Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Influencia de los defectos microestructurales sobre el fenómeno de fragilización por hidrógeno en aceros

Luppo, María Inés

1997

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:
Luppo, María Inés. (1997). Influencia de los defectos microestructurales sobre el fenómeno de fragilización por hidrógeno en aceros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2944_Luppo.pdf

Cita tipo Chicago:
Luppo, María Inés. "Influencia de los defectos microestructurales sobre el fenómeno de fragilización por hidrógeno en aceros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2944_Luppo.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Influencia de los defectos microestructurales sobre el fenómeno de fragilización por hidrógeno en aceros

por
María Inés Luppo

Director de Tesis:
Dr. José Ovejero García

Lugar de Trabajo:
Comisión Nacional de Energía Atómica
Centro Atómico Constituyentes
Unidad de Actividad Materiales

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Físicas

- 1997 -

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

TÍTULO: Influencia de los defectos microestructurales sobre la fragilización por hidrógeno en aceros

TITLE: Influence of the microstructural defects on hydrogen embrittlement in steels

Autor: María Inés Luppo

.....
Firma

Director: Dr. José Ovejero García

.....
Firma

Jurados:

.....
Firma

.....
Firma

.....
Firma

A Martín, Sofía y Melina

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado en los laboratorios del Departamento de Materiales, del Centro Atómico Constituyentes de la CNEA, institución a la que agradezco en el personal del mencionado departamento que colaboró de distintas maneras durante el desarrollo del mismo.

Agradezco al CONICET, institución que hizo posible mi ingreso al sistema científico a través de su programa de becas.

En forma especial deseo agradecer:

A mis compañeros del grupo "Daño por hidrógeno", Guillermo Anteri, Pablo Bruzzoni, Gladys Domizzi, Alfredo Hazarabedian y Gustavo Vigna, por su amistad y por la ayuda profesional que me brindan a diario.

A Oscar Carpineta, Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero por su invalorable apoyo técnico.

A Silvia Balart, Norma Mingolo y María Eugenia Ortiz por el tiempo que le dedicaron a responder mis numerosas preguntas.

A Adriana Domínguez y Sara Novas por su buena predisposición para realizar el trabajo fotográfico.

Por último, que José Ovejero García encuentre en estas líneas todo mi agradecimiento por el interés constante que le dio a mi trabajo, por su aporte a través de numerosas discusiones y por alentarme en todo momento.

Resumen

Con el nombre de fragilización por hidrógeno (FPH) se describen los efectos nocivos del hidrógeno sobre las propiedades físicas y mecánicas de los materiales. A pesar de las intensas investigaciones, la fragilización por hidrógeno no está aún completamente entendida. Sin embargo, se ha establecido que el efecto de atrapamiento por los defectos de la red, contribuye directamente a todos los mecanismos de fragilización.

En este trabajo estudiamos los efectos de la variación de la microestructura sobre la FPH en un acero de bajo carbono (ASTM A516 G60) y un acero inoxidable austenítico (AISI 304), ambos de gran uso en medios hidrogenados.

En el caso del acero al carbono, cambiamos la microestructura presente en las uniones soldadas de este material (estructura martensítica) por medio de un revenido a baja temperatura, 453 K, y a alta temperatura, 753 K. Evaluamos la modificación de las trampas para el hidrógeno (los defectos del material) mediante la técnica de la microimpresión de hidrógeno, la técnica de la permeación de hidrógeno y ensayos de fisuración.

Los resultados mostraron que en el acero de bajo carbono, las interfases entre listones de martensita son los principales sitios de atrapamiento para el hidrógeno en la martensita sin revenir. Estos sitios van perdiendo su poder de atrapamiento a medida que aumenta la temperatura de revenido. Este hecho, visualizado mediante la técnica de la microimpresión de hidrógeno, coincide con el aumento de la difusividad de hidrógeno y la disminución de la FPH. En el revenido a baja temperatura, la disminución del poder de atrapamiento de las interfases entre listones fue atribuida al relevado de tensiones por reordenamiento de dislocaciones producido por el crecimiento de los carburos. Este hecho, puesto en evidencia a través de la técnica de la permeación de hidrógeno, permitió además obtener la cinética de precipitación de carburos. En cambio, para el revenido a alta temperatura, la reducción del atrapamiento fue atribuido a la disminución de la densidad de dislocaciones.

En lo que respecta al acero inoxidable, la microestructura estudiada fueron uniones soldadas formadas por austenita y distintos contenidos de ferrita delta. Estudiamos la influencia de esta última fase sobre la distribución de hidrógeno en la microestructura por medio de la técnica de la microimpresión de hidrógeno. Evaluamos el daño causado por el hidrógeno a través de ensayos de fisuración y de tracción.

La técnica de la microimpresión de hidrógeno puso en evidencia que las interfases ferrita-austenita actúan como trampas para el hidrógeno. La presencia de ferrita hace que el material sea más susceptible frente al hidrógeno, a mayor cantidad de ferrita es mayor la FPH, pero fundamentalmente modifica la forma en que el hidrógeno daña al material: la austenita ya no se fractura frágilmente sino que lo hace de manera dúctil, acompañando la fractura frágil de la ferrita.

Las técnicas empleadas en el presente trabajo demostraron, de manera clara y precisa, el rol fundamental que juegan las trampas en la FPH de los materiales.

Palabras claves: fragilización por hidrógeno, trampas para el hidrógeno, aceros de bajo carbono, aceros inoxidables austeníticos, uniones soldadas, precipitación de carburos, difusión de hidrógeno, martensita, martensita revenida, interfases ferrita-austenita, ferrita delta.

Abstract

Hydrogen embrittlement (HE) is the deleterious effects of hydrogen on the physical and mechanical properties of materials. Despite intense investigation, hydrogen embrittlement is not completely understood yet. However, it has been established that the trapping effect by lattice defects, contributes directly to all embrittlement mechanisms.

In this work the effects on the HE due to variation of the microstructure were studied on a low carbon steel (ASTM A516 G60) and an austenitic stainless steel (AISI 304), both of great use in hydrogenated environments.

In the case of the low carbon steel, the microstructure presents in welded unions of this material (martensitic structure) was changed by means of tempering at low temperature, 453 K, and at high temperature, 723 K. The hydrogen traps modifications was evaluated by means the hydrogen microprint technique, hydrogen permeation test and hydrogen embrittlement tests.

The results showed that in the low carbon steel, the laths interfaces of martensite are the main hydrogen trapping sites in the fresh-martensite. The trapping power of these sites decrease as the tempering temperature increases. This fact, visualised by means of the hydrogen microprint technique, is in coincidence with the increase of the hydrogen diffusivity and the decrease of the HE. In the low temperature tempering, the decrease in trapping power of the laths interfaces was attributed to stress relaxation by dislocation rearrangements produced by carbides precipitation. This fact, put in evidence through the hydrogen permeation tests, allowed also to obtain carbides precipitation kinetics. On the other hand, in the high temperature tempering, the reduction of the trapping was attributed to the decrease in the dislocations density.

For the stainless steel, the microstructure tested were welded unions consisting of austenite with different contents of delta ferrite. The influence of this last phase on the hydrogen distribution in the microstructure was studied by means the hydrogen microprint technique. The damage caused by the hydrogen was evaluated through bending tests and tensile tests.

The interfaces ferrite-austenite result as hydrogen traps, put in evidence by means the hydrogen microprint technique. The presence of ferrite increases the susceptibility to hydrogen, the more quantity of ferrite the more HE, but basically it modify the form in which the hydrogen damages the material: the austenite changes from its normal fragile fracture to ductile fracture, accompanying the ferrite fragile fracture.

The techniques employed in this work demonstrated, in a clear and precise way, the role of traps in HE.

Keywords: hydrogen embrittlement, hydrogen traps, low carbon steels, austenitic stainless steels, welded unions, carbides precipitation, hydrogen diffusion, martensite, tempered martensite, ferrite-austenite interfaces, delta ferrite.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN 1-1

1.1 Objetivos 1-1

1.2 El por qué de la elección de los materiales 1-2

1.3 Contenido 1-3

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO 2-1

2.1 El hidrógeno en los aceros 2-1

2.1.1 Ampollado de aceros por hidrógeno 2-2

2.1.2 Ataque por hidrógeno 2-2

2.1.3 Fragilización por hidrógeno 2-3

2.1.3.1 Mecanismos propuestos para explicar la FPH 2-4

2.1.3.1.1 Precipitación de hidrógeno como gas en los defectos internos 2-4

2.1.3.1.2 Interacción entre el hidrógeno y las dislocaciones 2-4

2.1.3.1.3 Modelo de la adsorción de hidrógeno 2-5

2.1.3.1.4 Mecanismo de la descohesión de la red 2-6

2.1.3.1.5 Adsorción de hidrógeno para incrementar el movimiento y/o la generación de dislocaciones 2-8

2.1.3.1.6 Formación de fases cuyas propiedades difieren de las de la matriz 2-9

2.1.3.2 Revisión de los mecanismos de FPH 2-10

2.2 Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros 2-11

2.2.1 Definición y clasificación de trampas 2-11

2.2.2 Modos de transporte del hidrógeno 2-15

2.2.3 Modelos para describir el efecto de las trampas sobre el coeficiente de difusión 2-17

2.2.4 Revisión de los modelos planteados para describir el efecto de las trampas sobre los coeficientes de difusión 2-26

2.3 Aceros ferríticos versus aceros austeníticos 2-27

3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS 3-1

3.1 Aceros al carbono 3-2

3.1.1 Diagrama Fe-C 3-2

3.1.2 Tratamientos térmicos 3-3

3.1.2.1 Templado 3-4

3.1.2.2 Revenido 3-7

3.2 Acero ASTM A516 grado 60 3-9

3.3 Aceros inoxidables 3-19

3.3.1 Sistema ternario Fe-Cr-Ni 3-19

3.3.2 Tipos de aceros inoxidables 3-21

3.4 Microestructuras presentes en las uniones soldadas de los aceros inoxidables de la serie AISI 300 3-21

3.4.1 Uniones soldadas de aceros inoxidables austeníticos tomando al AISI 304 como material base 3-26

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES 4-1

4.1 Técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH) 4-1

4.1.1 Procedimiento experimental 4-1

4.1.1.1 Preparación metalográfica y carga de hidrógeno 4-3

4.1.1.2 Revestimiento de las muestras con la emulsión nuclear 4-4

4.1.1.3 MIH como técnica cuantitativa 4-6

4.1.1.4 Aplicación de la MIH en aceros de fabricación nacional 4-7

4.1.1.5 MIH: otras aplicaciones 4-7

4.1.1.6 MIH en láminas delgadas: una deuda pendiente 4-9

4.2 Técnica de la permeación de hidrógeno 4-9

4.2.1 Descripción del ensayo de permeación 4-11

4.3 Ensayos de fisuración 4-13

4.3.1 Ensayos de fisuración en las muestras de acero al carbono 4-13

4.3.2 Ensayos de fisuración en las muestras de acero inoxidable 4-15

4.4 Ensayos de tracción uniaxial 4-15

5. RESULTADOS 5-1

5.1 Acero al carbono 5-1

5.1.1 Técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH) 5-1

5.1.2 Técnica de la permeación de hidrógeno 5-5

5.1.2.1 Carga electroquímica 5-5

5.1.2.2 Carga en fase gaseosa 5-6

5.1.3 Ensayos de fisuración 5-16

5.2 Uniones soldadas 5-18

5.2.1 Técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH) 5-18

5.2.2 Ensayos de fisuración 5-21

5.2.3 Ensayos de tracción 5-26

5.3 Resumen de los resultados 5-37

6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIONES 6-1

6.1 Acero al carbono 6-1

6.1.1 Análisis de la técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH) 6-1

6.1.2 Análisis de los ensayos de permeación de hidrógeno 6-3

6.1.3 Análisis de los ensayos de fisuración 6-12

6.1.4 Análisis de la FPH en el acero al carbono con distintos tratamientos térmicos 6-13

6.2 Uniones soldadas 6-14

6.2.1 Análisis de la técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH) 6-14

6.2.2 Análisis de los ensayos de fisuración 6-15

6.2.3 Análisis de los ensayos de tracción 6-17

7. CONCLUSIONES GENERALES 7-1

Proyectos de investigación futura sobre atrapamiento de hidrógeno 7-2

8. REFERENCIAS 8-1

APÉNDICE I: Obtención del coeficiente de difusión de hidrógeno empleando la microimpresión de hidrógeno (MIH) I-1

I.1 Desarrollo teórico I-1

I.2 Aplicación experimental I-3

I.3 Referencias I-4

APÉNDICE II: Aplicación de la MIH en aceros de fabricación nacional II-1

II.1 Aceros microaleados II-1

II.1.1 Acero microaleado API X60 II-2

II.1.2 Acero microaleado al boro II-7

II.2 Aceros inoxidables austeníticos al boro II-11

II.3 Referencias II-18

APÉNDICE III: Factor de revenido III-1

III.1 Difusión de carbono a las dislocaciones y a los bordes entre listones en la martensita durante el templado III-1

III.2 Factor de revenido para el templado del ASTM A516 G60 III-3

III.3 Referencias III-3

APÉNDICE IV: Tensiones residuales IV-1

IV.1 Referencias IV-7

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos

El fenómeno que describe al conjunto de los procesos ligados al comportamiento del hidrógeno en los materiales, que conducen a la degradación de los mismos por alteración de las propiedades mecánicas, desde la pérdida de la ductilidad más o menos pronunciada hasta la fragilización propiamente dicha (rotura catastrófica), recibe el nombre de fragilización por hidrógeno (FPH).

La FPH en los aceros es un problema no resuelto ni desde el punto de vista teórico ni práctico, no obstante los esfuerzos y progresos realizados después de más de un siglo de estudios.

La diversidad de comportamientos observados para los sistemas metal hidrógeno es tan grande que originó numerosos modelos que intentan explicar la FPH. Si bien ningún mecanismo planteado hasta la fecha logra explicar el fenómeno de FPH en forma completa, todos coinciden en que el comportamiento de un material en un ambiente hidrogenado dependerá de la interacción del hidrógeno con la microestructura ya que, debido a su alta movilidad, el hidrógeno puede difundir hacia las zonas que rodean los defectos del material (llamados "trampas" para el hidrógeno) y allí concentrarse, cambiando las propiedades del mismo.

Dado que la presencia de trampas es un requisito indispensable para la FPH, es de interés el conocimiento de la naturaleza y abundancia de las mismas para conocer mejor los procesos de FPH.

Dentro de este contexto el objetivo del presente trabajo es, desde el punto de vista básico, a partir del análisis y estudio de las trampas realizar una contribución al estado del conocimiento sobre el fenómeno de la FPH en aceros y, desde el punto de vista práctico, contribuir a la prevención en servicio de la FPH en instalaciones nucleares y convencionales.

En base a lo mencionado anteriormente y, para cumplir con el objetivo planteado, decidimos estudiar el atrapamiento del hidrógeno en las microestructuras presentes en las soldaduras de un acero al carbono (el ASTM A516 grado 60) y de un acero inoxidable austenítico (AISI 304).

1.2 El por qué de la elección de los materiales

Los aceros al carbono y los inoxidables austeníticos son ampliamente empleados en medios hidrogenados. Debido a que toda aplicación estructural incluye soldaduras es importante estudiar las microestructuras presentes en las mismas las cuales, debido al proceso mismo de fabricación, presentan una microestructura distinta, segundas fases y/o segregaciones químicas, que las hace más susceptibles al daño por hidrógeno que el material base.

El ASTM A516 grado 60 es un acero al carbono de gran uso en medios hidrogenados (este acero es uno de los más empleados en la Planta Experimental e Industrial de Agua Pesada de nuestro país). Las uniones soldadas de este material contienen una zona martensítica muy angosta (del orden de la décima de milímetro) muy susceptible al daño por hidrógeno. Como ejemplo de esto último podemos citar un accidente ocurrido el 23 de julio de 1984, con pérdidas de vidas humanas y materiales, en un recipiente de presión de una refinería el cual se fracturó en la zona adyacente a una soldadura de reparación, hecha para reemplazar una sección del recipiente dañado por efectos del hidrógeno (ampollado). El material del recipiente era del tipo del usado en nuestras plantas de agua pesada. Como la martensita es una microestructura posible de variar fácilmente mediante tratamientos térmicos, esto nos permitió estudiar, desde el punto de vista básico, el efecto de los mismos sobre el número y la naturaleza de las trampas, así como también, dar respuestas a nivel tecnológico de los problemas que pueden aparecer en planta.

Los requisitos de resistencia mecánica y de resistencia a la corrosión y oxidación, hacen necesario que la composición del metal de aporte de acero inoxidable en una soldadura sea lo más cercana posible a la del metal base. A menos que en la aleación haya una cantidad suficiente de elementos estabilizadores de la austenita, durante la solidificación pueden formarse pequeñas cantidades de ferrita δ. La experiencia demuestra que es deseable contar con una pequeña cantidad de esta fase en el metal de soldadura (entre un 5 y un 10%) con el objeto de disminuir la tendencia a la fisuración en caliente que presentan los aceros inoxidables austeníticos. Si bien cuando son comparados con las otras familias de aleaciones ferrosas, los aceros inoxidables austeníticos son relativamente inmunes al hidrógeno, la presencia de ferrita δ hace que pierdan esta propiedad. Por este motivo, tomando un 304 como material base, estudiamos el

comportamiento de tres uniones soldadas con distintos materiales de aporte (310, 308 y 312) a fin de obtener muestras con distinto contenido de ferrita δ.

1.3 Contenido

Como en los aceros existe la posibilidad de variar la microestructura en un vasto dominio a través de tratamientos térmicos o por medio de débiles modificaciones de la composición química, en estos materiales es posible estudiar la interacción del hidrógeno con las trampas debido a los cambios producidos en los defectos del material.

Debido a que es imposible trabajar experimentalmente con uniones soldadas de aceros al carbono, a causa del pequeño tamaño de la zona martensítica (del orden de la décima de mm), empleamos probetas del acero ASTM A516 grado 60 maquinadas a la geometría requerida para cada ensayo. Posteriormente, los tratamientos térmicos permitieron variar la microestructura del acero ASTM A516 grado 60 recibido en estado normalizado: el templado de las muestras permitió obtener una estructura martensítica (típica de la unión soldada de este tipo de acero) la cual modificamos con posteriores revenidos a temperaturas diferentes (una baja y otra alta). Técnicas tales como la microimpresión de hidrógeno y la permeación de hidrógeno, permitieron estudiar el fenómeno de atrapamiento y relacionarlo con los resultados de los ensayos de fisuración y con los índices de fragilización obtenidos de ensayos de tracción.

Los tres tipos de uniones soldadas obtenidas a partir de una acero inoxidable 304, como material base, y distintos aceros inoxidables de aporte (310, 308 y 312) presentaron, debido a una diferencia en su composición química, una microestructura austeno-ferrítica en distinta proporción. En este caso las interfases ferrita-austenita, las cuales aparecieron como las principales trampas para el hidrógeno, variaron en cantidad de una unión soldada a otra. Aplicamos la técnica de la microimpresión de hidrógeno, ensayos de fisuración y ensayos de tracción uniaxiales en probetas previamente hidrogenadas y sin hidrogenar.

Presentaremos el trabajo de la siguiente manera: en el Capítulo 2 haremos un estudio bibliográfico sobre el comportamiento y efectos del hidrógeno sobre los materiales, en el Capítulo 3 mostraremos los materiales a ser utilizados, su caracterización por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido, sumada a microscopía electrónica de transmisión en el caso del acero al carbono y microsonda en el caso de las

uniones soldadas. Haremos una breve reseña de las definiciones de aceros y los efectos de los tratamientos térmicos empleados sobre la microestructura y propiedades del material. En el Capítulo 4 describiremos detalladamente las técnicas experimentales empleadas haciendo énfasis a la técnica de la microimpresión de hidrógeno, desarrollada en nuestro laboratorio de Daño por hidrógeno en la CNEA, y puesta a punto para aceros al carbono en la presente tesis. Los Capítulos 5, 6 y 7 presentaremos los resultados obtenidos, una discusión exhaustiva de los mismos y las conclusiones generales y perspectivas de futuros trabajos generados a partir del presente, respectivamente.

2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

2.1 El hidrógeno en los aceros

Los intersticiales, en pequeñas cantidades ejercen una influencia importante sobre el comportamiento mecánico de una aleación. Los elementos considerados normalmente como intersticiales son el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el boro y el hidrógeno. La influencia del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de los aceros son reconocidas desde hace muchos años [TRO,60].

Los elementos intersticiales tienen en común una alta velocidad de difusión, pero puede variar entre ellos la solubilidad, la tendencia a formar componentes, la estructura cristalina, etc.

Nuestro deseo es el de discutir el rol del hidrógeno en los aceros. A pesar que hace más de 100 años W.H. Johnson [JOH,75] puso en evidencia este fenómeno y, pese al interés considerable que ha suscitado en el mundo debido a lo mucho que es utilizado el acero en las instalaciones industriales, no existe todavía una solución universal al problema.

Las fuentes de hidrógeno en los aceros son muchas [INT,82]. La más común de todas, aunque no es la más potente, es la liberación de hidrógeno atómico debida a la reacción hierro-agua:

$$xFe + yH_2O \leftrightarrow Fe_xO_y + 2yH^+$$

Esta reacción puede ocurrir cuando las superficies de un acero está en contacto con un ambiente acuoso.

El proceso de mayor importancia, tanto para los fabricantes como para los usuarios de aceros, es la carga de hidrógeno que se produce sobre la superficie de un acero que actúa como cátodo en los procesos electrolíticos y de corrosión. Los átomos de hidrógeno, provenientes de la solución acuosa, son adsorbidos sobre el acero actuando como cátodo:

$$H^+_{(sol.acuo.)} + e^- \rightarrow H_{(ads.)}$$

El hidrógeno adsorbido puede ser absorbido por el acero o puede recombinarse para formar hidrógeno molecular.

$$2H_{(ads.)} \rightarrow H_2 \Uparrow$$

La velocidad de absorción del hidrógeno adsorbido puede ser afectada fuertemente por la presencia de venenos (S, P, As, etc.) o inhibidores, los cuales bloquean la recombinación de hidrógeno.

En algunos casos, la disociación del hidrógeno molecular por sí mismo, puede ser también una fuente de hidrógeno, fundamentalmente a altas temperaturas.

Los efectos desfavorables del hidrógeno sobre los aceros pueden clasificarse en tres grupos:

- Ampollado de aceros por hidrógeno.
- Ataque por hidrógeno.
- Fragilización por hidrógeno.

2.1.1 Ampollado de aceros por hidrógeno

Cuando la superficie de un acero absorbe hidrógeno atómico, este entra y difunde a través del acero hasta que encuentra un defecto o una cavidad donde se puede recombinar y formar hidrógeno molecular (por ejemplo, grandes inclusiones). A medida que se forma el hidrógeno molecular, la presión se incrementa causando el crecimiento y la posterior separación de la cavidad. El crecimiento interno de la cavidad puede resultar, eventualmente, en una evidente "ampolla" externamente [WAR,87].

El ampollado requiere un material vulnerable y un método de fabricación o condición de proceso que promocione la entrada de hidrógeno atómico dentro del acero [WAR,87].

