de la norma AISI 304". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1995.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2758_Pontini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

**TRANSFORMACIONES MARTENSITICAS INDUCIDAS POR
DEFORMACION Y LA INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN ACEROS
DENTRO DE LA NORMA AISI 304**

por

Adriana Estela Pontini

TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS FISICAS
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Marzo 1995

F. Estela Pontini
27/3/95
Estela

TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS FISICAS

*Facultad de Ciencias
Exactas y Naturales*

Universidad de Buenos Aires

**TITULO: TRANSFORMACIONES MARTENSITICAS INDUCIDAS POR
DEFORMACION Y LA INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN ACEROS
DENTRO DE LA NORMA AISI 304**

Fecha: Marzo de 1995

Autor: Adriana Estela Pontini



.....
Firma

Director: Jorge Daniel Hermida



.....
Firma

Jurados:

.....
Firma

.....
Firma

.....
Firma

A mi hija, Nadia

INDICE

RESUMEN	pág.	1
INTRODUCCION	pág.	3
CAPITULO I	pág.	7
I.1 SISTEMA Fe-Cr-Ni	pág.	8
I.2 TRANSFORMACION DE LA AUSTENITA METAESTABLE	pág.	10
I.2.a Fallas de apilamiento	pág.	10
I.2.b Transformación martensítica	pág.	19
I.2.c Efecto de los elementos de aleación	pág.	22
I.3 INTERACCION DEL HIDROGENO CON LA AUSTENITA	pág.	22
I.3.a Solubilidad	pág.	22
I.3.b Absorción de hidrógeno por carga catódica	pág.	25
I.3.c Difusión	pág.	26
I.3.d Interacción del hidrógeno con las dislocaciones	pág.	28
CAPITULO II	pág.	30
II.1 MATERIAL EMPLEADO	pág.	31
II.1.a Preparación de las aleaciones en el laboratorio	pág.	31
II.1.b Preparación de las probetas	pág.	35
II.1.c Medida del tamaño de grano	pág.	36
II.2 SECUENCIA EXPERIMENTAL	pág.	36
II.2.a Introducción de hidrógeno	pág.	36
II.2.a.i) <i>Repetitividad</i>	pág.	40
II.2.a.ii) <i>Influencia de las condiciones de carga catódica sobre la transformación martensítica</i>	pág.	42
II.2.b Laminación	pág.	45
II.2.c Preparación de limaduras	pág.	47
II.3 DIFRACCION DE RAYOS-X	pág.	47
II.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	pág.	49

CAPITULO III

III.1 DETERMINACION CUANTITATIVA DE LAS FASES PRESENTES	pág. 53
III.1.a Método de comparación directa	pág. 53
III.1.b Determinación de la concentración en volumen de las fases martensíticas obtenidas por deformación	pág. 55
III.2 DETERMINACION DEL PARAMETRO DE RED	pág. 57

CAPITULO IV

IV.1 INTRODUCCION	pág. 60
IV.2 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	pág. 61
IV.2.a Teoría	pág. 62
IV.2.b Medidas e Imágenes en el Microscopio Electrónico de Transmisión	pág. 64
IV.3 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS-X	pág. 68
IV.3.a Teoría de Difracción de Rayos-X del ancho de línea y la posición del pico	pág. 76
IV.3.a.i) <i>Análisis de Fourier del perfil de línea</i>	pág. 76
IV.3.a.ii) <i>Efecto sobre la línea de las fallas de apilamiento, tamaño de dominio y deformación en una estructura fcc</i>	pág. 80
IV.3.b Ancho integral	pág. 82
IV.3.c Efecto de las tensiones residuales y fallas sobre el desplazamiento del pico de difracción	pág. 89

CAPITULO V

V.1 INFLUENCIA DE LOS ALEANTES EN LA CONCENTRACION DE FASES MARTENSITICAS	pág. 94
V.2 PARAMETRO DE RED DE LA FASE ϵ	pág. 95
V.3 INFLUENCIA DE LOS ALEANTES SOBRE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO	pág. 101
V.4 SITIOS DE NUCLEACION	pág. 105
V.5 DISCUSION SOBRE LA INFLUENCIA DE LOS ALEANTES EN LA SECUENCIA DE TRANSFORMACION MARTENSITICA Y LA ESTABILIDAD DE LA FASE ϵ	pág. 109

CAPITULO VI

VI.1 INFLUENCIA DEL HIDROGENO SOBRE LA CONCENTRACION DE	
---	--

FASES MARTENSITICAS	pág. 114
VI.2 SECUENCIA DE TRANSFORMACION	pág. 122
VI.3 VARIACION DE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO CON LA TEMPERATURA	pág. 122
VI.4 CORRELACION ENTRE LOS VALORES DE ENERGIA DE FALLA OBTENIDOS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION Y POR DIFRACCION DE RAYOS-X	pág. 124
VI.5 INFLUENCIA DEL HIDROGENO SOBRE EL ESTADO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	pág. 126
VI.6 VARIACION DE LA PROBABILIDAD DE FALLA CON LA DEFORMACION. INFLUENCIA DEL HIDROGENO SOBRE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO	pág. 127
VI.7 FRAGILIZACION POR HIDROGENO	pág. 128
CONCLUSIONES	pág. 134
APENDICE	pág. 136
REFERENCIAS	pág. 142

RESUMEN

La norma AISI 304 establece un rango bastante amplio de composición, se estudió entonces, la influencia del C y Ni sobre las transformaciones martensíticas inducidas por deformación. El objetivo fue analizar las limitaciones de la norma para seleccionar aceros sometidos a condiciones de alto riesgo de fragilización por hidrógeno, como así también la influencia del hidrógeno en dicha transformación. Por lo tanto, el hidrógeno fue introducido en solución de manera que no se produzca transformación por carga catódica sino por la laminación posterior.

Se determinó por Difracción de Rayos-X la concentración en volumen de las fases presentes, el estado de su estructura cristalina y la energía de falla de apilamiento en muestras laminadas a las temperaturas: 77K, 206K, y 288K. Se comparó el resultado de Energía de Falla de Apilamiento obtenido por Rayos-X con el obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se encontró que a bajas deformaciones, la disminución del contenido de C inhibe la formación de α' y favorece la formación de la martensita ϵ estable, convirtiendo al acero en más susceptible a la fragilización. Esto es una consecuencia que el C, soluto intersticial, tiene mayor influencia sobre la energía de falla de apilamiento que el Ni. Un aumento del contenido de Ni favorece la estabilidad del acero a altas deformaciones en cuanto a la transformación martensítica total.

Además se observó que la secuencia de transformación varía con el aumento de deformación: a bajas deformaciones se producen las transformaciones $\gamma \rightarrow \epsilon$ y $\gamma \rightarrow \alpha'$, la fase ϵ se inestabiliza con la deformación convirtiéndose en una verdadera fase intermedia ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$), esta secuencia se halla retardada por la disminución del contenido de C.

Fue determinada una disminución promedio del 37% en la Energía de Falla de Apilamiento del acero AISI 304 por efecto de 18 ppm de hidrógeno. La introducción de esta cantidad de hidrógeno en solución no produce transformación martensítica por carga catódica, favorece sin

embargo, la transformación $\alpha \rightarrow \epsilon$ por deformación ϵ inhibe la formación de α' . Es importante notar que la fase ϵ formada es de característica muy estable y no transforma a α' cuando se aumenta la deformación, ni tampoco durante el envejecimiento, a diferencia de lo que ocurre cuando la transformación $\alpha \rightarrow \epsilon$ se produce por carga catódica. También a diferencia de lo que ocurre en este caso, la responsable de la fragilización por hidrógeno es la misma fase ϵ por su menor número de sistemas de deslizamiento.

INTRODUCCION

En los aceros inoxidable austeníticos la fase estable es la γ de estructura fcc. Cuando son mantenidos cierto tiempo a temperaturas sub-cero, ó cuando son deformados a temperatura ambiente ó menores transforman martensíticamente a las fases ϵ (hcp) y α' (bcc).

Brooks et al¹ mostraron mediante Microscopía Electrónica de Alto Voltaje que una falla de apilamiento es un embrión de fase martensítica hcp. En consecuencia, la Energía de Falla de Apilamiento es el parámetro que gobierna la transformación a ϵ , siendo ésta tanto más probable en la medida que la energía de falla sea más baja.

Son muy numerosos los trabajos que desde hace más de 25 años han abordado el tema de las transformaciones martensíticas en aceros inoxidable austeníticos de distinto tipo. Tal profusión de trabajos se debe a una doble causa: el interés básico en estudiar las transformaciones en función de diferentes parámetros, como la energía de falla de apilamiento, composición, etc.^{2,3,4,5,6}; y a la necesidad tecnológica de un mayor conocimiento sobre la relación entre concentración de fases martensíticas (ϵ y α') y las propiedades mecánicas de estos aceros^{7,8,9,10}.

En particular, los aceros AISI 304 han recibido un alto grado de atención debido a sus múltiples usos en tuberías y diferentes componentes sujetos a estados de tensiones en medios corrosivos. Como ejemplo concreto se puede citar la fragilización por hidrógeno, originada en cañerías por las que circula sulfhídrico a temperatura. En este caso, el material se halla sometido a tensiones estructurales y residuales del proceso de fabricación, como así también sufre ciclados térmicos en las detenciones por mantenimiento. En la Tesis de Licenciatura¹¹ fue encontrado que el hidrógeno produce una significativa concentración de martensita en bajas deformaciones a temperatura ambiente. Por otro lado, cuando se carga catódicamente con hidrógeno, en

condiciones tales que el gradiente de concentración de hidrógeno es grande en un espesor pequeño, las microtensiones generadas también provocan la transformación martensítica del acero inoxidable austenítico¹². Algunos autores^{13,14} relacionan la fragilización de estos aceros con la formación de las fases martensíticas ϵ y α' , es decir que las fases martensíticas no serían solo el producto de la deformación que acompaña la fractura sino las responsables de la fragilización.

La existencia de dos fases martensíticas como producto de transformación induce a la pregunta de cual fase se forma primero y que aleantes favorecen la formación de una u otra fase.

Como la norma AISI 304 establece un rango bastante amplio de concentraciones (18-21%Cr, 8-11%Ni, máx0.08%C) y existían algunos antecedentes sobre la influencia de los aleantes sustitucionales^{6,15,16} sobre la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$ en otros aceros, se decidió estudiar las transformaciones martensíticas en tres aceros 304 de diferente composición, sujetos a deformación. También se estudió la influencia del hidrógeno en solución sobre la transformación martensítica a distintas temperaturas. El hidrógeno fue introducido de manera que no se produzca transformación por carga, sino por la laminación posterior.

El propósito del trabajo fue analizar las limitaciones de la norma para seleccionar aceros sometidos a condiciones de alto riesgo de fragilización por hidrógeno, así como también las causas de dicha fragilización.

Para cumplir con este objetivo se determinó por Difracción de Rayos-X la concentración en volumen de las fases presentes, el estado de su estructura cristalina y la energía de falla de apilamiento. Además como complemento de la técnica anterior, por Microscopía Electrónica de Transmisión se identificaron los sitios de nucleación de las martensitas, el estado de dislocaciones y también, la energía de falla de apilamiento, resultado que se comparó con el obtenido por rayos-X. Se determinó cuantitativamente la disminución de la energía de falla de apilamiento por el hidrógeno, y se estudió su relación con la fragilización por hidrógeno

y la transformación martensítica.

Los fundamentos teóricos, el procedimiento experimental, la metodología empleada para las determinaciones cuantitativas y los resultados obtenidos se encuentran expuestos en siete capítulos, un apéndice y una sección dedicada a las conclusiones.

El CAPITULO I incluye la presentación del sistema Fe-Cr-Ni, los conceptos básicos de la transformación de la austenita mediante el fallado a ϵ o a la martensita α' . Se define también el concepto de energía de falla de apilamiento y su influencia sobre los modos de deslizamiento. Por último se describen los mecanismos de interacción del hidrógeno con la austenita.

-En el CAPITULO II se detalla el procedimiento para la elaboración de las aleaciones en el laboratorio. Se discute la influencia sobre las transformaciones martensíticas de las condiciones experimentales de carga catódica, para la introducción de hidrógeno dentro del metal. Se analiza el fenómeno de la influencia de la geometría del dispositivo de carga sobre la repetitividad de los resultados. Se estudian las condiciones de carga en cuanto al tiempo y densidad de corriente de manera de introducir hidrógeno sin generar las microtensiones responsables de la transformación martensítica por la carga catódica propiamente dicha. Se detalla también, el procedimiento seguido para la laminación y la obtención de lamaduras. También se describen los procedimientos seguidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión para el análisis del material transformado.

-La metodología utilizada para la determinación cuantitativa de las fases presentes y de su parámetro de red es descrita en el CAPITULO III.

-El CAPITULO IV contiene una revisión completa de los métodos para determinar la Energía de Falla de Apilamiento mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Rayos-X. Incluyen la formulación teórica y el procedimiento experimental utilizado.

Los resultados se exponen en los CAPITULOS V y VI:

-La transformación martensítica dentro de la norma AISI 304 se estudia en el **CAPITULO V**. Se discute la influencia de los aleantes sobre la concentración de las fases martensíticas, el parámetro de red de la fase ϵ , la energía de falla de apilamiento y los sitios de nucleación. Se sacan conclusiones sobre la secuencia de transformación y la estabilidad de la fase ϵ relacionándolo con la fragilidad del acero.

-En el **CAPITULO VI** se estudia la influencia del hidrógeno sobre la concentración de las fases martensíticas y la secuencia de transformación. Se estudia además la dependencia de la energía de falla con la temperatura. Se realiza una correlación entre los valores de energía de falla por microscopía electrónica de transmisión y los de Rayos-X. Se determina cuantitativamente la disminución de dicha energía por efecto del hidrógeno. Se analizan las causas de la fragilización por hidrógeno.

CAPITULO I

Sistema Fe-Cr-Ni

Transformación de la austenita metaestable

Interacción del H con la austenita

1.1 SISTEMA Fe-Cr-Ni

Algunos elementos extienden el lazo γ en el diagrama Fe-C, por ejemplo el Ni y el Mn. Cuando se agrega una cantidad suficiente de aleantes es posible preservar la estructura fcc de la austenita, ya sea en condiciones estables o metaestables. El efecto del Cr, cuando es agregado solo en un acero al carbono, es cerrar el lazo γ , es decir, favorece la formación de ferrita. Sin embargo, cuando el Cr es agregado a un acero que contiene Ni, retarda la cinética de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ así es posible retener la austenita a temperatura ambiente.

Un diagrama ternario del sistema Fe-Cr-Ni, justo debajo de la temperatura sólidos es mostrado en la Fig. 1-1¹⁷, esta temperatura se encuentra entre los 1673K a 1723K (1400 a 1450°C). La serie AISI 300 de aceros inoxidables austeníticos (16 a 20 Cr; 6 a 12 Ni) caera en el interior del campo $\alpha + \gamma$ ó bien inmediatamente fuera de él. Debe tenerse en cuenta que el diagrama de la Fig. 1-1 es una aproximación que no toma en cuenta los otros aleantes.

Los aceros inoxidables austeníticos son recocidos entre 1282K y 1393K (1008 y 1120°C). Los diagramas de fases de equilibrio en este rango de temperaturas de acuerdo con Bain-Aborn¹⁷ y Pugh-Nisbet¹⁸ se muestran en la Fig. 1-2. Los diagramas difieren por varias razones, entre ellas, la temperatura, pureza de aleaciones y técnicas experimentales. Estos diagramas son, sin embargo, muy similares en la región de interés. (ángulo inferior izquierdo). Las aleaciones conteniendo entre 16-20% Cr y 6-12% Ni, ahora caen claramente en el interior del campo γ . Variaciones específicas en la serie AISI 300, tales como altos contenidos de Cr (tipo 309) o agregado de Si (tipo 302 B), Mo (tipo 316, 317), Ti (tipo 321) ó Nb (tipo 347) favorecen la formación de ferrita. La reducción del contenido de C (304L, 316L y 317L), también hace que la formación de ferrita sea más probable.

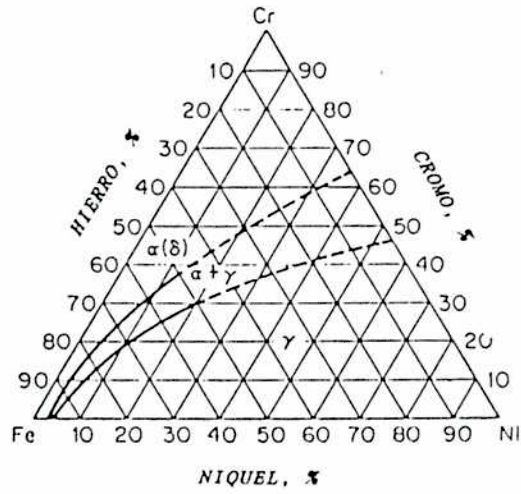


Fig. I-1: Sistema Fe-Cr-Ni, justo debajo de la temperatura solidus¹⁷.

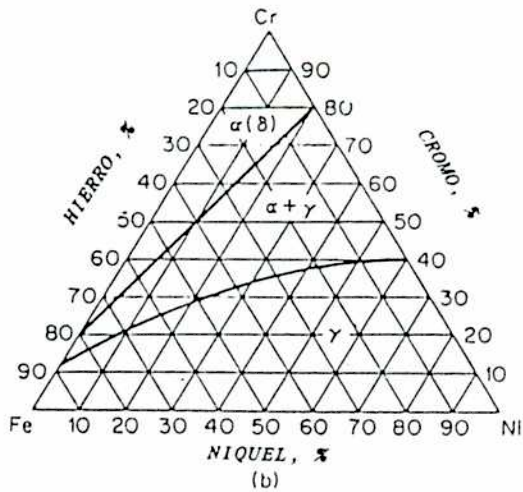
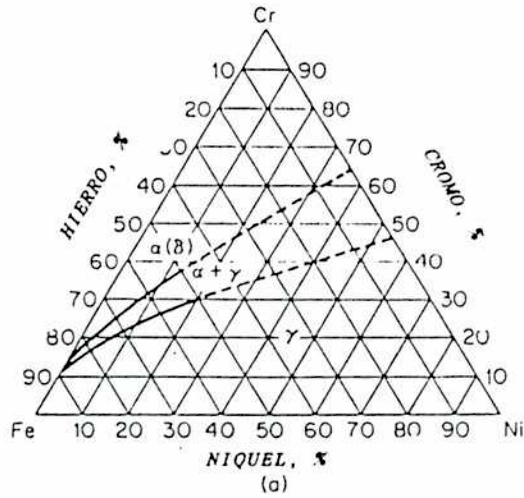


Fig.I-2: Sistema Fe-Cr-Ni, desde 900 a 1300°C (1173 a 1573K).
 (a) Fases en el rango de temperaturas para máximo γ , 900 a 1300°C¹⁷.
 (b) Fases a 1100°C¹⁸.

De las Fig. I-1 y I-2 se desprende que el límite del campo γ se desplaza hacia altos contenidos de Cr cuando el contenido de Ni crece. Cuando elementos tales como el Si, Mo, Ti ó Nb son agregados, el contenido de Ni normalmente crece para compensar la tendencia a la formación de ferrita. Los aceros de bajo contenido de C tienden a tener más Ni por la misma razón.

La Fig. I-3 muestra las fases presentes en materiales recocidos y templados a temperatura ambiente^{17y19}. A diferencia de los diagramas ternarios previos, la Fig. I-3 no presenta fases en equilibrio. La austenita retenida después del enfriamiento a temperatura ambiente se halla en condición metaestable y es susceptible de transformarse ya sea por trabajado mecánico o por enfriamiento a bajas temperaturas.

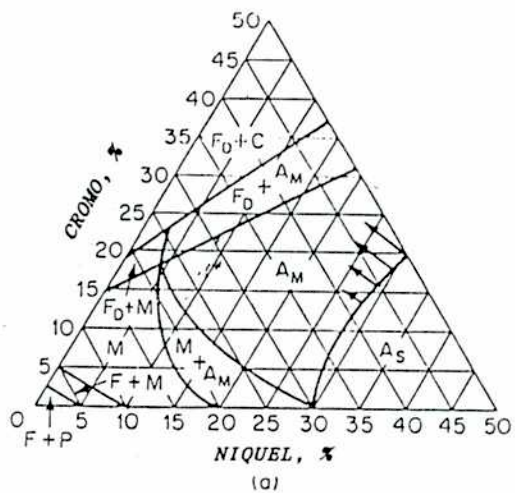
Los rangos de estabilidad de la austenita presentada en los dos diagramas difieren. Las aleaciones comerciales conteniendo entre 16-20% de Cr y 6-12% de Ni normalmente permanecen austeníticas a temperatura ambiente, consistente con la Fig. I-2 (a). El diagrama más reciente de la Fig. I-3 (b) muestra transformaciones en tales aleaciones. Este último diagrama fue construido a partir de un trabajo donde se utilizaron aleaciones muy puras de bajo contenido de C.

I.2 TRANSFORMACION DE LA AUSTENITA METAESTABLE

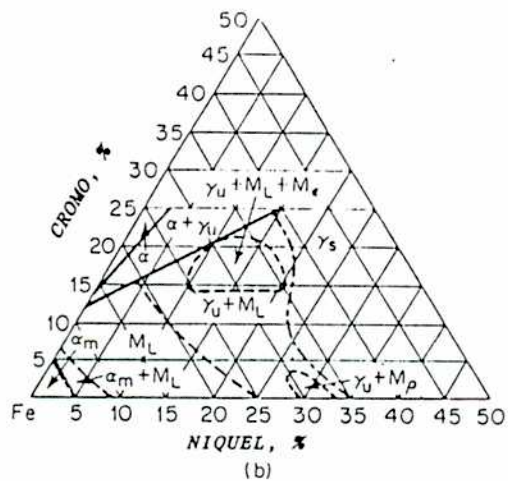
Como se mostró a partir de la Fig. I-3, muchos de los aceros inoxidables austeníticos presentan propiedades de metaestabilidad. Cuando una austenita es enfriada o deformada puede fallar o sufrir una transformación a martensita bct, también puede darse una combinación de estos dos procesos.

I.2.a Fallas de apilamiento

En una estructura fcc los planos {111} son capas compactas y la estructura en 3 dimensiones se genera por apilamiento de estas capas. Hay tres lugares denominados A, B y C para los átomos de cada capa.



- A_M = austenita metaestable
- A_S = austenita inestable
- F = ferrita desde austenita
- F_D = ferrita delta (de alta temperatura)
- M = estructura martensítica acicular
- C = carburo
- P = perlita



- α_1 = ferrita formada por transformación masiva $\gamma-\alpha$
- M_L = martensita tipo aguja
- M_p = martensita tipo placa
- M_E = martensita hcp
- γ_u = austenita inestable
- γ_s = austenita estable

Fig.I-3: Sistema Fe-Cr-Ni a temperatura ambiente.

(a) Fases después de un enfriamiento rápido desde temperaturas de máximo γ (para una aleación con 0.1% de C)¹⁷.

(b) Estructura templada desde 1100°C (1373K)¹⁹.

La secuencia ABCABC produce el apilamiento de la estructura fcc, mientras que la secuencia ABAB produce una estructura hcp (Fig. 1-4).

Es frecuente encontrar alteraciones en las secuencias de apilamiento, que dan origen a defectos extendidos sobre los planos compactos, denominados fallas de apilamiento.

En la estructura fcc puede quedar removida una capa entera de la secuencia ...ABCA.CABC... dando origen a una falla que se denomina de tipo intrínseco. Este tipo de defecto puede producirse por deformación o por la condensación de vacancias existentes en el material. De la misma manera puede introducirse una capa adicional entre dos capas vecinas ...ABC\BB\bABC... y la falla se denomina de tipo extrínseco.

Un deslizamiento sobre un plano (111) en la dirección compacta [1,0,-1] debería llevar los átomos de un sitio B a otro sitio B (Fig. 1-4) mediante el desplazamiento $b = (a/2)[1,0,-1]$ que es la mitad de la diagonal de la cara de una celda cúbica. Sin embargo, este deslizamiento no se produce en una deformación plástica, sino que resulta energéticamente más favorable un desplazamiento en zig-zag definido por los vectores dislocaciones parciales de Shockley

$$b_1 = (a/6)[1,1,-2] \text{ y } b_2 = (a/6)[2,-1,-1],$$

tales que

$$b = b_1 + b_2 \text{ (Fig. 1-5).}$$

Entonces durante el deslizamiento un átomo situado en la posición B primero pasa a la posición C mediante el desplazamiento b_1 . La capa B ha pasado a ser una capa C y la capa inmediatamente superior, que era C, debido al mismo desplazamiento b_1 ha pasado a ser una capa A. Se genera entonces una secuencia hcp (Fig. 1-6b). Cuando la propagación de dislocaciones parciales de Shockley, perpendicularmente al plano de (111) se produce cada dos planos se genera una fase hcp (Fig. 1-6c).

Si la falla de apilamiento fue originada por la supresión de una capa compacta, por ejemplo del tipo B, como se ha mencionado al principio, entonces según la Fig. 1-5, el vector de Burger que bordea la

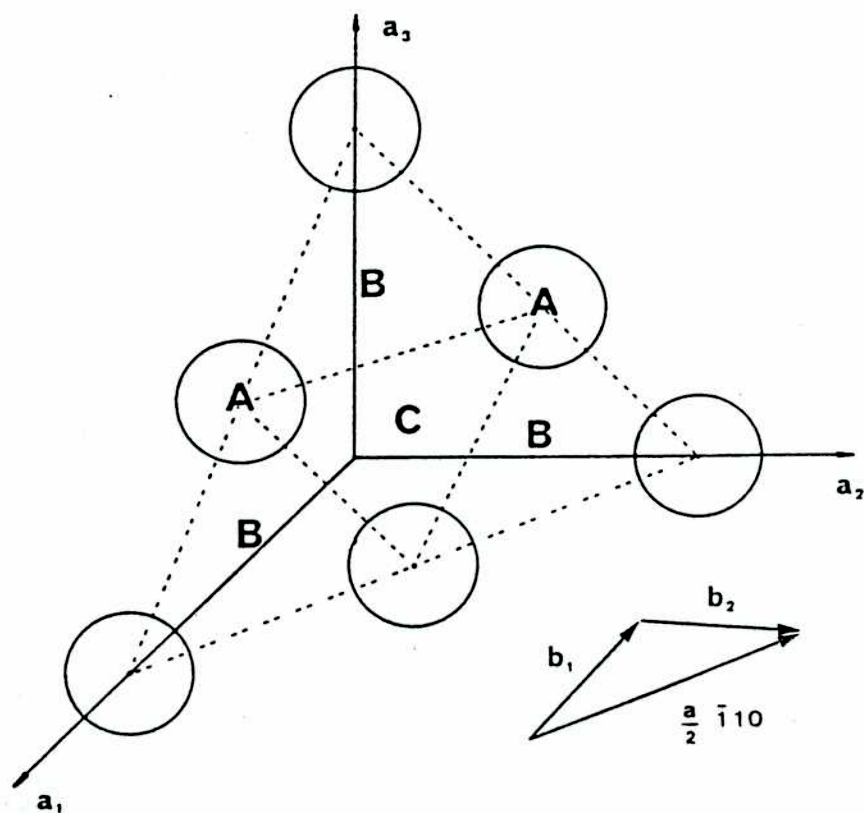


Fig. I-4: Esquema del plano compacto (111) de una estructura fcc. Los vectores b_1 y b_2 son los que desplazan un átomo de un intersticio B a uno de tipo C, y de un C a un B, respectivamente.

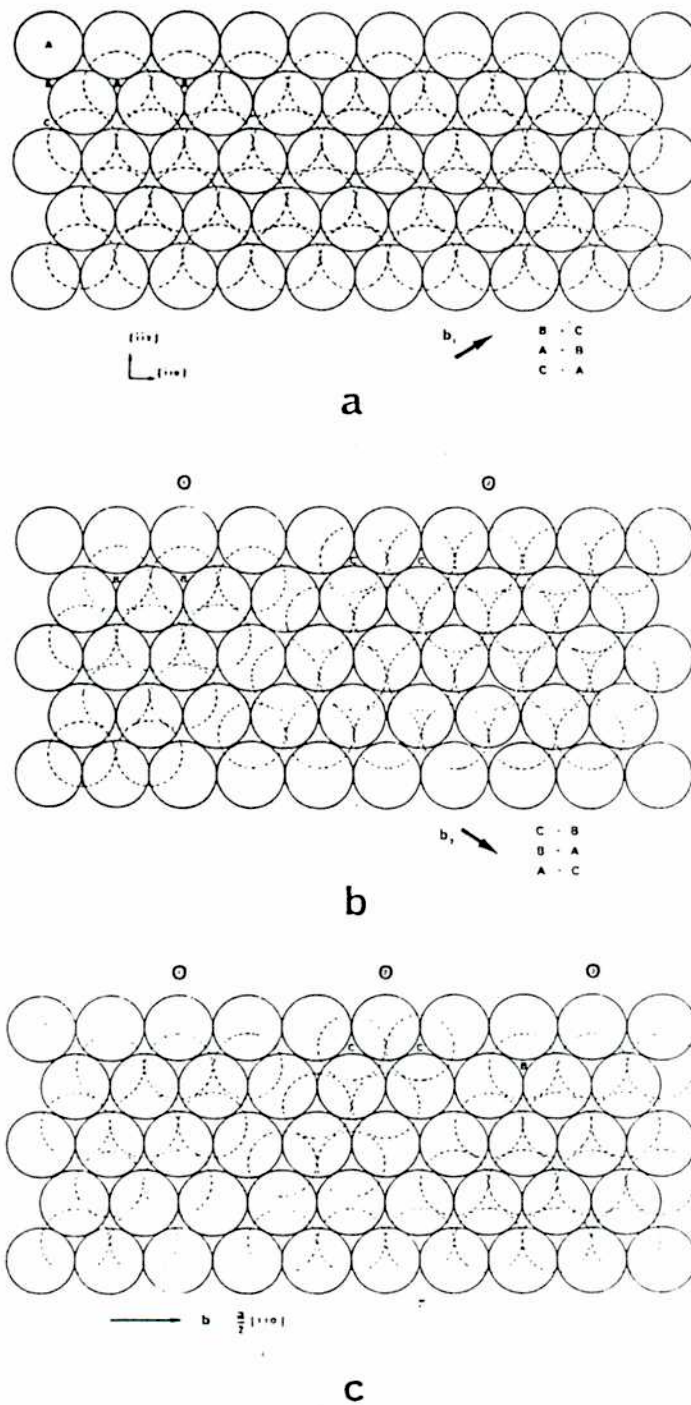


Fig.I-5: (a) Apilamiento compacto de átomos de una estructura fcc.

(b) Si una parte (2) del cristal desliza respecto de un plano compacto en un vector b_1 , se origina una falla de apilamiento intrínseca.

(c) Si a su vez una parte (3) se desplaza en un vector b_2 , desaparece la falla, pero entre (1) y (3) se crea una dislocación de borde perfecta.

falla es de la forma $b=(a/3)[111]$ que tampoco es un vector de traslación de la red. La dislocación también es parcial y se la denomina de tipo Frank (Fig. 1-6d). Cuando la propagación de las dislocaciones parciales se efectúa en cada plano se origina una macla (Fig. 1-6e).

De manera general, una dislocación parcial siempre constituye el límite de una falla de apilamiento. Si la dislocación es de tipo Shockley, su vector de Burger está contenido en el plano del tipo $\{111\}$ de la falla, y la dislocación, que puede ser de borde, hélice o mixta, es móvil o deslizable. Por el contrario, una dislocación del tipo Frank no puede deslizar nunca en su propio plano, puesto que el vector de Burger es siempre perpendicular al plano de falla, y la dislocación es de borde pura. Pero una falla de apilamiento limitada por una dislocación de Frank solo puede tener su origen en la condensación de vacancias o intersticiales.

Una dislocación puede entonces bajar su energía, por disociación en dos dislocaciones parciales separadas por una falla de apilamiento. Como los átomos a ambos lados de la falla no están en las posiciones que ocuparían en la red perfecta poseen una energía de superficie que generalmente es pequeña comparada con la de un límite de grano ordinario. Esta energía superficial por unidad de área, que es llamada energía de falla de apilamiento γ , aumenta con la distancia entre dislocaciones parciales. La separación entre dislocaciones parciales representa un equilibrio entre la energía repulsiva de las dislocaciones y la energía de la superficie de falla. En metales con anisotropía elástica, la separación de equilibrio Ω , está dada en unidades de Ω_0 por la expresión²⁰

$$\Omega = \frac{\mu a^2 \Omega_0}{2\pi\gamma} \quad (1)$$

donde a es el parámetro de red;

μ es el módulo de corte del material;

Ω_0 es una cantidad que depende de la anisotropía elástica del material y el carácter de las dislocaciones^{21y22}. Si se desprecia el carácter de las dislocaciones extendidas, es $\Omega_0=1/12$, y se obtiene la

expresión derivada por Cottrell²¹. Pero, Ω puede variar significativamente cuando se consideran la anisotropía y la orientación cristalográfica de la línea de la dislocación y su vector de Burger asociado. Además cuando hay una interacción adicional de dislocaciones extendidas sobre dos planos {111} que se intersectan, el valor Ω también será afectado. Teutónico²¹ y Jossang y col.²² analizaron varias configuraciones posibles.

La energía de falla de apilamiento es una constante intrínseca del material que permite determinar la cantidad de dislocaciones que se hallan disociadas en parciales y en consecuencia, afectando la movilidad de las dislocaciones. Por ello, en los metales fcc, la energía de falla de apilamiento es una medida de la ocurrencia del deslizamiento cruzado y el trepado de dislocaciones, factores dominantes en el endurecimiento por trabajado y en el comportamiento al creep. La energía de falla de apilamiento afecta susceptiblemente las fisuras que se producen por corrosión bajo tensión.

En particular, en los aceros inoxidable austeníticos que nos ocupan es importante considerar la influencia de la energía de falla de apilamiento sobre la fragilización por hidrógeno. J.K.Tien y col.²⁴ propusieron un modelo cinético de transporte de hidrógeno, como atmósferas de Cottrell sobre dislocaciones, a una velocidad muy superior a la difusión en la red, hacia zonas de iniciación de fractura dúctil como inclusiones y microporos. En materiales con baja energía de falla de apilamiento predomina el movimiento coplanar de las dislocaciones y esto conduce a su apilamiento en obstáculos. En la región de apilamiento de dislocaciones la concentración de hidrógeno es alta y esto conduce a la posible formación de microfisuras o huecos llenos con hidrógeno molecular. Por eso, baja energía de falla de apilamiento conduce a una gran fragilización.