2.1.2 Ataque por hidrógeno

El ataque por hidrógeno es causado por nucleación, crecimiento y coalescencia de burbujas de metano, principalmente a lo largo de los bordes de grano donde ejerce una presión interna y forma fisuras o poros alargados en el metal [INT,82]. El metano se produce a temperaturas por encima de los 473 K, cuando el hidrógeno atómico que di-

fundió dentro del acero puede reaccionar con el carbono presente en el acero, como carburo de hierro, y formar metano [WAR,87]:

$$2H_2 + Fe_3C \rightarrow CH_4 + 3Fe$$

Las presiones internas pueden ser muy elevadas y pueden conducir a la formación de fisuras con una significativa pérdida de ductilidad y tenacidad del acero. El ataque por hidrógeno en aceros es función de la temperatura, de la presión parcial de hidrógeno, del tiempo de exposición y de la composición de la aleación [WAR,87].

El ataque por hidrógeno es un fenómeno observado en las industrias del petróleo y de la síntesis del amoníaco. Se distingue de la fragilización por hidrógeno (ver 2.1.3) por el hecho que el ataque por hidrógeno ocurre por encima de los 473 K y el daño causado sobre el material no puede ser revertido con tratamientos de recocidos a bajas temperaturas [INT,82].

2.1.3 Fragilización por hidrógeno

El término de fragilización por hidrógeno se usa para caracterizar uno de los efectos más comunes del hidrógeno en los aceros a temperaturas cercanas a la ambiente. Es la forma de fragilización más general y más importante, y es a la que nos referiremos como FPH en el presente trabajo. Entre sus características, podemos citar las siguientes:

- Hay una alteración de la mayoría de las propiedades mecánicas del material pudiendo llegar a roturas catastróficas.
- Adquiere mayor importancia en el rango de temperaturas cercanas a la ambiente.
- Es de carácter reversible, pero es más peligrosa pues no puede detectarse fácilmente por control no destructivo.
- Cuanto mayor es la concentración de hidrógeno en el material, menor es la tensión necesaria para fragilizarlo.
- Cuanto mayor sean las tensiones en el material, menor es la cantidad de hidrógeno necesaria para fragilizarlo.

Hasta el momento, no se conoce con precisión el origen de este tipo de fragilización.

2.1.3.1 Mecanismos propuestos para explicar la FPH

Dado que factores tales como solubilidad de hidrógeno, difusividad de hidrógeno, etc., difieren tanto entre los sistemas que son fragilizados por hidrógeno, difícilmente un solo mecanismo sirva para explicar todos los casos. Recientemente se reconoció que la FPH puede resultar de los efectos de varios mecanismos diferentes. Sin embargo, no se definió con claridad las condiciones bajo las cuales cada mecanismo es operativo. El reconocimiento de la viabilidad de múltiples mecanismos de fractura es un gran paso [SIR,92]. Los modelos que intentan explicar la FPH son numerosos. Los mecanismos de FPH en hierro y aleaciones ferrosas pueden clasificarse de la siguiente manera:

2.1.3.1.1 Precipitación de hidrógeno como gas en los defectos internos

Este mecanismo fue desarrollado por Zapffe y Sims [ZAP,40] [ZAP,41], Kazinczy [KAZ,54], Garófalo [GAR,60], Tetelman y Robertson [TET,62] [TET,63]. Según esta teoría, el hidrógeno puede precipitar bajo forma molecular en los defectos internos del metal. La presión desarrollada por esta precipitación se suma a la tensión aplicada, bajando así la tensión de fractura aparente.

Esta teoría no responde en forma adecuada cómo el modo de fractura cambia de dúctil a frágil por la presencia de estas burbujas. En ausencia de una fuente de hidrógeno de alta fugacidad la propagación de la fisura decrecería rápidamente. Sin embargo, a menudo se observa fractura en condiciones en que la presión en esas zonas está disminuyendo por la propagación de la fisura, sugiriendo que esta teoría no es suficiente para explicar la fragilización [BIR,90].

Si siempre se verificara la presencia de ampollas conteniendo altas presiones de hidrógeno, la teoría de la presión no podría explicar la fragilización de los aceros de alta resistencia expuestos a débiles presiones de hidrógeno (< 1 atm) ya que en estos aceros no se forman ampollas.

Este modelo tampoco explica la ausencia de fragilización por argón o helio. Si el rol del hidrógeno es solamente el de llenar las microfisuras y establecer una presión, la fragilización no debería ser específica de un gas.

2.1.3.1.2 Interacción entre el hidrógeno y las dislocaciones

La asociación hidrógeno-dislocación fue propuesto por Bastien y Azou [BAS,51] quienes, a partir de resultados obtenidos en muestras de una acero de bajo carbono,

propusieron que el hidrógeno es transportado por las dislocaciones puestas en movimiento durante la deformación plástica. Este hidrógeno, recombinado, se acumula en las microfisuras y desarrolla localmente una presión importante que produce tensiones y conduce a la fragilización. Esta segregación es necesariamente función de la difusión y, por esta razón, se suprime a bajas temperaturas y también a altas velocidades de deformación, pues no hay tiempo suficiente para que el proceso se complete por sí mismo.

Broudeur [BRO,72], Louthan [LOU,72], Donovan [DON,76] y Tien [TIE,76] demostraron la interacción hidrógeno-dislocación presentida en 1951 por Bastien y Azou.

Una explicación, que incluye la interacción entre el hidrógeno y las dislocaciones, es la debida a Vaughan y Morton [VAU,57] entre otros, y está basada en la suposición que el hidrógeno impide el movimiento de las dislocaciones y, luego, reduce la capacidad del material para relevar puntos de alta intensidad de tensión.

Garófalo, Chou y Ambegaokar [GAR,60] enfatizaron el rol de la presión de hidrógeno en estabilizar y forzar microfisuras abiertas en la cabeza de trepado de dislocaciones.

Otra explicación, debida a Beachem [BEA,72] y que comentaremos más adelante, sugiere que el hidrógeno aumenta el deslizamiento de dislocaciones y, por lo tanto, ayudaría a los mecanismos de falla por microplasticidad.

2.1.3.1.3 Modelo de la adsorción de hidrógeno

En el mecanismo de adsorción presentado por Petch y Stables [PET,52] [PET,53] el efecto principal del hidrógeno es el de reducir la energía superficial efectiva, γ, como resultado de la adsorción sobre la superficie producida a medida que se propaga la fisura. Con el fin de obtener la tensión de fractura, Petch sugirió utilizar el criterio de Griffith para la propagación de una fisura. Un desarrollo de este criterio de fractura, el cual incluye los efectos de la deformación plástica en la cabeza de la fisura, conduce a:

$$\sigma_f = \left[\frac{2\gamma E}{\pi c\left(1-\nu^2\right)} \right]^{1/2} \qquad (2\text{-}1)$$

donde σ_f es la tensión de rotura, 2c es la longitud de la fisura, E es el módulo de Young y ν es el cociente de Poisson. Sin embargo, la energía superficial efectiva, γ, la cual caracteriza a la fractura es, en general, mucho mayor que la energía superficial termodinámica, γ_s, e incluye a la energía de deformación plástica que acompaña a la fractura, γ_p. La adsorción de hidrógeno puede reducir γ_s, pero ya que γ_p suele ser mucho mayor que γ_s, la tensión de fractura no se afectará por dicha adsorción. El hidrógeno es adsorbido fuertemente sobre superficies limpias (por ejemplo, la entalpía de adsorción química sobre el Fe es de 134 kJ/mol) pero el O_2 y el N_2, por citar algunos, también lo son (por ejemplo, la entalpía de adsorción química sobre el Fe es de 314 kJ/mol para el oxígeno y de 167 kJ/mol para el nitrógeno). Si bien estas especies tienen calores de adsorción mayores que el hidrógeno, y por lo tanto reducen γ_s en mayor magnitud, se sabe que trazas H_2O y de O_2 frenan la FPH en lugar de aumentarla [BIR,90].

2.1.3.1.4 Mecanismo de la descohesión de la red

El postulado básico del mecanismo de descohesión propone que la fractura frágil ocurre cuando la tensión local excede la fuerza de unión atómica. Este mecanismo fue sugerido originalmente por Troiano [TRO,60] y extendido por Oriani y Josephic [ORI,72], [ORI,74], [ORI,77].

Troiano postuló que los electrones de los átomos de hidrógeno, en solución en un metal de transición, entrarían en la banda 3d de los centros metálicos. Como en este tipo de metales (Fe, Co, Ni, etc.) las fuerzas repulsivas, determinantes de la distancia interatómica son debidas al solapamiento de las bandas 3d, se puede esperar que un incremento en la concentración de electrones de estas bandas produciría un incremento en las fuerzas repulsivas entre los núcleos metálicos o, en otras palabras, un decaimiento en la fuerza cohesiva de la red.

A fin de evaluar esta hipótesis, Troiano mostró que solamente los elementos de transición tienen que tener un alto grado de FPH.

Oriani, a partir del postulado de Troiano, consideró el fenómeno de propagación de una fisura bajo una carga estática, discutiendo los efectos del hidrógeno sobre la energía de las dos mitades sólidas como función de la distancia de separación. Bajo una separación de equilibrio existe una redistribución del hidrógeno, mientras que, en una separación no de equilibrio, la distribución de hidrógeno permanece fija. La energía de fractura o la energía de separación es el doble de la energía superficial de fractura,

$2\gamma_f$. Si la energía superficial del sólido conteniendo hidrógeno, γ_f^H , es menor que la energía superficial del sólido sin hidrógeno, γ_f, entonces $2\gamma_f^H < 2\gamma_f$. Bajo una separación rápida, fuera de equilibrio, la reducción de γ_f es menor que para una separación de equilibrio, ya que la cantidad de hidrógeno sobre la superficie de fractura es menor en ausencia de redistribución de hidrógeno durante la fractura. El principal tema para determinar si el mecanismo de descohesión tiene importancia para la fractura es ver si el hidrógeno causa un decrecimiento significativo en la energía de separación o la fuerza cohesiva bajo condiciones que conducen a la fractura. Se puede buscar la evidencia de los efectos del hidrógeno sobre la energía de separación en las constantes elásticas, en las constantes de la fuerza atómica derivada de las curvas de dispersión de fonones, en mediciones de la energía superficial, en las energías de las superficies de fractura y de la teoría. Excepto en el dominio de los cálculos teóricos, no existe una prueba directa de un decrecimiento significativo de la energía de separación debida al hidrógeno. Los resultados de estudios realizados sobre metales del Grupo Vb no son consistentes con el decrecimiento en γ_f causada por el hidrógeno. Para los mismos metales, las frecuencias fonónicas y las constantes de fuerza atómica son todas incrementadas por el agregado de hidrógeno a la solución sólida. Estos incrementos en las constantes elásticas y en las frecuencias fonónicas ocurren a pesar del gran incremento de volumen que acompaña al hidrógeno en solución sólida. Estos incrementos en el volumen normalmente causan un decrecimiento en las constantes elásticas y fuerza atómica. En los metales fcc la situación es un poco diferente, pues el hidrógeno decrece las constantes elásticas [BIR,90].

Los datos disponibles no proveen un soporte al mecanismo de descohesión. Como se muestra en la Tabla 2.1 la magnitud del decrecimiento en la energía de separación debida al hidrógeno depende de la cantidad de hidrógeno que se segrega sobre la superficie de fractura.

La descohesión relacionada al hidrógeno puede ser importante para la fractura intergranular en algunos sistemas, pero no parece tener importancia fuera del equilibrio, en fracturas rápidas o intermitentes. Las mediciones directas del efecto del hidrógeno sobre la energía de separación sugieren generalmente que, a las concentraciones de hidrógeno que causan fragilización, los cambios relacionados al hidrógeno son pequeños (o son incrementos). Si bien los cambios en la energía durante la segregación de

hidrógeno en las interfases y superficies sugieren un decrecimiento de la energía por el hidrógeno segregado, la magnitud de este efecto puede ser demasiado pequeño para causar fractura por descohesión antes de la intervención de la fractura causada por un mecanismo de fragilización alternativo [BIR,90].

Tabla 2.1: Efectos del hidrógeno sobre la energía superficial

	Cambios fraccionales en las energías superficiales ($\Delta\gamma/\gamma$)			
Metal	**Fractura en equilibrio**	**Fractura fuera del equilibrio**	**Fractura intermitente (μ/100)**	**Fractura intergranular**
Ni [CHR,74]	0,53	$3,2 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	0,21
0,61		$1,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	0,25

2.1.3.1.5 Adsorción de hidrógeno para incrementar el movimiento y/o generación de dislocaciones

Beachem [BEA,72] sugirió que la segregación de hidrógeno, inducida por tensión en la cabeza de la fisura, ayuda al proceso de deformación plástica (ablandamiento por solución) lo cual conduce a la falla. Beachem ve a la fractura esencialmente como un proceso plástico el cual es ayudado por hidrógeno. Los distintos modos de "falla plástica" (intergranular, cuasiclivaje o coalescencia de microcavidades) son considerados como manifestaciones de las diferentes microestructuras. Durante mucho tiempo, el punto de vista presentado por Beachem recibió muy poca atención, hasta que Lynch [LYN,88] y Birnbaum y colaboradores [BIR,88] lo volvieron a considerar. Hoy en día se acepta que la FPH por medio de una "plasticidad local aumentada por hidrógeno" es un mecanismo de fractura viable. Este mecanismo está basado en experimentos de tracción sobre láminas delgadas en cámaras ambientales en microscopio electrónicos de transmisión (MET) en presencia de hidrógeno u otros gases y evidencia metalográfica. En un rango de temperaturas y velocidades de deformación, la presencia del hidrógeno en solución sólida disminuye las barreras al movimiento de las dislocaciones, con lo cual se incrementa la cantidad de deformación que ocurre en una región localizada adya-

cente a la superficie de fractura. El proceso de fractura es un proceso de falla plástica altamente localizada más que uno de fragilización.

Este mecanismo está siendo estudiado actualmente pues no está bien establecida una conexión detallada entre los efectos del hidrógeno sobre el comportamiento de las dislocaciones, la localización del deslizamiento y la FPH [BIR,94].

2.1.3.1.6 Formación de fases cuyas propiedades mecánicas difieren de las de la matriz

Existen sistemas metálicos que presentan FPH debido a la formación de hidruros por tensión o de otras fases relativamente frágiles (por ejemplo, martensitas) y la subsecuente fractura frágil de estas fases. Los requerimientos básicos son que estas fases sean estabilizadas por la presencia de hidrógeno y del campo de tensiones en la cabeza de la fisura, y que la fase que se forme sea frágil. El típico sistema que exhibe falla por este mecanismo es aquel que forma hidruros estables en ausencia de tensión. Es el caso de sistemas tales como el Nb, V, Ta, Zr, Ti y aleaciones basadas en estos metales, en los que el hidrógeno toma posiciones específicas de la red del metal formando hidruros los cuales bajan las propiedades mecánicas y la tenacidad del material o alteran sus dimensiones. Pero, también hay materiales (Ni y sus aleaciones, Pd y sus aleaciones y posiblemente los aceros inoxidables) que forman "pseudo-hidruros" bajo condiciones de alta fugacidad de hidrógeno. Estos "pseudo-hidruros" difieren de los verdaderos hidruros en que los átomos de hidrógeno están distribuidos en sitios intersticiales al azar en lugar de exhibir un orden de largo alcance. No se conocen las razones para el comportamiento frágil de estos "pseudo-hidruros", pero puede estar asociada con la formación de hidruros a lo largo del centro de las dislocaciones, los cuales actuarían como puntos de anclaje para las dislocaciones, limitando su movimiento e inhibirían la propagación de la fisura [BIR,90]. La FPH de aceros inoxidables metaestables (por ejemplo, tipo 304) fue asociada con la transformación aumentada por hidrógeno de la fase γ fcc a las fases martensíticas α' bcc y ε hcp. Además de estas fases martensíticas, los aceros inoxidables estables y metaestables exhiben, a altas concentraciones de hidrógeno, la formación de "pseudo-hidruros".

2.1.3.2 Revisión de los mecanismos de FPH

A pesar de los muchos mecanismos propuestos, tres de ellos parecen viables [BIR,94]: 1) la formación de hidruros inducidos por tensión y clivaje, 2) el de plasticidad localizada aumentada por hidrógeno y 3) la descohesión inducida por hidrógeno. Se ha establecido en forma definitiva, que el primero de estos modelos opera en aquellos sistemas que forman hidruros estables o hidruros que pueden ser estabilizados por la aplicación de un campo de tensiones. Este mecanismo está sustentado por observaciones microscópicas y cálculos termodinámicos. En estos sistemas formadores de hidruros se demostró que, bajo condiciones en las cuales no se puede formar el hidruro, la FPH ocurrirá por el segundo mecanismo enunciado anteriormente. El tercer mecanismo viable es el de descohesión relacionada al hidrógeno, en el cual las ligaduras atómicas en la cabeza de la fisura se rompen por la presencia de hidrógeno en solución sólida. Este mecanismo está sostenido por el hecho que en algunos sistemas que no forman hidruros, la FPH parece ocurrir en ausencia de deformación local significativa, por cálculos teóricos del efecto del hidrógeno sobre los potenciales atómicos y por argumentos termodinámicos. No se obtuvieron aún evidencias directas para este mecanismo y las mediciones realizadas sobre el efecto del hidrógeno sobre aspectos de pequeña deformación del potencial de la red no sugieren un "ablandamiento" de dicho potencial [BIR,94].

Todas las teorías de la FPH presentan un punto en común, hacia el cual se orienta una gran parte de las investigaciones actuales: la necesidad de tener sobre un defecto de la red una acumulación suficiente de hidrógeno. Para esto, el hidrógeno debe ser transportado hacia estos defectos, denominados "trampas", y alcanzar en ellos una concentración superior a una cierta concentración crítica.

Como toda fragilización necesita la formación y la propagación de una fisura, se define como concentración crítica de un defecto, C_K, al valor que debe alcanzar la concentración de hidrógeno atrapado, C_x, para iniciar una fisura.

Dado que la presencia de trampas es un requisito indispensable para la FPH, es de interés el conocimiento de la naturaleza y abundancia de las mismas en un dado acero.

2.2 Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros

2.2.1 Definición y clasificación de "trampas"

Los resultados de los estudios experimentales de la difusión de hidrógeno en hierro y aceros, aparecen en la literatura en términos de un coeficiente de difusión constante derivado de la suposición que la concentración de hidrógeno es gobernada por las leyes de Fick. La Figura 2.1 es una composición de valores publicados. Observamos que por encima de los 673 K (las rectas 2, 3, 4 y 5) los coeficientes de difusión son tres veces mayores que los valores correspondientes a bajas temperaturas (las rectas 6, 7 y 8). Además, a bajas temperaturas los datos son más divergentes [MCN,63].

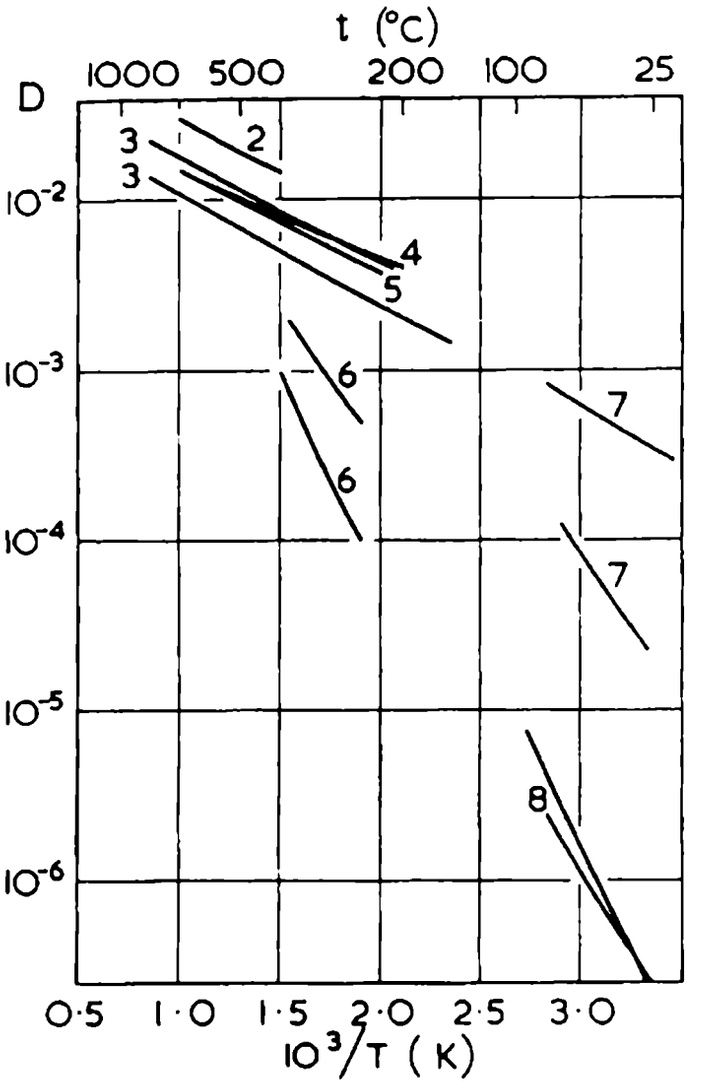


Figura 2.1: Datos publicados para el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro y aceros [MCN,63]. El coeficiente de difusión aparente está expresado en cm^2/min.

Darken y Smith [DAR,49] fueron los primeros en suponer la existencia de sitios extraordinarios o "trampas", además de los sitios intersticiales u ordinarios de la red. Las trampas, sitios ávidos de hidrógeno, actúan reteniendo los átomos de este elemento que difunden por un mecanismo de saltos, entre intersticios, demorando así el proceso de difusión.

En el caso de los aceros, prácticamente cualquier defecto o imperfección en la microestructura del material podría ser una trampa. Se han mencionado como posibles trampas a: vacancias, heteroátomos [KUM,74], dislocaciones [KUM,74] [GIB,67] [ORI,70] [CHO,83], bordes de grano [LAU,74], microcavidades [KUM,74] [ORI,70] [CHO,83] [MCN,63], interfases ferrita-carburo [KAS,74], etc.

Un sitio de atrapamiento puede ser considerado desde el punto de vista "termodinámico" o de Oriani [ORI,70] o desde el punto de vista "físico" o de Pressouyre [PRE,79]. Oriani propuso que una trampa es un sitio de la red metálica en el cual la energía libre para el hidrógeno es mucho menor que en los intersticios (Figura 2.2).