Las aleaciones de Fe-Cr-Ni tienen respecto a otras aleaciones baja energía de falla de apilamiento. Esta energía es una función complicada de la composición química de la aleación y en el caso de los aceros inoxidable austeníticos se encuentra dentro del rango 10-100 mJ/m². Todavía no se ha encontrado un método satisfactorio para estimar la energía de falla de apilamiento a partir de la composición. Neff y col.²⁵ presentaron la correlación mostrada en la Fig. 1-7. Por otro lado,

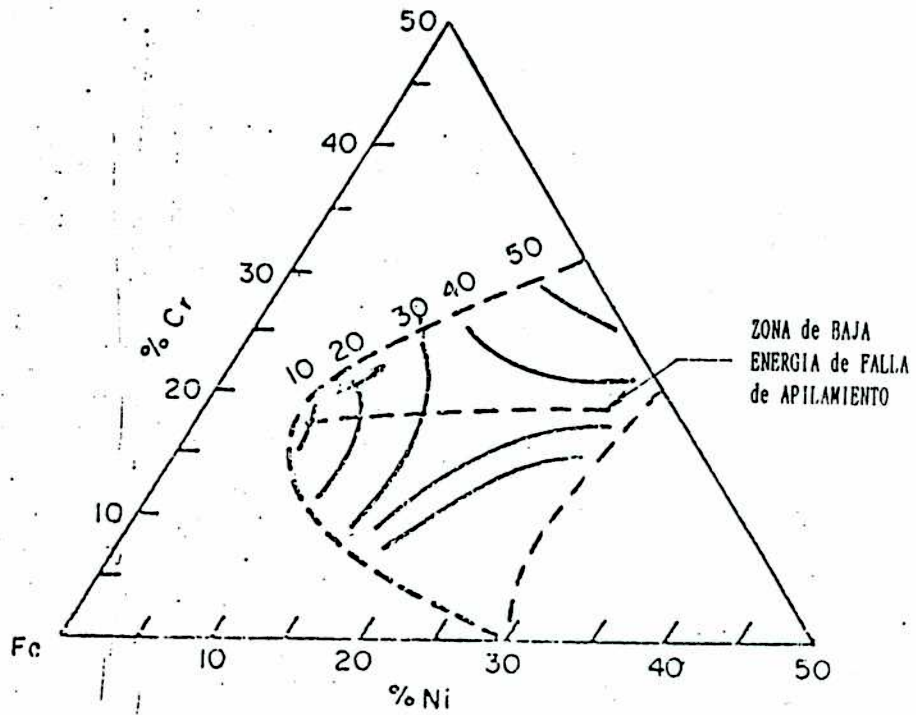


Fig. I-7: Correlación de la energía de falla de apilamiento con la composición de la aleación en el sistema ternario Fe-Cr-Ni²⁵.

Schramm y Reed²⁶ publicaron una revisión de datos de energía de falla de apilamiento obtenidos para aleaciones de Fe-Cr-Ni, según se muestra en la Tabla I-1. Una regresión lineal en cuatro variables usando los datos de esta tabla les permitió trazar la recta mostrada en la Fig. I-3. Los mismos autores también realizaron independientemente una determinación de energía de falla de apilamiento en ocho aceros inoxidable austeníticos comerciales, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla I-2. Estos resultados están en algunos casos en desacuerdo con los datos de la Fig. I-8. Por ejemplo, el Cr es mostrado en un caso como responsable del crecimiento y en el otro como responsable del decrecimiento de la energía de falla de apilamiento. El efecto del Ni disminuyendo la energía de falla ha sido el más consistente. Los conflictos en todos estos estudios provienen de las diferencias en las técnicas experimentales. En general, se usaron medidas de microscopía electrónica de transmisión, y también la técnica de difracción de rayos-X, utilizando el ancho de línea y el desplazamiento del pico de difracción.

I.2.b Transformación martensítica

Se puede definir una transformación martensítica como aquella que da cumplimiento a dos postulados básicos:

- 1) La transformación ocurre sin cambio de la composición. Esto indica que un átomo individual no se mueve más que una distancia atómica.
- 2) La transformación es acompañada por un cambio cristalográfico correspondiente a una deformación que deja al menos una interfase sin rotación ni distorsión. A este plano invariante de deformación se lo llama plano de hábito.

La transformación martensítica de los aceros inoxidable austeníticos ha sido un tema muy estudiado. Es sabido desde hace mucho tiempo que la austenita (γ) de estructura fcc, transforma a la martensita (α') de estructura bcc a temperatura ambiente ó menores. Como se ve a partir de la Fig. I-3(b) existen diferentes tipos de martensita y se los clasifica de acuerdo con su morfología y su origen ^{27,28,29,30,31,32,33}.

Una característica notable de las aleaciones de Fe-Cr-Ni es la

Tabla I-1: Energía de falla de apilamiento de aleaciones Fe-Cr-Ni²⁶.

Referencia	ENERGIA de FALLA de APILAMIENTO (mJ/m ²)	Composición, %			
		Cr	Ni	C	N
Whelan et al.	15-20	18-20	8-11	<0.08	(AISI 304)
Whelan	30	18-20	8-11	<0.08	(AISI 304)
Swann	14	17.9	7.1	0.06	0.11
	16	17.6	7.9	0.06	0.04
	30	18.1	12.8	0.02	0.12
	36	17.6	12.7	0.02	0.004
	44	17.8	17.8	0.03	0.004
Breedis	29.2	19.3	11.2		
	40.7	17.3	11.0		
	51.1	16.0	12.1		
	70.1	13.0	14.2		
	98.0	10.4	16.2		
Douglass et al.	28-41	18.74	9.43	0.07	(AISI 304)
	58	20	20	0.013	
	131	20	40	0.012	0.006
Dulieu and Nutting	~ 50	8.5	11.84	0.05	
	23-28	18.3	10.28	0.079	0.02
	28-32	22	9.87	0.079	
	23-28	18	9.87		
	20-25	16	9.87		
	30	18	8		
	>46	22.0	34.0	0.014	Probablemente AISI 304
Silcock et al.	53	15.3	15.9	0.02	
	64	15.8	23.0	0.007	0.006
	48	15.9	15.8	0.017	0.004
	70.2	15.4	24.7	0.011	0.007
Clement et al.	19	16.6	9.5	0.028	
Thomas and Henry and Thomas	53	17.8	14.1	0.01	
Vingsbro	~ 8	18	13	0.02	
Fawley et al.	23	20	10	0.006	0.005
	32	20	15	0.018	0.003
	40	20	20	0.015	0.006
	38	20	25	0.009	0.006
	34	20	30	0.011	0.006
	53	10	20	0.012	0.004
	40	15	20	0.019	0.005
	45	25	20	0.022	0.005
	57	30	20	0.036	0.005
	23	20	10	0.012	0.044
	34	20	15	0.010	0.035
	38	20	20	0.018	0.051
	38	20	25	0.009	0.033
	34	20	30	0.010	0.029
	48	10	20	0.012	0.013
	44	15	20	0.012	0.011
	47	25	20	0.017	0.017
	43	20	20	0.027	0.003
	47	20	30	0.050	0.010

Tabla I-2: Energía de falla de apilamiento de varias aleaciones austeníticas comerciales^a.

Aleación	Composición, %								ENERGÍA DE FALLA N DE APILAMIENTO (mJ/m ²)	
	Ni	Cr	Mn	Mo	C	Si	P			
AISI 304L	8.28	18.31	0.82	0.02	0.025	0.30	0.010	0.007	0.0183	18
AISI 305	11.85	18.02	1.64	0.10	0.074	0.32	0.13	0.002		34
AISI 310S	18.8	24.7	1.73	0.44	0.047	0.56	0.022	0.005		94
AISI 316	13.01	17.15	1.40	2.09	0.055	0.53	0.027	0.008		78
21-6-9 (melt 1)†	7.11	21.00	8.75	0.03	0.027	0.13	0.011	0.003		65
21-6-9 (melt 2)†	6.48	20.30	9.55		0.034	0.13	0.022	0.012		41
22-13-51	12.34	21.57	5.17	2.20	0.041	0.40	0.020	0.004		61
Hadfield	4.1		15.7		0.91	1.29	0.009	0.017		21

^a ENERGÍA DE FALLA DE APILAMIENTO (mJ/m²) = 53 + 6.2(%Ni) + 0.7(%Cr) + 3.2(%Mn) + 9.3(%Mo)

aparición de la fase ϵ de estructura hcp. Como esta fase es no-magnética y es difícil observarla por microscopía óptica, su identificación requiere técnicas de difracción (de rayos-X, de electrones o neutrones). La formación de la martensita ϵ depende de la temperatura y la composición del acero, lo cual es mostrado en la Fig.1-9.

Los aceros de baja energía de falla de apilamiento (inestables) transforman desde γ (fcc) a la martensita ϵ (hcp). Esta transformación se produce por fallado cada dos planos compactos. Sin embargo, como ya se mencionó, γ puede también transformar a α' (bct) que no corresponde simplemente al fallado sobre planos compactos.

1.2.c Efecto de los elementos de aleación

Una de las formas de representar el efecto de los elementos de aleación sobre la estructura básica del acero inoxidable es el diagrama de Schaeffer³⁴, que luego fue corregido por De Long³⁵ con la incorporación del efecto del hidrógeno. Ambos diagramas son mostrados en la Fig. 1-10, donde se muestran los límites composicionales a temperatura ambiente de la austenita, ferrita y martensita en términos del Cr y Ni equivalentes.

1.3 INTERACCION DEL HIDROGENO CON LA AUSTENITA

1.3.a Solubilidad

El hidrógeno forma solución sólida intersticial con el hierro y con el

La fracción atómica de hidrógeno disuelto en la red, en equilibrio con el hidrógeno gaseoso a presión P (en atm= 10^5 Pa), es generalmente baja y, a una temperatura dada es ³⁶

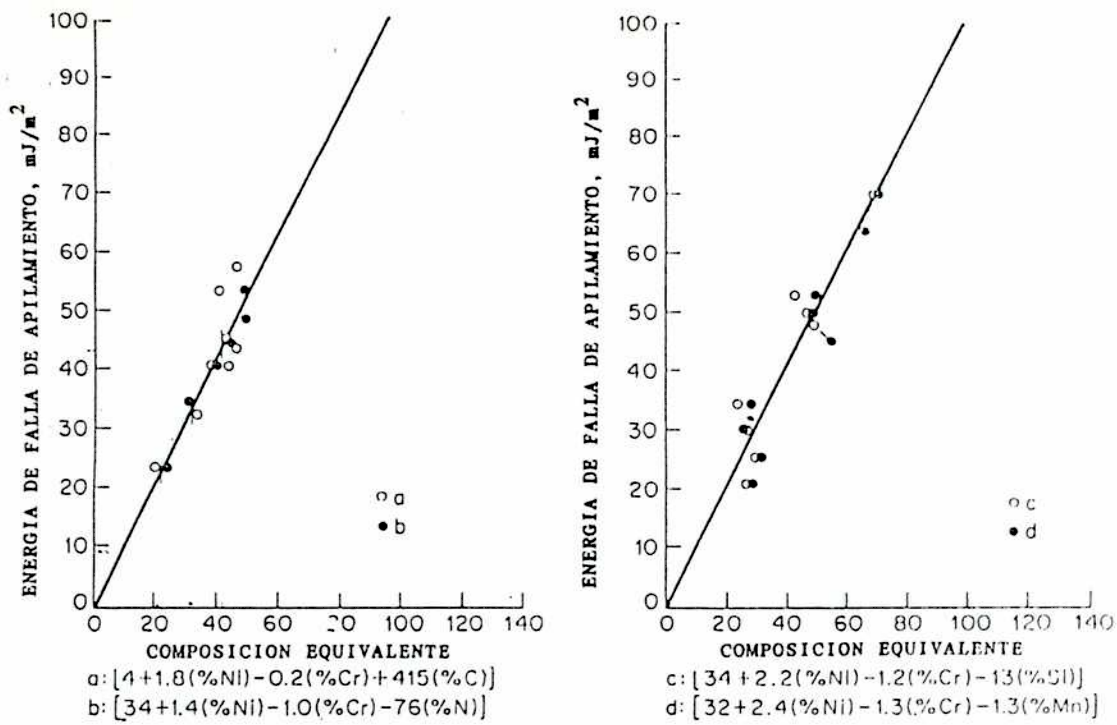


Fig.I-8: Regresión lineal a partir de los resultados de la Tabla I-1²⁶.
 Izq: Fe-Ni-Cr-C y Fe-Ni-Cr-N
 Der: Fe-Ni-Cr-Si y Fe-Ni-Cr-Mn

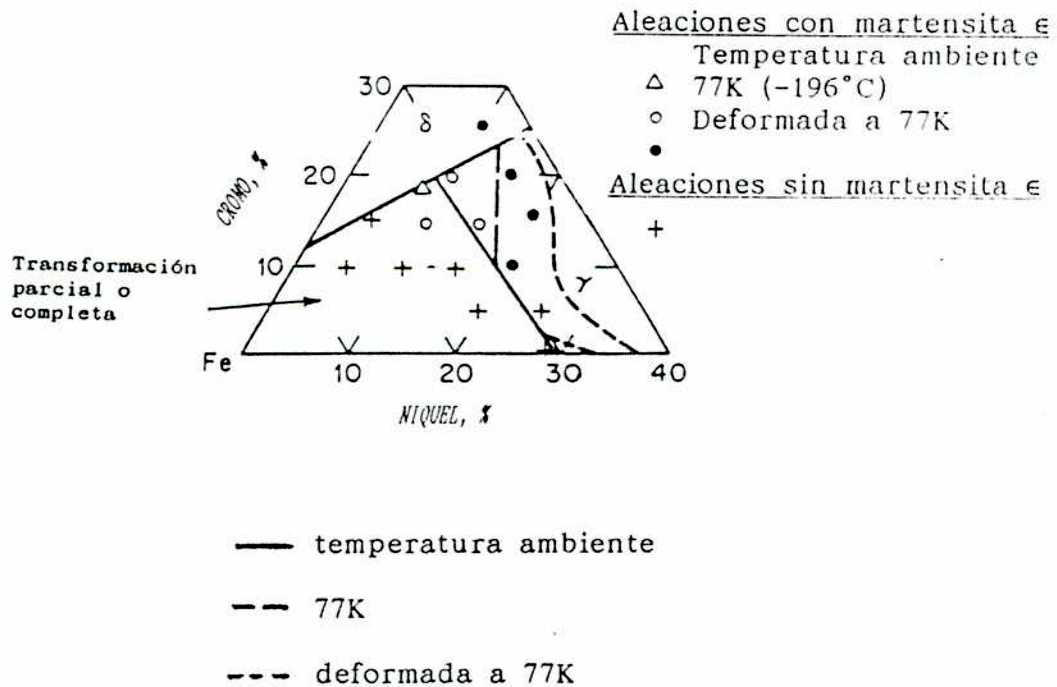


Fig.I-9: Influencia de la temperatura y la deformación en la formación de la martensita ϵ ²⁷.

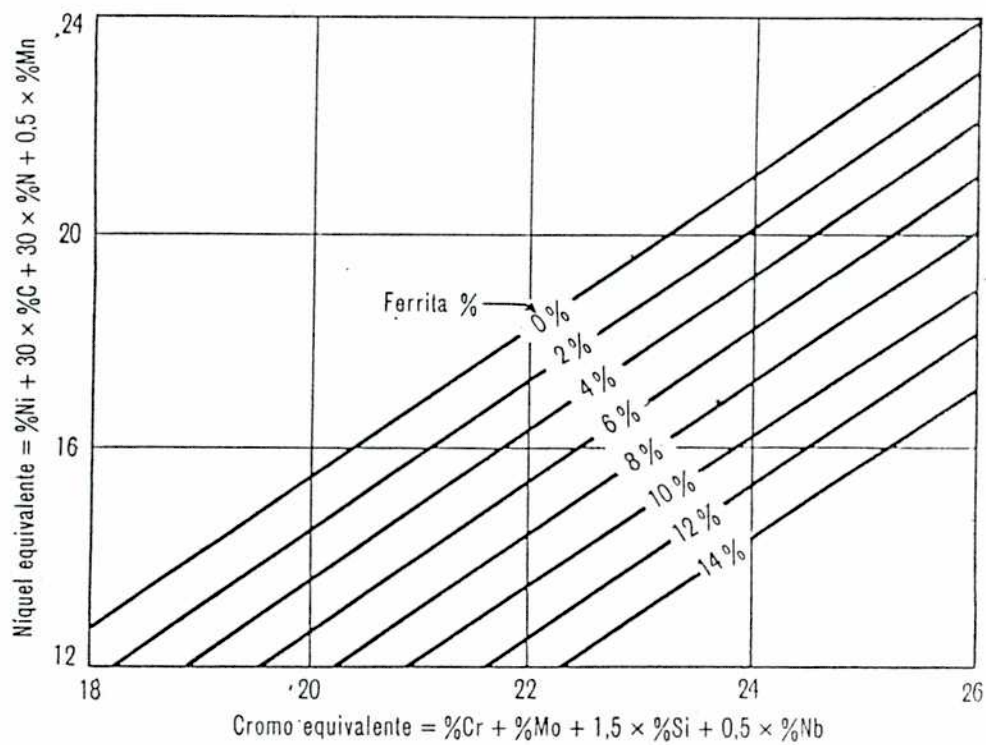
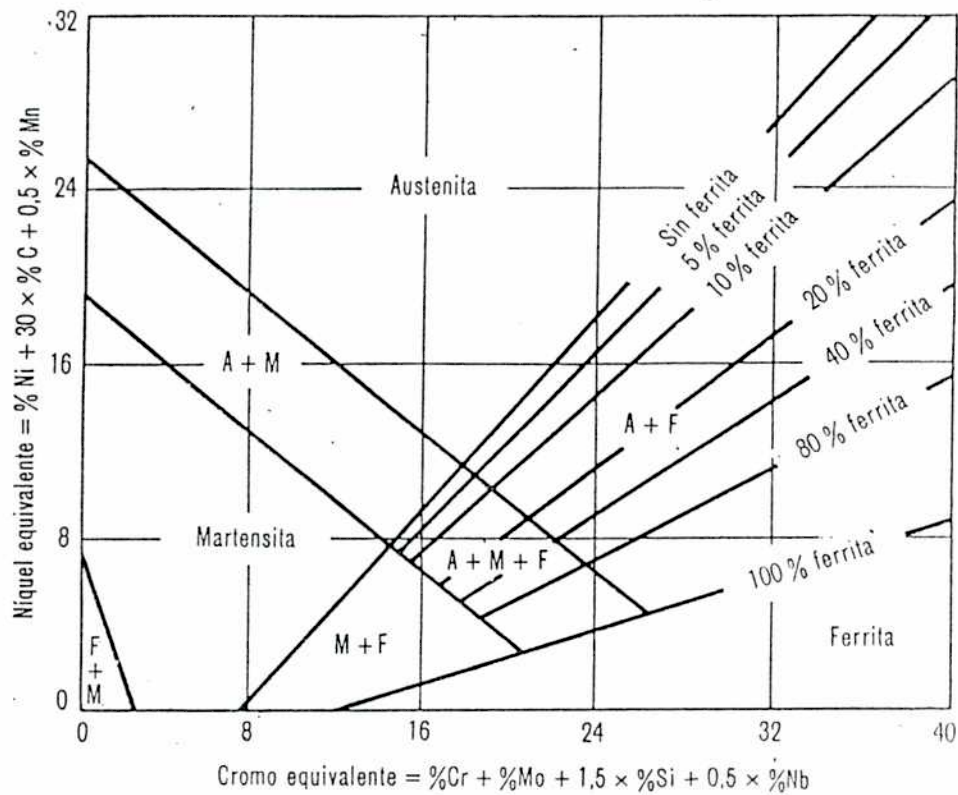


Fig. I-10: Diagrama de Shaeffler^{34 y 35}.

$$C_o = 0.00185 \sqrt{P} \exp\left(-\frac{3440}{T}\right) \quad (2)$$

A altas presiones (mayores que $2 \times 10^7 \text{ Pa} = 200 \text{ atm}$), que es el caso de la carga catódica, P es reemplazada por la fugacidad f^{H} . De la expresión anterior se deduce que el calor constante de solución es $H_s = 28600 \text{ J/mol}$.

Existen evidencias experimentales³⁸, que en los cristales fcc y hcp, el hidrógeno ocupa el intersticio octaédrico y en los bcc, el tetraédrico. El radio atómico del hidrógeno varía dentro de un amplio rango, desde 0.025 nm hasta 0.054 nm ³⁹. Luego, si tenemos en cuenta los tamaños de sitios intersticiales, el hidrógeno reside en un sitio intersticial mayor que el que ocupa considerado como una esfera rígida, esto es debido probablemente a fuerzas de repulsión de origen cuántico.

El gran tamaño intersticial de la red fcc comparado con el de la red bcc, es el responsable de que la austenita pueda disolver más hidrógeno que la ferrita. Entonces, la solubilidad del hidrógeno en la austenita es mucho mayor que en la ferrita, y aunque la difusividad en γ es mucho más baja que en α , la permeación de hidrógeno, siendo proporcional al producto de la solubilidad por la difusividad, es comparable en las dos fases especialmente a altas temperaturas.

1.3.b Absorción de hidrógeno por carga catódica

La absorción de hidrógeno por carga catódica comprende las siguientes etapas:

- 1) Transporte y adsorción de protones en la superficie del cátodo.
- 2) Descarga y formación de un átomo adsorbido.
- 3) Combinación de átomos adyacentes formando una molécula (hidrógeno naciente).
- 4) Absorción de átomos adsorbidos.

Las etapas 3) y 4) evidentemente compiten. Los factores que controlan la

reacción de absorción de hidrógeno son:

1) **Potencial del metal** (corriente de carga catódica).

Se ha encontrado experimentalmente que la corriente de permeación de hidrógeno en régimen estacionario es proporcional a la raíz cuadrada de la corriente de carga, es decir

$$I_p \propto \sqrt{I} \quad (3)$$

2) **Composición.** A menor PH, mayor entrada de hidrógeno.

3) **Temperatura.** La absorción se incrementa con la temperatura.

1.3.c Difusión

Si asumimos que la concentración de hidrógeno adsorbido en la superficie del cátodo depende de la composición del electrolito, la densidad de corriente y temperatura, fijando éstas la entrada del hidrógeno está gobernada por la ecuación de difusión

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

con

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (5)$$

Tomando como condiciones de contorno:

$$C = C_0 \text{ para } x=0, t>0 \quad (6)$$

$$C = 0 \text{ para } x>0, t=0 \quad (7)$$

la solución es

Para el acero austenítico AISI 304 es

$$C(x>0,y) = C_o [1 - \text{erf}(w)] = C_o \text{erfc}(w); \text{ con } w = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (8)$$

$$D_o = 0.47 \frac{\text{mm}^2}{\text{seg}}$$

$$Q = 12.9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

A temperatura ambiente (298K) se tiene que

$$D = 1.88 \times 10^{-10} \frac{\text{mm}^2}{\text{seg}}$$

y en ebullición (373K) es

$$D = 1.3 \times 10^{-8} \frac{\text{mm}^2}{\text{seg}}$$

Considerando una región del espacio limitada por dos superficies planas paralelas separadas por una distancia d , con concentraciones superficiales C_o en ambas caras, la solución total se puede escribir, en primera aproximación, como superposición de las contribuciones debidas a cada cara (siempre que cada solución decaiga con cierta rapidez), es decir

$$\text{erfc}\left[w\left(\frac{d}{2}\right)\right] < 1 \quad (9)$$

Entonces, llamando Q al contenido total de hidrógeno por unidad de

superficie lateral tenemos

$$Q(t) = \int_0^d C(x,t) dx = \int_0^{\infty} C_0 \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] dx \quad (10)$$

e integrando

$$Q(t) = 4 C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = K t^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

y la concentración media resulta

$$C_M = \frac{Q(t)}{d} = \frac{4C_0}{d} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (12)$$

que aumenta con la raíz cuadrada del tiempo. Si nos interesa una región cuya concentración sea superior a un valor dado de C' , su ancho x satisficará

$$C' = C_0 \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (13)$$

De donde, despreciando el segundo término del desarrollo se sigue

$$(14) \quad x = K' t^{\frac{1}{2}}$$

1.3.d Interacción del hidrógeno con las dislocaciones

E.Pardo⁴⁰ mediante un estudio fractográfico detallado, observó una brusca transición en el modo de fractura por encima de cierta concentración crítica de hidrógeno. Utilizando fotografías de microscopía electrónica de barrido, midió el espesor de una zona frágil y calculó el argumento en

función del error $w = -\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ y de allí halló la concentración crítica

$$C_r = C_o (5 \pm 2) 10^{-3} \quad (15)$$

donde

$$C_o = (0.77 \pm 0.06) \frac{n_H}{n_M} \quad (16)$$

es, la concentración en superficie para una corriente de 100 mA/cm^2 , con lo que

$$C_r = (4 \pm 2) 10^{-3} \frac{n_H}{n_M} \quad (17)$$

Cuando es introducida en el material esta concentración de hidrógeno, éste cambia bruscamente sus propiedades mecánicas.

Existen evidencias experimentales²⁴ de que en el curso de la deformación plástica de modo de transporte de hidrógeno, es mucho más rápido que el debido a la difusión de la red, y se lleva a cabo en forma de nubes de Cottrell arrastradas por las dislocaciones, modificando así el gradiente de concentración.

Teniendo en cuenta este proceso E.Pardo calculó la concentración crítica de fragilización C_f que resulta

$$C_f = (1.36 \pm 0.54) 10^{-3} \frac{n_H}{n_M} \quad (18)$$

CAPITULO II

Procedimiento experimental.

II.1 MATERIAL EMPLEADO

Para estudiar la influencia de los solutos en la transformación martensítica se utilizaron tres aleaciones fundidas y trabajadas termomecánicamente en el laboratorio, cuyas composiciones están dentro de lo especificado por la norma AISI para el tipo 304.

Fue necesaria su preparación en el laboratorio para poder realizar un estudio sistemático de la variación de composición, de forma que los contenidos de Cr y Ni fueran controlados y el contenido de impurezas resulte el mismo en todas las aleaciones.

Un análisis químico de las aleaciones mencionadas se encuentra en la Tabla II-1.

II.1.a Preparación de las aleaciones en el laboratorio

Se partió de una aleación comercial de acero inoxidable austenítico y que, junto con las cantidades necesarias de Cr y Ni fue fundida en un horno de inducción bajo atmósfera inerte. Se obtuvieron por ello aleaciones purificadas de bajo tenor de inclusiones (Fig. II-1). El Cr y Ni utilizados para variar la composición del acero base, son obtenidos comercialmente mediante métodos electrolíticos.

En la Tabla II-2 se muestra el análisis químico del acero inoxidable austenítico base y en la Tabla II-3 el análisis de impurezas del Cr y Ni utilizado.

Se fundió en un crisol de alúmina. El crisol se prepara con óxido de Al con el agregado de óxido de Si y óxido de Fe. Se coló a 1773K (1500°C) en un molde de grafito pintado con óxido de circonio. Se obtuvieron lingotes rectangulares de 2cm x 6cm x 10cm, que pesaban aproximadamente 1000g. Los óxidos superficiales y restos del molde fueron eliminados por fresado.

La solidificación de los lingotes de acero inoxidable tiene tendencia a

Tabla II-1: Composición química (en porcentaje en peso) de las aleaciones estudiadas dentro de la norma AISI 304.

Alloy	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	P	S	N	O	Fe
I	0.06	18.3	8.3	1.2	0.2	0.4	0.02	<0.005	<0.05	<0.02	bal
II	0.06	18.2	10.2	1.3	0.2	0.4	0.02	<0.005	<0.05	<0.02	bal
III	0.04	18.2	9.0	1.2	0.2	0.4	0.02	<0.005	<0.05	<0.02	bal

Alloy = Aleación
bal = balance

Tabla II-2: Composición química (en porcentaje en peso) del acero inoxidable austenítico base.

Alloy	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	P	S	N	O	Fe
base	0.04	17.4	8.6	1.2	0.2	0.4	0.05	0.02	0.07	0.03	bal

Tabla II-3: Análisis de impurezas del Cr y Ni utilizados.

Impureza	Cr	Ni
Al	0.0005-0.002	0.0005-0.002
Si	<0.0002 D	<0.0002 D
Co	<0.02 ND	0.05-0.2
Ni	0.005	<0.002 ND
Fe	0.5	0.02-0.05
Mn	0.0002	<0.0002 D
Cu	<0.0005 D	0.02
Ag	<0.0005 D	<0.0005 ND
Pb	<0.005 D	<0.005 ND
Zn	<0.05 ND	<0.05 D
P	ND	ND

D = detectado
ND = no detectado

(a) Acero inoxidable austenítico 304L comercial



(b) Aleación I (18%Cr-8%Ni)

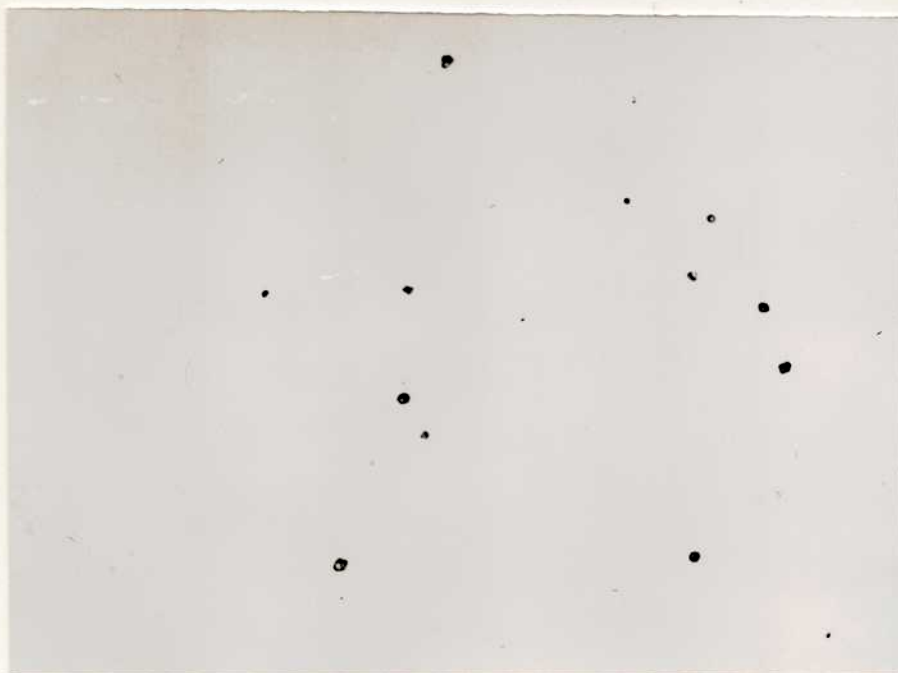
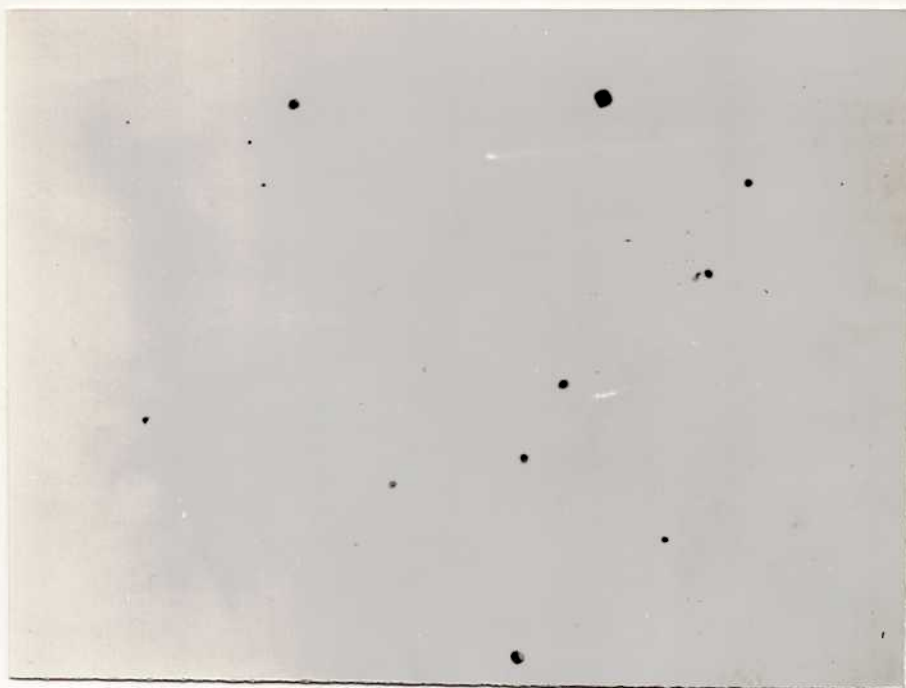


Fig. II-1: (a) y (b) Micrografía de inclusiones (100X)

(c) Aleación II (18%Cr-10%Ni)



(d) Aleación III (18%Cr-9%Ni)

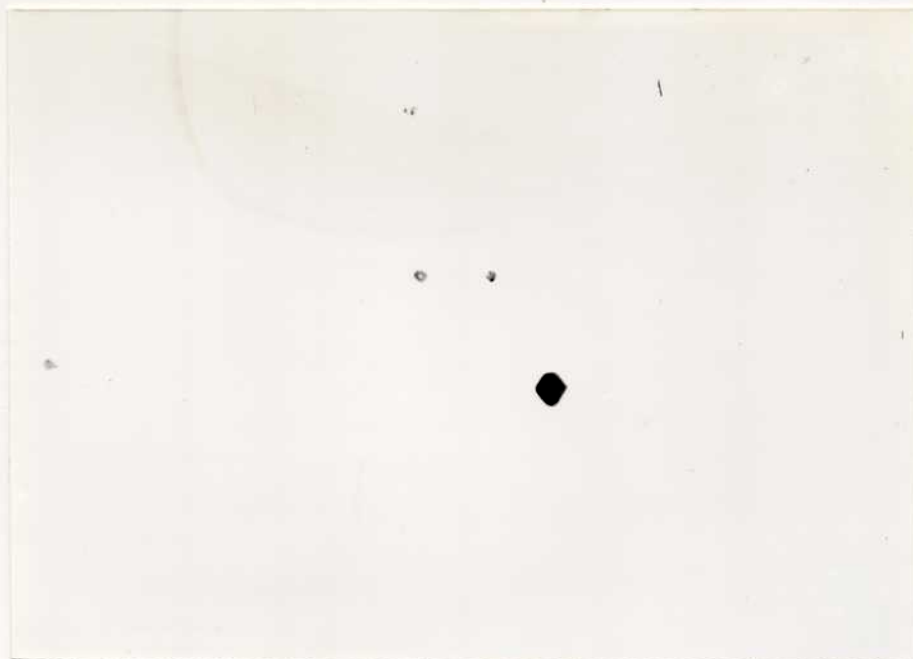


Fig. II-1: (c) y (d) Micrografía de inclusiones (100X)

una cristalización grosera y muy segregada, que no puede mejorarse por tratamiento térmico, sino únicamente por una transformación mecánica en caliente (forja o laminación). Para esta transformación se siguió el procedimiento recomendado por Colombier y Hochmann⁴¹. Los lingotes pueden tomarse fríos, pero el recalentamiento debe ser lento hasta 1123K (850°C), de manera de obtener una temperatura uniforme sobre toda la masa de metal. Esto es necesario debido a la baja conductividad del acero inoxidable. Por encima de 1123K, el calentamiento debe ser rápido, para evitar el crecimiento del grano.

Teniendo en cuenta la práctica recomendada, el lingote fue introducido en un horno de atmósfera controlada a 573K (300°C), cerca de la puerta. Se lo fue llevando lentamente hacia el interior, a la vez que se elevaba la temperatura del horno: a los 20 minutos estaba a 923K (650°C) y 40 minutos más tarde estaba a 1123K (850°C). Se dejó el lingote 25 minutos más a esta temperatura. Luego se lo pasó a otro horno que estaba a 1473K (1200°C) y se lo dejó 25 minutos a esta temperatura.

Se laminó en caliente hasta alcanzar 3 mm en pasadas de pequeña reducción, sobre todo al comienzo hasta una reducción del 25%.

Luego se procedió al cepillado y decapado químico con el siguiente reactivo: FH 10%, N_2H 10%, y H_2O 80%. Posteriormente se laminó en frío hasta 2 mm y luego se hizo otro decapado con el mismo reactivo.

La chapa así obtenida estaba lista para el recocido a 1323K (1050°C) en atmósfera de Argón y templada en aire o agua. En los aceros de bajo contenido de carbono alcanza con templar al aire para evitar la precipitación de carburos de Cr en borde de grano. Si bien los tiempos recomendados para el recocido de aceros comerciales es de 30 minutos, para la pureza de las aleaciones obtenidas, un recocido durante 30 minutos provocó un excesivo crecimiento del grano. Este material recocido fue laminado nuevamente hasta 0.8 mm y recocido a 1323K pero, durante 1 minuto.

II.1.b Preparación de las probetas

A partir de la chapa obtenida se cortaron probetas rectangulares de 20 mm x 18 mm. Para tener superficies perfectamente planas y así evitar distorsiones en los picos de difracción que no fueran debidos a la deformación posterior introducida, las probetas fueron sometidas a un pulido mecánico con papel de carburo de silicio hasta granulometría 600, seguido por un pulido con pasta de diamante de 1µm de tamaño de partícula. Por último se realizó un pulido electroquímico con Butil-Cellosolve y ácido perclórico al 10%, en un baño refrigerado durante 7 minutos a 30 V.

La microestructura resultante del tratamiento de recocido se reveló mediante un ataque químico con oxálico de la superficie pulida. En la Fig II-2 se muestra dicha microestructura comparándola con la de un acero inoxidable austenítico 304L comercial.

II.1.c Medida del tamaño de grano

Mediante el procedimiento de comparación según lo indica la norma ASTM E 112-81, sección 7 se midió el tamaño de grano de las aleaciones. El tamaño promedio obtenido fue de 20 µm, lo cual garantiza una buena estadística en el empleo de la técnica de difracción de rayos-X.

II.2 SECUENCIA EXPERIMENTAL

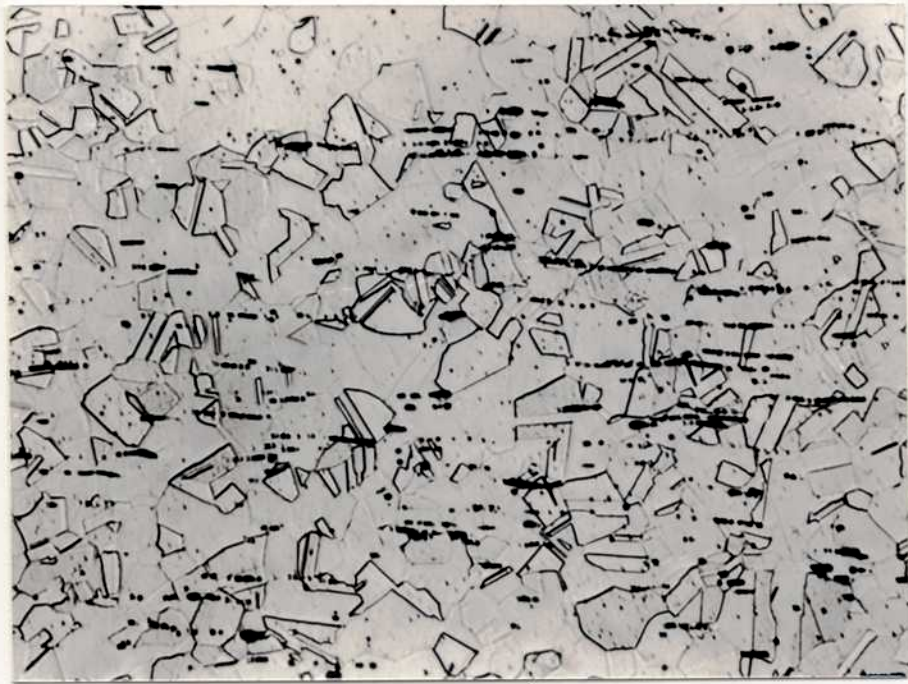
Las probetas recocidas y pulidas fueron sometidas a la secuencia experimental que se muestra esquemáticamente en la Fig. II-3.

II.2.a Introducción de hidrógeno

Se adoptó el método de la carga catódica para la introducción de hidrógeno en el metal.

La carga catódica se realiza en una celda electrolítica sumergida en un baño de aceite termostatzado. Se utilizó un ánodo de Platino y como electrolito una solución 1 N de Na(OH), con 250 mg/l de AsO_2Na_2 como

(a) Acero inoxidable austenítico 304L comercial



(b) Acero inoxidable austenítico obtenido en el laboratorio.

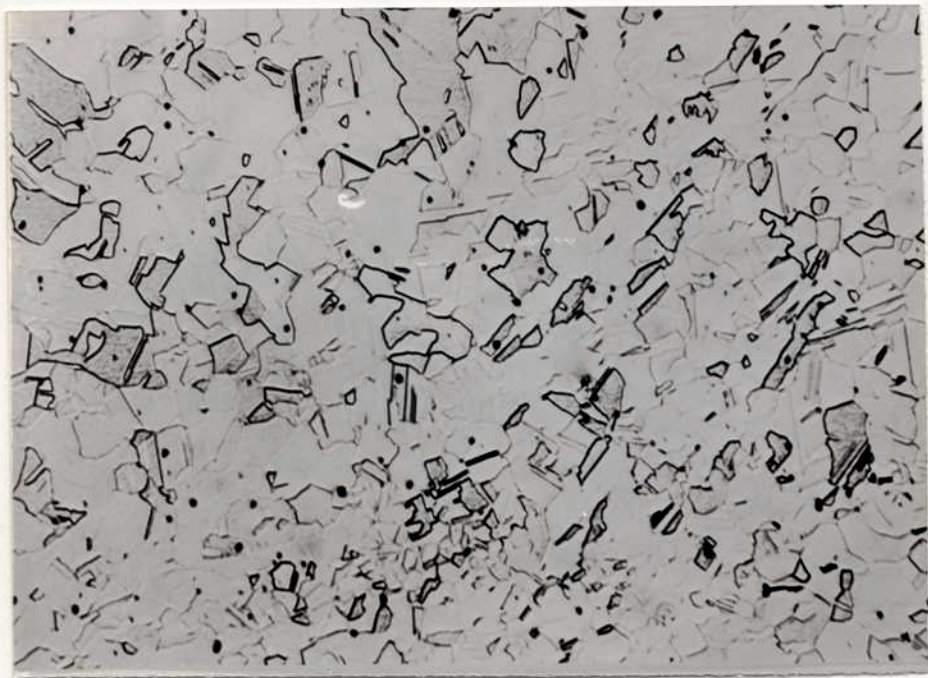


Fig. II-2: (a) y (b) Microestructura resultante después del tratamiento de recocido (250X).

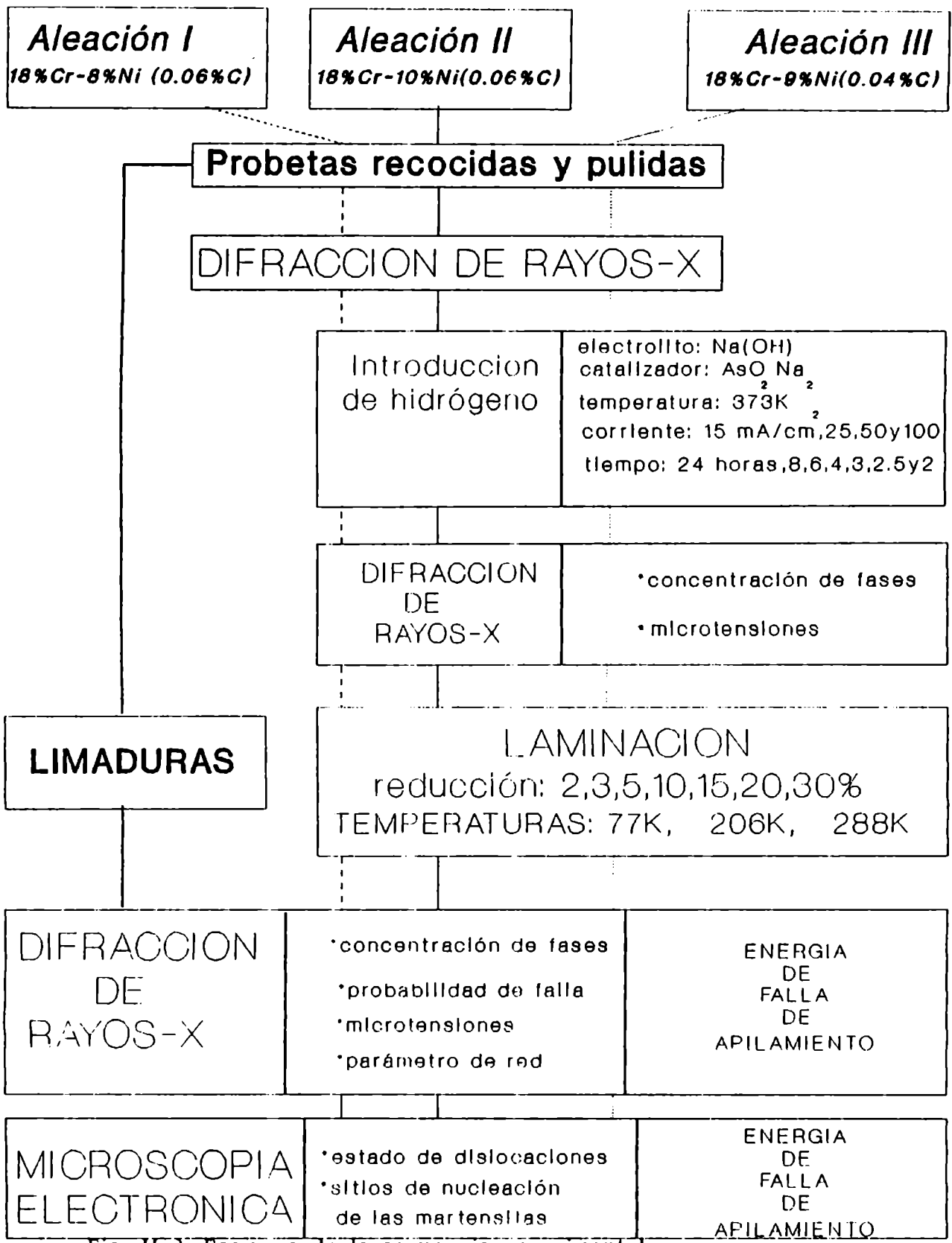


Fig. II-3: Esquema de la secuencia experimental.

catalizador.

Debido a la baja difusividad del hidrógeno en la austenita, para introducir hidrógeno en el interior del material en tiempos razonables, se debe cargar a la máxima temperatura posible. Dado que se utiliza una solución como electrolito, la máxima temperatura posible a presión atmosférica es 373 K.

II.2.a.i) Repetitividad

Es necesario que la cantidad de hidrógeno introducido sea siempre la misma, para ello se realizaron experiencias de repetitividad. La cantidad de hidrógeno cargado se cuantificó en forma indirecta a través de su efecto sobre la transformación martensítica después de la deformación. En estas experiencias se utilizaron iguales condiciones de carga que un trabajo anterior⁴² donde, la densidad de corriente fue 100 mA/cm^2 y el tiempo de carga de 4 horas, manteniéndose la solución electrolítica en ebullición. Inmediatamente después de la carga se laminó hasta un 10% de reducción a una temperatura de 77K.

Como resultado de estas pruebas se comprobó que es necesario utilizar electrolito recién preparado en cada carga. por otro lado se notó que utilizando un ánodo tradicional tipo espiral no se lograba repetitividad en la concentración de fases obtenidas, dado que variaba la cantidad de hidrógeno introducida debida a la diferente posición del ánodo respecto de la probeta. Para subsanar esto, se diseñó un montaje fijo del ánodo y la probeta (Fig. II-4) que permite mantener en todas las cargas la misma distancia entre ambos. Se notó además, que aún manteniendo la misma densidad de corriente, si se variaba el tamaño de la probeta, la cantidad de hidrógeno introducido no era la misma. Dada esta inhomogeneidad en el número de líneas de campo por unidad de área, inherente a la geometría de los electrodos, para asegurar la repetitividad fue necesario mantener el mismo tamaño de probeta, cuyas dimensiones se ajustaron al milímetro. De esta forma se logró una repetitividad en los resultados de la concentración de las fases presentes después de la carga y laminación del orden del 2%.

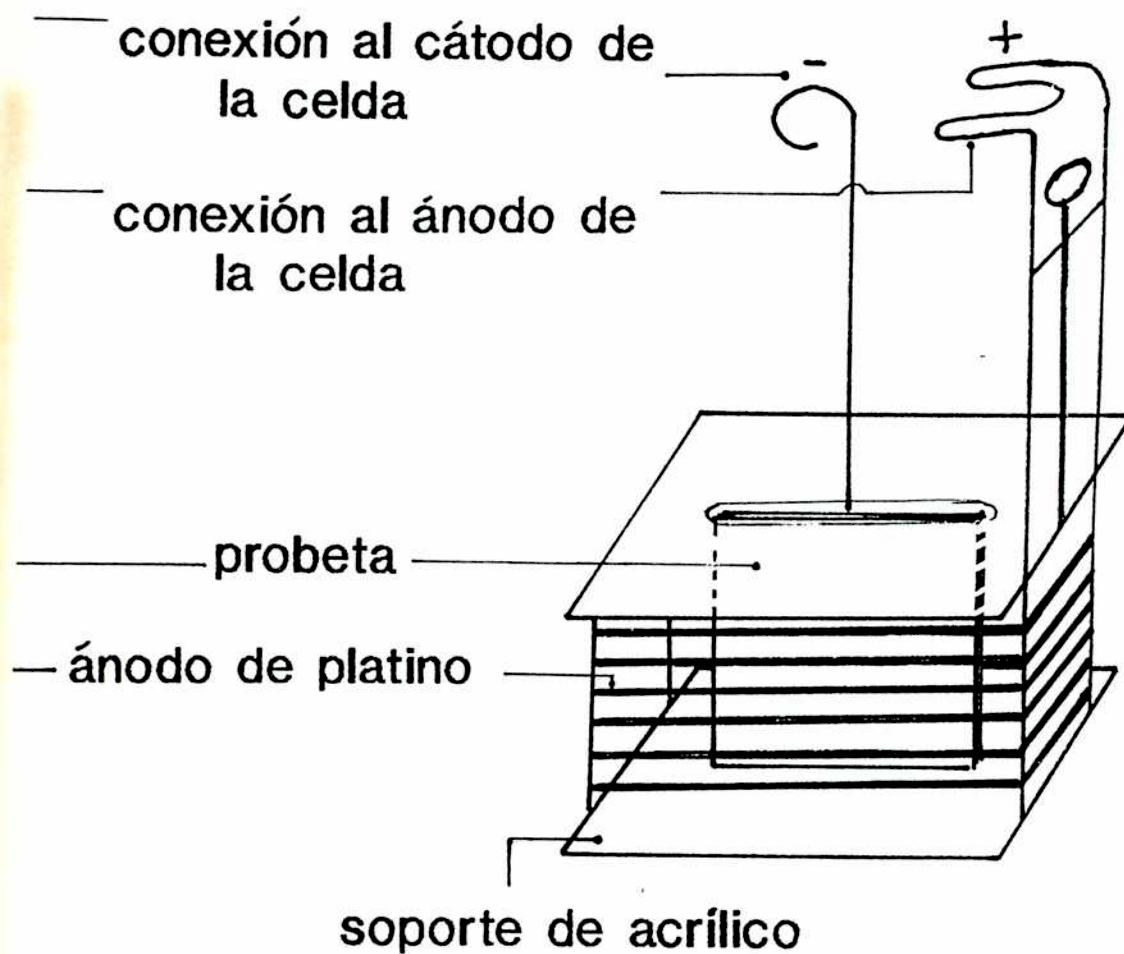


Fig. II-4: Montaje fijo de la muestra durante la carga catódica para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

II.2.a.ii) Influencia de las condiciones de carga catódica sobre la transformación martensítica.

Es sabido que cuando se carga catódicamente con hidrógeno un acero inoxidable austenítico 304, en condiciones tales que, los gradientes de concentración son grandes en un espesor pequeño, se generan microtensiones que producen la transformación martensítica de esta aleación metaestable^{43,12}. Dado que nos interesa la influencia del hidrógeno como soluto sobre dicha transformación pero producida por deformación del acero inoxidable, resulta necesaria la puesta a punto de las condiciones de carga catódica que permitan introducir gran cantidad de hidrógeno pero a la vez no haya transformación por carga.

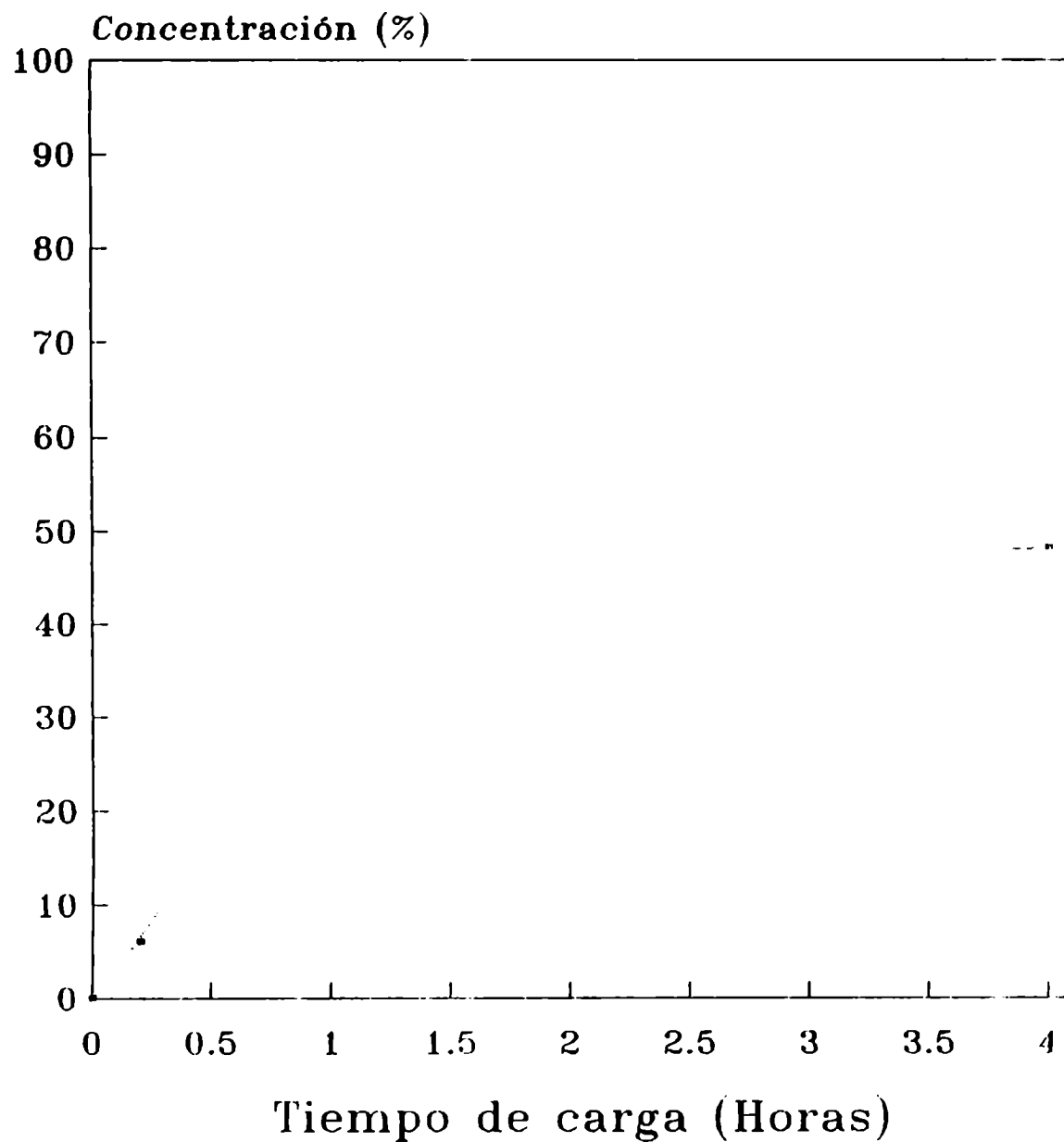
Si se mantienen constante la composición del electrolito y la densidad de corriente, se fija el valor de la concentración de hidrógeno sobre la superficie de la muestra (Sección I.3.c), entonces el contenido total de hidrógeno depende solamente de la raíz del tiempo de carga.

Se observa que para una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 , la concentración de ϵ es prácticamente constante dentro de una franja de error del 3%, para tiempos de carga mayores a 1 hora (Fig. II-5). Esto concuerda con el hecho que, a partir de una hora de carga a 373K, la concentración de hidrógeno es superior a la crítica de transformación¹¹ en los $10 \mu\text{m}$ de espesor analizados por la radiación de Co-K α .

Se disminuyó progresivamente la densidad de corriente manteniendo constante el tiempo de carga. Con el objeto de eliminar condiciones de borde, se duplicó el tiempo necesario para hidrogenar la capa irradiada. Como se muestra en la Fig. II-6, por debajo de 15 mA/cm^2 no hay transformación martensítica. Debe notarse que este valor es muy sensible a la geometría.

Dado que el contenido total de hidrógeno aumenta con la raíz cuadrada del tiempo, se aumentó el tiempo de carga a 4, 8 y 24 horas, manteniendo la corriente en 15 mA/cm^2 . Como en ninguno de estos tiempos se produjo transformación martensítica, se decidió utilizar al ancho integral como una

CONCENTRACION (fase ϵ) - TIEMPO
 $J=100\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=373\text{K}$

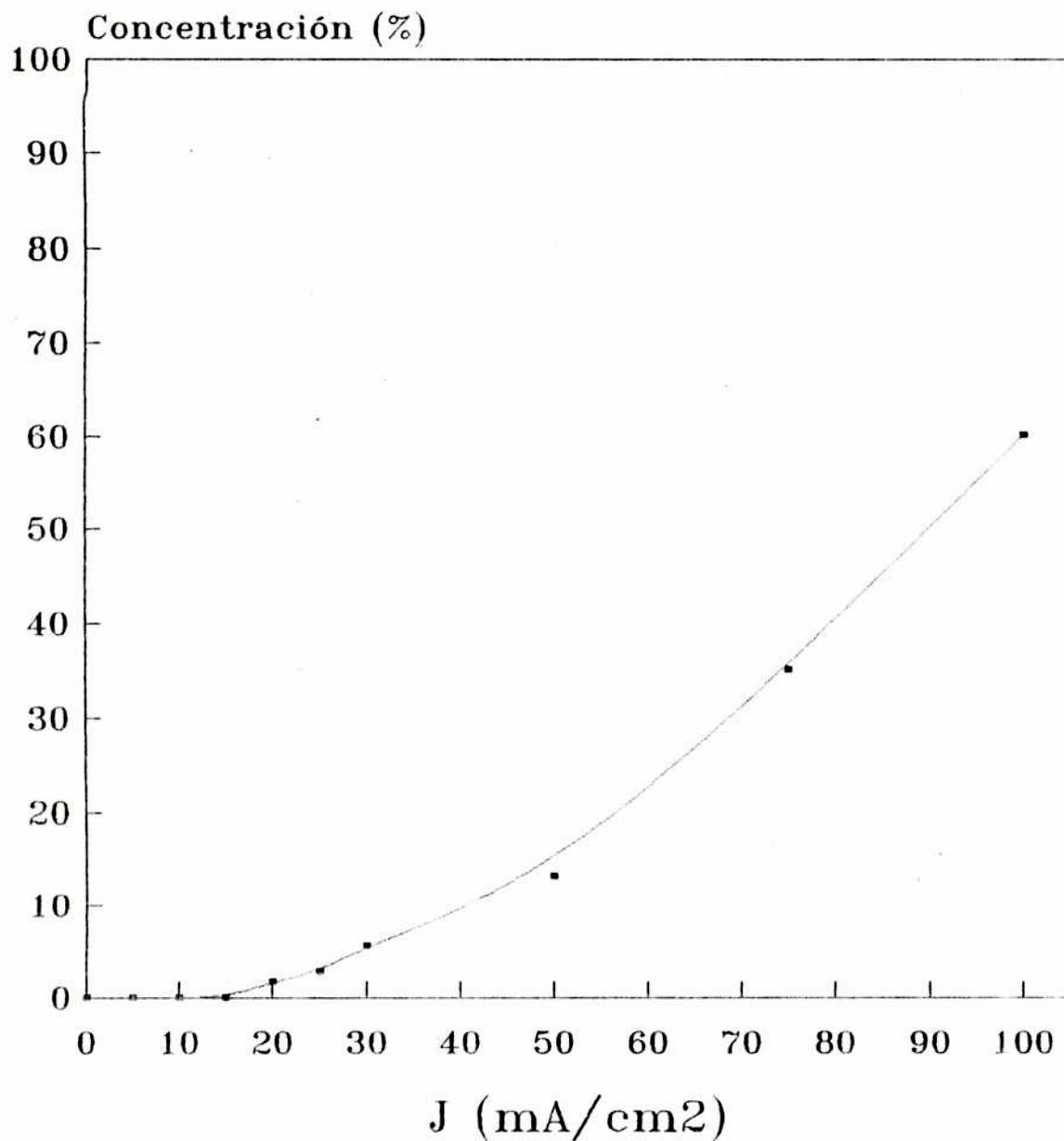


DRX inmediatamente dp. de la carga

Fig. II-5: Concentración de fase ϵ en función del tiempo de carga catódica, para una densidad de corriente de $100\text{ mA}/\text{cm}^2$.

CONCENTRACION (fase ϵ) - CORRIENTE

Tiempo=2hs, Temp=373K



—•— fase ϵ

DRX inmediatamente dp. de la carga

Fig. II-6: Concentración de fase ϵ en función de la densidad de corriente de carga catódica (J), para un tiempo de carga de 2 horas.

medida de la cantidad de hidrógeno introducido, lo cual se encuentra justificado por el hecho que las microtensiones generadas por el gradiente de concentración contribuyen al ensanchamiento del pico de difracción.

En la Fig. II-7, se muestra el gráfico de $(\beta \cos\theta/\lambda)^2$ vs $(\sin \theta/\lambda)^2$ para los distintos tiempos de carga. Se observa en este gráfico una dispersión que no se debe a fallas de apilamiento (ver Sección IV.2.b) sino que está dentro de los errores ($\approx 10^{-6}$). Si se hace pasar una recta, teniendo en cuenta estas franjas de error, se obtiene que el tamaño de dominio, dado por la inversa de la ordenada al origen es similar para todos los tiempos. La microdeformación, dada por la pendiente, es mínima para un tiempo de carga de 4 horas, pero, como la cantidad de hidrógeno introducida es baja, un tiempo de carga de 24 es el más apropiado.

Resumiendo, de los estudios realizados se deriva que una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 y un tiempo de carga de 24 horas, permiten introducir hidrógeno en solución sin producir transformación martensítica, ni fallas de apilamiento con una microdeformación despreciable. Estos valores son muy sensibles a la geometría de la celda de carga.

II.2.b Laminación

Para inducir las transformaciones martensíticas y así estudiar la influencia del Ni, C y en particular, del H sobre ellas, se deformaron probetas de distinta composición mediante laminación, hasta diferentes porcentajes de reducción (2, 3, 5, 10, 15, 20 y 30%).

El efecto de la temperatura se investigó realizando las laminaciones a temperatura de nitrógeno líquido (77K), a temperatura ambiente (288K) y a una temperatura intermedia (206K). Las probetas fueron mantenidas a esta temperatura hasta ser extraídas para su laminación, cuidando que entre pasada y pasada por los rodillos de laminación, el tiempo en que estuvieran sometidas a la temperatura ambiente fuera mínimo y siempre el mismo. Se realizaron pasadas iguales de pequeña reducción, para minimizar la elevación de temperatura por deformación. La temperatura se controló por medio de

MICRODEFORMACION Y TAMAÑO DE DOMINIO
para distintos tiempos de carga

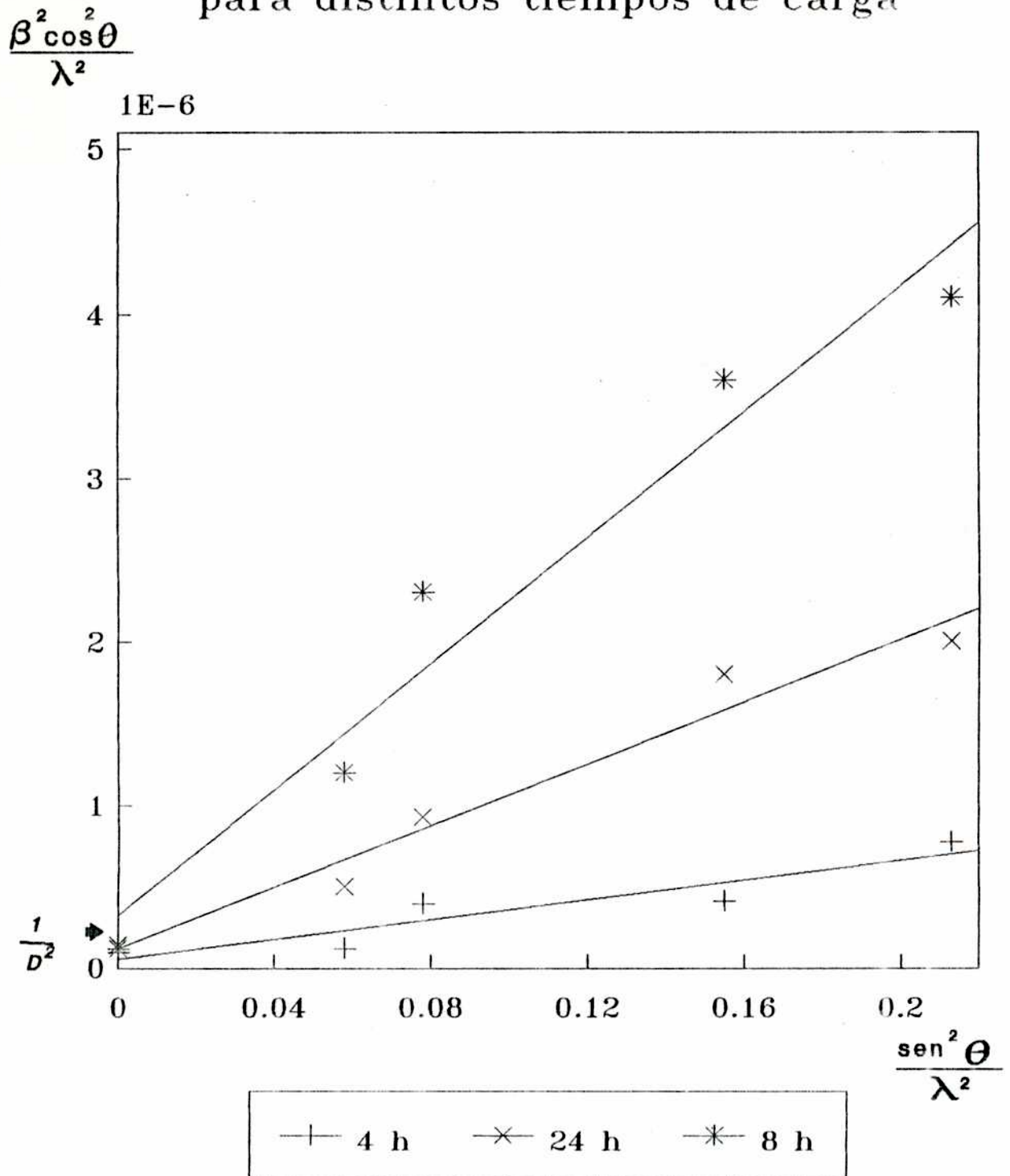


Fig. II-7: Microdeformación y tamaño de dominio para distintos tiempos de carga catódica, para una densidad de corriente de 15 mA/cm².

una termocupla de Cromel-Alumel a la que se adosó un convertidor a grados Centígrados marca Siemens. Se determinó que la elevación de temperatura en una pasada de laminación es de 4°C.

II.2.c Preparación de limaduras

Con el objeto de comparar nuestros resultados de Energía de Falla de Apilamiento mediante difracción de Rayos-X para muestras masivas, con los citados en la literatura para limaduras²⁶, se prepararon también limaduras a 77K y 288K. Para tener el material de referencia sin defectos necesario en el cálculo de la Energía de Falla de Apilamiento, una parte de las limaduras fue recocida a 1403K (1130°C) en una atmósfera de Argón durante 3 horas y templadas en aire hasta 683K (410°C), para evitar la formación de carburos; se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. ya que enfriamientos más bruscos producían microtensiones en las limaduras como lo evidenciaban las distorsiones en los picos de difracción.

II.3 DIFRACCION DE RAYOS-X

Las muestras recocidas, hidrogenadas y laminadas fueron analizadas por Difracción de Rayos-X mediante un difractómetro horizontal marca Philips.

El difractómetro es un dispositivo diseñado especialmente para analizar la distribución de intensidades difractadas en función del ángulo de difusión.

En difracción por reflexión, solamente se tiene información de una delgada capa superficial, por ello es de especial importancia la elección de la longitud de onda de los rayos-X. La intensidad I_t de los rayos difractados por la capa superficial de espesor t es igual a⁴⁴

$$\frac{I_t}{I_0} = 1 - \exp\left[\frac{-2\mu t}{\sin\theta}\right] \quad (19)$$

donde I_0 es la intensidad de los rayos difractados por una muestra de espesor infinito, μ es el coeficiente de absorción lineal del material que depende de la longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg. El espesor, $t_{0.95}$, que representa el espesor del cual provienen el 95% de los rayos difractados, puede ser calculado a partir de la ecuación anterior para varios picos de difracción y radiaciones. Para el pico austenítico {111}, $t_{0.95}$ es igual a $2.6\mu\text{m}$ y $6.2\mu\text{m}$ para las radiaciones de $\text{CuK}\alpha$ y $\text{CoK}\alpha$, respectivamente. Se utilizó radiación de Co ($\lambda_{K\alpha} = 0.17902\text{ nm}$) cuando se evaluó la concentración en volumen de las fases, pues si bien la radiación de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 0.15918\text{ nm}$) es la más apropiada dado que permite analizar picos a más alto ángulo, esta radiación produce fluorescencia en el Fe lo cual disminuye la penetración, esto se evidencia en el canto de absorción que presenta el coeficiente de absorción lineal del Fe para la longitud de onda del Cu. No obstante para la determinación del parámetro de red fue necesario utilizar radiación de Cu para poder contar con picos a más alto ángulo, de manera de realizar una extrapolación con menor error.

La obtención del diagrama de difracción se efectuó mediante un barrido automático del ángulo de difusión registrando gráficamente la señal de intensidad dada por el módulo integrador. Se utilizó una velocidad de barrido de $\frac{1}{2}\text{ grado / minuto}$. Se midió para cada reflexión {hkl} del diagrama

de difracción la intensidad integrada, la altura máxima y la posición del máximo.