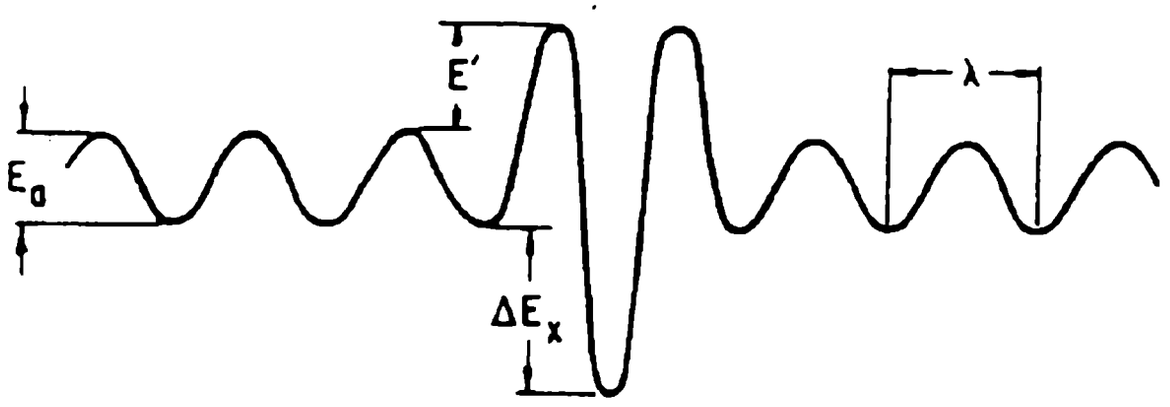


Figura 2.2: Modelo de un sitio de atrapamiento según Oriani [ORI,70]

Pressouyre [PRE,79], considerando la naturaleza física de las trampas, las clasificó en tres categorías (Figura 2.3):

- Trampa "atractiva", donde el hidrógeno está sometido a fuerzas de atracción que pueden tener diversos orígenes:

1. Fuerzas electrónicas: Dado que el hidrógeno se disuelve en el hierro, cediendo su electrón en exceso al gas de electrones del metal, todo defecto que introduzca una vacancia electrónica atrae al hidrógeno a fin de alcanzar la neutralidad local. En el hierro, este es el caso para las impurezas atómicas de elementos que están localizados a la izquierda de aquel en la Tabla Periódica.
2. Fuerzas debidas a campos de tensiones: La red está físicamente distorsionada (estas trampas también tienen un carácter físico). Es, por ejemplo, el caso de una dislocación de borde donde el hidrógeno permanece más tiempo en una región traccionada que en una comprimida, por lo tanto, migraría hacia y sería atrapado por el centro de dilatación.
3. Fuerzas debidas a un gradiente de temperatura: Ya que la solubilidad se incrementa con el incremento de la temperatura, el hidrógeno será atraído hacia las regiones más calientes del material, tales como, por ejemplo, las últimas regiones de un lingote que se está solidificando.

La Figura 2.3.a representa esquemáticamente a una trampa atractiva. El rango de la fuerza atractiva para la trampa de origen electrónico debería ser pequeño, mientras que para los otros dos casos estaría en relación con el gradiente de tensión o de temperatura.

- Trampa "física", resulta de una discontinuidad física de la red donde la presencia de hidrógeno está favorecida energéticamente. Ejemplos típicos de este tipo de trampas son las cavidades, las interfases (inclusión-matriz, partícula-matriz), los bordes de grano, el centro de una dislocación de borde, etc.. Idealmente, una trampa puramente física puede visualizarse como en la Figura 2.3.b. La diferencia con la trampa atractiva es que el átomo de hidrógeno en A no es más atraído hacia B que hacia C.
- Trampa "mixta" (Figura 2.3.c), corresponde a un caso intermedio de las dos anteriores. Un caso típico son las dislocaciones de borde: el carácter atractivo proviene del campo de tensiones de tracción y, el carácter físico, está dado por la discontinuidad de la red en el centro de la dislocación. En realidad, es difícil encontrar trampas que sean puramente atractivas o puramente físicas.

Las trampas también pueden clasificarse por su carácter de reversibilidad que expresa la probabilidad de que un átomo de hidrógeno pueda salir de ella, en condiciones bien definidas (por ejemplo, temperatura) [PRE,82]. Luego, se puede considerar trampas reversibles a aquellas que, en todo momento, tienen atrapada una cantidad de

hidrógeno que está en equilibrio con el hidrógeno difusible en su vecindad (equilibrio local) y trampas irreversibles a aquellas en las que el hidrógeno atrapado no está en equilibrio con el hidrógeno que difunde [PRE,79].

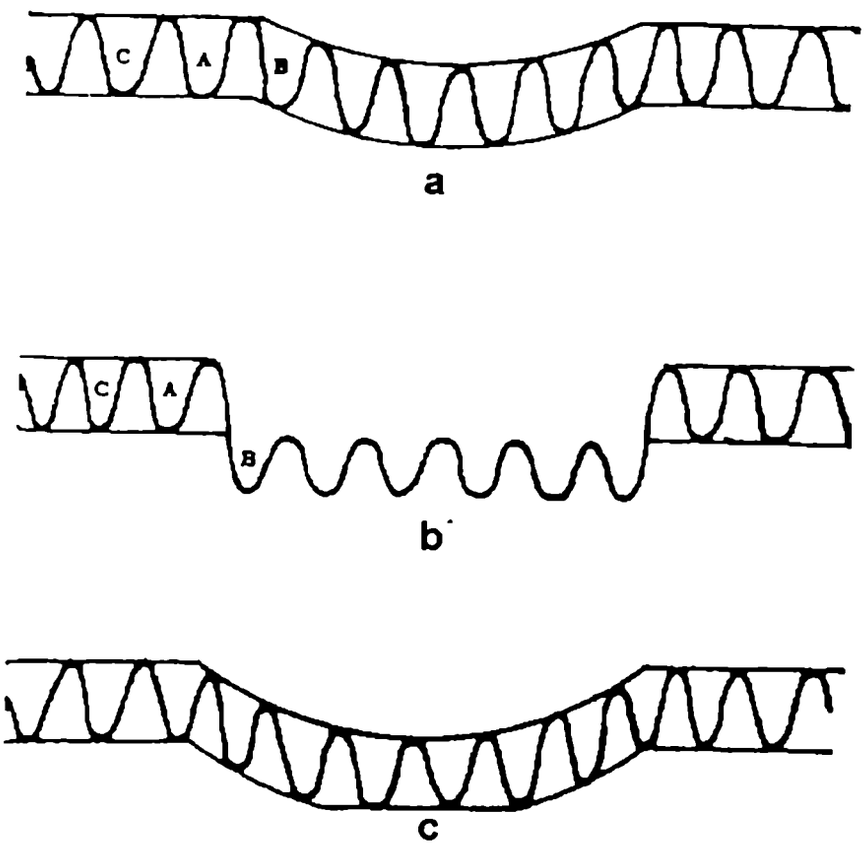


Figura 2.3: Clasificación de los distintos tipos de trampas según Pressouyre [PRE,79]. a: trampa atractiva, b: trampa física y c: trampa mixta.

Las diferencias entre trampas reversibles e irreversibles son fundamentales para una mejor comprensión de los mecanismos de la FPH. Por otro lado, hay trampas que en ciertas condiciones son irreversibles y guardan su hidrógeno, y otras que no lo hacen, o sea, que actúan como reversibles. Por definición, una trampa irreversible será siempre un pozo de hidrógeno. Por el contrario, una reversible podrá ser un pozo, pero también una fuente de hidrógeno [PRE,82].

Todas las razones enunciadas precedentemente permiten identificar y analizar las características del atrapamiento en un acero. La Tabla 2.2 da una idea de las trampas que se conocen [PRE,79].

Tabla 2.2: Clasificación de las trampas en los aceros ferríticos a 298 K [PRE,79].

Tipo de trampa	**Ejemplo**	**Energía de interacción (kJ/mol)**	**Carácter de la trampa**
Sitio intersticial de la red	-	7,7	Por definición, la más reversible
Trampas atómicas	Ti	26	reversible
Trampas unidimensionales	dislocaciones	24 - 30 (valor medio)	reversible
	punto triple	> 77	probablemente irreversible
Trampas bidimensionales	Interfases partícula-red: TiC Fe_3C MnS	78- 95	irreversible
	bordes de grano	29 - 58	mixta
	superficies internas	68 - 96	mixta
Trampas tridimensionales	cavidad	> 29	mixta
	partículas	-	mixta

2.2.2 Modos de transporte de hidrógeno

Actualmente se conocen tres modos de transporte de hidrógeno en acero [PRE,82]:

- Difusión por saltos intersticiales.
- Transporte por dislocaciones en atmósferas de Cottrell.
- Cortocircuitos de difusión.

La difusión por saltos intersticiales es la difusión normal del hidrógeno en los intersticios de la red (sitios tetraédricos u octaédricos). Esta difusión sigue, en regla gene-

ral, las leyes de Fick, salvo en las estructuras ferríticas a temperatura ambiente donde el atrapamiento reversible es importante. El transporte por dislocaciones interviene cuando hay deformación plástica. En éste caso, el hidrógeno sigue al centro de la dislocación en su movimiento (por ejemplo, en el campo de tensiones de tracción de la dislocación de borde). Por último, el cortocircuito de difusión es un lugar de la red donde la difusión es más rápida (por ejemplo, en el caso de bordes de grano en un acero austenítico o de la ferrita en un austeno-ferrítico). Las características de cada modo se resumen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Características de los diferentes modos de transporte del hidrógeno en los aceros ferríticos a 298 K [PRE,82]. El parámetro x representa la distancia recorrida, al cabo de un minuto y a 298 K, x_d^{α} es la distancia recorrida difundiendo en hierro α ($D \approx 10^{-6}$ cm^2/seg) y , x_d^{γ} en hierro γ ($D \approx 10^{-11}$ cm^2/seg).

Modo de transporte	**Energía de interacción H - modo de transporte (kJ/mol)**	**Relación para t = 60 seg a 298 K**	**Cantidad transportada (át H/cm)**	**Parte de la red implicada**
Difusión	7,7	$x/x_d^{\alpha} = 1$	10^3 - 10^4	Toda la red
Dislocación	24 - 29	$x/x_d^{\alpha} = 10^4$	10^7	En donde hay deformación plástica
Cortocircuito de difusión	Ejemplo: ferrita en austenita: 7,7	$x/x_d^{\gamma} = 3 \times 10^2$	10^3 - 10^4	Limitado al cortocircuito

En los datos que aparecen en la Tabla 2.3, en el caso de difusión se considera, para la cantidad de hidrógeno transportada, un frente "lineal" de difusión, para una mejor comparación con una línea de dislocación.

Comparando el transporte por difusión con el transporte por medio de dislocaciones, resulta que este último es mucho más rápido (10^4 veces más), transporta mucho más hidrógeno (10^3 - 10^4 veces más) y el hidrógeno está más "enganchado" a las dislocaciones que al frente de difusión.

2.2.3 Modelos para describir el efecto de las trampas sobre el coeficiente de difusión

Se han desarrollado muchos modelos para describir el efecto del atrapamiento sobre el coeficiente de difusión de hidrógeno. Las bases físicas de cada modelo incluyen: difusión y reacciones de tipo químico [MCN,63], [IIN,82]; equilibrio entre el hidrógeno que difunde y el atrapado [ORI,70]; estadística [KOI,74], [MCL,79] [LEB,83]; analogías eléctricas [PRE,78]; simulaciones por el método de Monte Carlo [KIR,87].

Sin embargo, hay que tener mucho cuidado al aplicarlos a datos experimentales debido a la dificultad de identificar la trampa responsable del efecto observado. Además, hay que tener bajo control otros efectos que pueden afectar la difusividad (efectos superficiales, etc.). Antes de comentar los distintos modelos, describiremos el ensayo más empleado para obtener el coeficiente de difusión de hidrógeno en un metal: el ensayo de permeación. Dicho ensayo consiste en hacer atravesar por una membrana plana, el hidrógeno generado en una de sus caras (electrolíticamente, hidrógeno gaseoso) y medir, con el transcurso del tiempo el flujo de hidrógeno que emerge por la otra cara, bajo las condiciones:

$C = 0$	$0 \leq x \leq a$	$t = 0$
$C = C_0$	$x = 0$	$t > 0$
$C = 0$	$x = a$	$t > 0$

En condiciones normales de difusión simple, la corriente de hidrógeno es

$$i_s = i_\infty \left\{ 1 + 2 \sum_{n \geq 1} (-1)^n \exp\left(- \frac{Dn^2\pi^2}{a^2} t \right) \right\} \qquad (2\text{-}2)$$

la cual aparece graficada en la Figura 2.4 y recibe el nombre de "transitorio de crecimiento".

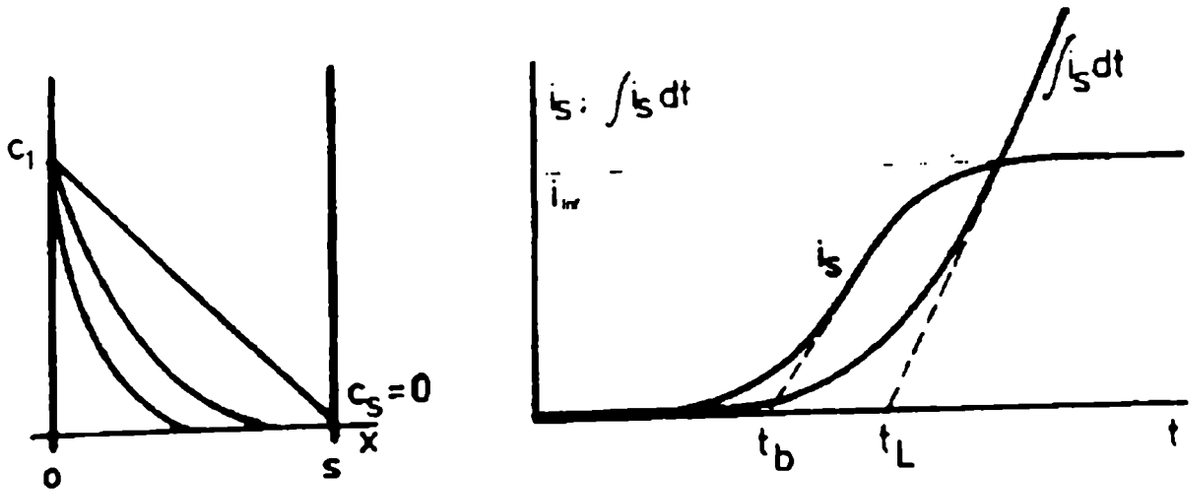


Figura 2.4: Transitorio de crecimiento en un ensayo de permeación [BOE,76].

La técnica de la permeación de hidrógeno permite obtener el coeficiente de difusión de hidrógeno "aparente" o "fenomenológico", nombre que se le da para diferenciarlo del que correspondería a la red libre de defectos. El valor de dicho coeficiente dependerá del método considerado para calcularlo y, por lo tanto, su valor absoluto no tiene gran significado físico. Las diferencias entre los modos de cálculo son raramente mencionados [BRA,83] y la mayoría de las veces los autores muestran los valores calculados por un solo método. Sin embargo, una vez que se eligió el método para determinarlo, el estudio de su evolución con los cambios microestructurales de un acero permite obtener información sobre el atrapamiento del hidrógeno en el material.

La cantidad total de hidrógeno que emerge del lado de detección es $\int i_s\, dt$. La pendiente de esa curva es constante cuando i_s es constante. La intersección sobre el eje del tiempo de la extrapolación de la línea recta, es el llamado "tiempo de retraso", t_L, (en inglés, "time lag") cuyo valor es $a^2/6\ D$. El coeficiente también se puede obtener a partir del tiempo correspondiente al punto de inflexión (t_i) de la curva i_s, ya que $D = \ln 16\ a^2/3\ \pi^2\ t_i$, o de la intersección de la tangente al punto de inflexión con el eje de las abscisas, donde se obtiene el "tiempo de pasaje" (en inglés, "break-through time"), t_b, y se verifica que $D = a^2/2\ \pi^2\ t_b$ [BOE,76]. Los tiempos mencionados anteriormente están indicados en la Figura 2.4. Si no se pueden determinar esos tiempos, se puede utilizar el llamado tiempo de salida, $t_s = a^2/\ 15{,}3\ D$, que es el tiempo que corresponde al pie de la curva [BRA,83].

Si en el ensayo de permeación, una vez que se llega al estado estacionario, se interrumpe la carga en el lado de generación de hidrógeno, de modo tal que en todo momento se verifica que la concentración de hidrógeno es nula en ambos lados de la muestra para todo tiempo, en condiciones normales de difusión simple, la corriente de hidrógeno es

$$i_s = i_\infty \left\{ 2 \sum_{n \geq 1} (-1)^n \exp\left(- \frac{D n^2 \pi^2}{a^2} t \right) \right\} \qquad (2\text{-}3)$$

la curva i_s que se obtiene como función del tiempo recibe el nombre de "transitorio de decaimiento" o "curva de evolución".

Una de las teorías más completas que se han formulado para tener en cuenta el efecto de las trampas sobre la difusión de hidrógeno es la de McNabb y Foster [MCN,63] quienes supusieron que el metal contiene una población de trampas uniformemente distribuidas, que pueden pertenecer a una de tres familias clasificadas de acuerdo a la tenacidad con que mantengan un átomo capturado. La primera categoría tiene trampas con una energía de atrapamiento tan débil que su efecto es despreciable y la segunda categoría está formada por trampas que los átomos de hidrógeno cautivos pueden ser considerados como sacados en forma permanente del proceso de difusión en los intervalos de tiempo y temperaturas considerados. Luego, las trampas pertenecientes a la tercera familia son las que perturban realmente el proceso de difusión. Considerando, entonces, un solo tipo de atrapamiento en la que cada trampa admite un solo átomo de hidrógeno, obtuvieron un término adicional a la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick y, por otro lado, teniendo en cuenta la velocidad de intercambio de átomos de hidrógeno entre las poblaciones atrapada y difundiendo, obtuvieron otra ecuación para la velocidad de incremento de la población atrapada como la diferencia entre las velocidades de captura y de liberación:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_L}{\partial t} + N_x \frac{\partial \theta_x}{\partial t} &= \nabla \left(D \nabla C_L \right) \\ \frac{\partial \theta_x}{\partial t} &= k C_L \left(1 - \theta_x \right) - p \theta_x \end{aligned} \qquad (2\text{-}4)$$

donde C_L es la concentración de hidrógeno en red, N_x el número de trampas por unidad de volumen, θ_x la fracción de trampas ocupadas, k es un parámetro tal que el número de átomos capturados por segundo en δV es $kC_LN_x(1-\theta_x)\delta V$ y p es la probabilidad media que una trampa del tercer tipo conteniendo un átomo de hidrógeno, lo suelte antes que haya pasado un segundo. Postularon que p es dependiente de la temperatura y de la naturaleza de la trampa, pero independiente de la concentración del hidrógeno difundiendo o atrapado. El número de átomos de hidrógeno liberados en un segundo en el volumen δV es proporcional al número de trampas ocupadas y está dado por $p\theta_xN_x\delta V$. D es considerado isótropo e independiente de C_L, de θ_x y del tiempo.

Intentando resolver analíticamente las ecuaciones (2-4), las adimencionalizaron resultando

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \nabla^2 u$$
$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \lambda u - \nu \omega u - \mu \omega \qquad (2\text{-}5)$$

donde u: concentración relativa = C_L/C_0 (C_0: concentración de referencia de los átomos difundiendo); ω: concentración atrapada relativa = θ_xN_x/C_0; τ: tiempo reducido = Dt/a^2; a: espesor de la muestra; X: distancia relativa = x/a. Los parámetros λ, μ y ν describen las velocidades a las cuales los átomos son capturados y liberados de las trampas, definidos como: $\lambda = N_xka^2/D$; $\mu = pa^2/D$ y $\nu = C_0ka^2/D$.

Los parámetros λ, μ y ν controlan la naturaleza general de las ecuaciones de difusión. Si $\lambda = \mu = \nu = 0$, las ecuaciones se reducen a las ecuaciones de difusión simple (sin atrapamiento) con un coeficiente de difusión constante. Si $\mu = 0$, las ecuaciones describen atrapamiento reversible o reacción química.

McNabb y Foster consideraron el problema de difusión acompañada por atrapamiento en términos muy generales, formulando el problema para varias geometrías de la muestra y varios arreglos experimentales. Las ecuaciones diferenciales fueron resueltas con dificultad obteniendo soluciones generalmente aproximadas válidas para distintos rangos de los parámetros $\alpha = N_x\,k/p$ y $\beta = C_L\,k/p$.

En general, este modelo incluye en su formulación cinco parámetros a determinar (D, N_x, k, p y C_0) por ajuste con los datos experimentales, por lo que su utilidad es rela-

tiva. Sin embargo, en el caso particular de tener una muestra gruesa, definida así cuando a es tal que $D/a^2 << p$ y C_0k, McNabb y Foster demostraron que los cambios locales en u son tan lentos que u y ω tienen tiempo de alcanzar proporciones de equilibrio. Además, si las experiencias son realizadas a bajas concentraciones, obtuvieron un coeficiente de difusión aparente:

$$D = \frac{D_L}{1 + N_x \frac{k}{p}} \qquad (2\text{-}6)$$

con el que pudieron explicar la variabilidad en los valores publicados así como también el hecho que estos valores fueran más bajos a temperatura ambiente que los esperados extrapolando la curva obtenida a altas temperaturas: el coeficiente de difusión aparente no es sólo menor que el de la red, sino también, varía con N_x, decreciendo a medida que N_x aumenta.

Caskey y Pillinger [CAS,75] fueron los primeros en publicar una solución numérica de las ecuaciones de McNabb y Foster, mediante el método de diferencias finitas. Variando los parámetros de atrapamiento, generaron tablas de concentraciones de hidrógeno atrapado y difundiendo en un ensayo de permeación, así como también, tablas de velocidades de permeación. Graficando estas últimas sacaron conclusiones sobre como el atrapamiento influenciaría sobre la difusión de hidrógeno en presencia de trampas. Caskey y Pillinger demostraron que, como el atrapamiento modificaría el curso de los experimentos, los coeficientes de difusión calculados comúnmente a partir de los resultados de los ensayos de permeación por el método del tiempo de retraso usando expresiones derivadas de la teoría de la difusión simple, serían inválidos. Medir un coeficiente de difusión a través de t_R cuando hay trampas no serviría para detectar la presencia de las mismas. Sin embargo, serviría para detectar atrapamiento cuando se use para calcular el coeficiente de difusión de muestras con distinto grado de atrapamiento. Thomas y Stern [THO,81] presentaron un esquema computacionalmente más eficiente que el de Caskey y Pillinger, ya que requiere menos memoria manteniendo el mismo orden de precisión.

Oriani [ORI,70] reformuló la teoría de McNabb y Foster suponiendo un equilibrio local entre la población de hidrógeno atrapada y la que difunde. Postuló que la red tiene

dos tipos de sitios: 1) normales, la vasta mayoría, caracterizados por la entalpía normal de solución ΔH^0 con respecto a una atmósfera de H_2 y 2) trampas, energéticamente favorables para ser ocupadas por el hidrógeno, en menor fracción que los sitios anteriores.

La ecuación $H \leftrightarrow H_x$, ΔE_x; representa la transferencia de hidrógeno de un sitio normal a una trampa con un cambio de energía ΔE_x, una cantidad negativa. Se supone que $N_x << N_L$, donde N_L es el número de sitios normales de la red por unidad de volumen. Luego, la población atrapada no reduce la sección transversal de difusión de la red normal, entonces:

$$J = D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \qquad (2\text{-}7)$$

Sin embargo, en la mayoría de las experiencias lo que se mide es la concentración total de hidrógeno, C_T, o sea,

$$J = D \frac{\partial C_T}{\partial x} \qquad (2\text{-}8)$$

Suponiendo que la población atrapada está en equilibrio con la población en los sitios normales de la red, no solamente en el estado estacionario (J = 0) sino también en toda la difusión, el equilibrio se puede expresar por la constante de equilibrio $K = \frac{a_x}{a_L}$ (a: actividad). Suponiendo que las poblaciones son finitas y que no hay interacción entre sitios ocupados, la actividad se puede expresar como $a_i = \frac{\theta_i}{1-\theta}$; donde $C_x = \theta_x N_x$ y $C_L = \theta_L N_L$.