La medida de la Energía de falla de apilamiento exige una determinación precisa de la posición del máximo del pico. Por ello, fue necesario realizar un conteo paso a paso alrededor del máximo predeterminado en el barrido automático, en intervalos de $\Delta 2\theta = 0.2\text{ grados}$ utilizando la estrategia de cuentas fijas, registrando el tiempo para obtener una dada intensidad. De esta forma, como el error estadístico de contaje depende del número de cuentas (error relativo = $N^{-1/2}$), se conoce y se mantiene constante el error. La determinación del máximo se efectuó ajustando una parábola por tres puntos medidos alrededor del máximo, cuyas intensidades no difieran entre sí más de un 15%⁴⁵. El valor de $(2\theta)_0$ del

máximo se calcula entonces

$$2\theta_m = 2\theta_o + \frac{(I_+ - I_-)\Delta 2\theta}{2[2I_o - (I_+ + I_-)]} \quad (20)$$

donde el significado de los términos se muestra en la Fig. 11-8.

II.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Luego de las experiencias de Difracción de Rayos-X, se cortaron por electroerosión discos de 3 mm de diámetro x 0.2 mm de espesor. Mediante una unidad de "doble jet" de electropulido, se llevó el espesor a valores menores a 1 μm (espesor máximo para el cual se tienen electrones transmitidos). Se utilizó un voltaje de 40.5 V, una corriente de 100 mA, una temperatura de 15°C y un reactivo de 90% Acético, 5% perclórico y 5% Butilcellosolve. El agregado de Butilcellosolve tiene la finalidad de eliminar el ataque selectivo sobre las bandas de deformación.

Las láminas así preparadas fueron observadas por un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo EM300, que permite ser operado a un voltaje máximo de aceleración de 100KV.

Se obtuvieron numerosas micrografías electrónicas de transmisión de campo claro, representativas de la microestructura y estado de dislocaciones de las tres aleaciones. Para permitir la identificación cristalográfica de maclas, fallas de apilamiento y fases martensíticas se obtuvieron patrones de difracción de áreas selectas. Se lograron micrografías de campo oscuro para identificar los sitios de nucleación de las martensitas.

Para la determinación de la Energía de Falla de Apilamiento se obtuvieron imágenes de nodos extendidos a las magnificaciones de 32900X y 58400X, efectuándose una amplificación secundaria en la copia positiva de 6X y 5X, de forma de obtener una precisión de 0.1mm en la imagen final, que corresponde a 1nm aproximadamente en la muestra. Como las imágenes del ancho de la dislocación son del orden de 6 nm y la resolución de las láminas delgadas de 200 nm de espesor es mayor o igual a 2 nm, esta precisión en

CAPITULO III

Determinación cuantitativa de las fases presentes

Determinación del parámetro de red

III.1 DETERMINACION CUANTITATIVA DE LAS FASES PRESENTES

La Difracción de Rayos-X permite determinar la concentración en volumen de las fases que componen una muestra policristalina sin modificar la composición química de las mismas. Es inmediato que en el diagrama de difracción de una mezcla de fases cristalinas, la relación de las intensidades de los respectivos componentes depende de la relación de sus concentraciones. El método utilizado en este trabajo para determinar la concentración en volumen de las fases martensíticas es el llamado "método de comparación directa"⁴⁶.

III.1.a Método de comparación directa

En general, la altura de una línea de difracción no es la cantidad más representativa de la intensidad de la misma. Diversos factores estructurales de la muestra (tamaño de grano, tensiones residuales, textura, etc.) pueden dar lugar a una disminución del pico y a un ensanchamiento simultáneo del mismo. Por esta razón es la intensidad integrada (área comprendida bajo la línea) la cantidad que se debe medir al comparar dos o más líneas de un espectro de difracción. La intensidad integrada difractada por una familia de planos {hkl} está dada por la ecuación

$$I_{hkl} = K \left(\frac{\lambda^3}{2\mu V^2} \right) F_{hkl}^2 m \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \quad (21)$$

donde:

- K, es una constante de proporcionalidad independiente de la muestra;
- λ , es la longitud de onda del haz incidente;
- μ , es el coeficiente lineal de absorción;
- V, es el volumen de la celda elemental;

$-F_{hkl}$, es el factor de estructura, depende del factor atómico de difusión y del motivo asociado a cada nodo de la red;

$-m$, es el factor de multiplicidad, número de planos que contribuyen a la misma línea de difracción;

$-\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$, es el factor de Lorentz y polarización que proviene

de la integración de la línea de difracción (para el caso particular de la técnica experimental utilizada en este trabajo) y del de rayos X no polarizado;

$-e^{-2M}$, es un factor menor que la unidad llamado factor de temperatura o de Debye, y tiene en cuenta la disminución de una línea debido a la agitación térmica de los átomo.

Escribiendo la expresión (21) en forma simple

$$I_{hkl} = K \frac{R_{hkl}}{\mu} \quad (22)$$

donde

$$R_{hkl} = \frac{1}{V^2} F_{hkl}^2 m \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \quad (23)$$

Si C_α y C_β son la fracciones en volumen de las fases α y β de una mezcla, la intensidad difractada por una línea (hkl), para cada una de las fases es

$$I_{hkl}^\alpha = K \frac{R_{hkl}^\alpha C_\alpha}{\mu_{mez}} \quad (24)$$

$$I_{h'k'l'}^\beta = K \frac{R_{h'k'l'}^\beta C_\beta}{\mu_{mez}} \quad (25)$$

siendo μ_{mez} el coeficiente de absorción lineal de la mezcla.

De la relación de estas intensidades se obtiene:

$$\frac{C_\alpha}{C_\beta} = \frac{I_{h'k'l'}^\alpha R_{h'k'l'}^\beta}{I_{h'k'l'}^\beta R_{h'k'l'}^\alpha} \quad (26)$$

Teniendo en cuenta que además debe verificarse $C_\alpha + C_\beta = 1$, se tiene finalmente

$$C_\alpha = \frac{1}{1 + \frac{I_{h'k'l'}^\beta R_{h'k'l'}^\alpha}{I_{h'k'l'}^\alpha R_{h'k'l'}^\beta}} \quad (27)$$

y

$$C_\beta = 1 - C_\alpha \quad (28)$$

Como los factores que intervienen en las constantes R_{hkl} pueden obtenerse de las Tablas Internacionales de Cristalografía⁴⁷, es posible entonces determinar la concentración en volumen de las fases midiendo la intensidad integrada de un pico de cada una de las mismas.

III.1.b. Determinación de la concentración en volumen de las fases martensíticas obtenidas por deformación

En el acero inoxidable austenítico austenítico del Tipo AISI 304, laminado a diferentes temperaturas con o sin carga catódica previa, se presentan tres fases: la matriz y las fases martensíticas ϵ y α' . En este caso, de acuerdo con el párrafo anterior, las ecuaciones que permiten determinar la concentración en volumen se transforman en

$$C_{\epsilon} = \frac{1}{1 + \frac{I_{\alpha'} R_{\epsilon}}{I_{\epsilon} R_{\alpha'}} + \frac{I_{\gamma} R_{\epsilon}}{I_{\epsilon} R_{\gamma}}} \quad (29)$$

$$C_{\alpha'} = \frac{1}{1 + \frac{I_{\epsilon} R_{\alpha'}}{I_{\alpha'} R_{\epsilon}} + \frac{I_{\epsilon} R_{\alpha'}}{I_{\alpha'} R_{\epsilon}}} \quad (30)$$

y

$$(31) \quad C_{\gamma} = 1 - [C_{\alpha'} + C_{\epsilon}]$$

En las que se eliminaron los subíndices hkl, para simplificar las expresiones.

El área bajo la figura de difracción da como resultado la intensidad integrada I_{hkl} . Como el registro se realizó gráficamente, se recurrió al método gráfico para medir el área. Se utilizó un planímetro de compensación marca Lutz-Ferrando que permite medir superficies en cm^2 con una precisión de 0.1 cm^2 . Para disminuir el error de apreciación se realizaron tres medidas distintas de cada pico promediándose los resultados obtenidos. Dado los errores involucrados en la medición gráfica de las áreas, se juzgó apropiada la deconvolución gráfica de las áreas en aquellos picos que se hallaban superpuestos, aproximando los picos de difracción a una función Gaussiana.

Para calcular las concentraciones en volumen de las fases γ , ϵ y α' , presentes en las muestras, a partir de las expresiones (29), (30) y

(31) se realizaron los cocientes $\frac{I_{hkl}}{R_{hkl}}$ para cuatro picos de cada fase.

Para salvar la influencia de la textura se realizaron los promedios $\langle I/R \rangle$ para cada fase⁴⁸⁻⁴⁹. Estos promedios son los que fueron incluidos

en las ecuaciones correspondientes al método de comparación directa: (29), (30) y (31).

Los picos utilizados en este análisis y los valores de R_{hkl} calculados a partir de los datos de las Tablas Internacionales de Cristalografía para las dos radiaciones utilizadas, Co-K α y Cu-K α , se presentan en la Tabla III-1.

III.2 DETERMINACION DEL PARAMETRO DE RED

La Difracción de Rayos-X permite la determinación precisa de los parámetros de la red cristalina. La precisión alcanzada depende de la precisión en la medida del ángulo de Bragg. En efecto, si consideramos cristales cúbicos, es posible calcular el valor de "a" para cada línea a partir de

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin\theta}$$

Es posible observar que el valor de "a" varía de una línea a otra como consecuencia de la sumatoria de los errores al azar y los errores sistemáticos. Los primeros decrecen cuando θ decrece. Los errores sistemáticos manifiestan una dependencia definida con θ y también tienden a un mínimo cuando θ se aproxima a 90° . El aumento de la precisión en la determinación del espaciado interplanar cuando θ crece, puede ser mostrada diferenciando la ecuación de Bragg con respecto a θ , quedando para el caso de una red cúbica

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cotg\theta \Delta\theta$$

Las fuentes de errores sistemáticos en el difractorómetro son: mala alineación del instrumento, mala relación 2:1 entre el barrido θ y 2θ , errores en el 0 de la posición 2θ , errores por la planicidad de la muestra y errores por la divergencia axial.

Si la dependencia angular de los errores sistemáticos combinados es posible expresarla como una simple expresión matemática, el efecto de estos

errores puede ser eliminado por un tratamiento de cuadrados mínimos de los datos, este método recibe el nombre de "Método de Cohen"⁴⁴.

El método de Cohen es en principio equivalente a la extrapolación gráfica, pero tiene la ventaja que es aplicable a cristales no cúbicos en los que hay que determinar más de un parámetro. Luego, utilizando la posición de las reflexiones: {10.0}, {10.1}, {10.2}, {10.3}, {00.4} y {11.4} de la fase ϵ , y la expresión matemática adecuada para el difractómetro utilizado

$$f(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$$

se determinó el parámetro de red de la fase ϵ inducida por la deformación.

Tabla III-1: Reflexiones utilizadas, sus posiciones angulares y sus valores correspondientes de intensidad teórica calculada para Co y Cu.

hkl	d(nm)	2θ°/Cu	R _{hkl} /Cu	2θ°/Co	R _{hkl} /Co
{111} _γ	0.2073	43.67	231.4190	51.17	161.4661
{200} _γ	0.1795	50.87	107.2585	59.82	73.9350
{220} _γ	0.1269	74.81	61.1455	89.72	47.5000
{311} _γ	0.1082	90.80	74.8993	111.57	79.6398
{331} _γ	0.0824	138.82	82.5213	---	---
{10.0} _ε	0.2200	41.03	6.0421	48.02	
{00.2} _ε	0.2056	44.05	19.3554	51.62	13.5326
{10.1} _ε	0.1937	46.91	23.7866	55.05	16.5405
{10.2} _ε	0.1496	62.04	6.4004	73.50	4.4975
{10.3} _ε	0.1157	83.58	7.7527	101.36	6.9418
{00.4} _ε	0.1028	97.18	1.1224	121.08	0.9931
{11.4} _ε	0.0795	151.61	5.2432	---	---
{110} _{α'}	0.2026	44.72	304.3106	52.44	211.9121
{200} _{α'}	0.1433	65.09	45.8401	77.31	32.6373
{211} _{α'}	0.1170	82.44	89.8818	99.82	78.7986
{220} _{α'}	0.1013	99.08	59.5137	124.16	41.4434
{310} _{α'}	0.0906	116.57	60.0405	---	---
{222} _{α'}	0.0827	137.46	25.9767	---	---

CAPITULO IV

Determinación de la Energía de Falla de Apilamiento

IV.1 INTRODUCCION

Se ha mostrado que las fallas de apilamiento ejercen una influencia importante sobre las propiedades estructurales y mecánicas de los metales y aleaciones de estructura fcc⁷.

Las fallas de apilamiento pueden ser observadas directamente por **Microscopía Electrónica de Transmisión**. A.W.Ruff⁵⁰ realiza una revisión de teorías y métodos aplicados a la determinación de la Energía de Falla de Apilamiento usando técnicas de observación directa de configuraciones de dislocaciones. Como se verá en la próxima sección la determinación cuidadosa del radio de curvatura de nodos extendidos permite el cálculo de la Energía de Falla de Apilamiento en aleaciones levemente deformadas.

La resolución del microscopio restringe la técnica a aquellos casos en que la Energía de Falla de Apilamiento es mayor que 50 mJ/m^2 . La técnica de **Difracción de Rayos-X** a través de las medidas del ancho, desplazamiento y asimetría del pico de difracción permiten determinar la probabilidad de falla de apilamiento y el valor cuadrático medio de la microdeformación. Esta técnica amplía el rango de la Energía de Falla de Apilamiento, es fácilmente reproducible y puede ser computarizada. Sin embargo la precisión absoluta de este método ha sido cuestionada⁵¹. La principal incertidumbre se origina en la relación entre la probabilidad de falla de apilamiento y el valor cuadrático medio de la microdeformación.

Los valores de Energía de Falla de Apilamiento también pueden ser deducidos por métodos indirectos tales como medidas de propiedades mecánicas (curvas tensión-deformación, creep de baja temperatura). Estos métodos, también se hallan limitados, ya que se basan en la suposición de que son correctas las teorías de endurecimiento por trabajado que involucran coalescencia de fallas durante el endurecimiento.

Los aceros del tipo AISI 304 son de baja Energía de Falla de Apilamiento, por lo tanto, en cada aleación se pueden utilizar las dos

técnicas, Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Rayos-X.

Los valores de la Energía de Falla de Apilamiento publicados en la revisión de Schramm y Reed, que ya fue presentada (Tabla I-1), fueron obtenidos por distintas técnicas experimentales y como ya mostramos existen diferencias para la misma aleación.

IV.2 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

La técnica que se utiliza principalmente para el estudio directo de los defectos es la Microscopía Electrónica de Transmisión. La resolución del microscopio, como fue dicho, restringe la técnica, pero puede ser utilizada para calibrar otros métodos como por ejemplo la Difracción de Rayos-X que utiliza el análisis de Fourier para estudiar el perfil de línea.

Desde el punto de vista de interacción de dislocaciones existen cuatro métodos principales: nodos extendidos, franjas múltiples, tetraedro de fallas de apilamiento y dipolos fallados. De ellos, se utilizará la configuración de nodos extendidos. El nodo extendido está formado por tres dislocaciones coplanares disociadas con fallas que interactúan⁵².

Una representación conveniente que permite decidir la secuencia de disociación en la falla intrínseca ha sido introducida por Thompson⁵³. El tetraedro de Thompson representa los cuatro (ocho si se distingue el cambio de signo) posibles planos de deslizamiento {111}, las aristas del tetraedro corresponden a las seis (doce con el cambio de signo) direcciones de deslizamiento $\langle 110 \rangle$ de la estructura fcc. El átomo en el origen es llamado D y los otros son llamados ABC en el sentido de las agujas del reloj, indicado en la Fig. IV-1. Los puntos medios de las caras opuestas A,B,C, y D son llamados $\alpha, \beta, \gamma,$ y δ , respectivamente; y los planos opuestos a A,B,C y D son llamados a,b,c, y d, respectivamente, sobre la superficie externa, a',b',c' y d' sobre la superficie interna. Si el tetraedro es abierto en D, se tiene

el arreglo planar presentado en la Fig. IV-2. Con esta notación, una dislocación perfecta se representa por un par de letras Romanas (por ejemplo, $\frac{1}{2}[0,-1,-1]$ es BD; y las dislocaciones parciales de Shockley se representan por pares Greco-Romanas (por ejemplo, $(1/6)[2,1,1]$ es D β). Si se considera el triple nodo que conecta AB, BC, y CA sobre (d) y tenemos una falla intrínseca y se desarrolla la configuración extendida de la Fig. IV-3(a).

IV.2.a Teoría

Una formulación simple del problema, dada primero por Whelan⁵⁴, resulta de igualar la fuerza atractiva γ por unidad de longitud debida a la falla con la fuerza necesaria para mantener la curvatura R de la dislocación

$$\gamma = \mu \frac{b_p^2}{2R} \quad (32)$$

donde

$-\mu \frac{b_p^2}{2}$ es la tensión de la línea;

$-\gamma$ es la Energía de Falla de Apilamiento;

$-\mu$ es el módulo de corte y

$-b_p$ es el vector de Burger de la dislocación parcial.

Esta relación no es realmente cierta para la interacción de dislocaciones en el interior del nodo porque no se cumple que la tensión de línea de la dislocación sea constante. Brown y Thölén⁵⁵ han publicado otra solución teórica al problema de los nodos. Esta teoría calcula la forma de equilibrio de un nodo extendido simétrico usando isotropía elástica. La relación entre γ y los radios externo R, e interno Y, (Fig. IV-3 (b)) está dada por las ecuaciones:

$$\frac{\gamma R}{\mu b_p^2} = 0.27 - 0.08 \cos(2\alpha) \frac{\nu}{1-\nu} + [0.104 \frac{2-\nu}{1-\nu} + 0.24 \cos(2\alpha) \frac{\nu}{1-\nu}] \log_{10} \frac{R}{g} \quad (33)$$

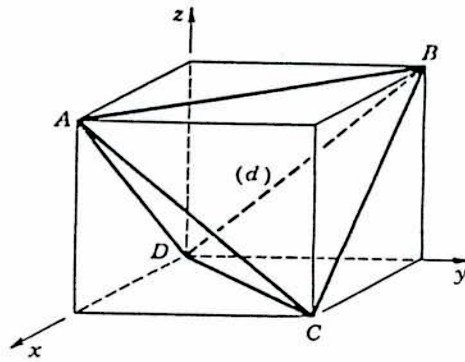


Fig. IV-1: Tetraedro de Thompson en la celda unitaria de la red fcc.

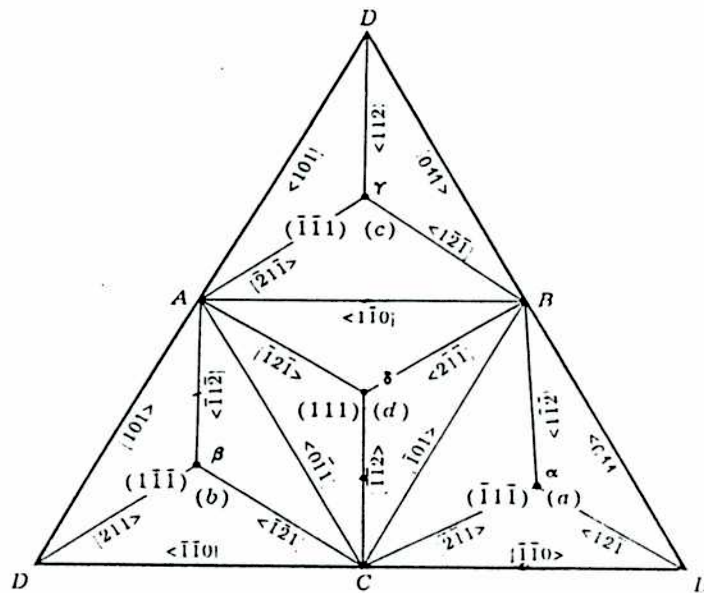


Fig. IV-2: Tetraedro de Thompson abierto en el vértice D. La notación $[1,-1,0]$, en lugar de la usual $[1,-1,0]$ indica el sentido de la dirección.

$$\frac{Y}{\mu b_p^2} = 0.055 \frac{2-\nu}{1-\nu} - 0.06 \cos(2\alpha) \frac{\nu}{(1-\nu)^2} + [0.018 \frac{2-\nu}{1-\nu} + 0.036 \cos(2\alpha) \frac{\nu}{1-\nu}] \log_{10} \frac{R}{\epsilon} \quad (34)$$

donde ϵ es el radio del núcleo de la dislocación y ν es el coeficiente de Poisson.

IV.2.b Medidas e Imágenes en el Microscopio Electrónico de Transmisión

En imágenes de nodos extendidos en el Microscopio Electrónico se deben hacer consideraciones importantes en cuanto a las distorsiones de la proyección, contraste de imágenes, desplazamiento de la imagen y determinaciones de vector de Burger.

Si por medio de la preparación de la muestra fuera posible que la normal n al plano del nodo sea paralela al haz de electrones se evitaría la distorsión de la proyección y se minimizaría la interacción superficial. Si en cambio, si se presenta una geometría inclinada como la de la Fig. IV-3 (c), el círculo interno de radio Y es elíptico con el eje mayor paralelo al vector $n \times e$. Sobre la imagen del nodo proyectado entonces, se miden tres valores de Y en las direcciones opuestas a los tres brazos del nodo. La relación entre el $Y_{\text{proyectado}}$ y el $Y_{\text{verdadero}}$ es⁵⁰

$$Y_v = Y_p [1 + \frac{\text{sen}^2 \phi \text{sen}^2 \psi}{\text{cos}^2 \phi}]^{1/2} \quad (35)$$

donde ϕ es medido en el plano de la proyección (plano e). Para $\phi \leq 25^\circ$, la corrección máxima es del orden del 10%. Cada uno de los tres valores de Y debe ser corregido individualmente y luego obtenerse un valor promedio. En esta forma si uno de los valores de Y difieren sustancialmente de los otros dos, puede ser descartado.

Gallagher⁵⁶ ha propuesto un método para medir R que da resultados

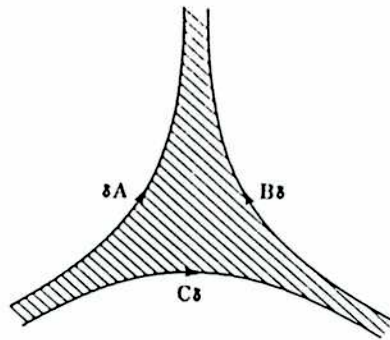
más consistentes que trazar círculos de radio variable en el nodo. A partir de la Fig. IV-3(b) se puede derivar la relación $R=(Z^2+X^2)/2X$ que permite determinar R con suficiente precisión, a menos que X sea pequeño es decir que γ sea grande. Las longitudes Z y X se corrigen por distorsión de proyección de la misma manera que Y.

La imagen de cada nodo de la dislocación parcial está desplazada respecto de su posición verdadera, es decir s es diferente de cero⁵⁷. La magnitud y dirección del desplazamiento depende de la reflexión operante G, el parámetro de desviación s y el vector de Burger b_p . Como un ejemplo, consideremos el caso de un nodo de hélice en el plano (-1,-1,1), en una imagen con $G = (-1,1,-1)$. Los tres vectores parciales de Burger $(a/6)[112]$, $(a/6)[-2,1,-1]$ y $(a/6)[1,-2,-1]$ producirán contrastes en la imagen determinadas por $n = G \cdot b_p = -1/3, 2/3$ y $-1/3$, respectivamente. Los resultados de la teoría cinemática y dinámica del cálculo de imagen (110) muestran que para $|n|=1/3$, la intensidad del campo claro cambia suavemente desde la región fallada a la no fallada, es decir, no distingue la imagen de la dislocación. La posición de la dislocación parcial límite puede ser ubicada aproximadamente a 1nm respecto de la posición de la intensidad media. Para $n = +2/3, -2/3$ las imágenes difieren considerablemente. Con $n=+2/3$, la imagen de la línea de la dislocación está ubicada en el interior del área fallada desplazada respecto de su posición verdadera en aproximadamente 1nm. Para $n=-2/3$, la imagen de la dislocación es menos intensa y desplazada hacia afuera del área fallada ($\approx 1\text{nm}$ usando los parámetros anteriores). Así, dependiendo de las condiciones de imagen utilizadas, se comete un error sistemático en Y del orden de 1nm.

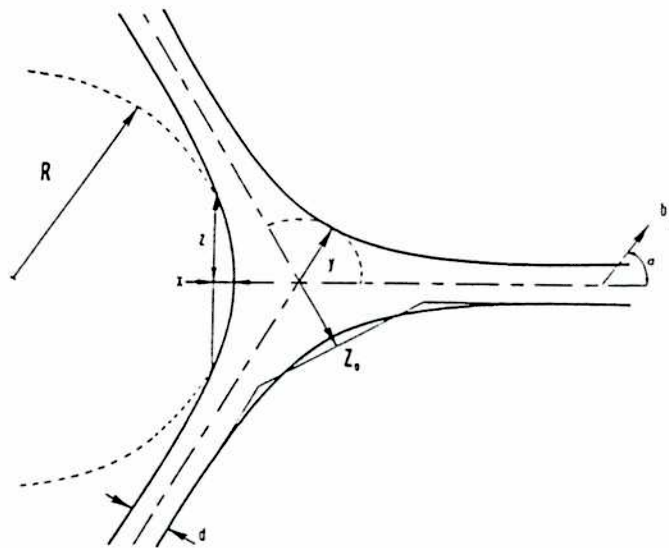
La imagen de campo oscuro ($s=0$) puede ser empleada con gran precisión donde los desplazamientos son usualmente despreciables.

Las determinaciones de vector de Burger pueden hacerse a partir de las imágenes en dos reflexiones diferentes, generalmente (111) ó (200) y (220) ó (311) en los materiales fcc como el que nos ocupa. La suposición del carácter de simetría del nodo y el uso de una sola

(a)



(b)



(c)

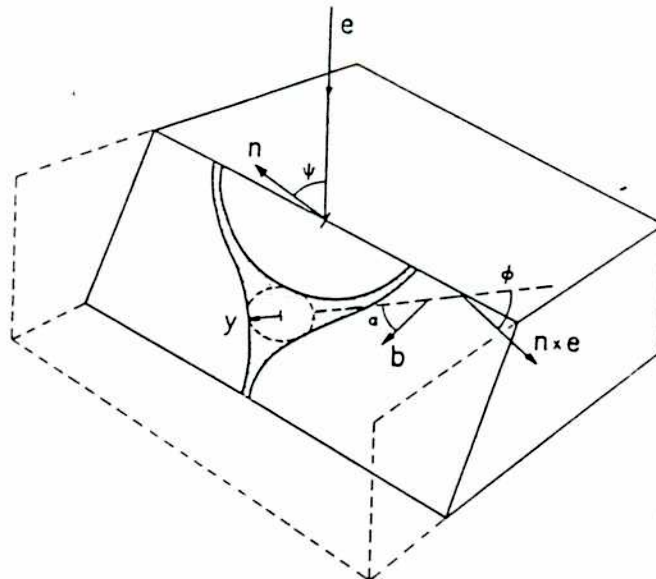


Fig. IV-3: (a) Nodo extendido. (b) Variables usadas para caracterizar un nodo extendido. (c) Geometría inclinada de un nodo extendido en una lámina delgada y variables concernientes a la corrección por distorsión de la proyección.

imagen de difracción para la asignación del vector de Burger no es siempre correcta; sin embargo, ha sido mostrado que $\gamma = \gamma/\mu b_p^2$ no es una función muy dependiente del ángulo α y puede ser usado el valor promedio para los tres brazos del nodo sin que modifique demasiado la precisión de γ .

Las medidas de Y y R puede ser hecha satisfactoriamente por varios caminos. Las medidas pueden ser hechas directamente sobre la imagen ampliada o sobre copias positivas del nodo. Esta última técnica puede producir errores sistemáticos si la densidad del papel y el contraste no son cuidadosamente elegidos; por ejemplo, la posición de la intensidad media en el límite para $|n|=1/3$ puede ser afectada por las condiciones en que es obtenida la copia, particularmente si el fondo, es decir la región no fallada, no se presenta en la copia. Se prefiere entonces, la medida de la imagen proyectada usando un dispositivo que contenga un conjunto de alambres cruzados y una retícula micrométrica calibrada. Para la medida del radio interno, con dos alambres cruzados ajustables se ubica el centro de la elipse inscrita y se puede realizar la medida de los tres radios. Alternativamente, estas líneas pueden ser dibujadas sobre la proyección ampliada del nodo. Es necesaria la calibración precisa de la magnificación de todos los componentes usados para la ampliación y la primer fuente de error es el Microscopio Electrónico de Transmisión⁵⁸. Corrientemente se utilizan dos métodos para la calibración de la magnificación:

- Observando imágenes de réplicas de carbono de redes de difracción óptica.
- Mediante la observación directa de imágenes de planos cristalinos de una sustancia conocida.

En el laboratorio se efectuó mediante el primer método la calibración del microscopio electrónico Philips EM300 equipado con platina goniométrica en un potencial de aceleración de 100KV. La precisión del método está determinada fundamentalmente por dos factores. Por un lado, la réplica utilizada puede dilatarse debido a calentamientos locales producidos por el haz de electrones durante la observación. Por otra parte, cada muestra en particular puede montarse en el

microscopio en una posición ligeramente diferente de la que fue colocada anteriormente la réplica. Al focalizar la muestra puede ser necesario variar la corriente de la lente de objetivo, variando de esta manera el aumento de la imagen. Debido a estos factores además de posibles ciclos de histéresis de las piezas polares de las lentes, la calibración efectuada mediante réplicas se puede confiar dentro de un 10%(±5%) de error. Dado que para este tipo de medidas es óptimo un error de 2 a 5%, debe ponerse especial atención en la posición de la muestra respecto de la réplica, para detectar este cambio se puede medir la corriente de la lente objetivo; por ejemplo, un cambio en la corriente de 6 mA produce una variación en la magnificación de alrededor del 1%.

IV.3 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS-X

La Energía de Falla de Apilamiento derivada a partir de la ecuación (1) de la sección 1.2.a puede ser expresada como

$$\gamma = \frac{\mu a^2 \Omega_0}{2\pi\Omega} \quad (38)$$

donde μ, a, Ω y Ω_0 tienen el mismo significado que en la ecuación (1).

La técnica de Difracción de Rayos-X permite la determinación de la densidad de dislocaciones ρ y de la probabilidad de falla intrínseca α (es decir, la probabilidad de encontrar una falla de apilamiento intrínseca entre dos planos (111) vecinos). Dado que las fallas de apilamiento se hallan limitadas por las dislocaciones parciales, α representa la fracción de área de planos (111) contenida entre estas dislocaciones. Entonces, si ρ es la densidad de dislocaciones y Ω es el ancho de las dislocaciones extendidas, la probabilidad de falla de apilamiento está dada por⁵⁹

$$\alpha = \rho \Omega d_{111} \quad (39)$$

donde

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (40)$$

Combinando (38) y (39) se tiene

$$\gamma = \frac{\mu a^3 \Omega_0 \rho}{2\pi\sqrt{3} a} \quad (41)$$

A partir del análisis de los cambios en el perfil de la línea de Difracción de Rayos-X es posible derivar el valor cuadrático medio de la microdeformación $\langle \epsilon^2 \rangle$ y el tamaño de dominio $\langle D \rangle$, que a su vez permiten la determinación de la densidad de dislocaciones ρ . Por otro lado, a partir de los cambios en la posición de la línea de Difracción de Rayos-X, es posible hallar la probabilidad de falla α y la tensión residual σ . Se infiere de lo anterior que es posible el cálculo de γ a partir de las medidas de Difracción de Rayos-X, si se puede evaluar Ω_0 para el material particular.

La relación entre la densidad de dislocaciones ρ y los parámetros $\langle \epsilon^2 \rangle$ y $\langle D \rangle$ puede obtenerse siguiendo el trabajo de Williamson y Smallman⁶⁰. Ellos suponen que el material tiene una estructura de bloques y que las dislocaciones se encuentran en los límites entre los bloques. Si hay n dislocaciones por cada cara del bloque, la longitud total de la línea de dislocación por bloque es $6nD/2$ (porque cada cara es compartida por dos bloques), donde D es la dimensión del bloque. El número de bloques por unidad de volumen es $1/D^3$ y así la densidad de dislocaciones debida al tamaño de dominio es

$$\rho_D = \frac{6nD}{2D^3} = \frac{3n}{D^2} \quad (42)$$

El valor de $n=1$ corresponde a una densidad de dislocaciones mínima y podría aplicarse a metales recocidos y a metales muy severamente deformados donde las dislocaciones se hallan al azar.

La densidad de dislocaciones ρ_s calculada a partir del ensanchamiento de deformación es

$$\rho_s = \frac{K_M \langle \epsilon_M \rangle}{F b^2} \quad (43)$$

donde la cantidad F ($1 \leq F \leq n_p$, si n_p es el número de dislocaciones en el apilamiento), tiene en cuenta que los campos de deformación de las dislocaciones puede interactuar, variando la energía de deformación que es proporcional a la deformación cuadrática media, $V = 3E \langle \epsilon_{kl}^2 \rangle / 2$, donde E es el módulo de Young. $K = 6\pi E / (\mu \ln r / r_0)$, r es el radio del cristal que contiene la dislocación y r_0 es el límite de integración ($\approx 10^{-7}$)⁷.

La ecuación (43) puede ser aplicada solamente si el valor de F es conocido o supuesto. La suposición más simple (es la que se hace en cálculos de densidad de dislocaciones a partir de determinaciones calorimétricas de energía almacenada) es que $F=1$. Un modelo para el cual valdría $F=1$ es aquel en que una dislocación coincide con el borde de cada bloque, las dislocaciones tienen entonces su máxima separación y su interacción es mínima. Evidentemente este modelo coincide con $n=1$ además de $F=1$ y una prueba fácil para este modelo es evaluar ρ a partir de las ecuaciones (42) y (43) a partir de los valores obtenidos experimentalmente de ϵ y D , ya que ρ_s debe ser igual ρ_p . Es importante la posibilidad de evaluar si un dado arreglo de dislocaciones es posible.

Existen dos configuraciones de dislocaciones simples, para las que hay suficiente evidencia experimental y representan los dos posibles

casos extremos de F : 1) **apilamiento de dislocaciones a lo largo de barreras en el plano de deslizamiento**, que causa un aumento en la energía de deformación por dislocación; y 2) **poligonización**, que por el contrario disminuye la energía de deformación. Por otro lado, la cantidad F puede ser obtenida a partir del trabajo de Seeger y Kronmüller⁶¹

$$F = \frac{\ln \frac{r}{r_0} + 0.776 \pi}{\ln \frac{r}{r_0}} \quad (44)$$

o del trabajo de Clarebrough y col.⁶² como

$$F = \frac{\ln \frac{r}{r_0} + 1.93 \pi}{\ln \frac{r}{r_0}} \quad (45)$$

Wilson⁶³ y Frank⁶⁴ calcularon que la contribución al ensanchamiento debida a la distribución de deformación alrededor de una dislocación es

$$e_{hkl} = C \left(\frac{b}{\epsilon_0} \sin 2\phi \right) \quad (46)$$

donde C es una constante que depende del tipo de dislocación; ϵ_0 es el tamaño de dominio efectivo de la región que contiene la dislocación de vector de Burger b ; ϕ es el ángulo entre la dirección del vector de Burger de la dislocación y la normal al plano (hkl) .