Considerando que $\theta_L << 1$ queda

$$K = \frac{1}{\theta_L}\left(\frac{\theta_x}{1-\theta_x}\right) \qquad (2\text{-}9)$$

Luego

$$D = D_L \frac{C_L}{C_L + C_x(1-\theta_x)} = \frac{D_L}{1 + \frac{N_x N_L K}{(N_L + KC_L^2)}} \qquad (2\text{-}10)$$

donde la difusividad fenomenológica es función de C_L. Luego, las soluciones de la ecuación de difusión no se pueden usar para obtener la difusividad efectiva, pero si se las usa uno obtiene un coeficiente de difusión el cual es distinto para distintos experimentos y cuyos valores coincidirían en ausencia de trampas.

Si $\theta_x << 1$, entonces

$$D = D_L \frac{C_L}{C_T} = \frac{D_L}{1 + K\frac{N_x}{N_L}} \qquad (2\text{-}11)$$

y D puede medirse, por ejemplo, del método del tiempo de retraso, t_R.

Si $\theta_x \cong 1$, entonces $D = D_L$ y se vuelve a recuperar la hipótesis de McNabb y Foster que, en el caso de tener atrapamiento profundo, éste no altera la difusión.

La suposición de equilibrio no vale si el tiempo en el cual cambia δC_L no es suficientemente largo para acompañar al cambio en la población atrapada. A partir de esto, Oriani evaluó el rango de validez del tratamiento planteado y resultó que, para temperaturas cercanas a la ambiente y restringiendo el modelo al caso en que E' = 0 (E': energía en el punto de ensilladura, Figura 2.2), la condición de equilibrio deja de valer cuando $-\Delta E_x \leq 67$ kJ/mol.

Oriani aplicó su teoría a trabajos anteriores y, si bien en muchos de ellos no contaba con todos los datos requeridos por su teoría, fue sorprendente que el valor de la energía de atrapamiento resultó de - 25 kJ/mol para todos los casos. Además, ΔE_x se incrementaba con la deformación en frío y con el incremento del nivel de resistencia de los aceros. De manera similar, N_x, para los aceros que no recibieron deformación en frío fue del orden de 10^{19} cm^{-3} . También había una tendencia a que N_x aumentara con el incremento del contenido de carbono o el incremento del nivel de resistencia del acero.

El valor de ΔE_x obtenido por Oriani fue parecido al valor calculado por Gibala [GIB,67] para la interacción entre el hidrógeno y el centro de las dislocaciones (27 kJ/mol), lo cual podría conducir a que los sitios que actuarían como trampas para el hi-

drógeno serían las dislocaciones. Sin embargo, si N_x es del orden de 10^{19} cm^{-3} se necesitaría una densidad de dislocaciones de 10^{11} cm^{-2} para alcanzar ese valor, y en un acero no trabajado en frío la densidad es de 10^{6} a 10^{10} cm^{-2}. Luego, se necesitaría la contribución de otro tipo de trampa. Las interfases sólido-sólido probablemente representen los sitios de atrapamiento predominante para el hidrógeno en aceros que no han sido trabajados en frío [ORI,70].

Oriani enunció que es obvio el concepto de multiplicidad de trampas para el hidrógeno disuelto. Consideró que el simple análisis desarrollado, caracterizado por átomos de hidrógeno no interactuantes en un problema de trampas de un solo tipo, es inadecuado para comprender la situación. Sin embargo, se pueden ganar ideas en una aplicación juiciosa. Se pueden hacer análisis más realistas y más complicados, pero es importante:

- Controlar y medir la fugacidad del ambiente: las experiencias con carga gaseosa son preferidas a la carga electroquímica.
- Para un número razonable de sitios de atrapamiento, la carga gaseosa ofrece un régimen con θ_x bajo. En estos casos es más fácil analizar la cinética.
- La microestructura del acero usado debe ser cuidadosamente controlada y caracterizada tanto química como morfológicamente.
- Restringir, dentro de lo posible, la variedad del tipo de trampas.
- Controlar rigurosamente las condiciones superficiales para impedir la impedancia en la permeación.
- La geometría de las muestra debe ser la apropiada para poder aplicar las soluciones matemáticas empleadas en el análisis.

Koiwa [KOI,74] mencionó que en el caso de tener trampas de dimensión atómica, no se pueden utilizar los modelos presentados anteriormente debido a que estos se basan en la resolución de las ecuaciones de difusión en un medio continuo.

En su modelo, Koiwa obtuvo el coeficiente de difusión para átomos de impurezas intersticiales en una red bcc. Consideró a las trampas como átomos substitucionales distintos a los de la red, distribuidos al azar. Obtuvo una expresión para el coeficiente de difusión aparente casi idéntica a las obtenidas anteriormente por Oriani y por McNabb y Foster.

McLellan [MCL,79] utilizó la estadística a primeros vecinos y la teoría de la velocidad de reacción, para calcular el efecto sobre la funciones termodinámicas y el comportamiento en la difusión de la interacción de intersticiales con las trampas. En el caso de soluciones diluidas, McLellan obtuvo la misma expresión para el coeficiente de difusión obtenida por Oriani (ecuación 2-11), pero con el denominador al cuadrado. Ambas expresiones están basadas en la teoría de la velocidad de reacción clásica, pero la ecuación (2-11) fue obtenida considerando un átomo intersticial aislado, mientras que la de McLellan consideró un conjunto de sitios intersticiales en equilibrio con complejos activados. Farkas [FAR,83] demostró que la aproximación de Oriani es mucho más realista ya que, si bien McLellan sugiere que su aproximación es más razonable debido a que tiene en cuenta el efecto del ambiente químico sobre la especie que difunde, no consideró el efecto de este ambiente sobre los complejos activados. Además, cuando se comparan ambos modelos con los que se obtendrían usando McNabb y Foster, por medio de la solución numérica de Caskey y Pillinger, los resultados coinciden con los de Oriani y difieren con los de McLellan [FAR,82].

Pressouyre y Bernstein [PRE,78] utilizaron una analogía eléctrica basada en la similitud que existe entre la habilidad de un capacitor de almacenar electrones y la de una trampa de retener átomos de hidrógeno. La analogía consiste en un red de resistencias y capacitores equivalentes en el caso real a un monocristal que consiste de capas de planos atómicos con resistencias representando la barrera a la difusión normal y capacitores representando la habilidad de atrapamiento. Separaron a los sitios donde puede ir el hidrógeno en sitios donde ocurre el atrapamiento normal tal como las dislocaciones, impurezas, vacancias, bordes de grano, etc., y sitios de atrapamiento extraordinarios, los cuales no están normalmente presentes en un material sin alear. La expresión que obtuvieron para el coeficiente de difusión coincidió con la obtenida por Oriani.

Kirchheim [KIR,87], utilizando el método de Monte-Carlo, simuló la difusión de intersticiales en redes conteniendo trampas de diferentes profundidades y barreras. Los cálculos revelaron que la ocupación de un sitio por un intersticial no está solamente determinado por la energía de ligadura en la posición de equilibrio, sino también, por la altura de las barreras vecinas (influenciados por el valor de E'). Sin embargo, para el caso límite de concentraciones diluidas, la expresión para el coeficiente de difusión calculado por este método coincidió con la expresión obtenida por Oriani cuando E' = 0.

Leblond y Dubois [LEB,83] reemplazaron la primera ley de Fick por la expresión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla\left[DS\nabla\left(\frac{C}{S}\right)\right] \qquad (2\text{-}12)$$

donde S es la solubilidad del hidrógeno. La razón que dieron para justificar esta modificación radicó en el hecho que, en el equilibrio, se verifica que C = S. Nuevamente, en el caso de tener concentraciones diluidas, el coeficiente de difusión efectivo tomó una forma análoga a la del modelo de Oriani.

2.2.4 Revisión de los modelos planteados para describir el efecto de las trampas sobre el coeficiente de difusión

McNabb y Foster fueron los primeros en desarrollar un modelo considerando la difusión de hidrógeno en presencia de un solo tipo de trampas y, a pesar de que partieron con hipótesis muy simplificadas, la dificultad en la resolución de las ecuaciones hace que dicho modelo no pueda ser fácilmente aplicable a las experiencias de difusión.

La resolución de las ecuaciones de Fick con el término de atrapamiento mediante el método de las diferencias finitas, hecho por Caskey y Pillinger y mejorado por Thomas y Stern, permitieron sacar características generales de la permeación de hidrógeno a través de un metal. Sin embargo, debemos recordar que estas conclusiones se obtuvieron por combinaciones arbitrarias de los parámetros λ, μ y ν elegidos de forma tal que cubran el rango del comportamiento esperado para la mayoría de los metales basados en datos publicados para difusividades, densidad de trampas, velocidades de captura y de liberación. Por lo tanto, consideramos que las conclusiones pueden ser muy interesantes para ver la influencia de esos parámetros en la difusión, pero creemos que fue Oriani, el que suponiendo un equilibrio local entre la población atrapada y la que difunde, hizo que el modelo creado por McNabb y Foster fuera aplicable a las experiencias, sin necesidad de ajustar tantos parámetros.

En realidad, consideramos que lo bueno de la publicación de Oriani [ORI,70], tan mencionada en la literatura, no radica en la originalidad ya que McNabb y Foster llegaron a la misma expresión de Oriani en el caso en que existe equilibrio entre a población atrapada y la que difunde y baja concentración (comparar las ecuaciones 2-6 y la 2-11 donde, para Oriani, $k/p = K/N_L$), sino más bien en descubrir que el dominio de validez de

la hipótesis de equilibrio es muy extenso para los sistemas que interesan (vale el postulado de equilibrio local a 300 K si $\Delta E_x \leq 67$ kJ/mol). La aplicación de su análisis a datos experimentales le dan gran peso a su trabajo. De gran importancia son también las sugerencias que formuló para tener en cuenta al realizar las experiencias de permeación.

Creemos que los otros modelos son aplicables a casos particulares, como por ejemplo el de Pressouyre y Bernstein [PRE,78] o bien, llegan a expresiones más cercanas a la realidad, pero imposible de aplicarlas a las experiencias y de las cuales solo pueden sacarse tendencias generales.

Lo más natural sería pensar que en un acero existen múltiples trampas para el hidrógeno disuelto, que puede haber interacción entre los átomos de hidrógeno, que para una trampa no necesariamente hay una sola energía sino una distribución de energías en su entorno, etc. Un simple análisis como el planteado por Oriani, parecería inadecuado para aplicar a casos reales. Sin embargo, una aplicación juiciosa, como menciona Oriani en su publicación, nos conducirá a ganar ideas de la interacción hidrógeno-defectos y así contribuir al estudio de la FPH.

2.3 Aceros ferríticos versus aceros austeníticos

Los aceros ferríticos, de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), son los más perjudicados por el hidrógeno a temperatura ambiente. Los efectos nocivos del hidrógeno sobre estos materiales se evidencian en la pérdida de ductilidad, en la disminución en la capacidad de carga aplicada y en el alargamiento a la fractura. La susceptibilidad al hidrógeno está fuertemente afectada por la microestructura, disminuyendo en el orden de los siguientes tratamientos térmicos: templados (estructura martensítica sin revenir), aceros normalizados (perlitas), aceros normalizados y revenidos, aceros templados y revenidos [BRA,83].

Durante muchos años se pensó que los aceros de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) no eran muy sensibles al hidrógeno, debido a que la difusividad del hidrógeno en estas estructuras es mucho menor que en las estructuras bcc. El empleo de aceros austeníticos (fcc) a altas temperaturas y los problemas encontrados, suscitaron un flujo de estudios sobre estos materiales, cuya permeabilidad al hidrógeno es equivalente a la de los aceros ferríticos desde los 473 K.

Existen muchas similaridades entre la FPH de los aceros de bajo carbono y los aceros austeníticos. Los ejemplos clásicos de la FPH de los aceros de bajo carbono muestran que el grado de fragilización 1) se incrementa con el incremento del contenido de hidrógeno, 2) es máxima a temperatura ambiente y 3) decrece con el incremento de las velocidades de deformación. Estudios paralelos realizados en aceros inoxidables austeníticos muestran dependencias similares con el contenido de hidrógeno, temperatura y velocidad de deformación [LOU,74].

La solubilidad del hidrógeno en la austenita es mucho más importante que en la ferrita. Las solubilidades en equilibrio con una atmósfera de hidrógeno y a temperatura ambiente son 1 y 0,001 ppm para la austenita y el hierro, respectivamente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el atrapamiento por dislocaciones, bordes de grano, interfases precipitado-matriz, etc, aumenta la solubilidad del hidrógeno en los metales [HAB,82].

El coeficiente de difusión de hidrógeno en la estructura ferrítica es más importante que en la martensítica. La Tabla 2.4 mostramos los valores de la solubilidad y la difusividad para ambas estructuras.

Tabla 2.4: Correlaciones entre la solubilidad y el coeficiente de difusión con la temperatura de la carga de hidrógeno para la austenita y la ferrita [HAB,82].

	Aceros austeníticos	**Aceros ferríticos**
Solubilidad [ppm]	$14{,}1\ p^{1/2} \exp(-800/T)$	$42{,}2\ p^{1/2} \exp(-3300/T)$
Difusividad [cm^2/seg]	$1{,}0 \times 10^{-3} \exp(-5700/T)$	$0{,}78 \times 10^{-3} \exp(-950/T)$
Energía de interacción hidrógeno-dislocación [kJ/mol]	~13	~27

En los aceros inoxidables austeníticos, debido a que la energía de activación de la difusión es elevada (~ 50 kJ/mol), el atrapamiento reversible, caracterizado por energías de interacción del orden de 20 - 30 kJ/mol, influye poco en la difusión del hidrógeno en la red. Por el contrario, en los aceros ferríticos, las trampas reversibles modifican de manera importante la difusión de hidrógeno en el material [BRI,85].

Cuando las aleaciones fcc se deforman plásticamente, la distribución de dislocaciones obtenidas depende de la facilidad con que las mismas puedan realizar deslizamiento cruzado desde un plano {111} a otro plano de deslizamiento conjugado. Para que ocurra un deslizamiento cruzado, una dislocación disociada tiene que asociarse, y la facilidad con que esto pueda ocurrir depende de la distancia que separa a las dos mitades de la dislocación parcial. La región entre las dos partes de la dislocación parcial consiste en una falla de apilamiento y puede ser considerada como cuatro capas de material hcp (estructura hexagonal compacta). La energía para producir la mencionada falla recibe el nombre de energía de falla de apilamiento (EFA). Luego, la EFA es una medida de la estabilidad de la fase fcc con respecto a su contrapartida hcp. Una alta EFA implica una alta estabilidad; una baja EFA una tendencia a transformar. La distribución de dislocaciones durante la deformación plástica está controlada por la EFA: bajos valores de EFA tenderán a promover arreglos de dislocaciones coplanares mientras que altos valores de EFA conducirán a una distribución en celdas de dislocaciones [GOR,77].

El mecanismo de deformación plástica de las aleaciones ferríticas se produce mediante el deslizamiento de dislocaciones perfectas del tipo 1/2<111>, en general, sobre cualquier plano cristalográfico que contenga esa dirección. Esto conduce a la formación de una estructura celular de dislocaciones a medida que la deformación aumenta [HAZ,95].

Cuando las dislocaciones tienen un movimiento coplanar son bloqueadas por las interfases presentes en el material (por ejemplo, bordes de grano o de macla, segundas fases, etc.) en las cuales las dislocaciones se van apilando generando zonas de altas tensiones. El deslizamiento cruzado reduce la tendencia al apilamiento de las dislocaciones. Existe una correlación entre el tipo de deslizamiento y la susceptibilidad a la FPH. En materiales con alta EFA, debido al deslizamiento cruzado, la deformación es más homogénea y durante la misma las dislocaciones llevan el hidrógeno distribuyéndolo por todo el material. Pero si la EFA es baja, el movimiento coplanar hace que las dislocaciones acumulen hidrógeno en los bordes donde son trabadas.

En los aceros de bajo carbono el movimiento coplanar de dislocaciones no es lo que predomina. Luego, solamente sobre la base del comportamiento de las dislocaciones, tales aceros no deberían ser tan susceptibles a la FPH como los austeníticos de baja EFA (por ejemplo el 304). Sin embargo, como se mencionó anteriormente los ace-

ros ferríticos son mucho más fragilizables por hidrógeno que los austeníticos. Debido a la diferencia entre las solubilidades entre ambos aceros, puede ocurrir un enriquecimiento suficiente durante la deformación, aún cuando el deslizamiento cruzado reduzca la tendencia al apilamiento de dislocaciones. Otro factor que contribuye a esta diferencia en las susceptibilidades puede ser a la más alta energía de interacción hidrógeno-dislocación en los aceros de bajo carbono (Tabla 2.4) [LOU,74].

3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

De lo presentado en el transcurso del capítulo anterior, observamos que el comportamiento de un material en un ambiente hidrogenado dependerá de la interacción del hidrógeno con la microestructura ya que, debido a su alta movilidad, el hidrógeno puede difundir hacia zonas que rodean los defectos del material y allí concentrarse, cambiando las propiedades del mismo. Luego, la caracterización de un material es fundamental para comprender el mecanismo de atrapamiento a escala de la microestructura.

Una manera posible de estudiar el rol de las trampas en la FPH es variando las características de las mismas. Existen dos formas de hacer variar la microestructura de los aceros sin deformación [BRA,83]: a través de tratamientos térmicos o por medio de débiles modificaciones de la composición química.

Los cambios microestructurales a través de tratamientos térmicos las llevamos a cabo sobre un acero de bajo carbono, el ASTM A516 grado 60. Los tratamientos térmicos realizados fueron: 1) templado, 2) templado y revenido a 453 K durante 6 horas, 3) templado y revenido a 723 K durante 1 hora. La estructura martensítica, presente en el acero templado, es típica de las uniones soldadas de este material ampliamente utilizado en medios hidrogenados.

Los cambios microestructurales por medio de débiles modificaciones de la composición química las llevamos a cabo en tres tipos de uniones soldadas obtenidas a partir de un acero inoxidable 304, como material base, y distintos aceros inoxidables de aporte (310, 308 y 312). Estas tres uniones presentan una microestructura austeno-ferrítica con distinta proporción de esta última fase.

Las observaciones microestructurales las realizamos por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB) (empleando los microscopio Philips SEM 500 o JEOL JSM T300) y de transmisión (MET) (empleando el microscopio Philips EM300 operado a 100 kV para la observación de láminas delgadas y a 80 kV para las réplicas).

Para analizar la composición química de las fases presentes en las uniones soldadas de los aceros inoxidables austeníticos empleamos una microsonda electrónica CAMECA SX50.

Trataremos de caracterizar a los defectos "candidatos" a actuar como sitios de atrapamiento.

3.1 Aceros al carbono

Un acero es una aleación de hierro y carbono con un contenido de este último inferior al 2% (% en peso), que puede contener además otros elementos aleantes que influyen, en forma más o menos importante, en sus propiedades físicas y mecánicas [MAR,78].

Cuando los otros elementos de la aleación se incorporan normalmente durante el proceso de fabricación y se hallan en una proporción que no afecta mayormente las propiedades introducidas por el carbono, decimos que el acero es al carbono [MAR,78].

3.1.1 Diagrama Fe-C

El diagrama Fe-C presentado en la Figura 3.1 no es completo debido a que es graficado solamente para concentraciones menores que 6,67 % de carbono, la composición de la cementita (Fe_3C). Ésta última es un componente intermetálico con límites de solubilidad despreciable y el diagrama Fe-C puede dividirse en su composición en dos partes independientes [KRA,80].

El hierro es un elemento alotrópico: a presión atmosférica puede existir en más de una forma cristalina, dependiendo de la temperatura. El hierro α (ferrita), de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) existe hasta 1185 K; el hierro γ (austenita) existe entre 1185 y 1667 K, de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y el hierro δ (ferrita delta), cristalográficamente idéntico al hierro α, existe entre 1667 hasta el punto de fusión del hierro puro, 1811 K [KRA,80].

La transformación eutectoide en los aceros produce una única microestructura llamada perlita, la cual tiene una morfología de láminas alternadas de ferrita y cementita.

Al enfriar muy rápidamente un acero, en condiciones totalmente fuera del equilibrio, por debajo de una cierta temperatura llamada M_s, aparece una nueva fase llamada martensita, la estructura más dura de un acero al carbono.

El arte y la ciencia de los tratamientos térmicos del acero están basados en la existencia del campo austenítico en los sistemas Fe-C. La transformación controlada de

la austenita a otras fases es la responsable de la gran variedad de microestructuras y propiedades que se puede tener para un acero [KRA,80].

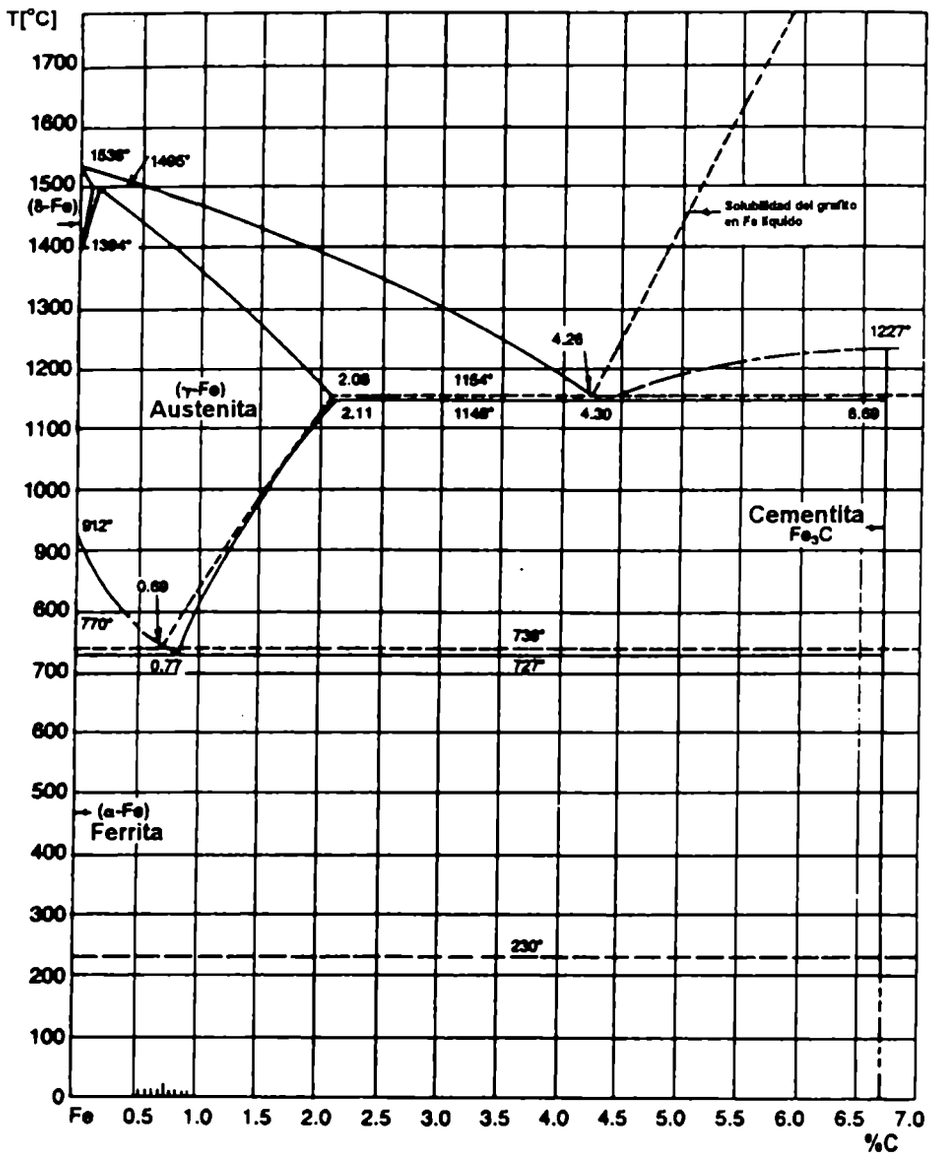


Figura 3.1: Diagrama de equilibrio Fe-C hasta 7% C [KRA,80].

3.1.2 Tratamientos térmicos

Un tratamiento térmico es la operación mediante la cual se somete un producto siderúrgico, en estado sólido, a uno o más ciclos térmicos con el objeto de conferirle determinadas propiedades adecuadas a su procesamiento o uso.

A continuación describiremos las principales características de los tratamientos térmicos realizados al acero al carbono empleado en el presente trabajo.

3.1.2.1 Templado

La operación de templado consiste en enfriar rápidamente un acero desde el campo austenítico, suprimiendo la transformación de austenita a la mezcla de ferrita y perlita. La microestructura que se obtiene como resultado del templado se denomina martensita y es la más dura que se puede producir en un acero al carbono.

La transformación martensítica es una transformación sin difusión, lo cual lleva a que la martensita tenga exactamente la misma composición que la austenita. Al no haber difusión, generalmente por enfriamiento rápido, los átomos de carbono no se reparten entre la cementita y la ferrita, sino que son atrapados en los sitios octaédricos de la estructura bcc, produciendo una nueva fase: la martensita. La solubilidad del carbono en la estructura bcc es superada cuando se forma la martensita; de aquí que la martensita asume una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct) la cual se incrementa al aumentar la concentración de carbono [KRA,80].

La martensita es una fase metaestable presente solamente porque la difusión de carbono fue suprimida. Si la martensita se lleva a temperaturas a las que los átomos de carbono tienen movilidad, estos últimos difunden desde los sitios octaédricos para formar carburos. Como resultado, se elimina la tetragonalidad y la martensita es reemplazada por una mezcla de ferrita y cementita tal como figura en el diagrama de fase Fe-C. La descomposición de la martensita a otras estructuras por calentamiento se denomina revenido [KRA,80].

La martensita se forma por un mecanismo de corte. Muchos átomos se mueven cooperativamente y casi simultáneamente en la transformación, un mecanismo muy en contraste con el movimiento átomo por átomo a través de interfases como ocurre en una transformación con difusión.

La distorsión en la red de hierro que producen los átomos de carbono dificulta el movimiento de dislocaciones y está considerada como la principal causa de la alta resistencia de la martensita. La martensita es bastante dura, pero es también muy frágil. La fragilidad de la martensita es debida a un número de factores que pueden incluir la distorsión de la red causada por los átomos de carbono atrapados en los sitios octaédricos, segregación de impurezas en los bordes de grano austeníticos, formación de carburos durante el templado y tensiones residuales producidas durante el templado.

La temperatura a la cual la martensita comienza a formarse para una dada aleación es designada como temperatura de iniciación de la martensita (M_s). Existen ecuaciones que relacionan M_s con la composición de la aleación tal como la desarrollada por Andrews [AND,65], M_s (°C) = 539 - 423 (%C) - 30,4 (%Mn) - 17,7 (%Ni) - 12,1 (%Cr) - 7,5 (%Mo), la cual se basa en mediciones de temperaturas M_s de un gran número de aceros [K A,80]. La M_s refleja la cantidad de fuerza impulsora termodinámica requerida para iniciar la transformación de corte de austenita a martensita.

La temperatura de finalización de la martensita, M_f, es la temperatura a la cual se completa la transformación martensítica en una dada aleación. Dado que experimentalmente es difícil detectar las cantidades pequeñas de austenita que quedan sin transformar, las curvas de M_f son muy aproximadas.

En los aceros al carbono aparecen dos morfologías de martensita: listones y placas lenticulares. La Figura 3.2 muestra los rangos de carbono y la temperatura M_s de las dos morfologías [K A,80]. Los límites de las regiones están basadas sobre caracterizaciones realizadas en aleaciones de Fe-C y pueden ser corridas de esas posiciones en aceros aleados. El nombre de las dos morfologías se originan de la forma tridimensional de las unidades de martensita individuales [K A,80].

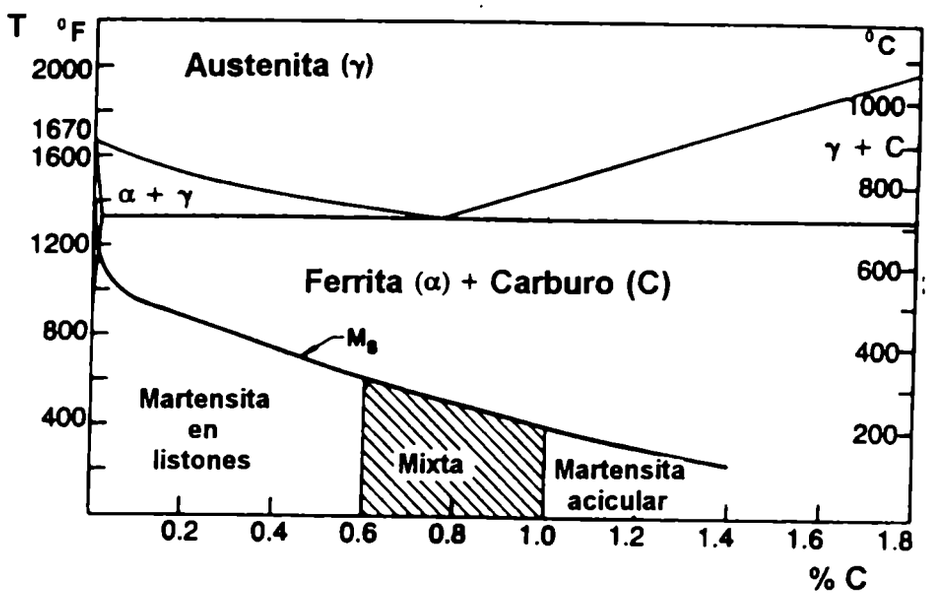


Figura 3.2: angos de formación de martensita en listones y martensita acicular en aleaciones Fe-C [K A,80].

Como el acero usado en el presente trabajo tiene un bajo contenido de carbono, a continuación nos limitaremos a presentar las características de la martensita en listones. Una característica importante de la martensita en listones es la tendencia de muchos listones de alinearse por sí mismos paralelos unos a otros en grandes áreas del grano austenítico madre. Estas regiones de alineación de listones paralelos reciben el nombre de paquetes. El ancho promedio de los listones es de 0,25 μm. Hay algunos listones con espesores hasta casi 2 μm que los hace visibles con el microscopio óptico [KRA,80].

En las martensitas de bajo carbono aparecen bordes de bajo ángulo y bordes de alto ángulo. Los primeros son los límites entre los listones dentro de un mismo paquete, en cambio los segundos son los límites entre los distintos paquetes [KRA,80].

La subestructura de la martensita en listones consiste de una alta densidad de dislocaciones arregladas en celdas y estimada, por métodos indirectos, del orden de $10^{11}cm^{-2}$, lo cual implica una acomodación plástica considerable durante el crecimiento. La subestructura es similar a la desarrollada en hierro por una fuerte deformación en frío. Una observación bastante significativa fue la detección de un conjunto de dislocaciones paralelas en las interfaces, las cuales fueron identificadas como dislocaciones de ajuste ("misfit dislocations") que acomodan el desajuste entre la red [MCD,92].

Cuando se templa rápidamente acero con un contenido de carbono menor que el 0,2%, la mayor parte del carbono (casi el 90%) se segrega en las dislocaciones y en los límites entre listones de martensita [SPE,69]. Por este motivo con contenidos de carbono menores del 0,2% no se detecta tetragonalidad en las martensitas de Fe-C, pues este no se ubica en posiciones normales de la red [SPE,69]. Este proceso es llamado autorevenido y se produce debido a que el campo de tensiones alrededor de las dislocaciones individuales y de las paredes de celdas en la martensita en listones, hace que algunos sitios de la red cerca de estos defectos sean lugares de menor energía para el carbono que las posiciones normales de la red [SPE,72]. Las martensitas de bajo carbono probablemente nunca se puedan observar sin autorevenido. El grado de autorevenido dependerá de la composición, del espesor y del procedimiento del templado, y esto condicionará la microestructura y las propiedades de la martensita de bajo carbono. En el autorevenido de martensitas de bajo carbono no solo se produce la distribución y agrupación de átomos de carbono mencionada anteriormente, sino también, apa-

recen zonas cargadas de partículas en forma de "pajita" cuyo diagrama de difracción es similar al encontrado en los aceros de alto carbono revenidos a temperaturas intermedias. El diagrama que se encuentra es considerado como resultado del pequeñísimo espesor de las partículas a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas, y dichas partículas se han denominado "cementita bidimensional" [ABO,50].

3.1.2.2 Revenido

Generalmente todos los aceros que han sido endurecidos se someten a un tratamiento térmico subcrítico llamado revenido, cuyo principal objetivo es el de reducir la fragilidad o incrementar la tenacidad [KRA,80]. En los revenidos puede emplearse toda temperatura hasta la temperatura crítica. Luego, existe una variación muy amplia en las propiedades y en la microestructura, que va desde una martensita tal como sale del templado hasta una matriz de ferrita con carburos esferoidizados. Debido a que, por propósitos prácticos, los aceros con medio y alto contenido de carbono son a los que más se les realiza templados y revenidos, las reacciones del revenido que aparecen en la literatura son las correspondientes a estos aceros y se las clasifica de la siguiente manera [KRA,80]:

- Primer estado: La formación de un carburo de transición (épsilon o eta) y el descenso del contenido de carbono en la matriz martensítica al 0,25% (entre 370 y 520 K).
- Segundo estado: La transformación de la austenita retenida en ferrita y cementita (entre 470 y 570 K).
- Tercer estado: El reemplazo del carburo de transición y de la martensita de bajo carbono por cementita y ferrita (520 y 620 K).

Poquísima información se encuentra en la literatura sobre revenidos realizados en martensitas de bajo carbono. Aborn [ABO,50] realizó una comparación entre las secuencias y mecanismos del revenido entre martensitas de aceros de bajo y alto carbono, tal como se ilustra en la Figura 3.3.

Para el caso de aceros de bajo carbono, en el primer estado de revenido, la cementita originada en el autorevenido crece. La cantidad de austenita retenida es despreciable, tal que el segundo estado de revenido puede no ser tenido en cuenta. En el tercer estado de revenido se forma cementita en forma de plaquetas. En este estado ocurren cambios muy importantes en la matriz martensítica de modo tal que la transfor-

mación se completa cuando se forma una estructura que consiste una matriz de granos equiaxiados de ferrita con carburos esferoidizados [ABO,50].

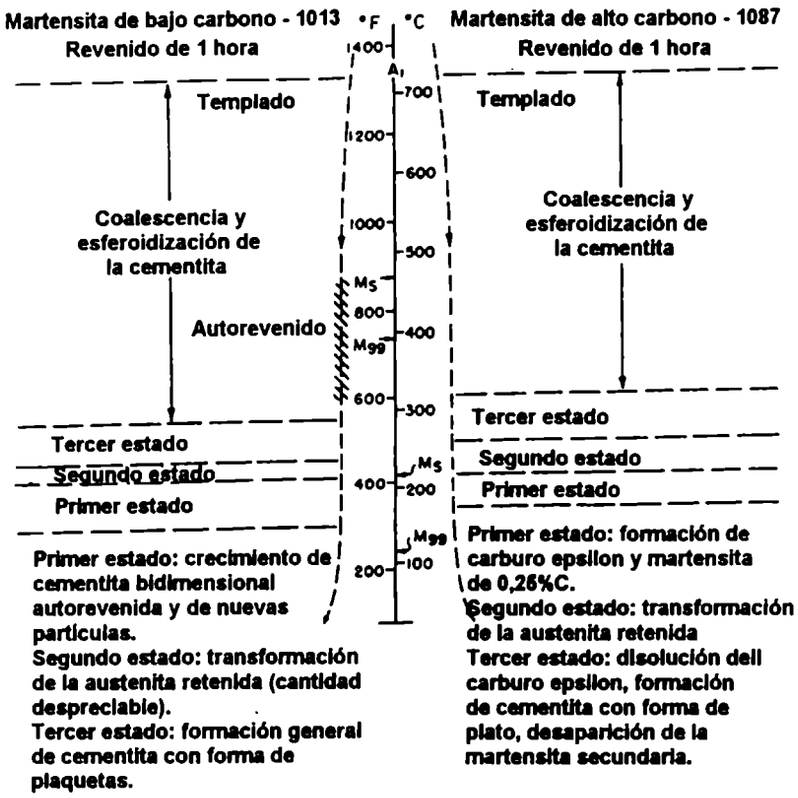


Figura 3.3: Comparación del mecanismo de revenido entre una martensita de bajo y otra de alto contenido de carbono [ABO,50].

Caron y Krauss [CAR,72] mostraron los cambios en la estructura de la matriz durante el revenido entre 673 a 973 K de una martensita en listones en una aleación de Fe-0,2%C pudiendo identificar las siguientes etapas: a) un estado inicial, denominado recuperación, en el que disminuye el contenido de bordes de bajo ángulo, b) un estado intermedio, durante el cual se suprime la recristalización debido al anclaje de los bordes de grano por la presencia de carburos y c) un estado final, caracterizado por el crecimiento de grano, que cambia la morfología de listones por una estructura de granos ferríticos equiaxiados, y las dislocaciones residuales se arreglan formando bordes de bajo ángulo (poligonalización).

3.2 Acero ASTM A516 grado 60

La zona afectada por el calor (ZAC) es particularmente importante en la soldadura de aceros al carbono en relación con las propiedades de la unión soldada. En general, la ZAC presenta una gama de microestructuras, que es función de la distancia a la línea de fusión, y cuyo ancho depende del proceso de soldadura usada, del calor aportado, del precalentamiento, del espesor del material y del tipo de junta, pero puede variar aproximadamente entre 3 y 20 mm [OVE,87]. Dentro de esta ZAC, existe una zona martensítica, microestructura que es muy susceptible al daño por hidrógeno. Es una zona angosta (del orden de la décima de milímetro) que se extiende a lo largo de todo el cordón de soldadura.

Desde el punto de vista tecnológico, el estudio de la martensita en el A516 G60, es importante dado que esta microestructura está presente en las uniones soldadas de los equipos. Toda contribución que se pueda realizar a la prevención de la FPH en este tipo de microestructuras ayudará a evitar accidentes, tal como el ocurrido en julio de 1984 cuando se fracturó un recipiente de presión en una refinería de petróleo causando una explosión que mató a 17 personas y causó importantes daños materiales. El recipiente, un cilindro de 18,8 m de altura realizado en un material del tipo del empleado en el presente trabajo, era una torre absorbente de aminas usada para quitar el sulfuro de hidrógeno, H_2S, del propano. El recipiente se fracturó mientras operaba en condiciones normales, en la martensita formada durante una soldadura realizada anteriormente para reemplazar una sección del recipiente dañada por ampollado por hidrógeno [MCH,87].

Desde el punto de vista de la investigación, la estructura martensítica es interesante de estudiar debido a que es una microestructura que puede ser fácilmente modificada con revenidos posteriores, alterando la naturaleza y abundancia de las trampas en el material.

Debido a que es imposible trabajar experimentalmente con uniones soldadas de aceros al carbono a causa del pequeño tamaño de la zona martensítica (del orden de la décima de milímetro), empleamos probetas del acero ASTM A516 G60 maquinados a la geometría requerida para cada ensayo.

El A516 G60 es un acero al carbono calmado al silicio de bajo contenido de azufre, fabricado en forma de planchas, de gran uso en medios hidrogenados. En particular, el acero empleado en el presente trabajo es uno de los materiales más empleados

en las Plantas Experimental e Industrial de Agua Pesada de nuestro país. La composición química se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Composición química del acero ASTM A516 grado 60 (% en peso)

C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	P	S	Mo	Sn	V	N
0,12	0,26	1,06	0,01			0,014	0,005	0,001		0,003	0,002

El material fue recibido con un tratamiento de normalizado a 1173 K durante 58 minutos (dato suministrado por Kawasaki Steel Corporation Mizuhima Works). El normalizado tiene por objeto producir una estructura perlítica de granos finos, correspondiente a las propiedades óptimas ya que produce una microestructura de ferrita y perlita uniforme, mejora la ductilidad, reduce las tensiones residuales y/o mejora la maquinabilidad de los aceros [KRA,80]. Esta operación, sobre todo practicada en aceros hipoeutectoides y eutectoides, consiste en un calentamiento en la zona austenítica seguido de un enfriamiento al aire.

La observación de metales por medio de microscopía óptica o electrónica de barrido requiere de una superficie especular, lo que se logra mediante una sucesión adecuada de pulidos. Partimos de probetas con superficies planas y utilizamos papeles de carburo de silicio bajo agua. Empleamos progresivamente papeles de mallas 220, 320 400 y 600. El pulido final lo hicimos con pasta de diamante de 7 y 1 µm usando como lubricante alcohol. Para revelar la microestructura del A516 G60 sumergimos las muestras en Nital 2% (2ml de ácido nítrico en 100 ml de alcohol) durante unos segundos.

El A516 es un acero hipoeutectoide que, en el estado normalizado (probeta N), presenta ferrita equiaxial y perlita fina (Foto 3.1). Posee un bajo número de inclusiones finas.

Foto 3.1: Muestra N (650X)

Después del maquinado del material a la geometría requerida para cada ensayo, las probetas fueron sometidas a los distintos tratamientos térmicos para lograr las microestructuras de interés para el presente trabajo.

Con el objeto de obtener una estructura martensítica austenizamos las muestras 1173 K durante 30 minutos, en una atmósfera de carbono para evitar la descarburización, seguido por un templado en salmuera (muestras T). El agregado de sal junto con una buena agitación en el momento que se sumerge la pieza en el baño de agua, se realizaron para evitar las burbujas de vapor que se producen como producto de la ebullición en el agua que rodea la pieza, de modo tal que la velocidad de enfriamiento es tan rápida que no se pudo formar perlita y la estructura resultó totalmente martensítica como se muestra en la Foto 3.2, obtenida en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y cuyas condiciones de pulido y ataque son las mismas que las descriptas para revelar la microestructura de las probetas N. Para el A516 la M_s es, aproximadamente, 729 K.

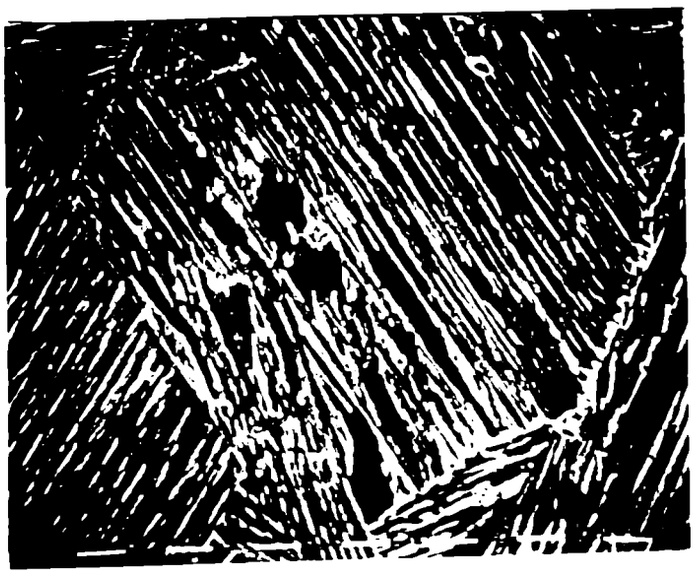


Foto 3.2: Muestra T (4800X).

En 3.1.2.1 mencionamos que las martensitas de bajo carbono probablemente nunca se puedan observar sin autorevenido. Sin embargo, el ataque con Nital 2% si bien pone de manifiesto los listones de martensita, no revela los carburos que podrían haberse producido por autorevenido. Para realizar esto último empleamos Picral 6% (6 g de ácido pícrico en 100 ml de alcohol) en lugar de Nital. A muy alto aumento, en el MEB pudimos observar unos pequeñísimos puntitos blancos que pensamos podrían ser los carburos del autorevenido. El método metalográfico comúnmente empleado para el estudio de partículas es la técnica de réplicas metalográficas. A continuación describiremos la forma de obtenerlas.

Mediante una evaporadora depositamos una película de carbono sobre la superficie de las muestras, previamente pulidas y atacadas con Picral 6%. Luego, con un elemento cortante, hicimos un cuadriculado sobre la película de carbono de modo que sobre la superficie quedarán marcados cuadrados de aproximadamente 3 mm de lado. Sumergimos la muestra en un cristalizador conteniendo Picral 6% y, una vez que observamos unas pequeñas burbujas entre la superficie de la muestra y la película de carbono depositada, la sumergimos en un cristalizador con agua destilada de manera tal que entrara inclinada a la misma. De esta manera, al ir ingresando la muestra en el agua, se iban despegando los cuadrados de películas de carbono (réplicas) [DOM,95].

Las réplicas, que quedaron flotando en el agua destilada, se levantaron con grillas de cobre, las cuales sumergimos en varios recipientes con el propósito de eliminar restos. Después de dos o tres lavados, las réplicas quedaron ubicadas en cada grilla, listas para su observación en el MET [DOM,95]. En la Foto 3.3, correspondiente a una réplica de la probeta T, se observa el grado de autorevenido en esta probeta.

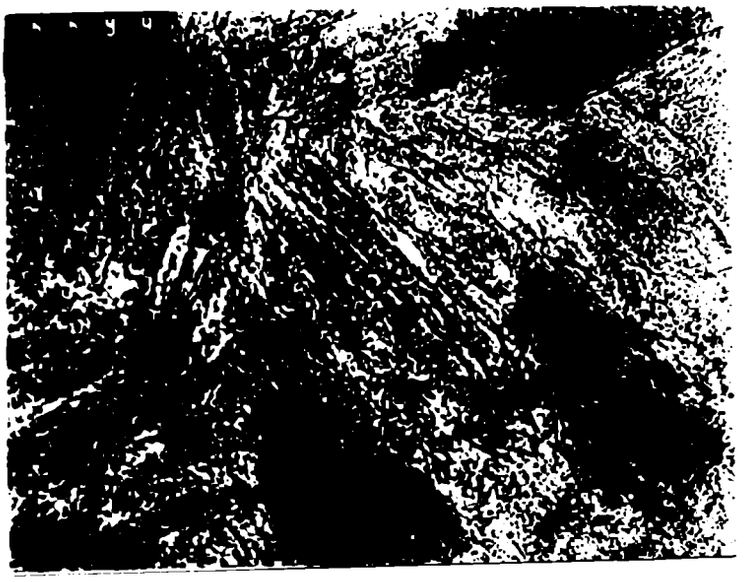


Foto 3.3: Réplica de la muestra T (17500X).

Quisimos identificar los carburos a través de diagramas de difracción de electrones. A pesar de los muchos intentos realizados, no se pudieron obtener diagramas de difracción con la suficiente cantidad de puntos como para poder identificar a los carburos. Sin embargo, suponemos en base al trabajo de Aborn [ABO,50] mencionado anteriormente, que se trata de cementita. No encontramos estudios más recientes para confirmar esto último.