Cuando se promedia para todos los $\{hkl\}$ de una misma familia con respecto a un dado vector de Burger y se eleva al cuadrado, se obtiene

$$\langle e_{hk}^2 \rangle = [C \frac{b}{e_0} \langle \text{sen}2\phi \rangle]^2 \quad (47)$$

Si se tiene en cuenta que las dislocaciones pueden interactuar

$$\langle e_{hk}^2 \rangle = F [C \frac{b}{e_0} \langle \text{sen}2\phi \rangle]^2 \quad (48)$$

El valor de C es distinto si se utilizan los coeficientes de Fourier o el ancho integral para derivar $\langle \epsilon^2 hkl \rangle$. Se hicieron varios intentos para derivar la expresión teórica de C. Con aproximaciones y simplificaciones en la derivación, un valor de $C=0,665$ fue estimado para una dislocación de hélice^{64 y 65} cuando $\langle \epsilon^2 hkl \rangle$ es obtenida a partir del ancho de línea integral⁶⁶. Si se tiene en cuenta la anisotropía elástica se espera que C dependa del módulo de corte.

Para las reflexiones (111) y (200) de los cristales fcc $\langle \text{sen}2\phi \rangle = 0,4715$ y $0,6667$, respectivamente, para un vector de Burger de $a/2\langle 110 \rangle$; y es, $0,5729$ y $0,8113$, respectivamente, para un vector de Burger de $a/6\langle 211 \rangle$ ⁶⁷.

Por otro lado, Adler y Otte⁶⁸ igualaron ϵ_0 a D, y obtuvieron

$$\langle e_{hk}^2 \rangle = F [C \frac{b \langle \text{sen}2\phi \rangle}{D}]^2 \quad (49)$$

de aquí se puede derivar D^2 que se reemplaza en la ecuación (42). Luego teniendo en cuenta que la densidad de dislocaciones es

$$\rho = \sqrt{\rho_D \rho_S} \quad (50)$$

luego

$$\rho = \frac{n}{F} \frac{1}{(C \langle \sin^2 \phi \rangle)^2} \frac{\langle e_{MH}^2 \rangle}{b^2} \quad (51)$$

y si llamamos $K_{MH} = \frac{1}{(C \langle \sin^2 \phi \rangle)^2}$, queda

$$\rho = K_{MH} \frac{n}{F} \frac{\langle e_{MH}^2 \rangle}{b^2} \quad (52)$$

con $b^2 = \frac{a^2}{2}$

Finalmente, usando la expresión (41) se tiene

$$\gamma = \frac{K_{MH} a \mu \Omega_0}{2\pi\sqrt{3}} \cdot \frac{n}{F} \left(\frac{\langle e_{MH}^2 \rangle}{a} \right) \quad (53)$$

que permite calcular la energía de falla de apilamiento intrínseca a partir de las medidas de difracción de rayos X.

Dependiendo del modo de deformación, la situación real es una combinación de barreras de dislocaciones extendidas, con apilamiento de dislocaciones extendidas y con otras configuraciones de dislocaciones parcialmente disociadas y sin disociar. La elección de K_{hkl} , Ω_0 y n/F depende de cuál sea la configuración dominante. Para poder hallar la Energía de Falla de Apilamiento a partir de las medidas de Difracción de Rayos-X es necesario conocer con precisión las constantes involucradas. K_{hkl} es la más crítica ya que no se dispone de un

estudio detallado de su dependencia con la configuración de dislocaciones y de la influencia de la anisotropía elástica. Se ve en la literatura que K_{111} varía entre 20-33⁶⁷. El otro valor incierto es Ω_0 . Adler, Otte y Wagner⁶⁹ han sugerido un valor "razonable" de $\Omega_0=1/6$, pero el rango posible es muy grande. Ruff⁷⁰ mostró que variando el carácter de las dislocaciones desde una de hélice pura hasta una de borde pura, Ω_0 cambia en un factor de 3 en aleaciones de Ag-Sn; una variación similar puede ser esperada para cualquier material.

Se concluye entonces que la ecuación (53) contiene incertezas respecto de la anisotropía elástica, interacción de dislocaciones sobre los planos {hkl} que se intersecan y el tipo de dislocaciones. Para salvar estas incertezas, y dado que se deriva de la ecuación (53) la expresión

$$\frac{\gamma}{\mu b_p} = \frac{\sqrt{2} K_{111} \Omega_0}{\pi} \left(\frac{\langle e_{30}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \right) \quad (54)$$

Reed y Schramm⁷¹ graficaron los valores, extraídos de la literatura, para las Energía de Falla de Apilamiento obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Ag, Cu, Au, Ni y Al versus los valores calculados por ellos de $\langle e_{30}^2 \rangle_{111}$ y α obtenidos por Difracción de Rayos-X. Observaron que los puntos se ubicaban aproximadamente sobre una recta, es decir que $K_{111}\Omega_0$ está bien definido. Pero, si graficaban

$$\frac{\gamma}{\mu b_p} = \frac{\sqrt{2} K_{111} \Omega_0 A^{-0.37}}{\pi} \left(\frac{\langle e_{30}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \right) \quad (55)$$

donde A es el factor de anisotropía Zener, el ajuste era mucho mayor. A partir de la pendiente de la recta obtuvieron

$$K_{111} \Omega_0 = 6.6 \pm 0.1 \quad (56)$$

Luego la expresión final para la Energía de Falla de Apilamiento es

$$\gamma = \frac{K_{111} \Omega_0 \mu_{111} a_0 A^{-0.37}}{\pi \sqrt{3}} \left(\frac{\langle e_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \right) \quad (57)$$

Usando las constantes elásticas para el monocristal, se observa para 10 aleaciones que A y $\frac{C_{12}}{C_{11}}$ permanecen aproximadamente constantes⁷²

y son

$$A = 3.53 \pm 0.17 \quad (\text{con una desviación standard del 5\%})$$

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0.652 \pm 0.025 \quad (\text{con una desviación standard del 4\%})$$

Luego a partir de estos valores se puede calcular el módulo de corte μ_{111} , que es:

$$\mu_{111} = \frac{1}{3} (C_{44} + C_{11} - C_{12}) \approx 0.67 \times 10^{11} \left(\frac{N}{m^2} \right)$$

Se tiene entonces que la Energía de Falla de Apilamiento es

$$\gamma = 5.02 \times 10^{10} a_0 \frac{\langle e_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \left(\frac{N}{m^2} \right) \quad (62)$$

y usando $a_0 = 3.59 \times 10^{-10} m$, es

$$\gamma = 18 \frac{\langle e_{30}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \left(\frac{N}{m} \text{ ó } \frac{J}{m^2} \right) \quad (63)$$

Dada la fuerte influencia del dato del Al y disponibilidad de solo 5 datos, sería deseable que para estudiar nuestro material, se defina primero la dependencia con A a partir de los resultados obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

En resumen, el método de Difracción de Rayos-X es muy limitado respecto del método de Microscopía Electrónica de Transmisión, en lo que se refiere a saber el tipo de configuraciones de dislocaciones. Por el contrario, dado que el volumen examinado por Rayos-X es mucho mayor que por Microscopía Electrónica, estadísticamente es mucho más significativo en relación con las propiedades mecánicas o físicas. Además, mediante la técnica de Difracción de Rayos-X es factible determinar la influencia del hidrógeno sobre la energía de falla de apilamiento, sin la dificultad experimental de cargar catódicamente una lámina delgada que puede inducir a un daño adicional ficticio, que no se produce en la situación real de carga de una muestra masiva.

IV.3.a Teoría de Difracción de Rayos-X del ancho de línea y la del pico

IV.3.a.i) *Análisis de Fourier del perfil de línea*

Como fue mostrado por Warren³⁾, la intensidad difractada $I(s)$ ó $I(2\theta)$ corregida por efectos instrumentales puede ser expresada en términos de una serie de Fourier:

$$I(s) = \sum_{-n}^n C_n e^{-2\pi i n a_3 (s-s_0)} \quad (64)$$

donde $s_0 = 2 \sin \theta_0 / \lambda$. θ_0 es el ángulo de Bragg del máximo.

Los coeficientes de Fourier C_n están dados por

$$C_n = \frac{1}{\Delta s_{21}} \int I(s) e^{2\pi i n a_3 (s-s_0)} ds \quad (65)$$

donde Δs_{21} es el intervalo de integración definido por

$$a_3 \Delta s_{21} = \Delta h_3 = 1 \quad (66)$$

Los coeficientes de Fourier son cantidades complejas $C_n = A_n + i B_n$.

Usando integrales de Fourier se pueden escribir las expresiones (64) y (65) como sigue:

$$I(s) = \int C(L) e^{2\pi i L(s-s_0)} dL \quad (66)$$

y

$$C(L) = \int I(s) e^{-2\pi i L(s-s_0)} ds \quad (67)$$

Comparando (64) con (66), se ve que

$$L = n a_3 = n d_{hkl} \quad (68)$$

L es la distancia normal a los planos difractantes de espaciado interplanar $a_3 + n d_{hkl}$ y n es el número de armónica.

Los coeficientes de Fourier son producto de dos términos, uno $C^{HF}(L)$ que es función del tamaño de dominio y fallas y el otro $C^E(L)$, es función de la deformación. El término $C^{DF}(L)$ es independiente del orden de reflexión, mientras $C^E(L)$ depende del orden de reflexión

$$s_b = 2 \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_b}{\lambda}\right) = \frac{1}{d_{hkl}^b} \quad (69)$$

donde d_{hkl}^b es el espaciado interplanar de la muestra deformada. Los coeficientes de Fourier pueden luego escribirse como:

$$C(L) = C^{DF}(L) C^e(L) \quad (70)$$

Coeficiente de deformación

Sea $e_L = \frac{\Delta L}{L}(L)$, la componente de la deformación normal a los

planos difractantes y

$$C^e(L, s_b) = \langle e^{-2\pi i L e_L s_b} \rangle \quad (71)$$

Para valores pequeños de L , e_L y s_b , la función exponencial puede ser aproximada y escrita como:

$$C^e(L, s_b) = |C^e(L)| e^{-2\pi i L \langle e_L \rangle s_b} \quad (72)$$

$$|C^e(L)| = 1 - 2\pi^2 L^2 (\langle e_L^2 \rangle - \langle e_L \rangle^2) s_b^2 \quad (73)$$

Esta última cantidad es una medida de la desviación standard de la distribución de deformación.

Suponiendo una distribución de deformación simétrica, se obtiene:

$$|C^e(L)| = A^e(L) = 1 - 2\pi^2 L^2 (\langle e_L^2 \rangle - \langle e_L \rangle^2) s_b^2 \quad (74)$$

Coeficiente de tamaño de dominio

$C^{DF}(L)$ es una consecuencia de los **pequeños dominios difractantes en forma coherente** de tamaño promedio $\langle D \rangle$ y el **fallado de ciertos planos (hkl)**.

$$C^{DF}(L) = A^{DF}(L) + i B^{DF}(L) \quad (75)$$

donde de acuerdo con Warren⁷³

$$A^{DF}(L) \approx 1 - L \left[\frac{1}{D(hkl)} + \frac{1}{D_e^F(hkl)} \right] \quad (76)$$

$$B^{DF}(L) \approx \left[\frac{1}{\sqrt{3}(u+b)} \sum_b \frac{\pm(h+k+l)}{|h+k+l|} \right] \beta \quad (77)$$

Puede ser mostrado que

$$C^{DF}(L) = A^D(L) C^F(L) \quad (78)$$

Para pequeños valores de L, $A^D(L)$ puede aproximarse por:

$$A^D(L) \approx 1 - \frac{1}{\langle D \rangle} \quad (79)$$

donde $\langle D \rangle$ es el tamaño de dominio verdadero promedio perpendicular a los planos difractantes.

Si no hay fallas presentes en el material $C^F(L) \approx 1$; pero, si ciertos planos (hkl) se hallan fallados $C^F(L)$ es distinto de 1. Estos coeficientes se calculan para la estructura específica, en nuestro caso se trata de la estructura fcc. En esta estructura, como fue mostrado en la sección 1.2.a,

las fallas ocurren sobre los planos (111) y la probabilidad de encontrar una falla intrínseca o extrínseca de apilamiento entre dos planos vecinos (111) es llamada α ó β , respectivamente.

En el cálculo de $C^F(L)$ se supondrá:

- 1) Las superficies falladas se extienden sobre un dominio coherente completo, de tamaño D;
- 2) El fallado ocurre solamente sobre los planos (111);
- 3) En el caso de las aleaciones el poder difractante de todas las aleantes es el mismo;
- 4) Las fallas ocurren al azar.

IV.3.a.ii) Efecto sobre la línea de las fallas de apilamiento, tamaño de dominio y deformación en una estructura fcc.

De las ecuaciones (66), (72), (74) y (78) la intensidad difractada puede ser expresada como

$$I(s) = \int A^D(L) A^e(L) C^F(L) e^{-2\pi i L(s-s')} dL \quad (80)$$

donde

$$s'_o = s_o - \langle e_L \rangle s_b - G_{\text{M}} \alpha s_b \quad (81)$$

Para pequeños valores de α , β y $\langle e_L^2 \rangle$ se puede escribir⁷³

$$G_{\text{M}} \approx \left(-\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) \sum_b \frac{\pm(h+k+l)}{(h^2+k^2+l^2)(u+b)} \quad (82)$$

El tamaño de dominio $D_e^F(hkl)$ debido a la separación entre dislocaciones parciales en el plano de falla es

$$\frac{1}{D_e^F} = (1.5 \alpha + \beta) \sum_b \frac{|h+k+l|}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2} f(u+b) a} \quad (83)$$

lo que puede escribirse como

$$\frac{1}{D_e^F} = (1.5 \alpha + \beta) \frac{V_{hkl}}{a} \quad (84)$$

En las ecuaciones anteriores, u es el número de reflexiones que no son afectadas por las fallas de apilamiento y b es el número de reflexiones que es afectado por las fallas. Los valores de V_{hkl} se presentan en la Tabla IV-1.

Para separar el efecto del tamaño de dominio del efecto de deformación se debe tener en cuenta que los coeficientes de Fourier $C^{DF}(L)$ ó $A^{DF}(L)$ y $B^{DF}(L)$, no dependen del orden de reflexión como puede verse en las ecuaciones (76), (77) y (84). Los coeficientes B^{DF} son del orden de 5% de A^{DF} debido a los pequeños valores de β .

Usando el método de Warren-Averbach¹⁴

$$A(L) = A^{DF}(L) A^e(L) \quad (85)$$

luego

$$\ln A(L) = \ln A^{DF}(L) + \ln A^e(L) \quad (86)$$

Para pequeños valores de L y $\langle e_L^2 \rangle$ se puede escribir

$$\ln A(L) = \ln A^{DF}(L) - 2\pi^2 (\langle e_L^2 \rangle - \langle e_L^2 \rangle) L^2 s_b^2 \quad (87)$$

Graficando $\ln A(L)$ vs s_b^2 y extrapolando a $s_b^2=0$ tenemos el coeficiente de tamaño de dominio $A^{DF}(L)$ para distintos valores de L. La pendiente de la

curva de extrapolación es una medida del valor cuadrático medio de la deformación

$$(\langle e_L^2 \rangle - \langle e_L \rangle^2)^{1/2} = \frac{[\ln \frac{A^{DF}(L)}{A(L)}]^{1/2}}{\sqrt{2} \pi L s_b} \quad (88)$$

La pendiente negativa inicial de la curva $A^{DF}(L)$ vs L da el tamaño de dominio efectivo D_e^F

$$\frac{1}{D_e^{DF}} = -\left[\frac{dA^{DF}(L)}{dL}\right]_{L=0} = \frac{1}{\langle D \rangle} + \frac{1}{D_e^F} \quad (89)$$

donde D_e^F está definido en la ecuación (83).

IV.3.b Ancho Integral

A partir del ancho integral de Laue definido por la ecuación

$$B = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (90)$$

corregido por efectos instrumentales (Apéndice), es posible determinar los parámetros involucrados en el análisis del perfil de línea con un razonable acuerdo con los obtenidos a partir del análisis de Fourier⁶⁶.

Usando la expresión en serie de Fourier de la intensidad difundida y el intervalo de integración $a_3 \Delta s_{21} = 1$, se obtiene

$$\beta(s) = \frac{1}{a_3 \sum_n C_n} = \frac{1}{\int C(L) d(L)} \quad (91)$$

Transformando las coordenadas s del espacio recíproco en las coordenadas 2θ del difractómetro usando las relaciones,

$$s = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \quad (92)$$

$$\Delta s = \frac{\cos \theta}{\lambda} \Delta 2\theta \quad (93)$$

se tiene

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{\cos \theta_0} \beta(s) \quad (94)$$

por esto la ecuación (91) se convierte en

$$\beta(2\theta) = \left(\frac{\lambda}{\cos \theta_0} \right) \frac{1}{\int C(L) dL} \quad (95)$$

Si el tamaño de dominio y las fallas de apilamiento son responsables del ensanchamiento del pico

$$C(L) = C^{DF}(L) = A^{DF}(L) \quad (96)$$

es fácil ver que

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{D_I^{DF} \cos \theta_0} \quad (97)$$

donde $D_i^{DF} = \int A^{DF}(L) dL$, es el tamaño de dominio obtenido mediante el

ancho integral. D_i^{DF} está compuesto por el tamaño de dominio verdadero D_i^D y el tamaño ficticio D_i^F debido a las fallas.

La relación entre D_i^D y el tamaño de dominio promedio $\langle D \rangle$ obtenido a partir de la pendiente al origen de la curva de los coeficientes de Fourier $A^D(L)$ es⁷⁵

$$D_i^D = \frac{\langle D^2 \rangle}{\langle D \rangle} \quad (98)$$

El término debido a las fallas D_i^F está relacionado con el D_e^F de la ecuación (83) por⁶⁶

$$D_i^F = \int A^F(L) dL = 2 D_e^F \quad (99)$$

El tamaño de partícula y las fallas producen perfiles del tipo Cauchy. Por eso se verifica que

$$\beta^{DF}(2\theta) = \beta^D(2\theta) + \beta^F(2\theta) = \frac{\lambda}{\cos\theta_0 D_i^{DF}} \quad (100)$$

$$\frac{1}{D_i^{DF}} = \frac{1}{D_i^D} + \frac{1}{D_i^F} \quad (101)$$

Si la deformación solamente es responsable del ensanchamiento del pico

$$C(L) = C^e(L) \approx A^e(L) \quad (102)$$

El ancho integral debido a la deformación está dado por

$$\beta^e = \frac{\lambda}{\cos\theta_0 D_I^e} \quad (103)$$

donde

$$D_I^e = \int A^e(L) dL \quad (104)$$

Si la deformación sigue una distribución Gaussiana

$$(105) \quad A^e(L) = e^{-2\pi^2 L^2 (\langle e_L^2 \rangle - \langle e_L \rangle^2)} \delta$$

Suponiendo que $[\langle e_L^2 \rangle - \langle e_L \rangle^2]^{1/2} = e$ es independiente de L , la integral de

la ecuación (104) puede ser evaluada y se tiene que

$$\beta^e(2\theta) = 2\sqrt{2} \pi e \tan\theta_0 \quad (107)$$

La separación del efecto del tamaño de partícula y de la deformación en la medida del ancho integral no es obvia, porque no existe una relación simple que permita separar β^{DF} y β^e del ancho integral medido.

En las ecuaciones (74) y (76), $A^{DF}(L)$ es la transformada de Fourier de un perfil de línea tipo Cauchy $I^{DF}(s)$, y $A^e(L)$ es la transformada de Fourier de un perfil tipo Gaussiano $I^e(s)$. El perfil de línea observado $I(s)$ es luego, el producto de convolución de un perfil Gaussiano y uno Cauchy, es decir

$$I(s) = I^{DF}(s') \int I^e(s-s') ds' \quad (108)$$

Halder y Wagner⁷⁶ mostraron que la verdadera relación entre $\beta(s)$ $\beta^{DF}(s)$ y $\beta^e(s)$ puede ser aproximada a

$$\frac{\beta^{DF}(s)}{\beta(s)} = 1 - \left[\frac{\beta^e(s)}{\beta(s)} \right]^2 \quad (109)$$

Transformando la coordenada s a la coordenada 2θ del difractómetro, la ecuación (109) se transforma en

$$\beta^2(2\theta) = \left[\frac{\lambda}{D_I^{DF} \cos\theta_0} \right]^2 + [4 \epsilon_l \tan\theta_0]^2 \quad (110)$$

Debe señalarse que, si bien son diferentes los valores de la microdeformación ϵ obtenidos a partir de los coeficientes de Fourier y a partir del ancho integral, ellos son equivalentes⁶⁶.

Sean B , el ancho integral experimental obtenido a partir del cociente entre el área y la altura máxima del pico de difracción de acuerdo con su definición por la ecuación (90); b , el ancho integral instrumental; y β , el ancho integral corregido por efecto instrumental. La obtención de β a partir de b y B de acuerdo con lo expuesto en el Apéndice, representa un problema, pues depende de la suposición previa de cual componente β^e ó β^{DF} tiene más peso. En el caso de que sea la primera, dado que para ella se le asocia un perfil Gaussiano, habría que elegir la curva de Jones (a). Si es la β^{DF} la de mayor peso, como se le asocia a ésta un perfil Cauchy se debería elegir la curva de Jones (b). Como no es posible predecirlo en muestras deformadas plásticamente, lo lógico sería elegir un valor promedio de ambos resultados.

A partir de los gráficos de $(\beta \cos\theta/\lambda)^2$ vs $(\sin\theta/\lambda)^2$ para las reflexiones {111} y {222}, es posible separar la influencia sobre el ensanchamiento de la microdeformación, ϵ_l y el tamaño de dominio, debido al tamaño de cristalito y fallas, D_I^{DF} . Dado que el pico {222} presenta baja relación pico-fondo, el error estadístico es muy grande, por lo tanto se decidió utilizar el {311} que tiene un valor de V_{hkl} muy próximo a aquel, introduciendo esta variación un error del 4%, que es mucho menor que el error en la determinación del ancho integral del {222}.

El tamaño de dominio D_1^D se obtiene a partir de la ordenada al origen de una recta desplazada hacia abajo respecto de los puntos (Fig. IV-4), teniendo en cuenta que para cada $\{hkl\}$ este desplazamiento está dado por

$$\left[\frac{1}{D_{hkl}}\right]^2 = \left[\frac{1}{D_1^F}\right]^2 + \frac{2}{D_1^F D_1^D} \quad (111)$$

Estas rectas se trazan teniendo en cuenta que la distancia de los puntos a la recta guarden la relación entre los V_{hkl} dentro de los errores estadísticos calculados.

IV.3.c Efecto de las tensiones residuales y fallas sobre el desplazamiento del pico de difracción.

En las primeras investigaciones de fallas de apilamiento en metales y aleaciones fcc, se observan los desplazamientos entre muestras recocidas y deformadas, es decir

$$\Delta 2\theta_{hkl} = 2\theta_{hkl}^{def} - 2\theta_{hkl}^{rec} \quad (112)$$

y de esta diferencia, directamente calculaban la probabilidad de falla α . Pero si existen tensiones residuales σ en el material, el procedimiento original usado por Warren-Warkois⁷⁷, basado en los cálculos de Peterson⁷⁸, debe ser modificado como fue señalado por Otte y col.⁷⁹. Luego resulta,

$$\Delta 2\theta = -\left(\frac{360}{\pi}\right) \left[\frac{\cos \theta_o}{\lambda} (\theta_b - 2\theta_{rec}) + \epsilon_l + G_{hkl} \alpha \right] \tan \theta_{hkl} \quad (113)$$

Los valores de G_{hkl} se muestran también en la Tabla IV-1. La deformación residual ϵ_l causa un cambio en el parámetro de red el cual depende de la orientación cristalográfica en materiales de anisotropía

Microdeformación y Tamaño de Dominio

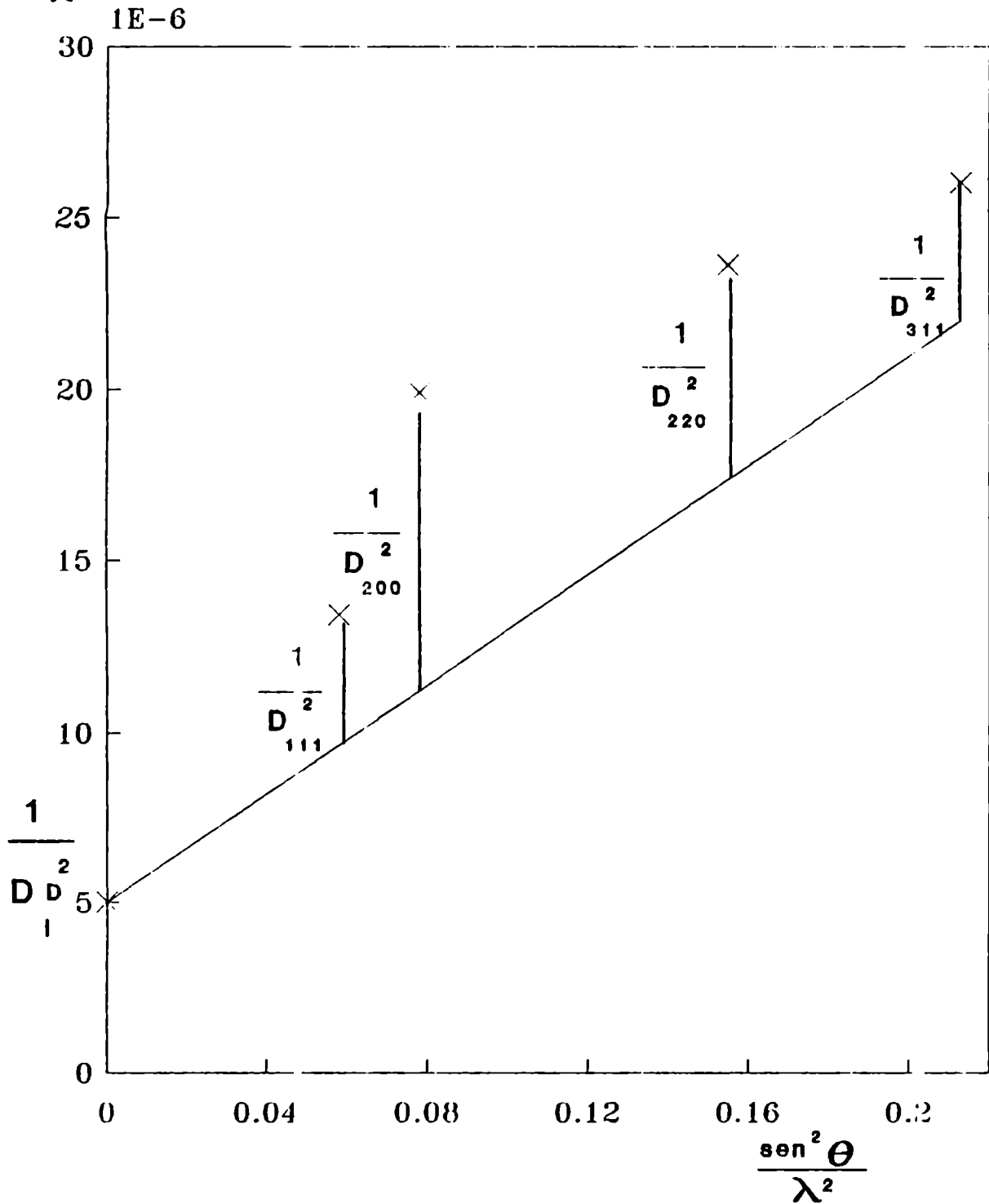


Fig. IV-4: Gráfico de $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2$ vs $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$ que permite separar el efecto de la microdeformación del tamaño de dominio.

anisotropía elástica. Supondremos que las deformaciones ϵ_1 son producidas por tensiones residuales σ en el material, entonces

$$\epsilon_1 = S_1 \sigma \quad (114)$$

donde

$$S_1 = -\nu/E \quad (115)$$

(ν =coeficiente de Poisson y E=módulo de Young)

Ha sido mostrado por R.Hill⁸⁰ que el valor verdadero de S_1 está comprendido entre los valores límites:

1) Voigt, $(S_1)^V$ que supone que las deformaciones en cada grano son

isotrópicas⁸¹, que es la constante elástica promedio en un material policristalino, suponiendo que las deformaciones en cada grano son isotrópicas; y

2) Reuss, $(S_1)^R$ que supone que las tensiones son isotrópicas en todos

los granos del policristal⁸². Se tienen las siguientes expresiones para S_1 en términos de las constantes elásticas del monocristal s_{ij} :

$$(S_1)^V = \frac{[2s_o(S_{11} + 2s_{12}) + 5s_{12}s_{44}]}{6s_o + 5s_{44}} \quad (116)$$

$$(S_1)^R = s_{12} + s_o \Gamma \quad (117)$$

donde

$$s_o = s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \quad (118)$$

y

$$\Gamma = \frac{(h^2 k^2 + K^2 l^2 + l^2 h^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (119)$$

Los valores de $(S_1)^V$ y $(S_1)_{hkl}^R$ que se obtienen usando los valores promedios de las constantes elásticas para monocristales de 10 aleaciones⁷², se presentan en la Tabla IV-2. La determinación precisa de $(S_1)_{hkl}$, haría necesario utilizar los modelos autoconsistentes⁸³, pero para el objetivo de nuestro trabajo ello no es necesario, basta con tener las dos cotas dadas para la probabilidad de falla por los modelos de Voigt y Reuss.

Dado que a bajos ángulos 2θ la posición absoluta del pico de difracción se halla afectada por un error considerable, para disminuir este error, se mide la separación entre dos picos cercanos de índices (hkl) y $(h'k'l')$, de las muestras recocidas y deformadas, es decir

$$\delta(\Delta 2\theta)_{hkl-h'k'l'} = \Delta 2\theta_{hkl} - \Delta 2\theta_{h'k'l'} = (2\theta_{hkl} - 2\theta_{h'k'l'})^{def} - (2\theta_{hkl} - 2\theta_{h'k'l'})^{rec} \quad (120)$$

Entonces, se tiene:

$$\delta(\Delta 2\theta)_{hkl-h'k'l'} = A_{hkl-h'k'l'} \left(\frac{\Delta a_o}{a_o} \right) + K_{hkl-h'k'l'} \sigma + H_{hkl-h'k'l'} \alpha \quad (121)$$

donde

$$A_{hkl-h'k'l'} = \left(-\frac{360}{\pi} \right) (\tan \theta_{hkl} - \tan \theta_{h'k'l'}) \quad (122)$$

Tabla IV-1: Constantes V_{hkl} y G_{hkl} .

hkl	V_{hkl}	G_{hkl}
111	0.43	-0.035
200	1	+0.069
220	0.71	-0.035
311	0.45	+0.013

Tabla IV-2: Constantes elásticas de acuerdo con los modelos de Voigt y Reuss.

hkl	$(S_l)^V$	$[(S_l)^R]_{hkl}$
111	-0.1112	-0.0583
200	-0.1112	-0.3900
220	-0.1112	-0.1413
311	-0.1112	-0.2338

usando $s_{11} = 1.00$ $[s_{ij}] = 1E-11 \text{ m}^2/\text{N}$

$$s_{12} = -0.39$$

$$s_{44} = 0.79$$

$$K_{h'1-h'k'1'} = \left(-\frac{360}{\pi}\right) [(S_1)_{hk1} \tan\theta_{hk1} - (S_1)_{h'k'1'} \tan\theta_{h'k'1'}] \quad (123)$$

$$H_{hk1-h'k'1'} = \left(-\frac{360}{\pi}\right) [G_{hk1} \tan\theta_{hk1} - G_{h'k'1'} \tan\theta_{h'k'1'}] \quad (124)$$

El valor $A_{|hk1-h'k'1'|}$ es relativamente pequeño para bajos ángulos de reflexión, así que el producto $A_{|hk1-h'k'1'|} \left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)$ puede ser despreciado. En

la ecuación (120) tenemos 2 incógnitas α y σ , para poder resolverla se la debe plantear para dos conjuntos de picos cercanos: {111}-{200} y {220}-{311}.

CAPITULO V

Transformaciones martensíticas en aceros dentro de la Norma

AISI 304

V.1 INFLUENCIA DE LOS ALEANTES EN LA CONCENTRACION DE FASES MARTENSITICAS

Con el objetivo de analizar la relación entre los aleantes y la formación de las fases martensíticas ϵ y α' , en la Fig. V-1 se presentan para las tres aleaciones estudiadas, los gráficos de las sumas de las concentraciones en volumen de martensitas ϵ y α' en función de la deformación. En la Fig.V-2 se graficaron las concentraciones de ϵ y α' por separado. Las líneas punteadas resultan del alisado (smoothing) entre los valores experimentales.

El estudio en la Fig. V-1 se divide en tres rangos de deformación:

1) Puede verse que para deformaciones menores al 5%, en las tres aleaciones, la concentración presenta un comportamiento creciente con la deformación. En este rango, las aleaciones I y II no presentan diferencias apreciables, mientras que la aleación III de menor contenido de C (C=0.04%) que las otras dos (C=0.06%), presenta valores levemente por encima de ellas.

2) Entre un 5% y un 10% de deformación las aleaciones I y II continúan sin diferenciarse, mientras que la aleación III pasa a tener valores por debajo, pero la tendencia también es creciente.

3) Para deformaciones mayores que el 10% puede observarse que la aleación I, de menor contenido de Ni (Ni=8%) que las otras dos, presenta los mayores valores de concentración total de fases martensíticas y con tendencia creciente hasta los valores de deformación estudiados. La aleación II en cambio, de mayor contenido de Ni (Ni=10%), presenta una saturación en la transformación de la austenita. Por otro lado, la aleación III (con un contenido de Ni intermedio pero menor contenido de C que las otras dos aleaciones) crece más en esta última etapa alcanzando para el 30% de deformación un valor intermedio entre el alcanzado por las otras dos.

Es posible inferir a partir de este análisis que el contenido de C controla la transformación martensítica hasta un 10% de deformación, dado

que la única diferencia se plantea entre las dos aleaciones de mayor contenido de C y la de menor contenido de C. En cambio, el contenido de Ni controla la transformación en los porcentajes mayores de reducción, presentando la mayor concentración martensítica para el menor porcentaje de Ni.

En la Fig. V-2 puede verse que para las tres aleaciones la concentración de fase ϵ llega a un máximo y luego decrece. Dicho máximo es alcanzado al 0% de deformación en las aleaciones I y II, y al 15% en la aleación III. En cambio la fase α' crece en forma sigmoïdal con la deformación. Las dependencias funcionales de las concentraciones martensíticas son las mismas que las halladas por Guntner y Reed⁷ y Mangonon y Thomas¹⁴ para muestras traccionadas en nitrógeno líquido.

Se observa una gran diferencia en la concentración máxima de fase ϵ alcanzada entre la aleación con menor contenido de C y las otras dos. En efecto, mientras que en las aleaciones I y II la concentración máxima está en el 40% para la primera y 35 % para la segunda, en la aleación III, ésta alcanza el 60%. Esto implica que una reducción del 0.02% en el carbono, tiene mayor influencia sobre la formación de fase ϵ , que una disminución del 1 ó 2% del contenido de níquel.

La cantidad de fase α' obtenida para un porcentaje de deformación dado, es decreciente con el aumento del contenido de Ni cuando el contenido del C es el mismo, como en la aleación I y II. En la aleación III, que posee un contenido de Ni intermedio (Ni=9%), pero menos C que las otras dos aleaciones, la concentración de α' es bastante más baja, mientras como vimos la concentración de ϵ aumenta considerablemente.

V.2 PARAMETRO DE RED DE LA FASE ϵ

Dado que a partir de la transformación cristalográfica *fcc-hcp*, el parámetro c teórico obtenido es 0.415 nm, podría decirse entonces

Concentración martensítica total Fases $\epsilon + \alpha'$

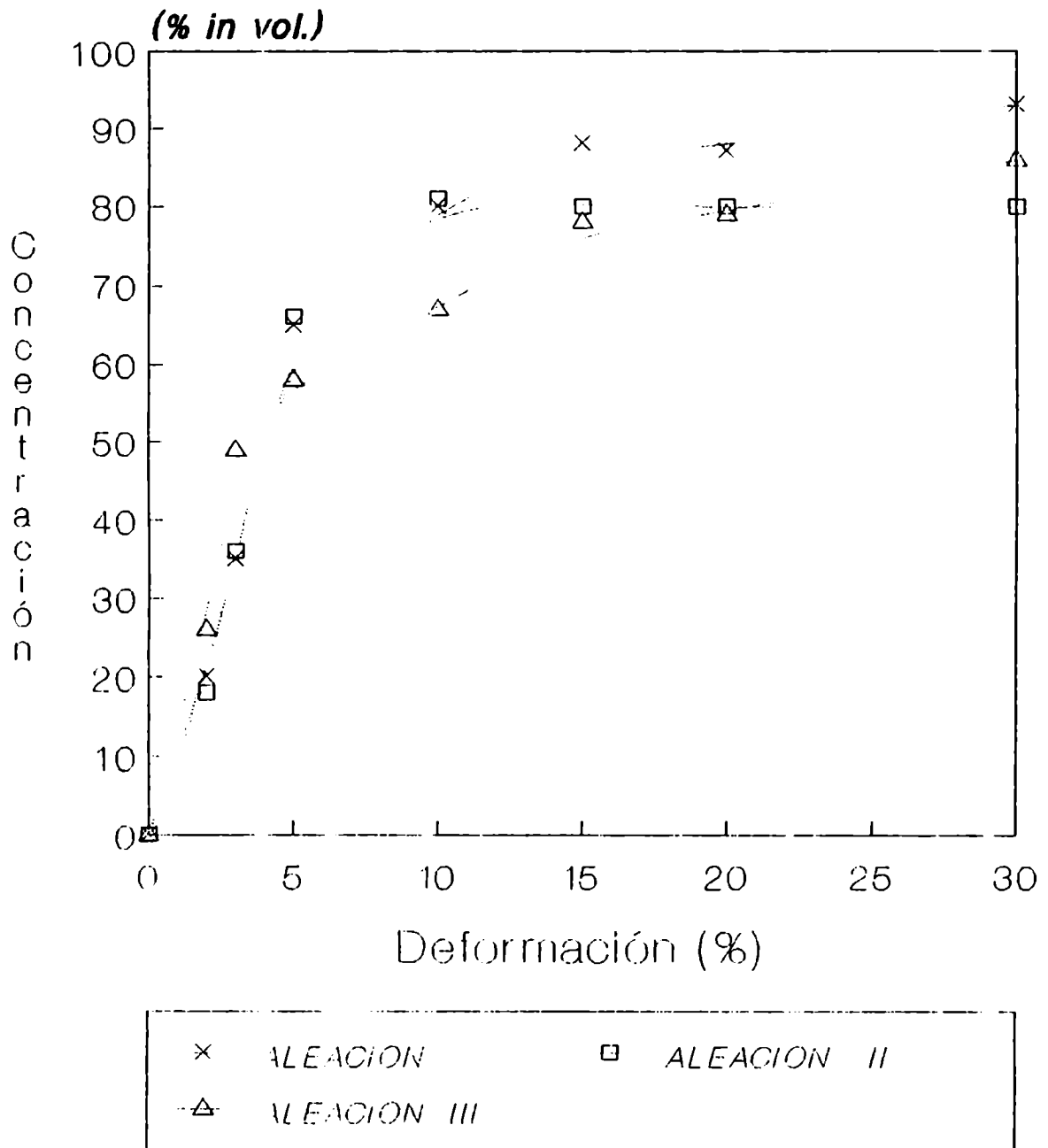
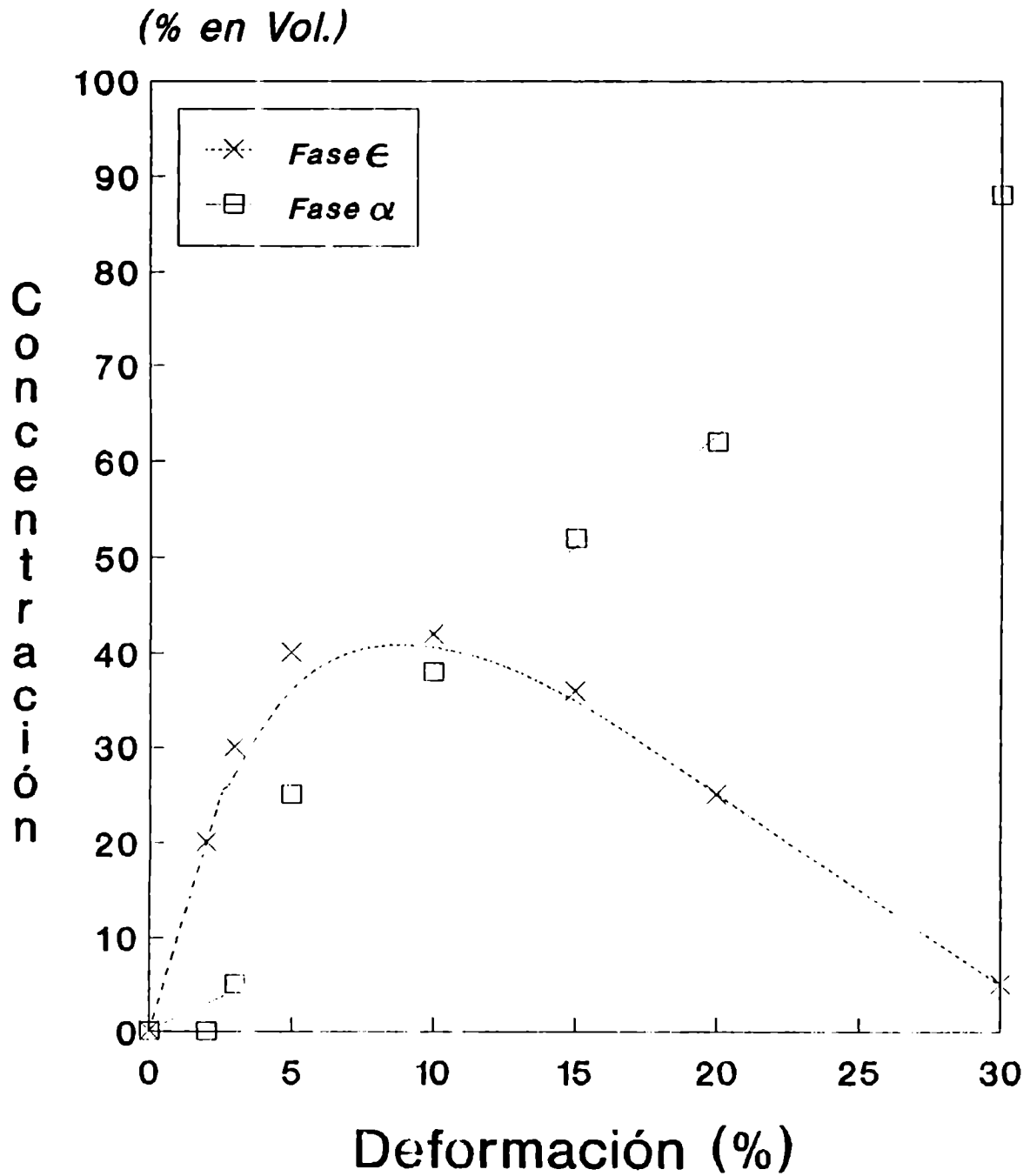
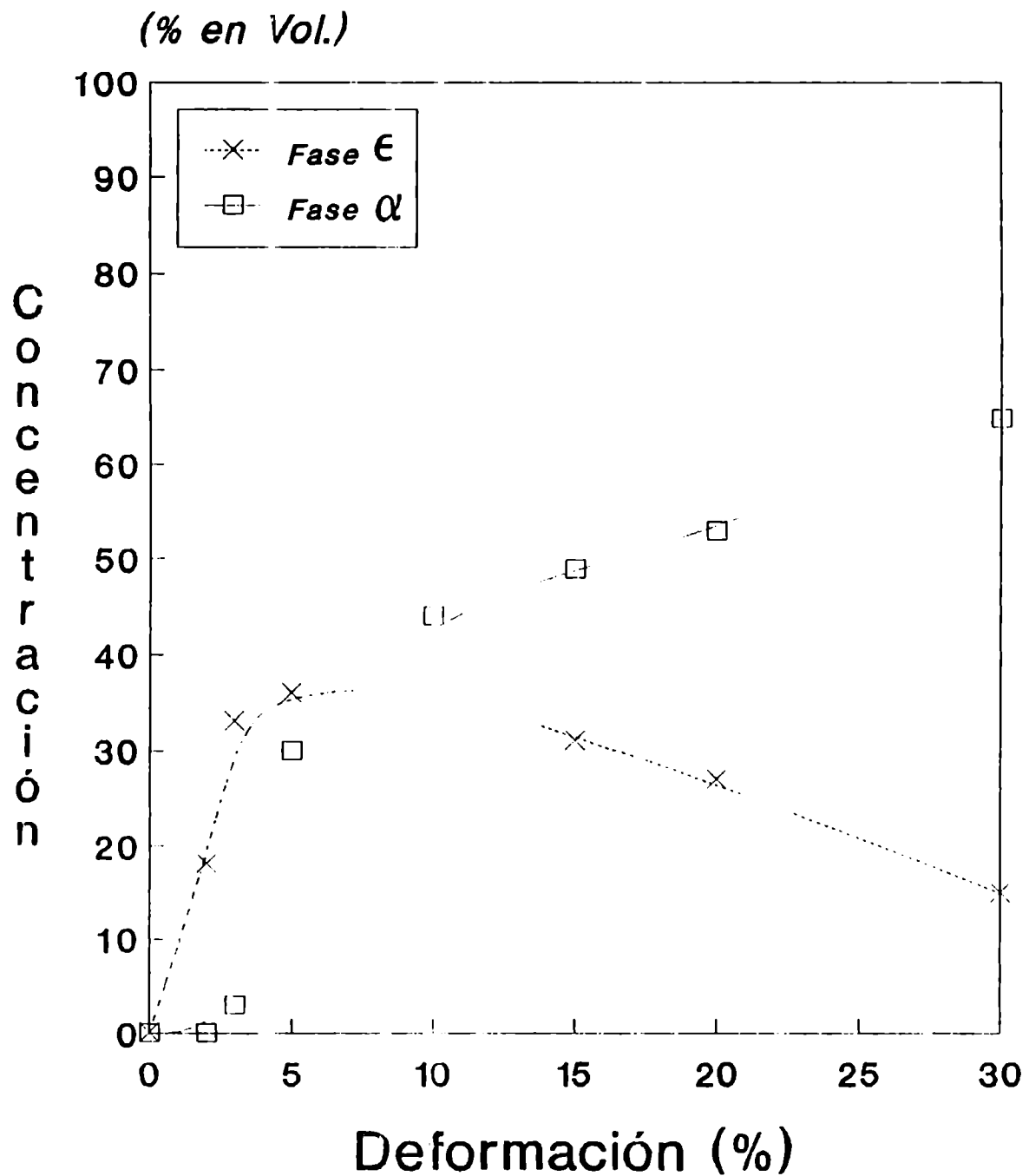


Fig. V-1: Suma de las concentraciones de las fases martensíticas ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 77K, para las tres aleaciones estudiadas.



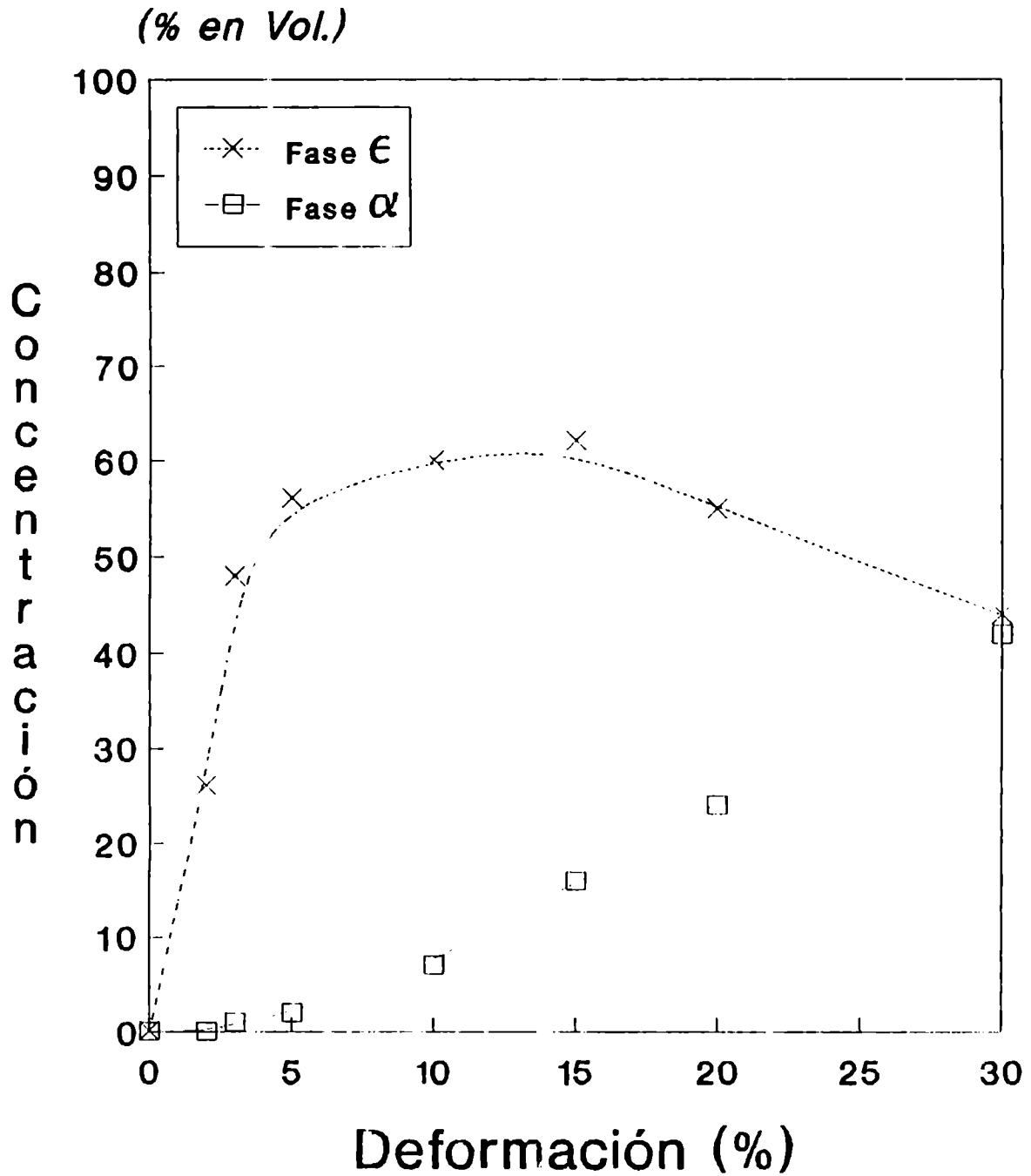
ALEACION 1 : 18%Cr-8%Ni(0.06%C)

Fig. V-2(a): Concentraciones de las fases martensíticas ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 77K, para la aleación 1.



ALEACION II: 18%Cr-10%Ni (0.06%C)

Fig. V-2(b): Concentraciones de las fases martensíticas ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 77K, para la aleación II.



ALEACION III : 18%Cr-9%Ni (0.04%C)

Fig. V-2(c): Concentraciones de las fases martensíticas ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 77K, para la aleación III.

que cuando el parámetro de la ϵ obtenida esté más cerca de este valor más estable será dicha fase. Esto está de acuerdo con el análisis de G.Blanc et al¹⁵ quienes relacionaron los parámetros de red de la fase ϵ , en especial c , con la secuencia de transformación de acuerdo con el modelo de transformación cristalográfica *hcp-bcc* y la necesidad de agregar dislocaciones suplementarias para realizar el acoplamiento de las dos fases en la transformación $\epsilon \rightarrow \alpha'$.

Teniendo en cuenta esto y el rol de la fase ϵ , estos autores realizaron una clasificación en tres grupos. En el primer grupo, para $c^\epsilon=0,408\text{nm}$, la fase ϵ es una verdadera fase intermedia y la secuencia de transformación es siempre $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$; en el segundo grupo, $c^\epsilon=0,411\text{nm}$, aparece una competencia entre la transformación a α' a partir de ϵ y a partir de γ ; y en el tercer grupo, $c^\epsilon=0,415\text{nm}$, la fase α' se forma siempre a partir de la austenita, la fase ϵ nunca transforma a α' .

Se midieron los parámetros de red de la fase ϵ obtenida para las tres aleaciones con el propósito de esclarecer la secuencia de transformación complementando el estudio realizado mediante las concentraciones de fases martensíticas. En la Tabla V-1 presentan los resultados del parámetro c de la fase ϵ para las tres aleaciones a distintos porcentajes de deformación. Es evidente que las aleaciones I y II tienen un parámetro c menor que la aleación III, por lo tanto de acuerdo con Blanc para las primeras etapas de la deformación, las aleaciones I y II estarían dentro del segundo grupo, mientras la III en el tercero. Por otro lado, puede observarse que a medida que aumenta la deformación se inestabiliza la fase ϵ , la disminución del parámetro evidencia que la transformación $\epsilon \rightarrow \alpha'$ se hace más probable, siendo esto coherente con las curvas de concentración.

V.3 INFLUENCIA DE LOS ALEANTES SOBRE LA ENERGÍA DE FALLA DE APILAMIENTO

Por Microscopía Electrónica de Alto Voltaje ha sido mostrado experimentalmente⁸⁵ que una falla de apilamiento en la estructura fcc es un embrión (ó núcleo) de la martensita hcp, por lo tanto la medida de la Energía de Falla de Apilamiento resulta importante dado que este parámetro gobierna la disociación de dislocaciones en parciales que limitan las fallas de apilamiento.

En la Tabla V-2 se muestran los valores de Energía de Falla de Apilamiento, medidos para las tres aleaciones a la temperatura de nitrógeno líquido. A pesar de que estas aleaciones están dentro del rango de composición especificado para el tipo AISI 304, se observa gran variación de los valores lo cual es coherente con las variaciones del contenido de fase ϵ . La aleación III de menor Energía de Falla de Apilamiento, es la que presenta mayor cantidad de ϵ y una estructura típica de deslizamiento planar (Fig. V-4), frente a la aleación II de mayor contenido de Ni y C que posee una mayor tendencia a la formación de una estructura enmarañada (Fig. V-5), producto de la mayor posibilidad de realizar cross-slip. La aleación I que posee igual contenido de C que la II pero menor contenido de Ni, tiene un valor de Energía de Falla de Apilamiento levemente inferior a ésta.

Whiteman y Troiano⁸⁶ publicaron que el hidrógeno disminuye la Energía de Falla de Apilamiento en un acero inoxidable AISI 310, lo cual resulta interesante porque a pesar de ser un intersticial como el C, afecta en forma inversa a la energía de falla.

Muchos autores^{87,88,89} aducen que el modo de slip es el responsable de la fragilización por hidrógeno inducida por pérdida de ductilidad. Esto es debido a que el deslizamiento planar produce el apilamiento de dislocaciones, y por lo tanto, altas concentraciones locales de hidrógeno se originan mediante el mecanismo de transporte de hidrógeno por las dislocaciones²⁴. Luego, una aleación con menor contenido de C como la III, será mucho más susceptible a este mecanismo

Tabla V-1: Parámetros de red de la martensita ϵ

Aleación	Reducción (%)	c(nm)	c/a
I	5	0.411	1.62
I	10	0.410	1.61
I	15	0.408	1.59
II	5	0.410	1.61
II	10	0.410	1.61
II	15	0.409	1.61
III	5	0.413	1.63
III	10	0.413	1.63
III	15	0.412	1.62
III	20	0.411	1.62

Tabla V-2: Valores de Energía de Falla de Apilamiento a 77K para las tres aleaciones: dentro de la norma AISI 304.

Aleación	N	γ	$\sigma\gamma$
I	5	26.5	1.2
II	5	28.3	1.0
III	11	19.5	0.9

N: número de nodos medidos.

γ : Energía de Falla de Apilamiento en mJ/m^2 .

$\sigma\gamma$: Desviación standard sobre γ .



Fig. V-4: Arreglo típico de dislocaciones para deslizamiento planar, presente en la aleación III que posee el menor valor de energía de falla de apilamiento entre las aleaciones estudiadas.



Fig. V-5: Arreglo enmarañado de dislocaciones, presente en la aleación II que posee el mayor valor de energía de falla de apilamiento entre las aleaciones estudiadas.

de fragilización.

V.4 SITIOS DE NUCLEACION

Mangonon y Thomas⁹⁰ observaron por Microscopía Electrónica de Transmisión un acero inoxidable 304 y concluyeron que ϵ puede existir en el interior de α' y que ϵ se forma independientemente y antes de la formación de α' , por lo tanto afirmaron que en estos aceros la secuencia de transformación es $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ y no puede darse la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$. Por el contrario, Suzuki et al⁹¹ mediante Microscopía Electrónica de Alto Voltaje observó que la nucleación de la fase α' se halla asociada con la intersección de dos bandas de deslizamiento más que con bandas de ϵ .

En la Fig. V-6a se muestra en la aleación I laminada hasta el 5% de reducción, la nucleación de α' en la intersección de una banda de deformación, no asociada con ϵ , y un plano activo de deslizamiento. En la Fig. V-6b, se observa lo mismo para la aleación II al mismo porcentaje de deformación.

A partir del 10%, es posible observar, tanto en la aleación I (Fig. V-7a) como en la II (Fig. V-7b) la nucleación de α' en la intersección de bandas constituidas por fase ϵ . En la Fig. V-8 se muestra la micrografía de campo oscuro típica de la martensita ϵ y su diagrama de difracción, en el que se observan puntos correspondientes a doble difracción, la cual puede darse solamente en una estructura hcp.

No se observó a partir del 10% de deformación la nucleación de α' a partir de γ , para ninguna de las dos aleaciones; sin embargo, si bien esto está de acuerdo con el hecho de que para la aleación II la concentración total martensítica se mantiene constante, por el contrario en la aleación I para 10% de deformación y mayores sigue produciéndose, aunque con baja probabilidad, la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$, dado que la concentración de α' crece más de lo que decrece ϵ .

(a)



(b)

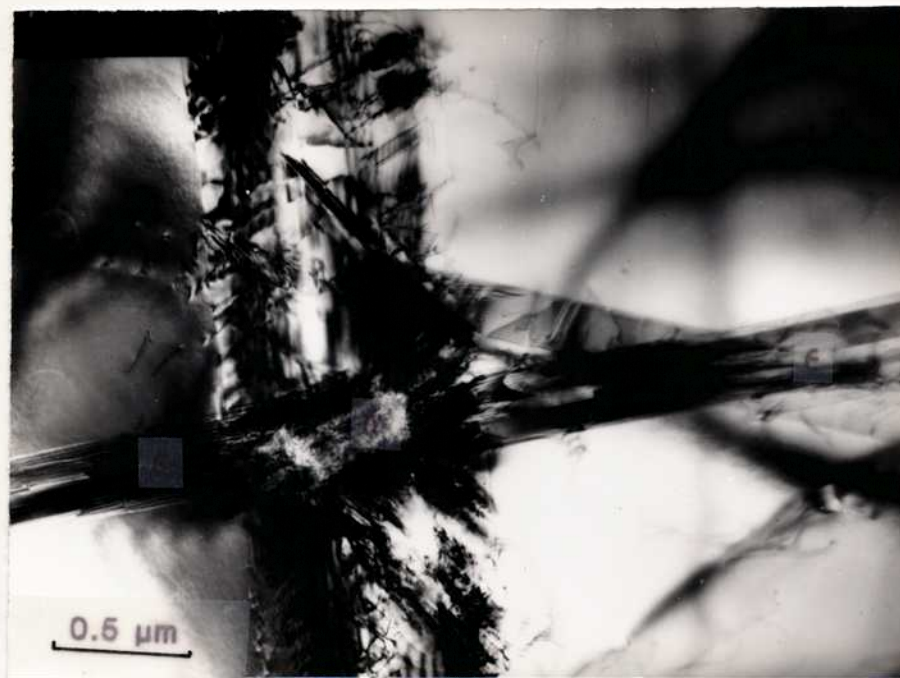


Fig. V-6: Nucleación de la martensita α' inducida por la intersección de un plano activo de deslizamiento s_1 con una banda de deslizamiento s_2 , en las aleaciones I y II laminadas hasta el 5% de reducción.

(a) ALEACION I

(b) ALEACION II

(a)



(b)

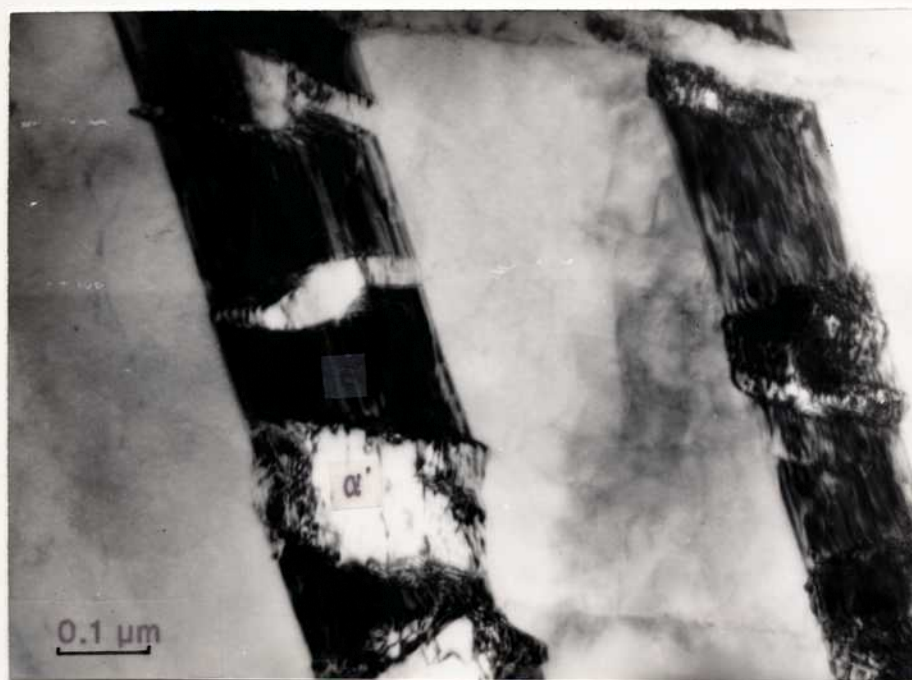


Fig. V-7: Nucleación de la martensita α' en el interior de bandas de ϵ , en las aleaciones I y II a partir del 10% de reducción.
(a) ALEACION I
(b) ALEACION II

(a)



(b)



Fig. V-8: (a) Micrografía de campo oscuro típica de la martensita ϵ .
(b) Diagrama de difracción mostrando los puntos correspondientes a la doble difracción, la cual puede darse solamente en una estructura hcp.

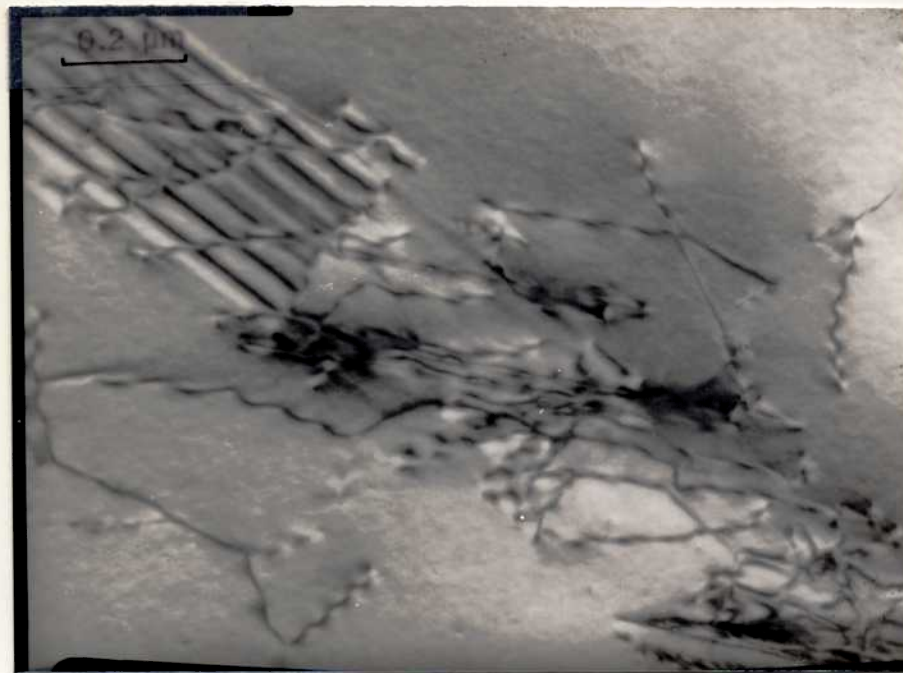
Para la aleación III no pudo verse la nucleación de α' a las deformaciones estudiadas debido a la enmarañada morfología que se presenta para deformaciones mayores al 10%. Sí se observaron gran cantidad de fallas y formación de fase ϵ (Fig. V-9), lo cual está de acuerdo con la más baja Energía de Falla de Apilamiento determinada para esta aleación.

V.5 DISCUSION SOBRE LA INFLUENCIA DE LOS ALEANTES SOBRE LA SECUENCIA DE TRANSFORMACION MARTENSITICA Y LA ESTABILIDAD DE LA FASE ϵ

Una fase ϵ estable resulta ser muy perjudicial desde el punto de vista de las propiedades mecánicas⁹², por ello es importante esclarecer la influencia de los aleantes sobre la secuencia de transformación.

La Energía de Falla de Apilamiento es el parámetro que gobierna la formación de la fase ϵ , siendo ésta tanto más probable en la medida que la energía sea más baja. La proximidad de valores de la Energía de Falla en las aleaciones I y II, resulta ser una justificación, para la ausencia de diferencias apreciables en la concentración martensítica total en las primeras etapas de la deformación (reducciones menores al 10%). La aleación III, de menor Energía de Falla de Apilamiento que las otras dos, tiene mayores valores de transformación martensítica total para deformaciones menores al 5%. En las tres aleaciones se presentan tanto la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$ como la $\gamma \rightarrow \alpha'$. En la aleación III a diferencia de las otras dos, se halla muy favorecida la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$, y debido a la gran cantidad de ϵ que se genera inicialmente, la concentración martensítica total en esta aleación supera a las otras dos para deformaciones menores al 5%. A partir de este valor de deformación, la producción de ϵ se hace menos importante y comienza a hacerse evidente la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$ pero, en comparación con las otras dos aleaciones es baja.

(a)



(b)



Fig. V-9: Aleación III a baja deformación.
(a) Formación de una banda de deformación por superposición de fallas limitadas por sus respectivas dislocaciones parciales.
(b) Banda delgada formada por martensita ϵ .

Para porcentajes de deformación mayores al 10%, las aleaciones I y II se distinguen bien, alcanzando la I, de menor contenido de Ni que las otras dos, la mayor cantidad de transformación martensítica. De acuerdo con el valor de su parámetro, la fase ϵ resulta ser, en ambas aleaciones una fase intermedia ($\gamma-\epsilon-\alpha'$), con la diferencia que la aleación I presenta todavía la transformación $\gamma-\alpha'$, por ello los valores de concentración total alcanzados por ésta son mayores. En la aleación II, en cambio, a partir de dicho valor de deformación ya no hay más transformación martensítica desde la austenita. En la aleación III, para reducciones mayores al 15% se inestabiliza la ϵ pasando algo de ella a α' , pero también sigue produciéndose $\gamma-\alpha'$, dado que crece la curva de transformación martensítica total.

Todo ocurre como si para cada aleación hubiera una capacidad para transformar martensíticamente (sin distinguir ϵ ó α'). Esa capacidad para inestabilizar la austenita, tiene como evidencia la concentración martensítica total alcanzada cuando se obtiene la saturación de la transformación, es decir cuando ya no se produce más transformación desde γ . De acuerdo con esto la aleación I es la más inestable y la II la más estable. Es posible concluir entonces, que es el contenido de Ni el que influye sobre la estabilidad de la aleación.

La aleación III que inicialmente tiene valores de concentración total por encima de las otras dos y luego, para deformaciones intermedias pasa a tener valores por debajo, para 30% de reducción se coloca en la situación intermedia que le corresponde de acuerdo con su contenido de Ni. Lamentablemente, no se realizaron reducciones mayores al 30% dado que el endurecimiento y la consecuente fragilización del material hacían dificultosa su laminación.

A bajas deformaciones (2 y 3% de reducción), los aleantes intersticiales como el C y el H son los que más afectan la transformación martensítica. Esto se debe al hecho de que la Energía de Falla de Apilamiento se ve mucho más afectada por los intersticiales que por los sustitucionales.

En resumen, en aceros cuya composición varíe dentro de la norma AISI 304, debe esperarse una variación en la concentración de los productos de transformación martemítica que depende también de la deformación alcanzada. Nuestros resultados muestran que el Ni tiene mayor influencia a altas deformaciones, por el contrario, es el C el que influye mucho más que el Ni a bajas deformaciones.

Lo más importante de estos resultados, es que ponen de manifiesto el aumento significativo de la concentración de ϵ para una disminución del contenido de C dentro de la norma AISI 304. Por lo tanto, una disminución del contenido de C si bien es beneficiosa, con respecto a la probabilidad de corrosión intergranular por precipitación de carburos de Cr durante procesos como el de soldadura, resulta ser perjudicial para las propiedades mecánicas, dado que una mayor cantidad de ϵ favorece la fragilización. Cuando el hidrógeno se encuentra en solución, se produce un aumento de la temperatura de transformación a ϵ^{II} , produciéndose cantidades importantes de esta martensita a temperatura ambiente. Si a su vez se trata de un acero de bajo carbono las posibilidades de fragilización por hidrógeno se verán aumentadas.