A partir de las réplicas no pudimos determinar donde ocurría la precipitación, entonces preparamos láminas delgadas en un equipo de doble jet (Marca Struers Tenupol 10) a partir de discos de 3 mm de diámetro cortados por electroerosión y adelgazados hasta 0,2 a 0,3 mm de espesor por pulido mecánico. El reactivo que usamos fue 5% de ácido perclórico disuelto en ácido acético glacial. La tensión aplicada fue de 70 V y la temperatura estuvo entre 285 y 288 K.

De la literatura [SPE,72], las interfases entre listones proveen sitios de nucleación convenientes para tal precipitación. En láminas delgadas, realizadas como mencionamos anteriormente a partir de muestras T, observamos "agujeros" a lo largo de límites de listones (Foto 3.4). Posiblemente correspondan a lugares donde estaban los carburos de mayor tamaño. También debe haber carburos de menor tamaño en el interior de los listones.

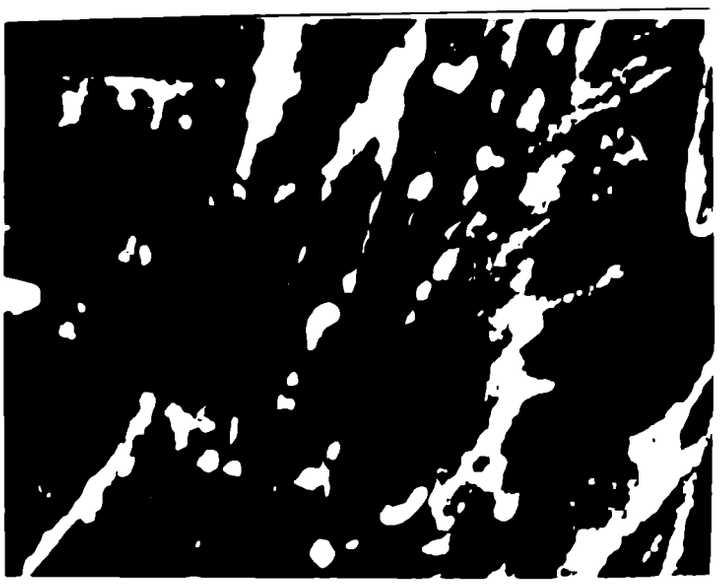


Foto 3.4: Lámina delgada de la muestra T (21900X).

Debido a que la densidad de dislocaciones de las martensitas de aceros de bajo carbono son tal altas como en los aceros deformados y, en estos últimos, son las principales responsables del atrapamiento de hidrógeno [ORI,70], es de esperar que también influyan en el atrapamiento de las muestras templadas (muestras T).

Una de las soluciones más originales para lograr que la concentración de hidrógeno no alcance el valor crítico necesario para fragilizar al material es adicionar trampas benéficas [PRE,82]. La idea de base consiste en distribuir de manera fina y homogénea al hidrógeno sobre los defectos poco susceptibles de fisuración de manera de bajar localmente la concentración de hidrógeno sobre los defectos peligrosos. La solución que más promete parece ser la de dispersiones en el material de partículas finas y homogéneas. Pero su puesta en práctica puede traer problemas tales como empeorar otras propiedades del material. También puede ser que la reducción de la cantidad de

hidrógeno en los defectos peligrosos por adición de trampas pueda ser solamente momentánea: al cabo de un cierto tiempo, estas trampas pueden saturar y el valor de concentración crítica, necesaria para fragilizar, puede ser alcanzado. Por diversas razones, la *solución* del agregado de trampas es prometedora, pero delicada de ponerla en práctica [PRE,82].

A partir de esta idea pensamos, que si las dislocaciones eran las principales trampas para el hidrógeno en las muestras templadas, el agregado de carburos finos repartidos en la microestructura bajaría la fragilización, pues el hidrógeno quedaría atrapado en ellos y no alcanzaría concentraciones peligrosas en el centro de las dislocaciones. Es importante hacer notar que cuando iniciamos esta investigación desconocíamos que la muestra templada ya tenía carburos por autorevenido. La literatura con la que contábamos inicialmente nos informaba que para martensitas de menos de 0,25% de carbono no se precipitaban carburos a baja temperatura, salvo a tiempos muy largos. Speich y Leslie [SPE,72] mostraron que para un acero de 0,18% de carbono un revenido de 100 días a 423 K se podría obtener un carburo (en el caso del trabajo hablan de carburo ε). Dado que ese tiempo no corresponde a los empleados en la industria realizamos un revenido de 6 horas a 453 K, tratamiento al que denominamos revenido a "baja" temperatura (probetas TRB). La microestructura de las muestras TRB, atacada con Nital 2%, casi no presenta diferencias con las muestras templadas (T), salvo por la presencia de unas partículas muy pequeñas como se observa en la Foto 3.5.

Foto 3.5: Muestra TRB (2400X).

La microestructura producida por el revenido sigue manteniendo la morfología en paquetes. Sin embargo, en la Foto 3.6, tomada a una réplica de la muestra TRB, observamos que el tamaño de los carburos aumentó.

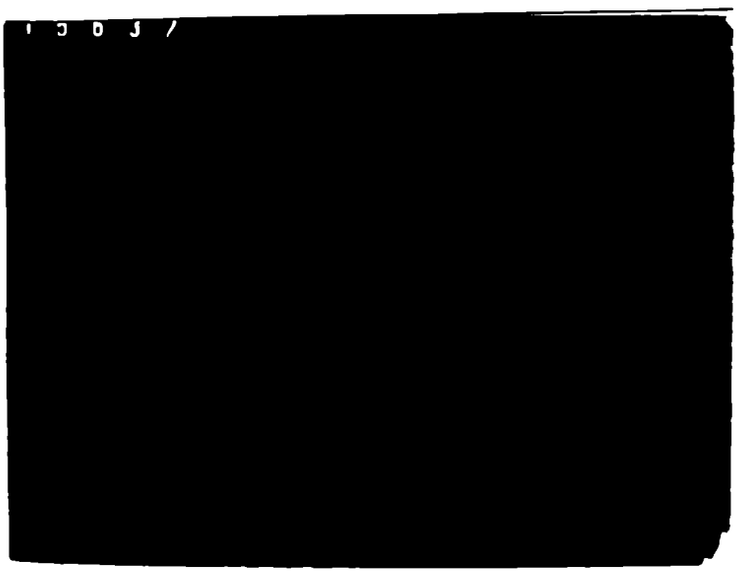


Foto 3.6: Réplica de la muestra TRB (17500X).

En base a lo mencionado en el último párrafo de 3.1.2.2, haciendo un revenido entre 673 y 973 K, modificaríamos la cantidad de las principales trampas para el hidrógeno: las dislocaciones. Entonces, realizamos un revenido a 773 K durante 1 hora, revenido que llamamos de "alta" temperatura (probetas TRA). Un revenido de este tipo hace que la morfología en láminas se mantenga, pero se observa la desaparición de algunos bordes presentes en las otras muestras, lo cual se manifiesta por áreas mayores de ataque, y la presencia de partículas de cementita globular en los bordes de los listones y a través de la matriz martensítica (Foto 3.7).

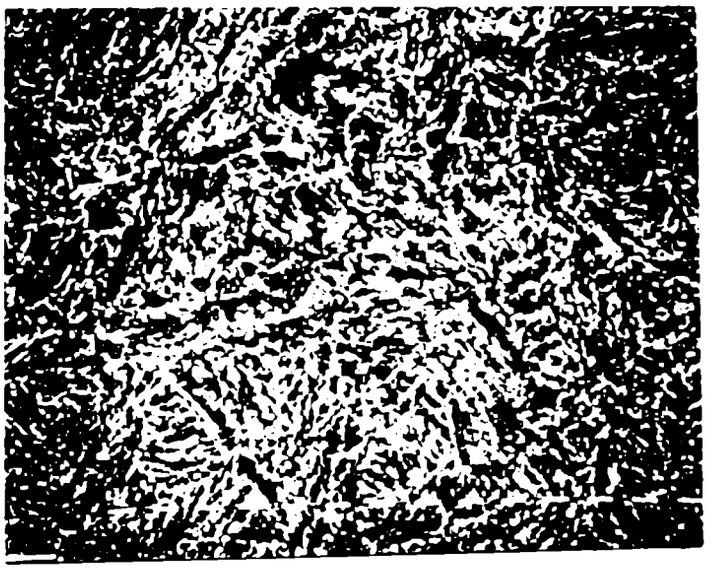


Foto 3.7: Muestra TRA (2400X).

La microestructura comienza a tener forma de granos delimitada por los carburos donde la forma indica que estos han coalescido en la intersección de muchas interfases, tal como se puede apreciar en la réplica tomada a este tipo de probetas (Foto 3.8). El número de dislocaciones es grande, pero comienzan a reordenarse.

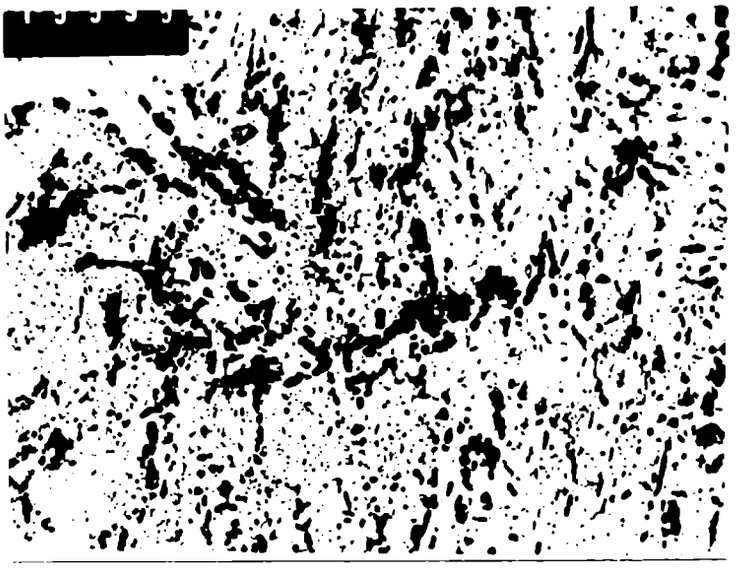


Foto 3.8: Réplica de la muestra TRA (17500X).

Como en el caso de la muestra T, tampoco pudimos identificar, a través del diagrama de difracción de electrones, los carburos de las muestra TRB y TRA.

Medimos la dureza de los tres tipos de probetas: tanto la templada como la revenida a baja temperatura fue de 39 RC (Rockwell C). La dureza de la probeta revenida a alta temperatura fue de 20 RC.

En la Tabla 3.2 hacemos un resumen del estado microestructural de las muestras estudiadas en este trabajo y presentamos a los defectos candidatos para actuar como sitios de atrapamiento de hidrógeno en el material.

Tabla 3.2: Estado microestructural y sitios de atrapamiento para el A516 G60 estudiado en el presente trabajo

Probeta	**Microestructura**	**Candidatos a actuar como trampas**
N: 1173 K, 58'.	Ferrita equiaxial y perlita fina.	- Interfases ferrita-perlita.
T: N + 1173 K, 30' + templada con agua.	Martensita en listones y carburos del autorevenido.	- Dislocaciones: alta densidad. - Carburos: producto del autorevenido.
TRB: N + T + 453 K, 6 horas.	Martensita en listones y carburos de mayor tamaño que en la muestra T.	- Dislocaciones: alta densidad. - Carburos: actúan como trampas profundas que impiden que el hidrógeno alcance en las dislocaciones concentraciones críticas.
TRA: N + T + 773 K, 1 hora.	Desaparición de algunos bordes presentes en la martensita de la muestra T y TRB. Carburos de mayor tamaño que los de la muestra TRB.	- Dislocaciones: el tratamiento hace que diminuya la cantidad con respecto a las muestras T y TRB. - Carburos: Idem TRB.

3.3 Aceros inoxidables

Recibe el nombre de inoxidable el acero que contiene 11% o más de Cr y menos que 1,1% de C [MAN,77].

Los aceros inoxidables son aceros resistentes a los agentes corrosivos, por vía húmeda o seca, a temperatura ambiente o a temperaturas moderadas, inferiores, por ejemplo, a 573 K [COL,67].

3.3.1 Sistema ternario Fe-Cr-Ni

En los aceros conteniendo Fe-Cr-Ni, el efecto del Cr (estabilizador de la ferrita) opuesto al efecto del Ni (estabilizador de la austenita) se combinan para producir aleaciones con un amplio rango de estructuras. La primera investigación del sistema ternario fue realizada por Bain y Griffiths [BAI,27]. Estos autores determinaron las posiciones relativas de las fases α, γ y el campo α más γ para aleaciones ricas en Fe y establecieron la existencia de la fase σ. Siguiendo a este primer trabajo, estudios posteriores definieron el sistema aunque, a causa de la lentitud de algunas transformaciones y a la falta de pureza en la aleación en muchos de los estudios, la situación de equilibrio exacto aún es aproximada. Sin embargo, tecnológicamente, el verdadero equilibrio es rara vez alcanzado. Luego, en muchos casos, las aleaciones inoxidables representan materiales en no equilibrio o, en el mejor de los casos, materiales metaestables. A pesar de esta situación, un conocimiento de los diagramas de fases disponibles es muy útil para predecir las estructuras metalúrgicas, como función de su historia anterior, así como para diseñar nuevas aleaciones. Este conocimiento es especialmente útil cuando los diagramas de fases ternarios son acoplados con las aproximaciones empíricas, tal como el diagrama de Schaeffler, para tener en cuenta el efecto de otra aleación y adiciones de impurezas a la base Fe-Cr-Ni [GOR,73].

Para comprender el sistema ternario Fe-Cr-Ni posiblemente sea mejor examinar primero los binarios individuales. En la Figura 3.4 se observa el diagrama de equilibrio Fe-Cr, del cual se ve que el Cr es un estabilizador de la ferrita α, el cual limita el rango de estabilidad de la austenita γ entre 1103 y 1163 K [GOR,73].

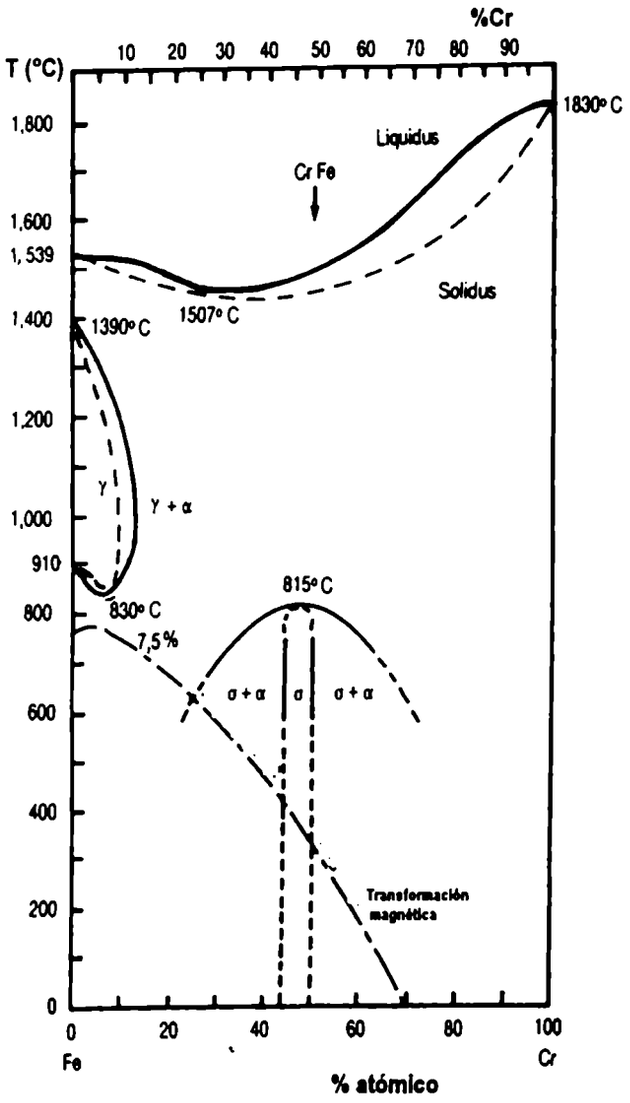


Figura 3.4: Diagrama de equilibrio Fe-Cr [LAC,90].

En aleaciones de alta pureza, la solubilidad máxima del Cr en γ es alrededor del 11,2% (12% atómico) alrededor de los 1273 K. La presencia de pequeñas cantidades de fuertes estabilizadores γ, tales como el C y el Ni, pueden extender significativamente el lazo γ o la región bifásica α-γ [GOR,73].

La porción de bajas temperaturas del sistema Fe-Cr (alrededor del 45% de Cr) muestra la existencia de la fase σ, que es una fase frágil y dura, que se presenta en estos aceros cuando son mantenidos entre 723 y 1123 K o son enfriados muy lentamente dentro de ese rango de temperaturas [GOR,73].

3.3.2 Tipos de aceros inoxidables

Pueden ser clasificados en cinco grandes grupos basados en su estructura cristalina o la presencia de precipitados por endurecimiento. Estas categorías son: ferríticos, austeníticos, dúplex austeno-ferríticos, martensíticos y endurecibles por precipitación.

Los más resistentes a la corrosión, los austeníticos son también los que tienen la más baja resistencia, y más alta tenacidad, mientras que los menos resistentes a la corrosión (aceros inoxidables martensíticos) contienen más alta resistencia y la más baja tenacidad.

Los aceros inoxidables austeníticos son llamados de esta forma porque conservan, a temperatura ambiente, la estructura γ que los aceros ordinarios toman a temperaturas elevadas. El agregado de Ni a estos aceros de alto contenido de Cr tiene el efecto de estabilizar la austenita tanto a bajas como a altas temperaturas, esto es suprimir las ferritas α y δ. El acero inoxidable 304 (19%Cr-10%Ni-0,08%Cmáx) es el típico de esta clase de aleaciones.

Los aceros austeníticos son soldables y las velocidades de enfriamiento habituales en una soldadura impiden la formación de la fase σ. La presencia de ferrita δ es ventajosa en el metal de soldadura, contribuyendo a evitar fisuras en caliente, disminuyendo las tensiones de contracción.

3.4 Microestructuras presentes en las uniones soldadas de los aceros inoxidables de la serie AISI 300

Los aceros inoxidables de la serie AISI 300 contienen entre 60 y 70% de Fe [BRO,83]. La Figura 3.5 muestra los diagramas pseudobinarios para estas dos composiciones.

La primera estructura que solidifica puede ser ferrita o austenita, dependiendo principalmente de que lado del eutéctico se encuentre la composición del material [BRO,83]. La solidificación secundaria puede ser ferrita o austenita, debido a que la segregación que se produce durante el enfriamiento puede desviar la composición del líquido remanente.

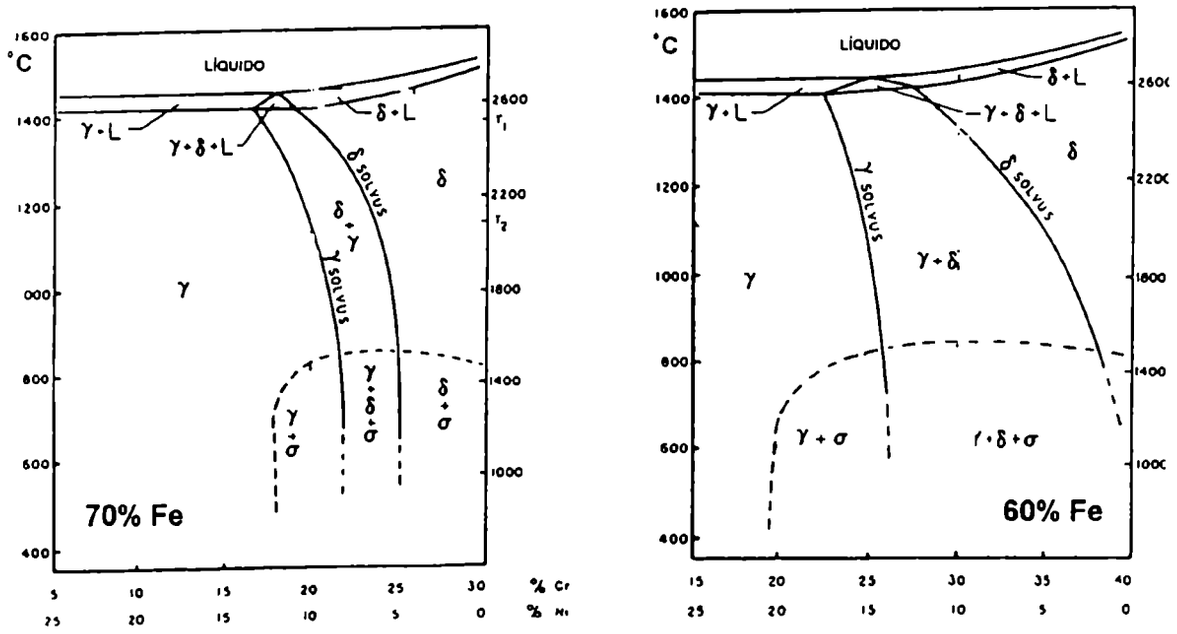


Figura 3.5: Diagrama Cr-Ni para un 70% Fe y un 60% de Fe [BRO,83].

En la Figura 3.6 se ilustra esquemáticamente los diferentes modos de solidificación y las microestructuras finales, las cuales dependen de la fase primaria y las siguientes transformaciones de fase que se producen en el estado sólido.

En el modo AF (austenítico-ferrítico) (Fig. 3.6.a.) la solidificación comienza con austenita primaria, seguida por una solidificación eutéctica en la última etapa, a medida que el líquido se enriquece de Cr y de Ni, y la composición alcanza el valor de la composición eutéctica. La típica microestructura es celular/dendrítica de austenita en cuyos bordes hay ferrita δ en forma de eutéctico divorciado (δ interdendrítica). La cantidad de Cr y Ni aumenta hacia las regiones interdendríticas. En la región interdendrítica δ el contenido de Ni disminuye significativamente y el de Cr toma valores mayores que en las regiones interdendríticas γ [KOS,94].