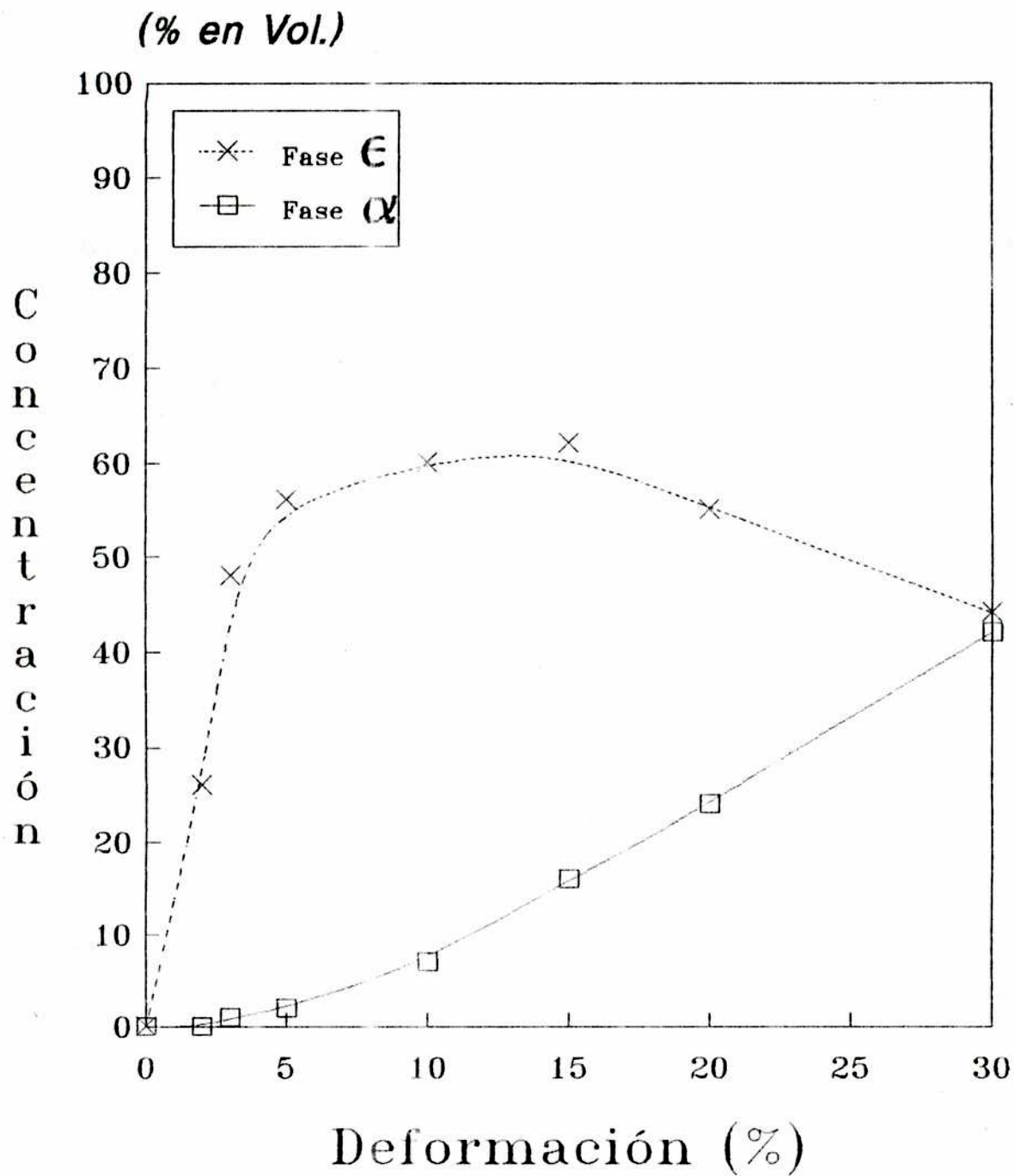
CAPITULO VI

Influencia del hidrógeno sobre las transformaciones
martensíticas

VI.1 INFLUENCIA DEL HIDROGENO SOBRE LA CONCENTRACION DE FASES MARTENSITICAS

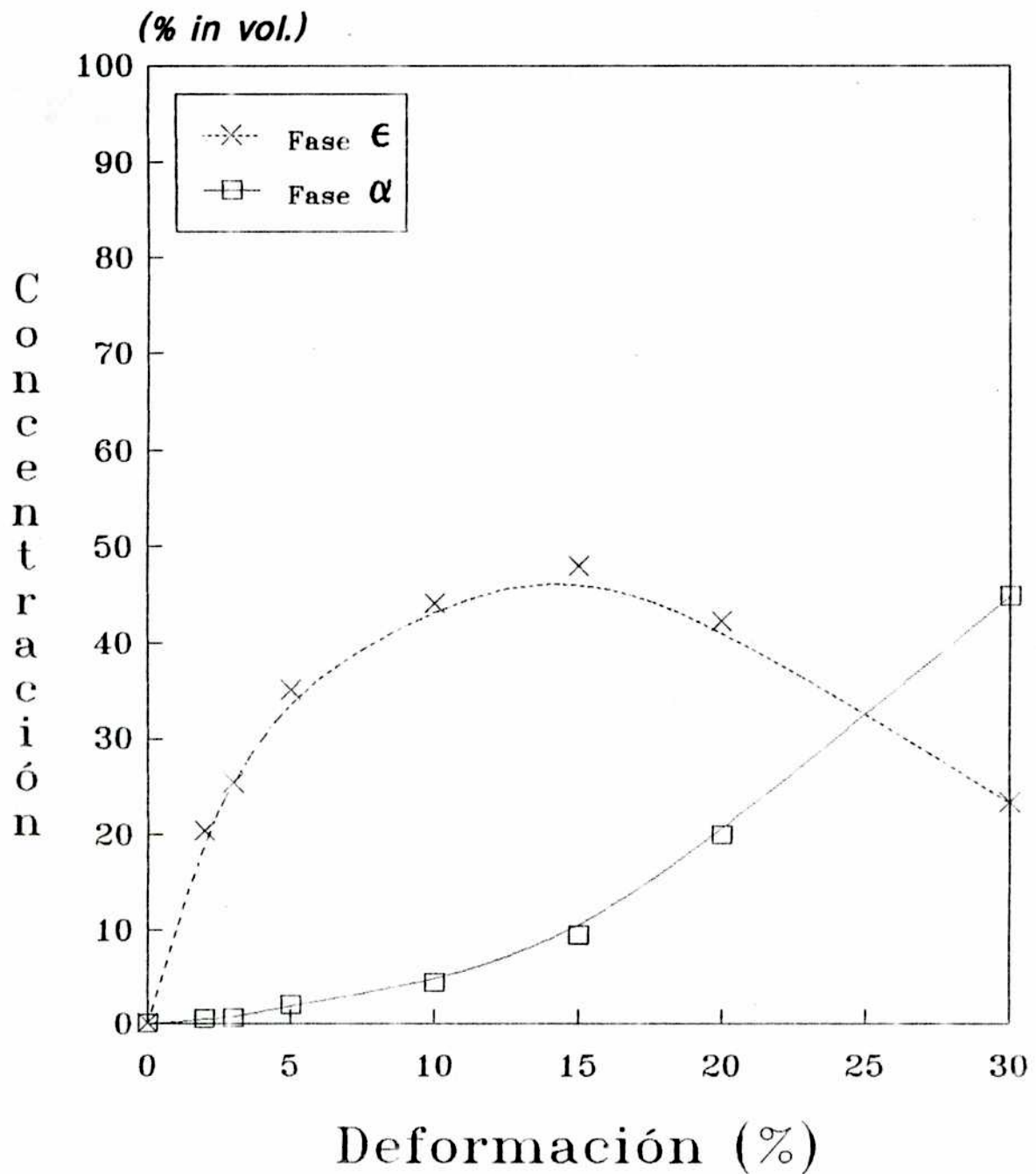
Para poner en evidencia la influencia del hidrógeno sobre las transformaciones martensíticas que se generan por deformación, se graficaron las concentraciones de las fases ϵ y α' obtenidas sin hidrógeno en solución (Fig. VI-1 a,b,c) y con hidrógeno en solución (Fig. VI-2 a,b,c), para cada temperatura (a=77K, b=206K, c=288K) en función del porcentaje de reducción por laminación. La presencia de hidrógeno en solución favorece la formación de fase ϵ e inhibe la formación de α' . Cuando se lamina a 77K y 206K se observa que cuando el hidrógeno no está presente, la concentración de ϵ llega a un máximo de 62% y 48%, respectivamente, y luego decrece, mientras la concentración de α' siempre aumenta con la deformación, no habiendo mucha diferencia entre ambas temperaturas. Cuando el hidrógeno se halla presente en la red, la concentración de fase ϵ se mantiene creciente tendiendo a un valor de saturación, alcanzando una concentración del 80% y 68% para el 30% de deformación a 77K y 206K, respectivamente; la fase α' se encuentra en muy baja proporción. A temperatura ambiente el efecto del hidrógeno es notable, pasa de no haber fase ϵ presente, hasta tener valores crecientes cuando aumenta la deformación, sin que se observe tendencia hacia una saturación, por lo menos a los valores de deformación alcanzados. Es probable que la fase α' se genere a partir de γ y no de ϵ , esto se analizará más adelante cuando se presenten los resultados de los parámetros de red de ϵ .

Es notable que tan pequeña cantidad de hidrógeno pueda inducir tal cantidad de ϵ , que se mantiene después de un largo período de envejecimiento, cuando el hidrógeno ya ha difundido completamente. En efecto, en la Fig VI-3 se presentan los resultados de concentración de las fases martensíticas presentes inmediatamente después de la carga catódica y deformación, y luego de un período de envejecimiento de 1 año.



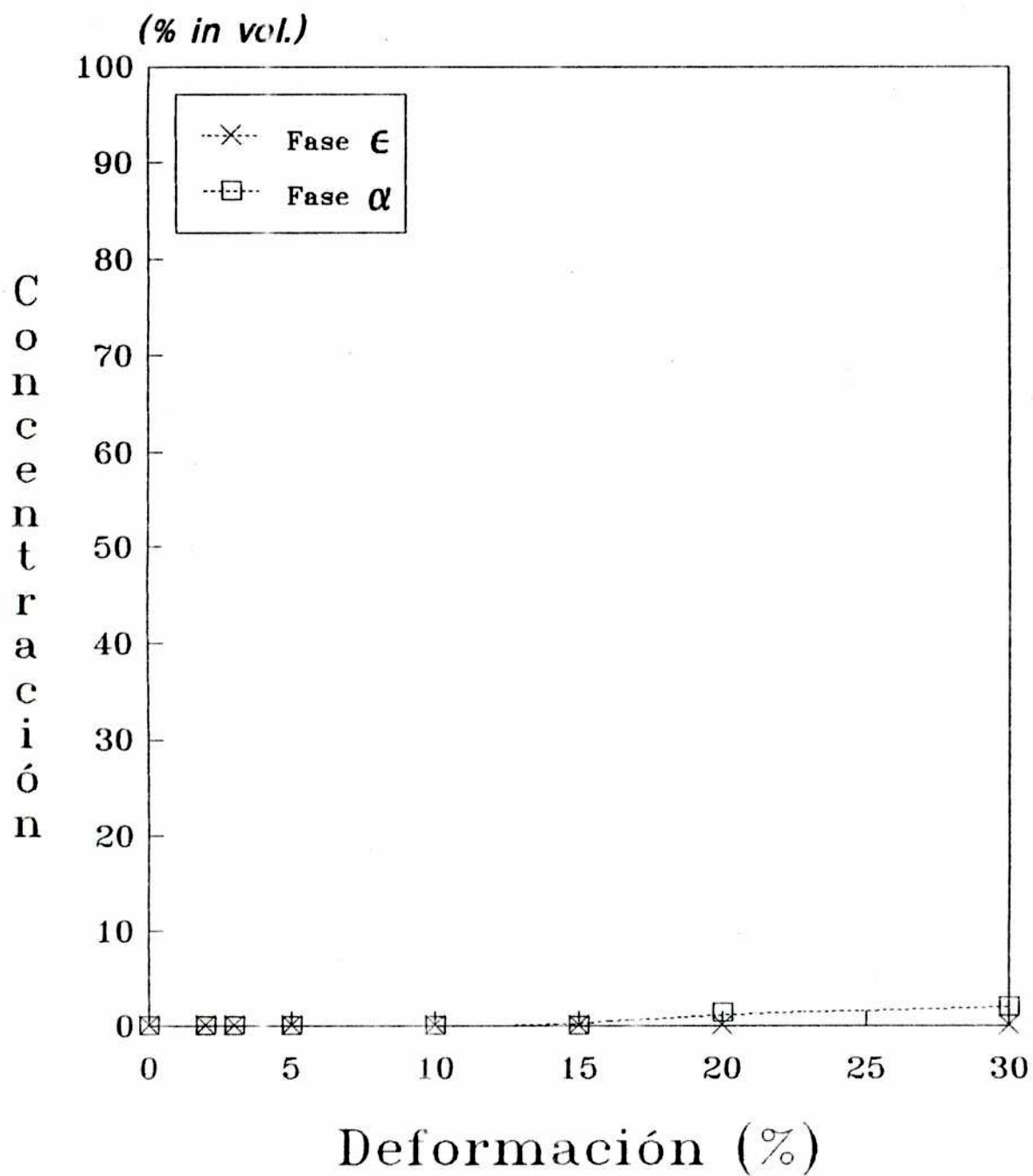
Laminadas a 77K SIN Hidrógeno

Fig. VI-1(a): Concentración de las fases ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 77K, sin hidrógeno en solución.



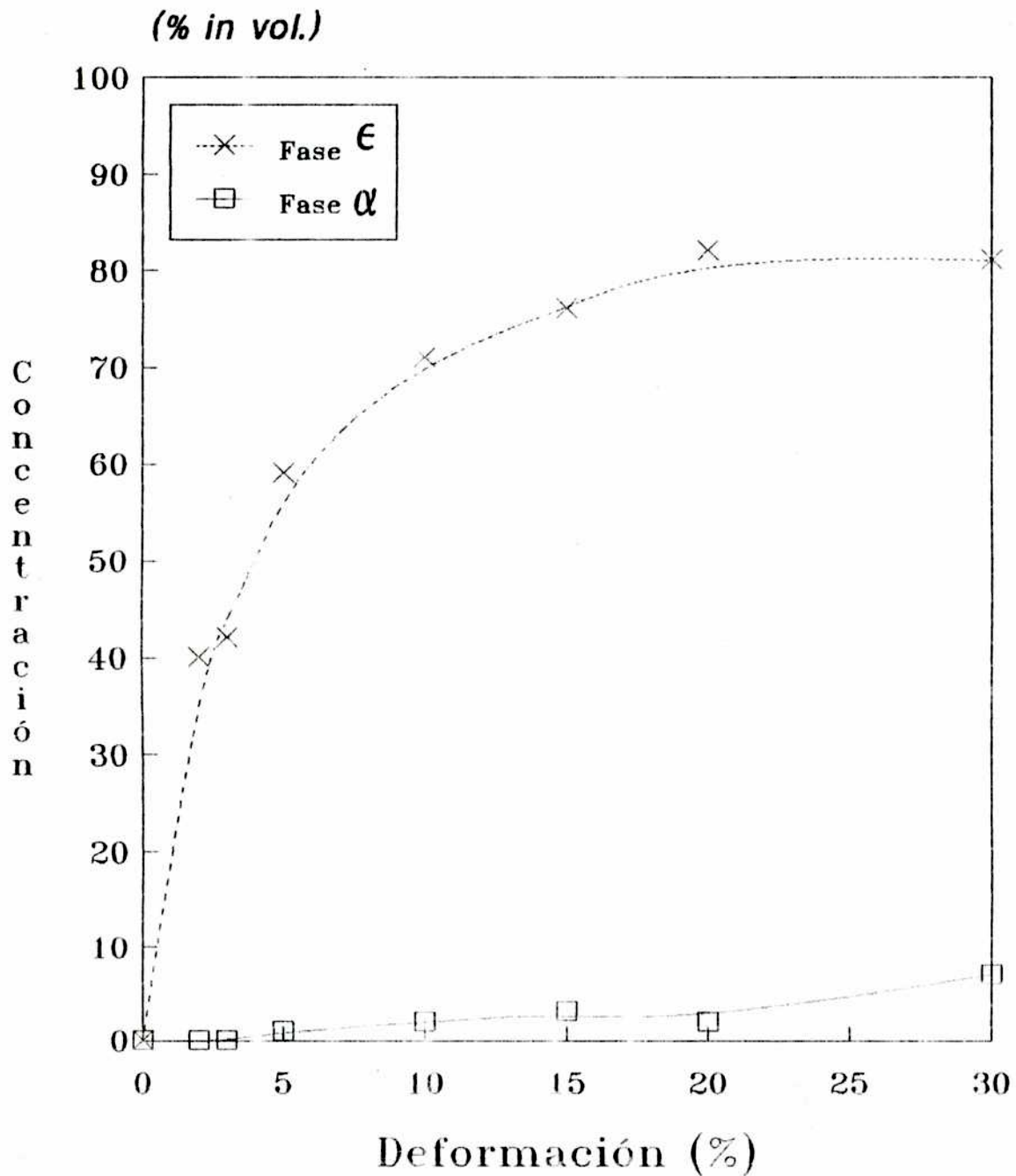
Laminadas a 206K SIN Hidrógeno

Fig. VI-1(b): Concentración de las fases ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 206K, sin hidrógeno en solución.



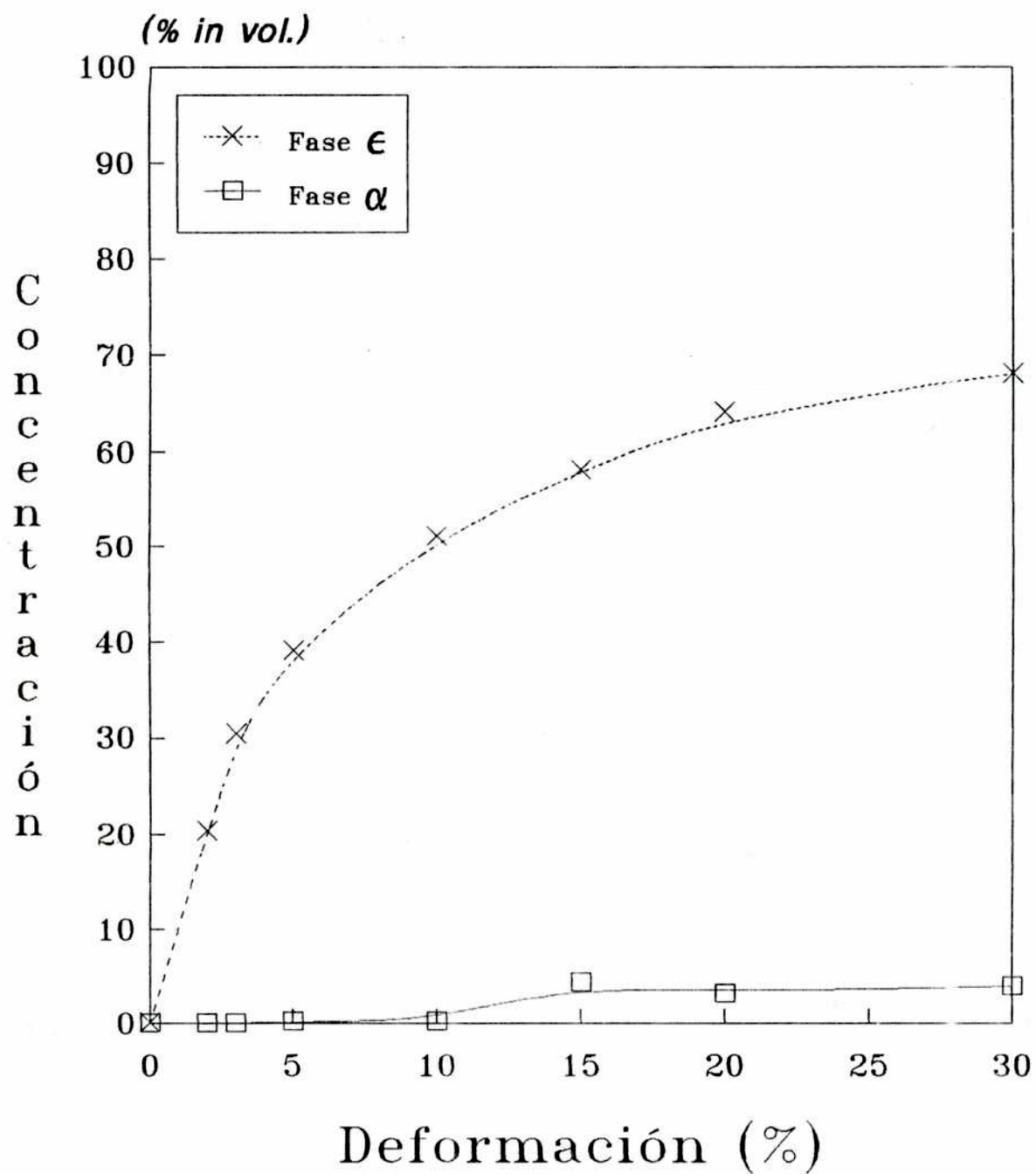
Laminadas a 288K SIN Hidrógeno

Fig. VI-1(c): Concentración de las fases ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 288K, sin hidrógeno en solución.



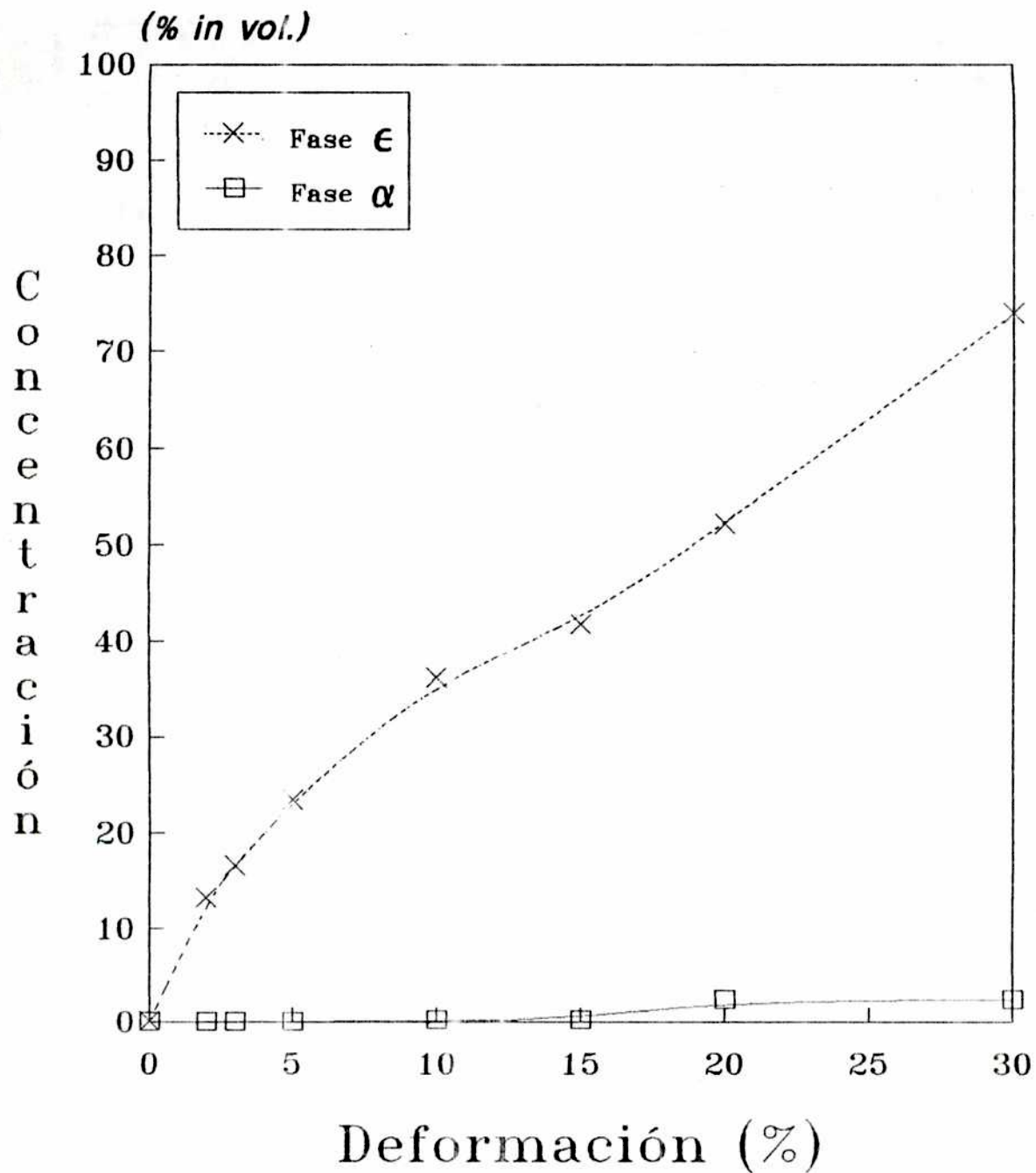
Laminadas a 77K CON Hidrógeno

Fig. VI-2(a): Concentración de las fases ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 77K, con hidrógeno en solución.



Laminadas a 206K CON Hidrógeno

Fig. VI-2(b): Concentración de las fases ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 206K, con hidrógeno en solución.



Laminadas a 288K CON Hidrógeno

Fig. VI-2(c): Concentración de las fases ϵ y α' en función de la reducción por laminación a 288K, con hidrógeno en solución.

Fases después de 1 año de envejecimiento

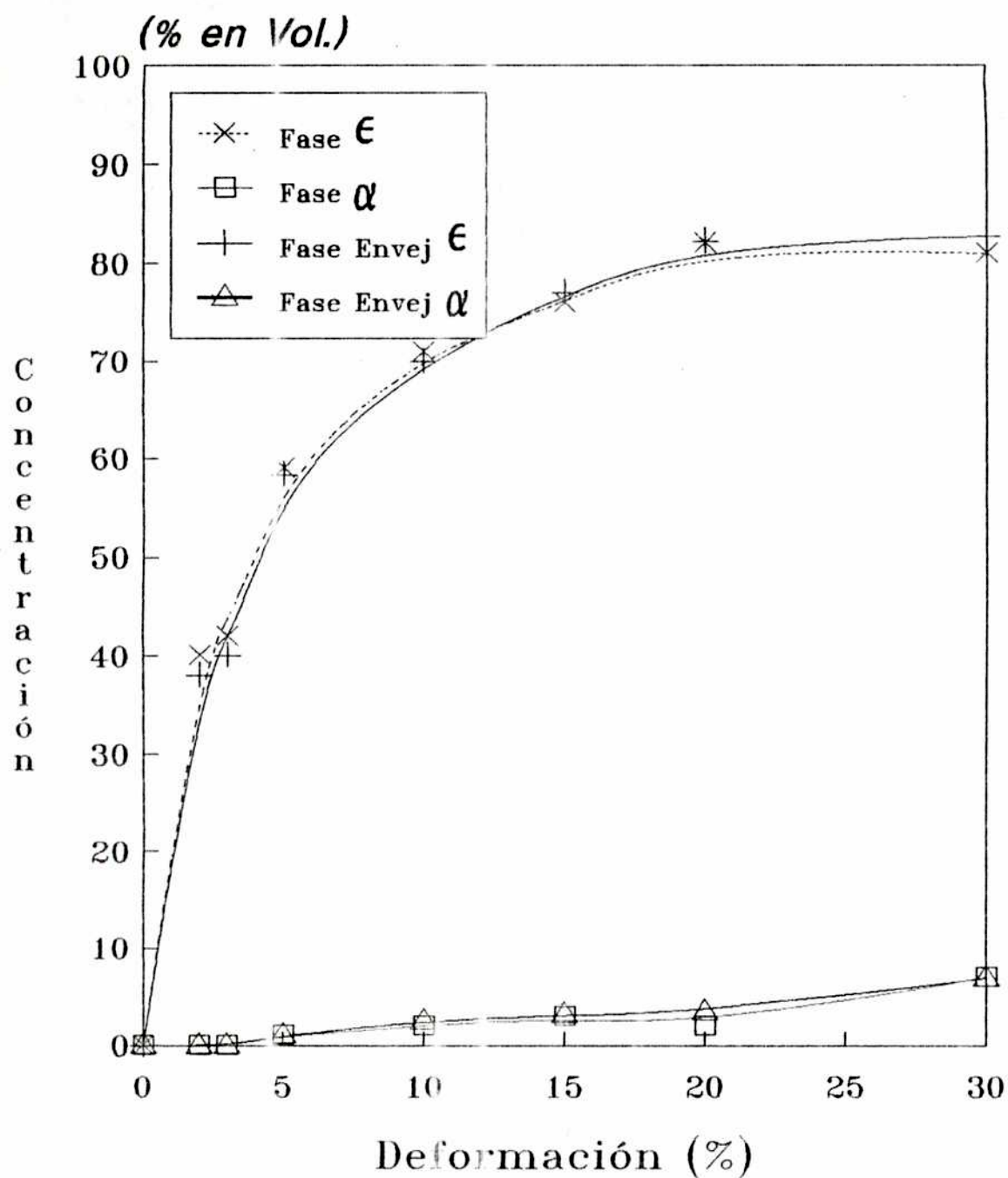


Fig. VI-3: Comparación entre las fases martensíticas ϵ y α' presentes inmediatamente después de la carga catódica y deformación, y luego de un período de envejecimiento de 1 año.

VI.2 SECUENCIA DE TRANSFORMACION

Como fue analizado en el párrafo anterior, el hidrógeno estabiliza la fase ϵ , esto puede ser el origen de la fragilización por hidrógeno. En la Tabla VI-1 se muestran los valores de las constantes c y c/a para los distintos porcentajes de reducción a las tres temperaturas con y sin hidrógeno en solución. De acuerdo con el análisis de G.Blanc¹⁵ descrito en el Capítulo V, por la presencia de hidrógeno se pone en evidencia que la ϵ obtenida por deformación es estable y no transforma a α' . Puede observarse que cuando la deformación aumenta hay una pequeña disminución de c . El comportamiento es totalmente diferente cuando el hidrógeno no se encuentra en solución.

Para temperatura ambiente, no se observa la presencia de ϵ sin hidrógeno, por lo tanto toda la α' presente proviene de la austenita; en cambio con hidrógeno en solución se obtiene una fase ϵ estable.

Puede concluirse entonces que cuando el hidrógeno se encuentra en solución en la red, la austenita transforma martensíticamente preferentemente a la fase ϵ , y algo en la fase α' , pero nunca la ϵ formada transforma a α' , por lo tanto la ϵ resulta ser una fase muy estable cuya formación es favorecida por el hidrógeno.

VI.3 VARIACION DE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO CON LA TEMPERATURA

En la Tabla VI-2 se presentan los resultados de Energía de Falla de Apilamiento obtenidos, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, para las muestras laminadas sin hidrógeno en solución a las tres temperaturas estudiadas.

Se observa una disminución de la Energía de Falla de Apilamiento con la temperatura, en acuerdo con Lecroisey y Pineau⁹³, quienes midieron las

Tabla VI-1: Parámetro de red c y la relación c/a de la fase martensítica ϵ .

Temperatura	Reducción	sin hidrógeno		con hidrógeno	
		c (nm)	c/a	c (nm)	c/a
77K	2 %	4.14	1.64	4.15	1.65
77K	3 %	4.13	1.63	4.14	1.64
77K	5 %	4.13	1.63	4.14	1.64
77K	10 %	4.13	1.63	4.13	1.63
77K	15 %	4.12	1.62	4.14	1.64
77K	20 %	4.11	1.62	4.14	1.64
77K	30 %	4.10	1.61	4.13	1.63
206K	2 %	4.13	1.63	4.14	1.64
206K	3 %	4.13	1.63	4.15	1.64
206K	5 %	4.12	1.62	4.14	1.64
206K	10 %	4.12	1.63	4.14	1.64
206K	15 %	4.11	1.62	4.13	1.63
206K	20 %	4.10	1.61	4.14	1.64
206K	30 %	4.10	1.61	4.13	1.63
288K	2 %	----	----	4.13	1.63
288K	3 %	----	----	4.13	1.63
288K	5 %	----	----	4.14	1.64
288K	10 %	----	----	4.13	1.63
288K	15 %	----	----	4.14	1.63
288K	20 %	----	----	4.12	1.62
288K	30 %	----	----	4.12	1.61

variaciones del tamaño de nodo inducidas en una platina de apilamiento. Ellos relacionaron esta variación de la energía de falla $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$, con primera aproximación, con la diferencia de entropía entre ambas fases a composición constante, es decir

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta T} \sim S^{hcp} - S^{fcc} \quad (125)$$

En consecuencia, en aleaciones donde ocurre la transformación *fcc* - *hcp* a una temperatura tal que se halla dentro del rango estudiado, se espera un valor alto de $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$, como el obtenido. Esto es consistente con el hecho de que la nucleación de la fase *ε* se produce a 77K y no a temperatura ambiente.

VI.4 CORRELACION ENTRE LOS VALORES DE ENERGIA DE FALLA OBTENIDOS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION Y POR DIFRACCION DE RAYOS-X

En la Tabla VI-3 se presentan los resultados de probabilidad de falla, microdeformación y Energía de Falla de Apilamiento (utilizando la constante de Schramm y Reed) para las limaduras obtenidas en nitrógeno líquido y temperatura ambiente. En las limaduras la determinación de la Energía de Falla de Apilamiento es más sencilla ya que el término de tensiones residuales en la ecuación (121) es nulo.

Los valores de Energía de Falla de Apilamiento obtenidos están por encima de los hallados por microscopía electrónica de transmisión (Tabla VI-2), indicando que la constante de Schramm y Reed es algo mayor que la adecuada para correlacionar nuestros valores. No podemos atribuir este aumento (como se discutirá más adelante) a la existencia de fase *ε*, ya que los diagramas de difracción de las limaduras no presentan esa fase a

Tabla VI-2 : Energía de Falla de Apilamiento obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión a 77K, 206K y temperatura ambiente.

Temperatura	N	γ (mJ/m ²)	$\sigma\gamma$
77K	11	19.5	0.9
206K	7	25.7	1.0
288K	5	30.4	1.4

N: Número de nodos medidos.

γ : Energía de Falla de Apilamiento.

$\sigma\gamma$: Dispersión cuadrática media del valor γ obtenido.

Tabla VI-3 : Valores de probabilidad de falla de apilamiento, microdeformación y Energía de Falla de Apilamiento para limaduras a nitrógeno líquido y temperatura ambiente obtenido mediante Difracción de Rayos-X.

Temperature	α	ϵ_l^2	γ (mJ/m ²)
77K	11.51E-03	1.31E-05	20.5
288K	9.00E-03	1.72E-05	34.4

ninguna de las dos temperaturas, y la fase α' solo se encuentra en baja concentración a 77K.

Para determinar el valor más apropiado de la constante A, se graficó para 77K y 288K, el valor de Energía de Falla de Apilamiento obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión en función del cociente $\frac{e_f^2}{\alpha}$ obtenido

por Difracción de Rayos-X, teniendo presente que la recta debe pasar por el origen. De la pendiente de esta recta se determinó que la constante más apropiada para nuestro material es $A = 16230 \frac{mJ}{m^2}$.

VI.5 INFLUENCIA DEL HIDROGENO SOBRE EL ESTADO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

En las Tablas VI-4, VI-5 y VI-6 se presentan los resultados de microdeformación para las muestras masivas laminadas con y sin hidrógeno en solución a las temperaturas: 77K, 206K y 288K respectivamente. Se observa que la microdeformación aumenta con el porcentaje de laminación.

Para bajas deformaciones puede observarse el aumento de la microdeformación por efecto del hidrógeno. Para 77K y 206K a partir del 5% no se registran diferencias. El hidrógeno al ubicarse intersticialmente produce microtensiones que a altas deformaciones no se aprecian por la gran distorsión de la red debida a la deformación y presencia de otras fases. A temperatura ambiente para todas las deformaciones la microdeformación aumenta con la introducción de hidrógeno.