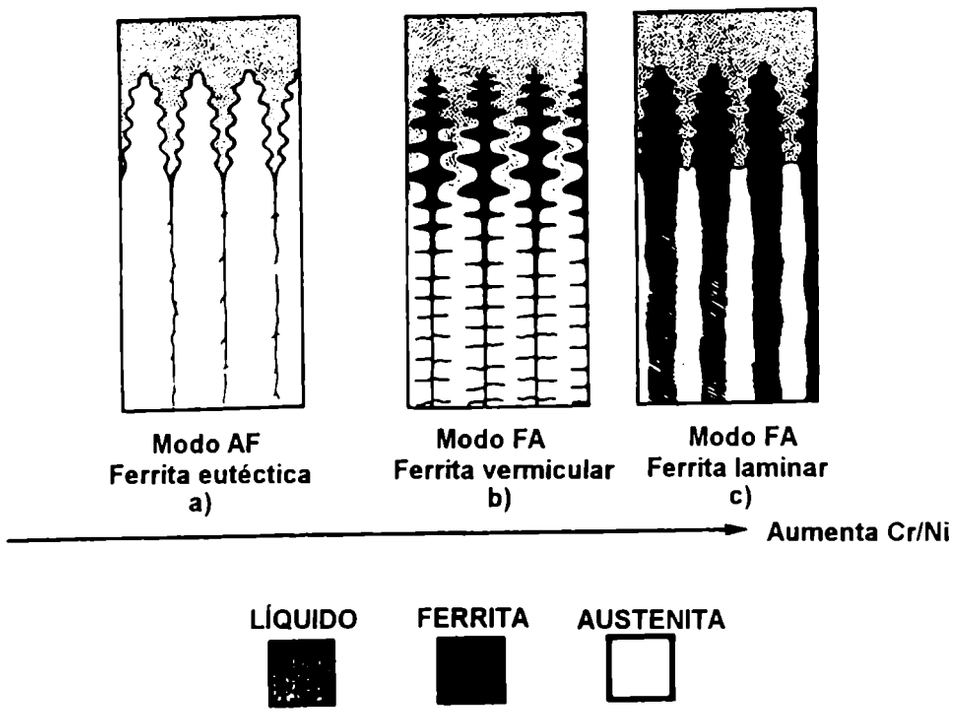


Figura 3.6: Representación esquemática de las morfologías de ferrita formadas durante la solidificación de uniones de aceros inoxidables, características de las aleaciones estudiadas en el presente trabajo. a) Modo AF: solidificación de austenita primaria con ferrita eutéctica, b) modo FA: solidificación de ferrita primaria produciendo una morfología de ferrita vermicular y c) modo FA: solidificación de ferrita primaria produciendo una morfología de ferrita laminar [BRO,83].

En el modo FA (ferrítico-austenítico) (Fig. 3.6.b. y 3.6.c.) la solidificación comienza con ferrita δ primaria y luego, a medida que el líquido se enriquece en Ni, cambia a solidificación eutéctica. Las dendritas de ferrita δ primaria crecen y la austenita se forma en las regiones interdendríticas como resultado de la reacción eutéctica. La cantidad de δ primaria decrece por la transformación de $\delta \rightarrow \gamma$ a medida que desciende la temperatura. La ferrita se retiene dentro del centro de las dendritas, mientras que el eutéctico, si es que hay, está a lo largo de los bordes de las dendritas como en el modo AF. La ferrita está enriquecida en Cr y empobrecida en Ni [KOS,94]. Este último elemento aumenta en la región interdendrítica γ. En este tipo de solidificación se observan dos tipos morfologías posibles para la ferrita: vermicular (Fig. 3.6.b.) y laminar (Fig. 3.6.c.) [BRO,83]. Ambas están confinadas en el interior de las dendritas y, a medida que se

incrementa el cociente %Cr/%Ni y la velocidad de enfriamiento, aumenta la morfología laminar [BRO,83].

Estos diagramas son útiles para entender la relación entre la ferrita y la austenita a varias temperaturas, al enfriar un acero inoxidable. Sin embargo, solamente representan condiciones muy cercanas al equilibrio. Los enfriamientos que se producen en los procesos de soldadura son, en contraste, extremadamente rápidos y, obviamente, no se alcanza el equilibrio [DEL,74]. El contenido de ferrita en una soldadura está determinado, fundamentalmente, por la composición química del material de aporte. Schaeffler [SCH,49] reconoció esto, y elaboró un diagrama basado en observaciones metalográficas con un error de ± 4% en el porcentaje de volumen de ferrita, conocido actualmente como "diagrama de Schaeffler" (Figura 3.7).

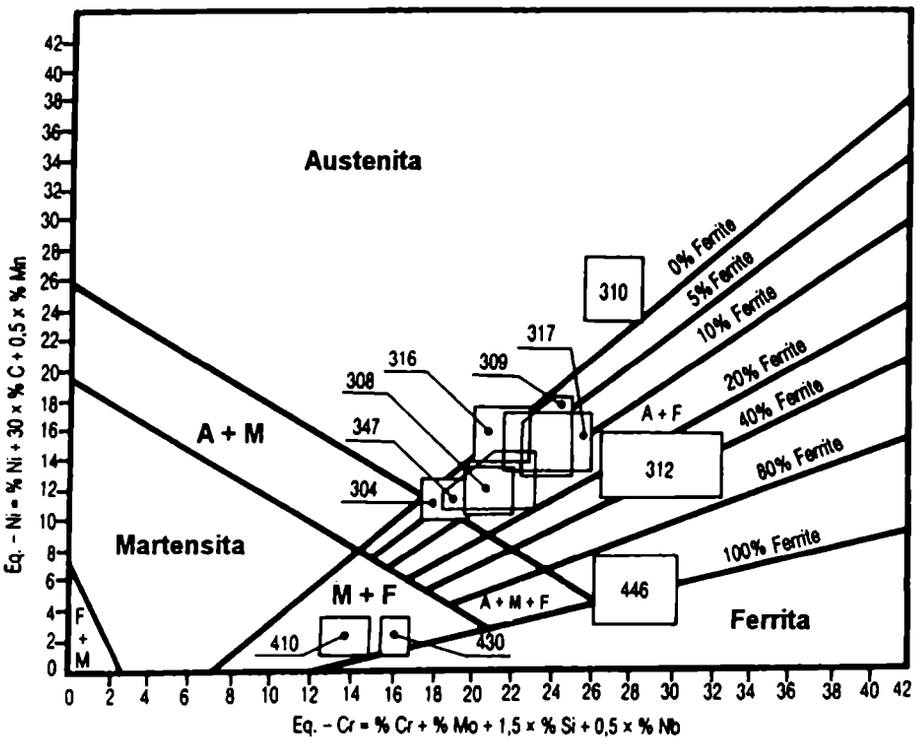


Figura 3.7: Diagrama de Schaeffler [CUN,90].

Este diagrama resulta muy útil para los usuarios, pues permite conocer en forma aproximada los niveles de ferrita con o sin material de aporte. Versiones posteriores fueron disminuyendo el error. La última, conocida como diagrama de DeLong [DEL,60] (Figura 3.8), tiene tres diferencias significativas con respecto al diagrama de Schaeffler:

1) se agregó el efecto del nitrógeno (30 x N%) en el eje de las ordenadas, correspondiente al Ni equivalente; 2) se incorporó un cambio en la pendiente de las líneas, mejorando la precisión y 3) los espaciados entre líneas se hicieron casi iguales en oposición al diagrama de Schaeffler en el cual la distancia entre líneas era cambiante [DEL,74]. Además, el diagrama de DeLong permite relacionar el contenido de ferrita a un índice de ferrita (NF: número ferrítico) [CUN,90].

Una variabilidad en la composición química (una medición no muy buena) traerá aparejado un gran cambio en el NF, a lo que se le suma los errores que uno cometa sobre el diagrama [DEL,74].

Metalográficamente es muy difícil determinar el porcentaje de ferrita con precisión debido a que, al ser el enfriamiento tan rápido, se obtiene una estructura austeno-ferrítica muy fina. A esto se le suma el hecho que los medios de ataque empleados para revelar la ferrita pueden no atacarla lo suficiente o sobreatacarla.

Se observan variaciones en el contenido de ferrita dentro de una misma sección, a lo largo de la longitud y de un cordón a otro. Todo esto es debido a variaciones en el enfriamiento, a cambios en la composición química dentro del cordón debida a la segregación de elementos en el enfriamiento y, quizás, a cambios en la cantidad de N (atmósfera protectora) a medida que progresa la soldadura [DEL,74].

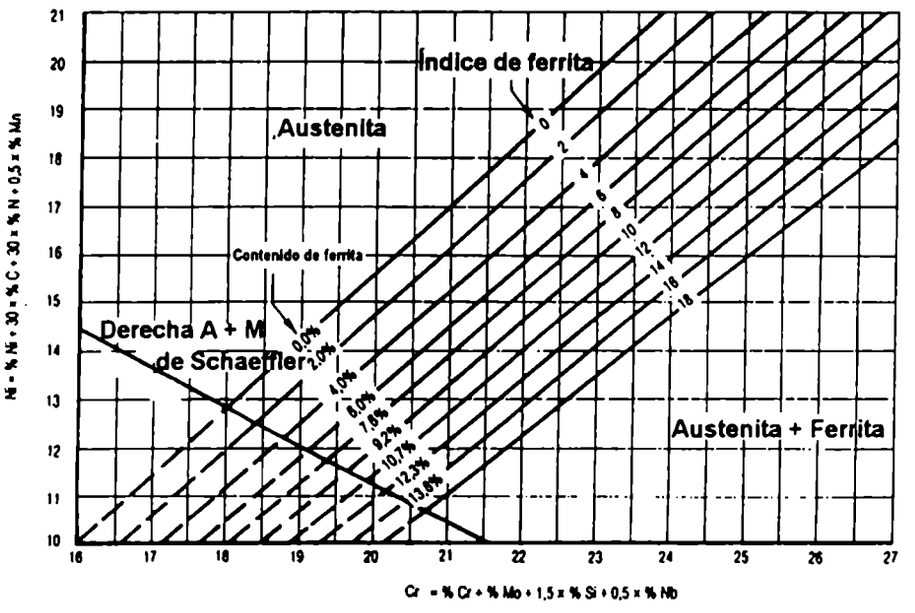


Figura 3.8: Diagrama de DeLong [CUN,90].

Aprovechando las propiedades magnéticas de la ferrita y la carencia de ellas en la austenita, se hace uso de ellas para determinar el contenido de ferrita empleando instrumentos llamados ferritómetros. Al ser este un método no destructivo y al no requerir preparación especial de su superficie, se llegó a un grado de desarrollo tal que actualmente existen numerosos instrumentos comerciales fabricados con tal fin [DEL,74]. Estos instrumentos pueden ser calibrados con patrones de una dada cantidad de ferrita. Debido a que estos instrumentos operan con una baja densidad de flujo, los resultados obtenidos con ellos son dependientes del espesor de la muestra. El aire existente entre el aparato y la muestra, la distribución no homogénea de ferrita (forma, tamaño y orientación) también influyen en la determinación.

Lo mencionado anteriormente muestra que hay que ser muy prudente cuando se habla de contenido de ferrita. Esto explica, en particular, la importante dispersión constatada en los valores obtenidos experimentalmente cuando se la determina [CUN,90].

3.4.1 Uniones soldadas de aceros inoxidable austeníticos tomando al AISI 304 como material base

La existencia de tensiones (inducidas por la solidificación) y las segregaciones interdendríticas hacen que las soldaduras puramente austeníticas (luego del enfriamiento) sean sensibles al fenómeno de fisuración en caliente. La presencia de un 3 a un 8% de ferrita δ, en el metal depositado por soldadura, permite reducir la sensibilidad de la fisuración a alta temperatura, debido a que la solubilidad de las impurezas (S, P, Se, Sn, etc.) es mayor en la ferrita que en la austenita. Por este motivo, la presencia de ferrita interdendrítica permitirá una mayor cantidad de impurezas en solución en su estructura evitando, de este modo, la formación de compuestos de bajo punto de fusión que son la causa de la fisuración bajo la acción de las tensiones de solidificación. Sin embargo, se aconseja tener un máximo del 12% para evitar problemas de corrosión y fisuración por fase σ [OVE,94].

A pesar del extenso uso de los aceros inoxidables austeníticos en medios hidrogenados, todavía no está claro el efecto sobre la FPH de la presencia de ferrita δ en los cordones de soldaduras de los equipos sometidos a medios hidrogenados.

Brooks y colaboradores [BRO,81] [BRO,83] estudiaron el efecto del hidrógeno sobre el comportamiento a los ensayos de tracción de aceros inoxidables austeníticos

en dos aceros AISI de la serie 300 y en dos aleaciones endurecidas por nitrógeno en solución. Concluyeron que en materiales con baja energía de falla de apilamiento (EFA) (es decir, el 304 L y el 308 L) el hidrógeno cambiaba, en las zonas cercanas al borde de la muestra, el modo de fractura por hoyuelos a un modo mixto de fractura dúctil y frágil, asociada con las interfases ferrita-austenita. Más allá del borde, se incrementaba la ductilidad y en el centro era completamente dúctil. Para soldaduras con alta EFA (es decir, el 309 S y el 22.13.15) la pérdida de ductilidad fue menor, sin cambio en el modo de fractura. Estos autores no observaron efectos significativos al variar la cantidad de ferrita del 1 al 10%.

Estudios preliminares llevados a cabo en nuestro laboratorio [OVE,81] [PÉR,82], sobre cordones de aceros inoxidables austeníticos con distintos contenidos de ferrita δ (NF = 0,15; 5 y 15) empleando ensayos de doblado, mostraron la formación de microfisuras en las interfases austeno-ferríticas. Si bien, los datos obtenidos a partir de los ensayos de doblado mostraron baja susceptibilidad al hidrógeno en las muestras con bajo contenido de ferrita, no determinaron la diferencia de comportamiento frente al hidrógeno entre las muestras de 5 y 15% de ferrita δ. Para poder cuantificar el nivel de FPH era necesario recurrir al ensayo de tracción. Con este propósito, se mandaron a hacer cordones sobre una chapa de acero inoxidable austenítico 304 de 5 mm de espesor. El proceso fue el de soldadura por arco de tungsteno, protegido con gas (TIG), y las muestras fueron obtenidas de la parte superior de la zona de relleno. Se seleccionaron los electrodos de aceros inoxidables austeníticos de manera de obtener valores extremos de ferrita (materiales de aporte 310 y 312) y un valor intermedio (material de aporte 308). Las tres uniones soldadas obtenidas aparecen en la Tabla 3.3.

Pudimos conocer el contenido de ferrita de las distintas muestras empleando un ferritómetro. El instrumento empleado fue el de la empresa CONARCO ("Ferrite Content Meter Institut, Dr. Foster Model 1053, N°102 a.222") que mide en el espacio comprendido por una hemiesfera de 0,3 cm de diámetro. Los datos obtenidos figuran como número ferrítico (NF) en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Uniones soldadas con aceros inoxidable 304 como material base.

Unión	Material de aporte	NF
A	310	~ 0 a 2
B	308	~ 8
C	312	~ 25 a 30

El análisis químico de las muestras fue realizado en el Departamento de Química Analítica de la CNEA y el porcentaje en peso de los principales elementos de las aleaciones están dados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Composición química de las uniones.

Unión	%Cr	%Mn	%Ni	%C
A	20,0 ± 0,1	1,70 ± 0,02	12,1 ± 0,1	0,087 ± 0,001
B	18,5 ± 0,1	2,06 ± 0,02	11,0 ± 0,1	0,0351 ± 0,0002
C	22,3 ± 0,1	1,67 ± 0,02	9,5 ± 0,1	0,062 ± 0,001

En la Fotos 3.9, 3.10 y 3.11 mostramos la variación del contenido de ferrita (fase más oscura) logrado en estas tres uniones. La preparación metalográfica la realizamos con pulidos mecánicos en papeles de carburo de silicio hasta malla 600, seguido con un pulido con pasta de diamante hasta 1/4 μm usando como lubricante alcohol.

El ataque lo llevamos a cabo electrolíticamente mediante la técnica del tampón. Inicialmente atacamos con oxálico al 10% durante 30 segundos con un voltaje de 8 V. Como la ferrita aparecía sobreatacada, probamos un ataque usando soda caústica (40 g de NaOH en 100 ml de agua) a 3 V durante un minuto a temperatura ambiente. Este ataque no solo revela perfectamente a la ferrita (Fotos 3.9, 3.10 y 3.11) sino también, realizándolo a tiempos un poco mayores, sirve para revelar los bordes de las células austeníticas.

Foto 3.9: Unión A (400X).

Foto 3.10: Unión B (400X).

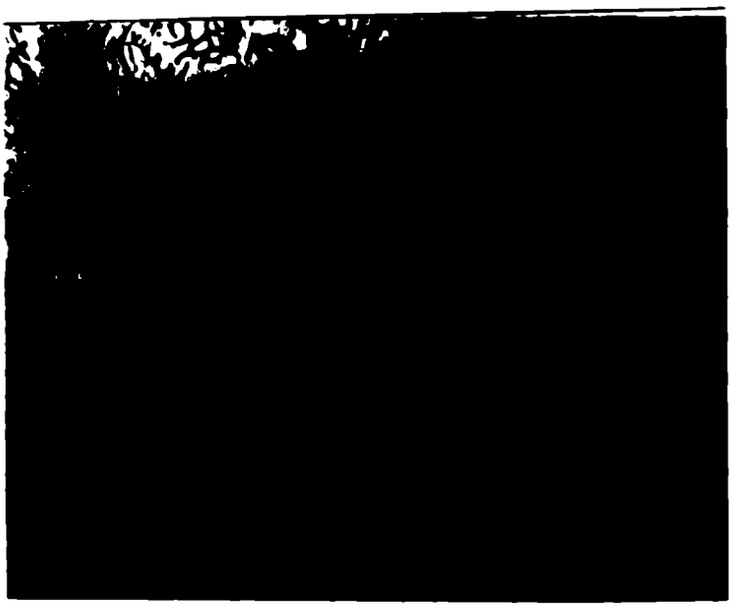


Foto 3.11: Unión C (400X).

En la Foto 3.12 observamos la microestructura típica de la unión A. El modo de solidificación es el que describimos previamente como modo AF. El interior de las células es austenita y, dentro de algunos bordes de las células, pueden distinguirse lagunas de ferrita. La distribución de la ferrita sobre la superficie de la muestra es bastante inhomogénea y la cantidad varía de una muestra a otra en forma apreciable, manteniéndose siempre baja. Esto explica la gran dispersión obtenida al medir el NF (Tabla 3.3).

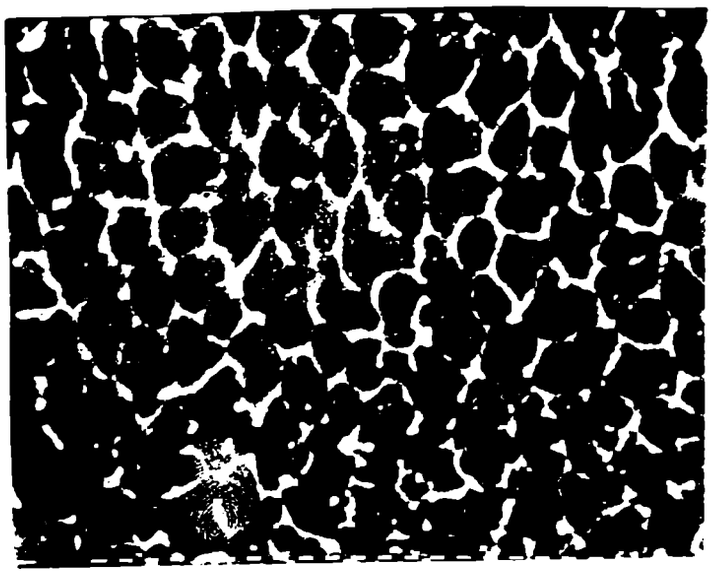


Foto 3.12: Unión A (260X).

Por medio de la microsonda pudimos obtener las concentraciones de Fe, Cr, Ni y Mn en la zona austenítica. Debido a que la ferrita ocupa una zona muy fina no se podría confiar en los resultados obtenidos, pues estaban influenciados por el contenido de estos elementos en las zonas austeníticas vecinas. Observamos que el contenido de Cr aumentaba desde el centro de la celda hacia el borde. Cuando este último contenía ferrita, el aumento del contenido de Cr era mayor. No notamos variación del contenido de Ni, salvo cuando el borde tenía ferrita, pues en ese caso el níquel disminuía notablemente.

El modo de solidificación de la unión B fue explicado con el nombre FA. La distribución de la ferrita es bastante uniforme, lo cual hizo que las mediciones del NF no presentasen prácticamente variaciones, y su morfología tiende a ser vermicular (Foto 3.13).

Foto: 3.13: Unión B (2560X).

El modo de solidificación de la unión C, la muestra que presenta mayor contenido de ferrita, es el mismo que el correspondiente a la unión B, pero su morfología es laminar (Foto 3.14).

Tanto en la unión B como en la C, la microsonda permitió observar como el contenido de Cr se incrementaba desde el centro de la austenita hacia la ferrita, en cambio el Ni lo hacía en sentido inverso.

Foto 3.14: Unión C (2560X).

En la Tabla 5.5 hacemos un resumen del estado microestructural de las uniones soldadas estudiadas en este trabajo.

Tabla 5.5: Uniones soltadas de aceros inoxidable austeníticos.

Tipo de probeta	**Microestructura**
Unión A	Células de austenita. Dentro de algunos bordes de las células pueden distinguirse lagunas de ferrita. Cantidad de ferrita: NF ~ 0 a 2.
Unión B	Estructura dúplex auteno-ferrítica con ferrita de morfología vermicular. Cantidad de ferrita: NF ~ 8.
Unión C	Estructura dúplex austeno-ferrítica con ferrita de morfología laminar. Cantidad de ferrita: NF ~ 25 a 30.

Las tres uniones soldadas bajo estudio presentan un defecto en común "candidato" para actuar como trampa para el hidrógeno: las interfases ferrita-cementita.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las técnicas que ponen en evidencia el atrapamiento son muy variadas. Las más simples lo hacen de manera general, sin identificar directamente las trampas. Las más sofisticadas, por el contrario, permiten una visualización más directa del atrapamiento. Entre las primeras se encuentra la técnica de la permeación de hidrógeno y, entre las segundas, la técnica de la microimpresión de hidrógeno. Ambas fueron empleadas en el presente trabajo y las describiremos en este capítulo.

Para estudiar el daño que causa el hidrógeno en los materiales se realizaron dos tipos de ensayos: ensayos de fisuración y ensayos de tracción uniaxial.

4.1 Técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH)

Para el análisis de la distribución del hidrógeno en las imperfecciones cristalinas, posterior a la carga de la muestra con hidrógeno, empleamos la técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH) [PÉR,82] [OVE,85]. Dicha técnica, desarrollada en nuestro laboratorio, permite determinar la distribución del hidrógeno en la microestructura del material, a escala de microscopía electrónica y tiene la ventaja de poner en evidencia la existencia de muchas categorías de trampas, aún las de muy bajas energías.

Gran parte del trabajo de esta tesis consistió en poner a punto el uso de la técnica de la MIH en aceros al carbono, la cual fue inicialmente desarrollada para aceros inoxidables y apenas empleada en aceros al carbono [OVE,85].

4.1.1 Procedimiento experimental

Una muestra, previamente cargada con hidrógeno, se cubre con una emulsión nuclear líquida que contiene cristales de AgBr (Figura 4.1). El hidrógeno que sale de la superficie del metal reduce los iones de plata a plata metálica. Después de dejar la muestra en contacto con la emulsión durante un tiempo, se la coloca en un fijador para eliminar los cristales de AgBr que no reaccionaron con el hidrógeno. Previo lavado y secado, las muestras están listas para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Los granos de Ag aparecen como partículas esféricas blancas superpuestas a la microestructura [OVE,85].

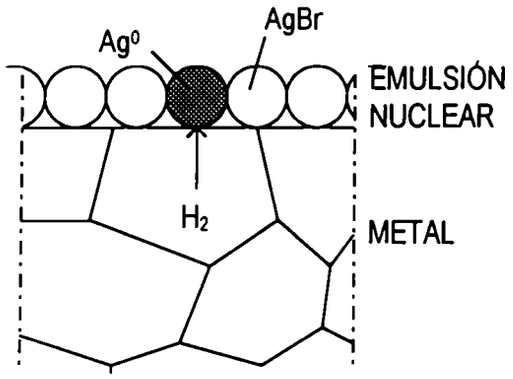


Figura 4.1: Principio de la MIH [OVE,85].