VI.6 VARIACION DE LA PROBABILIDAD DE FALLA CON LA DEFORMACION. INFLUENCIA DEL HIDROGENO SOBRE LA ENERGIA DE FALLA DE APILAMIENTO

En las Tablas VI-4, VI-5 y VI-6 se presentan los valores de probabilidad de falla y Energía de Falla de Apilamiento obtenidos por Difracción de Rayos-X utilizando los modelos de Voigt y Reuss para las muestras laminadas a 77K, 206K y 288K, respectivamente. Es posible observar que el valor obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión para 2% de deformación, se encuentra comprendido entre las cotas dadas por los modelos de Voigt y Reuss, pero mucho más cercano al primero. Por lo tanto, este modelo será tomado como válido para analizar los resultados.

Para una deformación dada, es notable el aumento de la probabilidad de falla y la consecuente disminución de la Energía de Falla de Apilamiento por efecto del hidrógeno.

Se observa que, la probabilidad de falla aumenta con la deformación a las tres temperaturas estudiadas. La energía de falla para 77K y 206K también aumenta con la deformación, pero esto no ocurre para las muestras laminadas a temperatura ambiente. El hecho, que la probabilidad de falla aumente con la deformación es coherente. Cuando la concentración de ϵ aumenta por efecto de la deformación, la probabilidad también lo hace, indicando que es más probable la formación de ϵ . Por lo tanto, también es coherente que la probabilidad de falla aumente para las muestras hidrogenadas. Por el contrario, la Energía de Falla de Apilamiento no puede depender de la deformación, ya que solo lo hace con la temperatura y la composición química de la aleación. El aumento de la Energía de Falla de Apilamiento con la deformación podría estar justificado por el hecho de que, como explicaron Pandley y Lele⁹⁴, la teoría de la Difracción de Rayos-X desarrollada por Paterson⁹⁵, no puede ser aplicada a cristales fcc que sufren transformación martensítica a hcp. En este caso, las fallas no se distribuyen al azar, suposición que se hace en la teoría de Paterson, sino preferencialmente sobre las fallas iniciales (embriones) de la estructura hcp.

En consecuencia, como puede verse a través de nuestros resultados,

si bien cuando la probabilidad de falla aumenta, la concentración de ϵ también aumenta, dicho aumento de probabilidad es menor al real, dado que al formarse la ϵ , se consumen las fallas generadas. Los resultados obtenidos para las muestras deformadas a temperatura ambiente son una corroboración de este hecho, mientras en los otros casos hay una variación de la Energía de Falla de Apilamiento con la deformación, en este no hay transformación a ϵ y entonces la Energía de Falla de Apilamiento se mantiene dentro del error.

Como consecuencia de lo anterior, el valor de Energía de Falla de Apilamiento de más baja deformación (es decir el de más baja concentración de ϵ) es el más próximo al real. Tomando estos valores se calculó que las disminuciones por efecto del hidrógeno son: 37%, 34% y 40% a 288K, 206K y 77K, respectivamente. Las diferencias no son significativas y puede concluirse, que el efecto del hidrógeno sobre la Energía de Falla de Apilamiento no depende de la temperatura.

VI.7 FRAGILIZACION POR HIDROGENO

Muchos autores observaron la relación entre la Energía de Falla de Apilamiento y la fragilización por hidrógeno^{96,94}. Propusieron un mecanismo de transporte de hidrógeno por las dislocaciones. En un material con baja Energía de Falla de Apilamiento, el deslizamiento es planar y se produce el apilamiento de dislocaciones frente a límites internos como bordes de grano, límites de fases o inclusiones. Como consecuencia de esto, para deformaciones grandes se tienen grandes concentraciones de hidrógeno confinadas frente a estos límites, lo que los convierte en sitios susceptibles de fragilizar, ya sea por la reducción en la tensión de la interfase o formación de pequeños microporos y subsecuente crecimiento por presión interna. Por otro lado contribuye a este mecanismo, la propia disminución de la Energía de Falla de Apilamiento por el hidrógeno disuelto, de la que solo se poseía una evidencia experimental débil en un acero AISI 310⁹⁷. Sin embargo, fue utilizada como argumento por algunos autores^{98,99}, para justificar la transformación martensítica por carga catódica.

Como ya fue dicho en el punto anterior, la disminución de la Energía de Falla de Apilamiento por efecto del hidrógeno, aparentemente no depende de la temperatura y tiene un valor medio del 37%.

En este trabajo, la introducción de hidrógeno no produce transformación, pero sí produce el efecto químico que provoca la disminución de la Energía de Falla de Apilamiento y como consecuencia, por una deformación posterior se produce una mayor cantidad de ϵ respecto del obtenido para igual deformación en un acero sin hidrógeno en solución. Otro efecto del hidrógeno es la estabilización de la fase ϵ formada, dado que esta fase no transforma a α' , ni aún después de un año. Lo interesante de nuestro caso, es que se introduce una cantidad de hidrógeno pequeña y, sin embargo, la deformación posterior genera una gran cantidad de ϵ , y esta microestructura se mantiene a lo largo del tiempo sin transformar a α' . Esto es muy diferente a lo que ocurre cuando se produce la transformación a ϵ cuando se introducen grandes cantidades de hidrógeno por los gradientes de concentración de hidrógeno que se generan por carga catódica a temperatura ambiente, y luego de un período de envejecimiento transforma a α' y se observan las microfisuras⁹⁷.

De acuerdo con algunos autores^{98,100} las fases martensíticas serían las responsables de la fragilización por hidrógeno, es decir, estas fases no son solo el producto de la deformación que acompaña la fractura, sino también precursoras de la pérdida de ductilidad y consecuente fractura. Pero también existe en este caso la incógnita de que fase martensítica es la fragilizante. Se sabe que la fase ϵ es causa de fragilidad en los aceros inoxidable austeníticos sin hidrógeno⁹². Nakayama y Takano¹⁰¹ mediante microscopía electrónica de alto voltaje observaron que la fisura se propaga principalmente a lo largo de la martensita ϵ y parcialmente en regiones de estructura mixta, ϵ y α' . Por otra parte, Rozenak y Eliezer¹⁰² observaron, que las fisuras se propagan principalmente en estas últimas regiones.

Por lo tanto, la formación de una alta concentración de ϵ muy estable, sumado a la consiguiente inhibición a la formación de α' , permite suponer que

Tabla VI-4 : Probabilidad de falla de apilamiento (usando los modelos de Voigt y Reuss), microdeformación, and Energía de Falla de Apilamiento para muestras laminadas a 77K.

<i>(a) Sin Hidrógeno / Laminado a 77K</i>					
Laminado hasta	α_{Voigt} (x 10 ³)	α_{Reuss} (x 10 ³)	ϵ_1^2 (x 10 ⁶)	γ_{Voigt} [mJ/m ²]	γ_{Reuss} [mJ/m ²]
2 %	0.96	8.57	1.5	25.3	2.85
3 %	1.37	11.83	2.4	28.5	3.30
5 %	2.02	16.84	3.8	30.6	3.67
10 %	2.95	23.86	5.7	31.4	3.89
15 %	4.29	33.62	8.4	31.8	4.06
20 %	5.54	42.40	11.0	32.3	4.21

<i>(b) Con Hidrógeno / Laminado a 77K</i>					
Laminado hasta	α_{Voigt} (x 10 ³)	α_{Reuss} (x 10 ³)	ϵ_1^2 (x 10 ⁶)	γ_{Voigt} [mJ/m ²]	γ_{Reuss} [mJ/m ²]
2 %	2.45	21.83	2.3	15.2	1.72
3 %	2.83	30.26	3.1	17.8	1.67
5 %	3.65	38.17	4.7	20.9	2.00
10 %	5.10	51.76	7.3	23.3	2.29
15 %	5.75	57.66	8.4	23.8	2.36
20 %	7.32	71.72	1.1	24.5	2.50

Tabla VI-5 : Probabilidad de falla de apilamiento (usando los modelos de Voigt y Reuss), microdeformación and Energía de Falla de Apilamiento para muestras laminadas a 206K.

<i>(a) Sin Hidrógeno / Laminado a 206K</i>					
Laminado hasta	α_{Voigt} (x 10 ³)	α_{Reuss} (x 10 ³)	ϵ_1^2 (x 10 ⁶)	γ_{Voigt} [mJ/m ²]	γ_{Reuss} [mJ/m ²]
2 %	0.51	4.73	1.0	31.8	3.43
3 %	0.78	7.07	1.6	33.4	3.68
5 %	0.96	8.61	2.0	34.0	3.78
10 %	2.29	16.78	5.0	35.4	3.62
15 %	2.94	21.33	6.5	35.9	4.96
20 %	4.27	30.46	9.4	35.8	5.02

<i>(b) Con Hidrógeno / Laminado a 206K</i>					
Laminado hasta	α_{Voigt} (x 10 ³)	α_{Reuss} (x 10 ³)	ϵ_1^2 (x 10 ⁶)	γ_{Voigt} [mJ/m ²]	γ_{Reuss} [mJ/m ²]
2 %	1.08	9.99	1.4	21.1	2.28
3 %	2.10	18.90	2.8	21.7	2.41
5 %	2.36	21.11	3.2	22.0	2.46
10 %	3.22	28.49	5.9	29.7	3.36
15 %	3.37	29.74	6.5	31.3	3.56
20 %	4.62	40.15	9.0	31.7	3.64

Tabla VI-6 : Probabilidad de falla de apilamiento (usando los modelos de Voigt y Reuss), microdeformación y Energía de Falla de Apilamiento para muestras laminadas a 288K.

<i>(a) Sin Hidrógeno / Laminado a 288K</i>					
Laminado hasta	α_{Voigt} (x 10 ³)	α_{Reuss} (x 10 ³)	ϵ_1^2 (x 10 ⁶)	γ_{Voigt} [mJ/m ²]	γ_{Reuss} [mJ/m ²]
2 %	0.40	3.56	1.0	40.6	4.57
3 %	0.60	5.43	1.5	40.6	3.28
5 %	0.61	5.49	1.5	40.1	4.43
10 %	0.93	8.52	2.3	40.3	4.38
15 %	1.92	18.10	4.8	40.7	4.31
20 %	2.22	21.04	5.5	40.3	4.25
30 %	2.29	21.78	5.7	40.4	4.25

<i>(b) Con Hidrógeno / Laminado a 288K</i>					
Laminado hasta	α_{Voigt} (x 10 ³)	α_{Reuss} (x 10 ³)	ϵ_1^2 (x 10 ⁶)	γ_{Voigt} [mJ/m ²]	γ_{Reuss} [mJ/m ²]
2 %	0.89	7.92	1.4	25.6	2.87
3 %	1.67	15.19	2.8	27.3	3.00
5 %	2.05	18.87	3.9	30.8	3.36
10 %	2.90	27.03	6.0	33.6	3.61
15 %	3.08	28.85	6.5	34.2	3.67
20 %	4.52	42.97	9.8	35.2	3.70
30 %	7.19	72.56	17.1	36.9	3.81

CONCLUSIONES

1) A bajas deformaciones, en las tres aleaciones estudiadas, se producen tanto la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$ como $\gamma \rightarrow \alpha'$. En la aleación de bajo C (0.04%) se halla favorecida la transformación a ϵ .

2) La fase ϵ se inestabiliza con la deformación. En la aleación de bajo C se inestabiliza recién para reducciones mayores al 15%, pero también continua la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$.

En las aleaciones con mayor contenido de C (0.06%), para porcentajes de deformación mayores al 10%, la fase ϵ resulta ser una verdadera fase intermedia ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$). En la aleación con mayor contenido de Ni (10%) a partir de este porcentaje de reducción no hay más transformación a partir de la austenita. En cambio, en la aleación con menor contenido de Ni sigue produciéndose la transformación $\gamma \rightarrow \alpha'$.

3) La introducción por carga catódica de 18 ppm de hidrógeno no produce transformación martensítica en el acero AISI 304. Sin embargo, favorece la transformación hacia la martensita ϵ por deformación, e inhibe la formación de α' . La fase ϵ formada es de característica muy estable y no transforma a α' cuando se aumenta la deformación del material hidrogenado. A diferencia de lo que ocurre cuando la transformación es por carga catódica, la gran cantidad de ϵ formada no transforma a α' durante el envejecimiento sino que se mantiene estable durante un largo período, aún después que el hidrógeno ya ha difundido.

4) Se determinó la Energía de Falla de Apilamiento mediante la técnica de Difracción de Rayos-X en muestras masivas, y se observó su correlación con los resultados obtenidos utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión.

5) El aumento de la concentración de C genera un mayor aumento sobre la Energía de Falla de Apilamiento que el Ni, que es un soluto sustitucional. El H, también soluto intersticial, actúa en forma inversa. El agregado de 18 ppm de hidrógeno en solución produjo una disminución del 37% en dicha energía, lo cual se tradujo en un gran aumento de la fase

ϵ formada por deformación del material hidrogenado.

6) La disminución de la Energía de Falla de Apilamiento por efecto del hidrógeno, no depende de la temperatura de deformación.

7) Puede concluirse finalmente que un acero inoxidable dentro de la norma AISI 304, que tenga un bajo contenido de C y al que se le haya introducido unos pocos ppm de H, está muy propenso a sufrir fragilización, por la gran cantidad de ϵ que se formará cuando sea deformado aún a bajos porcentajes.

APENDICE

CORRECCION POR EFECTOS INSTRUMENTALES

Además del ensanchamiento producido por efectos estructurales (tamaño de partícula, tensiones, maclas y fallas) un perfil de difracción experimental presenta un ensanchamiento y asimetría debido a las características del instrumento de medición, tales como ancho de las ranuras, tamaño de la muestra, penetración del haz, focalización imperfecta, baja resolución del doblete K_α de la radiación y superposición en caso de no estar resuelto, divergencia del haz, etc. Todas estas fuentes de ensanchamiento, extrañas a las características del material constituyen el ensanchamiento del perfil por efectos instrumentales, que es necesario descontar del perfil experimental para obtener información verdadera sobre los parámetros estructurales.

El perfil de línea observado experimentalmente $h(s)$ es igual a la convolución de la aberración instrumental $g(s'')$ y la función intensidad verdadera $f(s')$. La intensidad difundida $f(s')$ en el intervalo entre s' y $s'+ ds'$ (es decir, el área $f(s')ds'$) está extendida por la función aberración $g(s'')$. En el punto $s'+ s''=s$, observamos el elemento $dh(s)$ de la función ensanchada $h(s)$. Es fácil ver que

$$\frac{dh(s)}{f(s')} ds' = \frac{g(s'')}{\text{área de } g} \quad (1)$$

Como podemos normalizar sin afectar la forma del perfil del pico $g(z) dz = 1$ y obtener la integral de convolución

$$h(s) = \int f(s') g(s-s') ds' \quad (2)$$

Esta ecuación de convolución puede ser resuelta suponiendo

cierta expresión matemática para $f(s')$ y $g(s'')$ ó describiendo las funciones en términos de series de Fourier.

Las dos distribuciones de intensidad más comúnmente supuestas son:

a) La Gaussiana

$$I(s') = I_p(s') e^{-k^2 s'^2} \quad (3)$$

b) La Cauchy

$$I(s') = \frac{I_p(s')}{1+k^2 s'^2} \quad (4)$$

La aplicación de la integral de convolución (2) muestra que para f, g y h todas Gaussianas, resulta

$$B^2 = b^2 + \beta^2 \quad (5)$$

y para perfiles todos Cauchy se obtiene

$$B = b + \beta \quad (6)$$

Las ecuaciones (5) y (6) son válidas tanto para el ancho del máximo a la mitad como para el ancho integral.

Debido a que los perfiles reales nunca son puramente Gaussianos o puramente Cauchy, éstas fórmulas simples solo tienen un valor práctico limitado y algo incierto.

Sin embargo, la aproximación Gaussiana, ecuación (5), ha sido por años ampliamente utilizada en rutinas analíticas y cálculos de órdenes de magnitud. Esta práctica tiene alguna justificación en la técnica de Debye-Scherrer, donde la ecuación (5) constituye una aproximación más realista del perfil instrumental que la ecuación (6), particularmente para muestras de baja absorción y/o picos de alto ángulo. Pero en el

caso del difractómetro de alta resolución, la disposición geométrica de difracción produce en el perfil g un fuerte desvío del Gaussiano, volviéndose altamente asimétrico.

Por otro lado las evidencias existentes tienden a mostrar que el perfil $f(s')$ generado por una distribución de tamaño de cristalito, se asemeja más a la forma Cauchy que a la Gaussiana.

Por lo tanto, debemos concluir que las ecuaciones (5) y (6) solo pueden ser usadas con un pleno reconocimiento de sus muchas y considerables limitaciones.

Sin embargo, existen las llamadas Curvas de Corrección de Jones que nos permiten obtener valores más exactos del ancho integral puro β . Si bien el método de Jones de cálculo y representación de la corrección del ensanchamiento instrumental, utiliza la técnica de Debye-Scherrer, los resultados que se derivan del mismo son totalmente aplicables a otras técnicas de difracción, incluida la que nos interesa, el difractómetro de alta resolución. Detallaremos a continuación dicho método.

Comenzando con la ecuación de convolución (1), Jones probó que los anchos integrales B, b y β de los perfiles h, g y f respectivamente, están relacionados como sigue:

$$\frac{\beta_i f(\epsilon)}{B_i} = \frac{g(\epsilon)}{g(\epsilon) d\epsilon} \quad (7)$$

$$\frac{b_i}{B_i} = \frac{f(\epsilon) g(\epsilon)}{f(\epsilon) d\epsilon} \quad (8)$$

La función $g(\epsilon)$ es invariante para un conjunto de condiciones experimentales dadas, y se determina midiendo la distribución de

intensidad en el perfil de línea de un material libre de tensiones y de tamaño de cristalito suficientemente grande (aprox.300nm para técnicas de difracción de alta resolución), de manera tal que prácticamente no existe ensanchamiento en el perfil de línea puro.

Usando una cámara de Debye-Sherrer, Jones obtuvo (mediante fotodensitometría) el diagrama de una línea de una sustancia de referencia, la cual cumplía los requisitos anteriormente expuestos, a $\Theta=80^\circ$, donde el doblete K_{0102} estaba bien resuelto; y usó el perfil K_{010} como la función de referencia invariante $g(\epsilon)$. Luego supuso que $f(\epsilon)$ era o bien Gaussiana o Cauchy, y evaluó las integrales de las ecuaciones (7) y (8) para un rango de tamaño de cristalito, mediante una variación apropiada del ancho integral de la función $f(\epsilon)$, lo cual se consigue cambiando el coeficiente k de las ecuaciones (3) y (4).

En la figura están graficadas las curvas resultantes de β/B vs b/B para perfiles puros de difracción de la forma: (a) Gaussiana y (b) Cauchy. Con el objeto de comparar las curvas, también se muestran las correspondientes a:

f, Cauchy - g, Gaussiana y

f, Gaussiana - g, Gaussiana.

Esta última curva se obtiene graficando la ecuación (5) en la forma

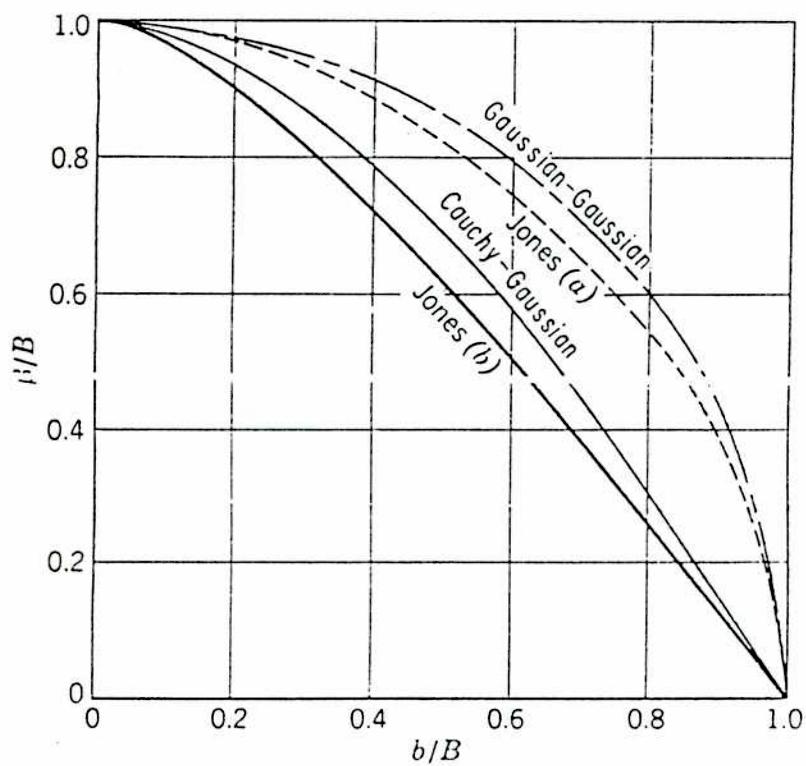
$$\frac{\beta}{\beta} = \left[1 - \frac{b^2}{B^2}\right]^{1/2} \quad (9)$$

La manera de usar las curvas de corrección de Jones es la siguiente, en primer lugar se selecciona el material de referencia y se le saca el diagrama de una de sus líneas, de donde se obtiene b . Posteriormente se hace lo mismo con el material de estudio, obteniendo en este caso B . Obviamente, la radiación utilizada en ambos casos debe ser la misma. También es importante destacar que las

líneas seleccionadas para los diagramas deben ser muy próximos, de manera tal que las condiciones geométricas sean lo más similares posibles.

Una vez obtenidos b y B , se ubica el punto correspondiente al cociente b/B sobre la curva elegida, Jones (a) ó Jones (b), y a partir de éste se obtiene el cociente β/B , de donde se deduce β .

Volviendo a la figura, y analizándola detalladamente, podemos observar que la seguridad en la determinación del ancho integral puro se incrementa a medida que el tamaño de cristalito se vuelve más pequeño. En efecto, cuando el tamaño decrece, β aumenta, esto implica que b/B se vuelve muy pequeño y las tres curvas conducen prácticamente a idénticos resultados. Por el contrario, para tamaño de cristalito grande b/B se aproxima a la unidad. En este caso, los valores de β derivados de las tres curvas difieren ampliamente.



Curvas de corrección del ancho integral por efecto instrumental

- * Jones (a): $f(\epsilon)$ Gaussiana;
- * Jones (b): $f(\epsilon)$ Cauchy;
- * Gaussiana-Gaussiana: $f(\epsilon)$ y $g(\epsilon)$ Gaussianas;
- * Cauchy-Gaussiana: $f(\epsilon)$ Cauchy y $g(\epsilon)$ Gaussiana.

REFERENCIAS

1. J.W. Brooks, M.H. Loretto y R.E. Smallman: *Acta Met.*, 1979, Vol.27, p.1829.
2. H.M. Otte: *Acta Met.*, 1957, Vol.5, p.614.
3. J. Dash y H.M. Otte: *Acta Met.*, 1963, Vol.11, p.1169.
4. B. Cina: *Acta Met.*, 1958, Vol.6, p.748.
5. R. Lagneborg: *Acta Met.*, 1964, Vol.12, p.823.
6. F. Lecroisey y A. Pineau: *Met. Trans.*, 1972, Vol.3, p.387.
7. C.J. Guntner y R.P. Reed: *Trans. ASM*, 1962, Vol.55, p.399.
8. L. Remy y A. Pineau: *Met. Trans.*, 1974, Vol.5, p.963.
9. S.S. Hecker, M.G. Stout, K.P. Staudhammer y J.L. Smith: *Met. Trans.*, 1982, Vol.13 A, p.619.
10. J. Singh: *J. Mater. Sci.*, 1985, Vol.20, p.3157.
11. C.A. Andreone, J.D. Hermida y A.E. Pontini: "Proc. Inter American Workshop on Alloy Theory and Phase Equilibria", D. Farkas y F. Dymont, eds., p.11, ASM, USA, 1986.
12. P. Rozenak, L. Zevin y D. Eliezer: *J. Mater. Sci. Letters*, 1983, Vol.2, p.63.
13. C.L. Briant: *Met. Trans.*, 1979, Vol. 10A, p.181.
14. H. Hänninen y T. Ilakarainen: *Corrosion*, 1980, Vol.36, p.47.
15. G. Blanc, R. Tricot y R. Castro: *Mém. SC. Rev. Met.*, 1973, Vol.70, p.527.
16. D. Hennessy, G. Steckel y C. Altstetter: *Met. Trans.*, 1976, Vol.7A, p.415.
17. E.C. Bain y R.H. Aborn: *Metals Handbook*, ASM Metals Park, Ohio, USA, 1948.
18. J.W. Pugh y J.D. Nisbet: *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Pet. Eng.*, 1950, Vol.188, p.273.
19. G.R. Speich: *Metals Handbook*. ASM Metals Park, 1973, Vol.8, p.425.
20. R.P.I. Adler y H.M. Otte: *Mater. Scie. Eng.*, 1966, Vol.1, p.222.
21. L.J. Teutónico: *Phil. Mag.*, 1964, Vol. 10, p.401.
22. T. Jossang, J.P. Hirth and C.S. Hartley: *J. Appl. Phys.*, 1965, Vol.36, p.2830.
23. A.H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford University Press, London (1958).

24. J.K.Tien, A.W.Thompson, I. I.Bernstein y R.J.Richards: Met.Trans., 1976, Vol.7A, p.821.
25. D.V.Neff, T.E.Mitchell A.P.Triano: Trans.ASM, 1969, Vol.62, p.858.
26. R.E.Schramm y R.P.Reed: Met.Trans, 1975, Vol.6A, p.1345.
27. H.M.Otte: Acta Met., 1957, Vol.5, p.614.
28. G.Krauss y A.R.Marder: Met.Trans., 1971, Vol.2, p.2343.
29. J.F.Breedis: Trans.Am.Inst.Min.Met.Pet.Eng., 1964, Vol.230, p.1583.
30. J.A.Venables: Phil.Mag., 1962, Vol.7, p.35.
31. C.J.Gunter y R.P.Reed: Trans.Am.Soc.Met., 1962, Vol.55, p.399.
32. J.Dash y H.M.Otte: Acta Met., 1963, Vol.11, p.1169.
33. G.B.Olson y M.Cohen: Met.Trans., 1975, Vol.6A, p.791.
34. A.L.Shaeffler: Met.Prog., 1969, Vol.56, p.680.
35. W.B.De Long: Met. Prog., 1970, Vol.77, p.98.
36. J.P.Hirth: Met. Trans., 1980, Vol.11A, p.861.
37. R.A.Oriani: Ann.Rev. Mater. Sci., 1978, Vol.8, p.327.
38. Mc Lellan y C.Harkins: Mater.Sci.Eng., 1975, Vol.18, p.5.
39. R.Speiser: NACE, 1973, Vol.5, p.227.
40. E.Pardo: Tesis de Licenciatura, UBA, 1983.
41. R.Colombier y S.Hochmann: Aceros inoxidable y aceros refractarios, Ed. URMO, Bilbao, 1967.
42. A.E.Pontini: Tesis de Licenciatura, UBA, 1985.
43. A. Atrens, J.J.Bellina, N.F.Fiore y R.J.Coyle: Proc. Conf. "Metals Physics of St.St.", AIME, Vol.54, 1978.
44. H.P.Klug y L.E.Alexander: X-Ray Diffraction Procedures, Ed.J.Wiley, New York, 1974.
45. D.P.Koistinen y R.E.Marburger: Trans. ASM, 1959, Vol.51, p.537.
46. ibíd 44, pp.539-554.
47. International Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham, 1962.
48. R.D.Arnell: JISI, 1968, Vol.206, p.1035.
49. M.J.Dickson: J.Appl.Cryst., 1969, Vol.2, p.176.
50. A.W.Ruff, Jr: Met. Trans., 1970, Vol.9, p.2391.

- 51.P.C.J.Gallagher: *Met.Trans.*, 1970, Vol.1, p.2429.
- 52.J.P.Hirth y J.Lothe: *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill Ed., 1968.
- 53.N.Thompson: *Proc.Phys.Soc.*, 1953, Vol.66B, p.481.
- 54.M.J.Whelan: *Proc.Roy.Soc.*, 1959, Vol.249, p.114.
- 55.L.M.Brown: *Phil.Mag.*, 1964, Vol.10, p.441.
- 56.P.C.J.Gallagher: *J.Appl.Phys.*, 1966, Vol.37, p.1710.
- 57.P.B.Hirsch, R.B.Nicholson, A. Howie, D.W.Pashley y M.J.Whelan: *Electronic Microscopy of Thin Crystals*, Butterworth, p.12, 1965.
- 58.P.F.Elbers y J.Pieters: *J. Ultrastruct.Res.*, 1964, Vol.11, p.25.
- 59.R.E.Smallman y K.H.Westmacott: *Phil.Mag*, 1957, Vol.2, p.669.
- 60.G.K.Williamson y R.E.Smallman: *Phil.Mag.*, 1956, Vol.1, p.34.
- 61.A.Seeger y H.Kronmuller: *Phil. Mag.*, 1956, Vol.1, p.34.
- 62.L.M.Clarebrough, M.E.Hargreaves, A.K.Head y M.H.Loreto: *Phil.Mag.*, 1961, Vol.6, p.819.
- 63.A.J.C.Wilson: *Acta Cryst.*, 1952, Vol.5, p.318.
- 64.F.C.Frank: *Research*, Vol.2, p.542.
- 65.L.F.Vassamilet: *Huovo Cimento*, 1959, Vol.13, p.1133.
- 66.C.N.J.Wagner y E.N.Aqua: *Advances in X-Ray Analysis*, 1964, Vol.7, p.46.
- 67.H.M.Otte: *J.Appl.Phys.*, 1967, Vol.38, p.217.
- 68.R.P.I.Adler y H.M.Otte: *Mater.Sci.Eng.*, 1966, Vol.1, p.222.
- 69.R.P.I.Adler, H.M.Otte, y C.N.J.Wagner: *Met. Trans.*, 1970, Vol.1, p.2375.
- 70.A.W.Ruff: *J.Appl.Phys.*, 1972, Vol.43, p.2909.
- 71.R.P.Reed y R.E.Schramm: *J. Appl.Phys.*, 1974, Vol.45, p.4705.
- 72.H.M.Ledbetter: *Phys.Stat.Sol. (a)*, 1984, Vol.85, p.89.
- 73.B.E.Warren: *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co., USA, 1967.
- 74.B.E.Warren y B.L.Averbach: *J.Appl.Phys.*, 1952, Vol.23, p.497.
- 75.B.E.Warren: *Lecture Notes MIT*, 1955, Vol.8.
- 76.N.C.Halder y C.N.J.Wagner: *Acta Cryst*, 1966, Vol.20, p.312.
77. B.E.Warren and E.P.Warehois: *J.Appl.Phys.*, 1953, Vol.24, p.951.
78. M.S.Paterson: *J.Appl.Phys.*, 1952, Vol.23, p.805.

79. H.M.Otte, D.O.Welch and G.F.Bolling: *Phi.Mag.*, 1963, Vol.8, p.345.
80. R.Hill: *Proc.Phys.Soc.*, 1952, Vol.A65, p.349.
81. W.Voigt: *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
82. A.Reuss: *Z.Angew.Math.Mech.*, 1929, Vol.9, p.49.
- 83.P.R.Morris: *Int.J.Eng.Sci.*, 1970, Vol.8, pp.49-61.
- 84.P.L.Mangonon, Jr. y G.Thomas: *Met. Trans.*, 1970, Vol.1, p.1587
- 85.J.W.Brooks, M.H.Loretto y R.E.Smallman: *Acta Met.*,1979, Vol.27, p.1829.
- 86.M.B.Whiteman y A.R.Troiano: *Phys. Status Solidi*, 1964, Vol.7, p.K109.
- 87.M.R.Louthan Jr., G.R.Caskey Jr., J.A.Donovan y D.E.Rawl Jr.: *Mater.Sci.Eng.*, 1972, Vol.10, p.357.
- 88.B.C.Odegard, J.A.Brooks y A.J.West: "Effects of hydrogen on the behaviour of materials", A.W.Thompson y I.M.Bernstein ed., AIME, USA, p.631, 1976.
- 89.J.H.Brooks y A.J.West: *Met. Trans.*, 1981, Vol.12A, p.213.
- 90.P.L.Mangonon Jr. y G.Thomas: *Met. Trans.*, 1970, Vol.1, p.1577.
- 91.T.Suzuki, H. Kojima, K.Suzuki, T.Hashimoto y M.Ichihara: *Acta Met.*, 1977, Vol.25, p.1151.
- 92.T.Lepistö y P.Kettunen: *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1978, Vol.71, p.71.
93. F.Lecroisey and A.Pineau: *Met. Trans.*, 1972, Vol.3, p.387.
94. D.Pandey and S.Lele: *Acta Met.*, 1986, Vol.34, p.405.
- 95.M.S.Paterson: *J.Appl.Phys.*, 1952, Vol.23, p.805.
96. M.R.Louthan Jr., G.R.Caskey Jr., J.A.Donovan and D.E.Rawl Jr.: *Mater.Sci.Eng.*,1972, Vol.10, p.357.
97. M.B.Whiteman and A.R.Troiano: *Phys.Stat.Sol*, 1964, Vol.7, p.K109.
98. M.L.Holtzworth and M.R.Louthan Jr.: *Corrosion*, 1968, Vol.24, p.110.
99. A.Inoue, Y.Hosoya and T.Masumoto: *Trans.ISIJ*, 1979, Vol.19, p.170.
100. H.Hanninen and J.Hakarainen: *Corrosion*, 1980, Vol.36, p.47.
101. T.Nakayama and M.Takano: *Corrosion*, 1982, Vol.38, p.1.
102. P.Rozenak and D.Elizer: *Acta Met.*, 1987, Vol.35, p. 2329.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento:

A Daniel Hermida, por su dedicación en la dirección de este trabajo; por haberme guiado en el principal objetivo a cumplir, mi formación como investigadora científica; y, fundamentalmente, por sus invaluables estímulos que ayudaban a la realización de las tareas diarias involucradas en esta tesis.

A Carlos Andreone, quien fue el autor de la idea inicial de este trabajo, por sus destacables cualidades personales, que facilitaron el comienzo de mis actividades en el nuevo grupo de trabajo; por haber participado en el desarrollo y discusión de gran parte de esta tesis; así como por haber compartido con Daniel Hermida, la dirección de mi Beca del CONICET.

A Alicia Roviglione, compañera y amiga, y a través de ella a todos los becarios, con quienes compartimos igualdad de objetivos.

A Claudio DiGrillo, técnico del Laboratorio de Difracción de Rayos-X, por su gran colaboración y compañerismo.

A Daniel Saulino, por su amistad y por su gran capacidad docente. A él le debo mis conocimientos sobre electrónica y los secretos de medir magnitudes físicas con alta precisión.

A Gustavo Vigna y Rubén González, con quienes compartí muchas horas en el mismo laboratorio, por su compañerismo y apoyo.

A Miguel Ipohorski, por haberme guiado en las mediciones de energía de falla de apilamiento por microscopía electrónica de transmisión; y a Raúl Versaci, por haberme iniciado en el estudio de las transformaciones martensíticas mediante la misma técnica.

A todos los miembros del Departamento de Materiales, Gerencia de Desarrollo, CNEA, que de una forma u otra colaboraron en el desarrollo de este trabajo.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haberme facilitado los equipos e instalaciones, sin los que no hubiera sido posible la ejecución de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por el apoyo económico brindado mediante Becas de Iniciación, Perfeccionamiento y Formación Superior.