En la Figura 4.2 se muestra un resumen del procedimiento experimental.

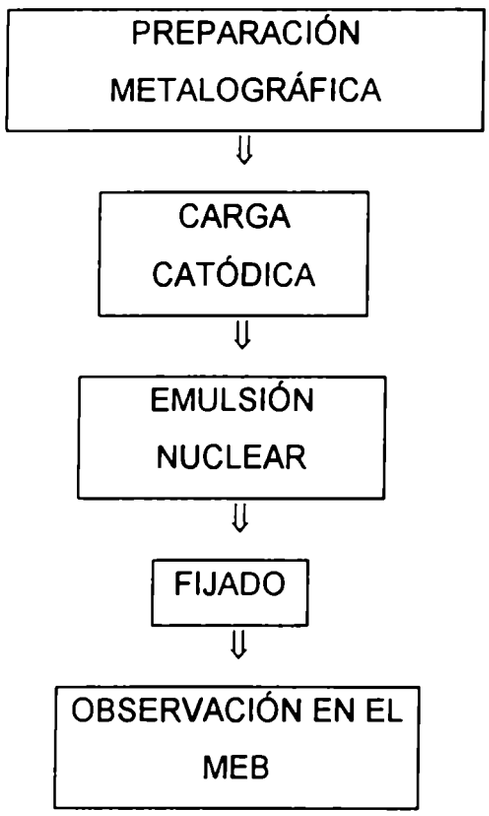


Figura 4.2: Resumen del procedimiento experimental

A continuación describiremos los detalles experimentales de la MIH.

4.1.1.1 Preparación metalográfica y carga de hidrógeno

Las muestras, previamente pulidas hasta 1 μm, fueron cargadas catódicamente en las siguientes condiciones:

Tabla 4.1: Condiciones de carga catódica para los aceros empleados.

Muestra	**Acero al carbono**	**Acero inoxidable**
Cátodo	probeta	probeta
Ánodo	Pt	Pt
Electrolito	1 N H_2SO_4	1 N H_2SO_4 + 250 mg/l As_2O_3
Densidad de corriente	5 mA cm^{-2}	20 mA cm^{-2}
Temperatura	ambiente	ambiente
Tiempo	24 horas	1 hora

El dispositivo con el que se cuenta para realizar cargas catódicas es el mostrado en la Figura 4.3: un vaso de precipitados con una tapa de goma con agujeros para pasar los alambres de acero inoxidable, de los cuales van sujetas las probetas a ser estudiadas (P), y un tubo de vidrio, con un tapón en su extremo superior, en cuyo interior se encuentra el contraelectrodo de Pt (CE).

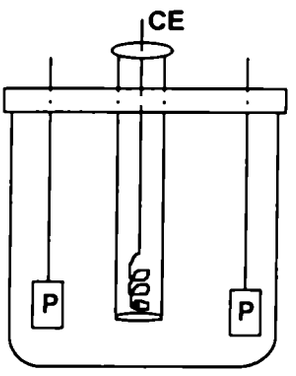


Figura 4.3: Celda empleada para realizar las cargas catódicas. P: probeta, CE: contraelectrodo.

Después de llenar la celda con el electrolito adecuado, los alambres que sostienen a las muestras y al contraelectrodo se conectan a un galvanostato (marca L y P).

Uno de los problemas que presentaba la carga catódica era cómo sostener las muestras a los alambres de acero inoxidable. Sosteniéndolas con agarraderas del mismo material o con cocodrilos de acero inoxidables no se lograba un buen contacto. Por lo tanto, corríamos el riesgo que se oxidaran y/o se cayeran. Resolvimos el problema usando muestras con espesores del orden del milímetro unidas al alambre de acero inoxidable empleando soldadura de punto.

4.1.1.2 Revestimiento de las muestras con la emulsión nuclear

Después de la carga catódica, las probetas se pulen con pasta de diamante de 1μm durante unos segundos para eliminar el hidrógeno adsorbido en la superficie. Después de atacarlas para revelar su microestructura, las muestras se cubren con una fina capa de emulsión nuclear. Este proceso inicialmente lo realizábamos con iluminación amarilla, pues así se había realizado anteriormente en nuestro laboratorio [PÉR,82] [OVE,85]. Sin embargo, observamos que empleando luz natural, no se veían alterados los resultados, siendo obvia la ventaja de este tipo de iluminación.

La emulsión empleada fue Ilford L-4 la cual tiene un tamaño de grano de 0,13 μm de diámetro. Una emulsión fotográfica es esencialmente una dispersión de cristales de un haluro de plata en una matriz de gelatina con las condiciones que los cristales son muy uniformes en tamaño y en sensibilidad, muy pocos cristales pueden ser revelados sin exponerlos a partículas cargadas (pocos artefactos) y la relación plata a gelatina es mucho mayor que en una emulsión convencional [ILF,NU].

Para obtener una capa monogranular densa de cristales de AgBr se diluye 1 gramo de emulsión cada 2 ml de agua destilada con 5% en peso de Na_2NO. El nitrito se agrega para disminuir la corrosión de la superficie en estudio por acción del AgBr [OVE,85]. Le y Wilde [LE,83] propusieron agregar nitrito a las soluciones de la emulsión y del fijador, al hacer autoradiografías en aleaciones de bajo carbono, como inhibidor de la corrosión. Anteriormente, otros investigadores habían tratado de solucionar el problema mediante el recubrimiento de la muestra con capas protectoras (colodion, carbono, oro) sin poder evitar la corrosión. Nosotros intentamos recubrir la muestra con barniz para réplica diluido con acetato de butilo y sin diluir. El resultado también fue desfavorable: al incidir el haz de electrones del MEB sobre la superficie de la muestra se am-

pollaba el barniz que la recubría. El uso del nitrito nos permitió aplicar la MIH a los aceros de bajo carbono.

La emulsión se calienta en un baño de agua, de manera de tener una temperatura entre 318 y 323 K hasta fundirla, revolviendo con una varilla de vidrio lentamente para homogeneizar sin producir burbujas. Después de unos veinte minutos, se la saca del baño de agua y ya está lista para usar.

Para colocar la emulsión sobre la muestra bajo estudio, se utiliza un anillo de acero inoxidable de aproximadamente 5 cm de diámetro que se sumerge en la emulsión fundida a la cual se la deja enfriar hasta casi temperatura ambiente (temperatura a la que se encuentran las muestras que se desea estudiar). Sobre el anillo se forma una membrana de consistencia gelatinosa que se deposita sobre la probeta.

La correcta preparación de la emulsión se observa cuando al poner el anillo en el recipiente que la contiene, esta queda sostenida en el anillo, no se observan burbujas, no se rompe al colocarla sobre la probeta y presenta pequeñísimas partículas en suspensión.

La capa de emulsión consiste de granos esféricos de AgBr acomodados en forma compacta y sin superposición. La gelatina forma una capa muy delgada alrededor de los granos de AgBr, impidiendo su contacto directo [PRA,78].

La emulsión se deja en contacto íntimo con el material, durante el lapso deseado. Durante ese tiempo la emulsión recibe al hidrógeno que sale de la muestra previamente cargada, reaccionado con los iones Ag^+ y reduciéndolos a Ag^0:

$$Ag^+ + H^0 \rightarrow Ag^0 + H^+$$

o sea, que no se trata de un proceso fotográfico clásico, donde la imagen de Ag es revelada a partir de una imagen latente presente en los granos de AgBr, sino que resulta de una reacción química.

Posteriormente, con el objeto de eliminar los cristales de AgBr que no fueron reducidos por el hidrógeno, la muestra se coloca en un baño fijador fotográfico. El fijador consta de: hiposulfito de sodio, 250 g; sulfito de sodio, 10 g; bisulfito de sodio, 66 g; nitrito de sodio, 30 g y se completa con agua destilada hasta 1 l.

Después de secar la muestra con aire caliente, está lista para observarla en el MEB. Los granos de Ag aparecen como esferas blancas, superpuestas a la microestructura del material, indicando los sitios por donde salió el hidrógeno de la muestra.

Es aconsejable hacer muestras testigos (ponerle emulsión a probetas que no han sido cargadas con hidrógeno) para verificar que el nivel de artefactos se mantiene bajo.

Es posible detectar esferas de Ag de diámetro aproximadamente de 0,1 μm, es decir, del orden de los cristales de la emulsión nuclear lo cual coincide con lo que obtienen Moulin y colaboradores [MOU,78] con la técnica de la microbauman (técnica en la que también se emplea una emulsión nuclear y permite localizar al azufre presente en el material a escala de MEB y MET, ver 4.1.1.5).

La aplicación de una emulsión nuclear deja del 15 al 20 % de la superficie sin cubrir por cristales de AgBr debido a los intersticios entre cristales esféricos. Los átomos de hidrógeno que atraviesen estos intersticios no interacturarán con los cristales de AgBr [OVE,85].

Otros autores [SCH,83] [YAO,91] emplearon una solución diluida de $K[Ag(CN)_2]$ en níquel en lugar de la emulsión nuclear. Nosotros intentamos usar esta solución en aceros en lugar de la emulsión nuclear, pues no sólo es más económica sino también es más asequible (la emulsión Ilford L4 se compra en el exterior). Lamentablemente, las muestras se oxidaron aún con el agregado de 5% en peso de Na_2NO.

4.1.1.3 MIH como técnica cuantitativa

Una de las líneas de trabajo pendiente en el desarrollo de la MIH era tratar de convertirla en una técnica cuantitativa [OVE,85].

Como se observaba que al variar la microestructura mediante tratamientos térmicos se modificaba el porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag, se decidió emplear la técnica no sólo cualitativamente para estudiar los sitios de atrapamiento del hidrógeno, sino también, relacionar el mencionado porcentaje con el desgasado de hidrógeno del material.

Para obtener el porcentaje de superficie cubierta por granos Ag se empleó una técnica de metalografía cuantitativa. El método consiste [UND,73] en colocar sobre una grilla de plástico transparente con cuadrados de 2 mm de lado, la fotografía (tomada con el MEB) de una muestra sobre la que se ha aplicado la técnica de la MIH. Los pun-

tos de la grilla (intersecciones entre líneas perpendiculares de la misma) son llamados puntos de prueba.

Para distinguir los granos de Ag los coloreamos. Después de fijar la grilla sobre la fotografía contamos el total de puntos de prueba que caían sobre los mismos (P_{Ag}). También contamos los puntos de prueba totales que cubrían la fotografía (P_t). Luego, definimos porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag a $P = (P_{Ag}/P_t) \times 100$. Cuanto mayor es este porcentaje, mayor es la cantidad de hidrógeno que sale del material.

Hay que tener presente que para obtener el valor de P para muestras cuya microestructura variamos mediante tratamientos térmicos, es necesario aplicar la metalografía cuantitativa a fotos con el mismo aumento, que correspondan a muestras cargadas con hidrógeno durante el mismo tiempo y en las que la emulsión estuvo en contacto durante el mismo lapso.

Otra contribución que realizamos al desarrollo de la técnica, fue obtener un coeficiente de difusión empleando metalografía cuantitativa sobre muestras cargadas con hidrógeno sobre las cuales se varió el tiempo de contacto emulsión-muestra [LUP,95]. Las muestras empleadas fueron las templadas, por presentar esta microestructura una cantidad de hidrógeno desgasado suficiente como para ser medido contando los puntos, y el coeficiente de difusión obtenido está en acuerdo con los valores que resultan para microestructuras de ese tipo. Los resultados de estos estudios los presentamos en el Apéndice I.

4.1.1.4 Aplicación de la MIH en aceros de fabricación nacional

Nuestro grupo, encargado en estudiar el efecto del daño por hidrógeno en la CNEA, dio respuestas al comportamiento de aceros de fabricación nacional (aceros microaleados e inoxidables) tal como describimos en el Apéndice II. La MIH formó parte de esos estudios.

4.1.1.5 MIH: otras aplicaciones

En las año 1906, Baumann propuso un método metalográfico simple para poner en evidencia directa las segregaciones macroscópicas de azufre en los aceros. El conocimiento de la repartición de esta impureza en las piezas industriales es importante, debido a que los sulfuros son responsables de un gran número de accidentes de servi-

cio. Esta técnica consiste en aplicar sobre la pieza bajo estudio durante 1 a 5 minutos, un papel fotográfico de bromuro de plata, previamente mojado en una solución de ácido sulfúrico. Después de un fijado, la ubicación de los sulfuros está indicada por la presencia de un sulfuro de plata Ag_2S que posee un color marrón - negro en el microscopio óptico [MOU,78].

Debido a que el azufre puede tener influencia sobre el comportamiento de los materiales a una escala mucho más fina que la que es accesible con la impresión Baumann clásica (fisuración en caliente de las soldaduras, fragilización intergranular de ciertas aleaciones, corrosión localizada, daños atribuidos normalmente a la existencia de microsulfuros o aún de microsegregaciones de azufre a escala atómica), fue necesario mejorar la resolución mediante una técnica que permitiera localizar la existencia de azufre en un material a escala del MEB o del MET. Moulin, Ovejero, Haut y Aucouturier [MOU,78] desarrollaron la microimpresión Baumann, la cual fue producto de la combinación de la observación directa del azufre en la aleación por la impresión Baumann y el excelente poder de resolución de las emulsiones nucleares empleadas en autoradiografía.

En la microimpresión Baumann se coloca una capa de emulsión nuclear sobre la superficie bajo estudio, sobre la cual se deposita una gota de ácido sulfúrico, que reacciona con el azufre presente en la aleación, liberando H_2S. Este último reacciona con el bromuro de Ag de la emulsión nuclear dando Ag_2S. Posteriormente, la emulsión se fija en un fijador de la composición dada en 4.1.1.2 y el sulfuro de plata aparece como esferas blancas en el MEB, las cuales ponen en evidencia la repartición de azufre en las muestras. El parecido que encontramos entre la microimpresión Baumann y la MIH proviene del hecho que esta última fue desarrollada por Ovejero y colaboradores tomando como base la primera. Pensamos que sería interesante desarrollar una "macroimpresión de hidrógeno" (del tipo de la técnica Baumann), probando con papeles fotográficos mojados con 5% en peso de Na_2NO sobre probetas previamente cargadas con hidrógeno. Luego del fijado, observamos que el papel que más tiempo había permanecido sobre la muestra estaba más oscuro. Con ayuda de un fotodensitómetro (con el que se pudo medir la intensidad de luz que pasa a través de la película, la cual es inversamente proporcional a la cantidad de granos de Ag producidos por el hidrógeno) observamos que cuanto mayor era el tiempo de exposición, menor era la cantidad de luz transmitida. Sin

embargo, queda mucho por hacer para lograr que esta técnica pueda ser usada en planta (tipo de película, fijador, efecto del nitrito, etc.).

4.1.1.6 MIH en láminas delgadas: una deuda pendiente...

La aplicación de la técnica de la MIH en láminas delgadas fue considerada desde el principio de este trabajo. Lamentablemente, en el momento de iniciar los mencionados estudios, el MET del Departamento de Materiales dejó de funcionar por largo tiempo. Sin embargo, consideramos factible la puesta a punto de la MIH en láminas delgadas. Más ahora, con la llegada de un nuevo MET con analizador!!!

4.2 Técnica de la permeación de hidrógeno

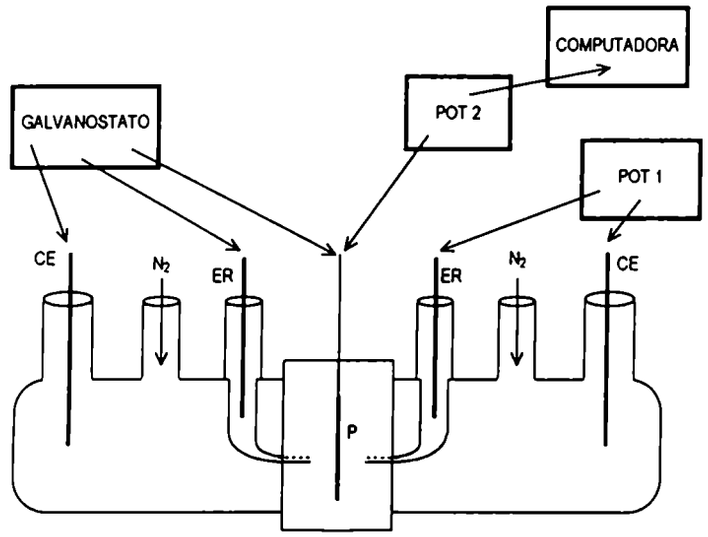
En esta técnica, como comentamos en 2.2.3, el hidrógeno se genera sobre una cara de una lámina del material en estudio y se detecta electroquímicamente en la cara opuesta, obteniéndose una curva o transitorio de permeación donde se representa el flujo de hidrógeno que sale de la lámina en función del tiempo, medido a partir del momento en que se inicia la carga de hidrógeno.

Estos ensayos se llevaron a cabo empleando la técnica de Devanathan y Stachurski [DEV,62]. La doble celda de vidrio empleada (Figura 4.4) consta de un compartimiento o celda de generación o carga y otro de detección, separados por una lámina del material en estudio (cuyo contacto eléctrico es realizado por un alambre de plata) cuyas dimensiones no pueden superar los 3 cm de diámetro y los 3,5 mm de espesor.

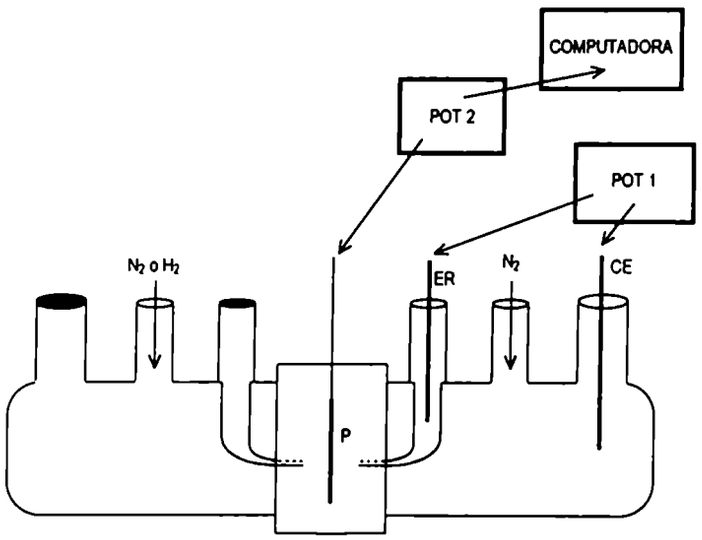
Como la pequeña deformación que puede dejar un pulido mecánico puede alterar los resultados de las experiencias de permeación [BRU,96], las superficies de las muestras las pulimos electrolíticamente. La solución empleada fue Butilcellosolve-perclórico 90:10 (Butilcellosolve, 90% y ácido perclórico, 10%) manteniéndola fría durante el pulido. La electrólisis la llevamos a cabo a un voltaje de 35 V durante 5 minutos.

La introducción del hidrógeno puede realizarse electroquímicamente o en forma gaseosa. En el caso en que se realice electroquímicamente (Figura 4.4.a), la celda de generación consta de un contraelectrodo de Pt (CE), un burbujeador de N_2, un electrodo de referencia (ER) y está conectada a un galvanostato (potenciostato marca L y P) por medio del cual es posible fijar el valor de la corriente entre la lámina de metal y el contraelectrodo. La densidad de corriente utilizada fue de 5 mA cm^{-2}, considerada suficien-

temente baja como para detectar transitorios de permeación sin producir cambios en la estructura de la muestra (ya sea aumentando el tamaño de las trampas existentes o introduciendo nuevas). La carga de hidrógeno se logra imponiendo una polaridad catódica sobre la muestra logrando la reducción de los iones H_3O^+, presentes en la solución de 0,1 N NaOH, que actúa como electrolito. La mayor parte del hidrógeno producido se recombina y se desprende como gas, pero una pequeña fracción penetra en el material y difunde hacia la cara opuesta.



a) Carga electroquímica



b) Carga gaseosa

Figura 4.4: Celda de permeación.

La carga gaseosa (Figura 4.4b) se realiza introduciendo H_2 a presión atmosférica en el compartimiento de carga . El hidrógeno se adsorbe en forma atómica sobre la superficie del metal, dependiendo su concentración superficial de la presión de hidrógeno y de la temperatura.

Tanto en la carga electroquímica como en la gaseosa, la detección de hidrógeno se realiza electroquímicamente. La celda consta de un contraelectrodo de Pt, un burbujeador de N_2 y un electrodo de referencia. El electrolito empleado fue 0,1 NaOH.

Para medir la corriente en la celda de detección, se emplean dos potenciostatos (Marca Wenking MP 87). Uno de ellos, el POT1 de la Figura 4.4, controla el potencial requerido en la celda (en nuestro caso, +200 mV respecto al ENH) manteniendo al electrodo de trabajo (la probeta) a tierra. El otro potenciostato, el POT2 de la Figura 4.4, actúa como un sumidero de la corriente del electrodo de trabajo. Esta corriente fluye además por una resistencia colocada entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Lo que se mide es la caída de tensión en esa resistencia y la corriente se obtiene mediante la ley de Ohm. Se pueden emplear resistencias de hasta 1 MΩ. Luego, podemos medir corrientes del orden del nA [WEN,MA]. Las curvas de corriente en función del tiempo fueron registradas mediante una computadora con una placa de adquisición de datos de 12 bits de resolución (Metrabyte modelo DAS8-PGA).

La temperatura del ensayo se mantuvo constante a 303 K mediante un baño termostático en el que se encuentra sumergida la celda.

Para evitar los problemas de impedancia superficial, tanto en la superficie de entrada como de salida de la probeta, ésta se recubre de una fina capa de paladio (< 0,1 μm). Esta película no altera el transporte del hidrógeno por ser muy delgada y porque el paladio tiene más alta solubilidad de hidrógeno que el hierro ($S_{Pd} = 1,4 \times 10^6 S_{Fe}$). La deposición de Pd se llevó a cabo electrolíticamente [GAR,84], aplicando sobre la probeta, previamente pulida, una corriente catódica de 0,1 mA cm^{-2} durante 45 minutos en una solución que contiene $(Pd(NO_2)_4)Na_2$.

4.2.1 Descripción del ensayo de permeación

Una vez armada la celda, se llena el compartimiento de detección con el NaOH y se polariza anódicamente. El compartimiento de carga se llena con el NaOH burbujeando N_2, si la carga es electroquímica o solo con N_2, si es en forma gaseosa.

La corriente que circula por el compartimiento de detección, registrada en función del tiempo, desciende hasta alcanzar un valor constante llamado corriente de fondo o línea de base, que es producto de la oxidación del hierro debido a que se trabaja con un potencial bajo el cual es posible la reacción:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Se debe esperar la estabilización de esta corriente, la cual no varía con el transcurso del tiempo, si las condiciones son satisfactorias (solución desaereada, preparación adecuada de la superficie, temperatura estable, potencial estabilizado). Es entonces posible comenzar la carga propiamente dicha. En el caso que sea carga electroquímica, se carga catódicamente la muestra como se mencionó anteriormente. En el caso que sea gaseosa, se introduce H_2 en lugar de N_2 en el compartimiento de carga.

El potencial al que se somete la superficie de detección permite la oxidación selectiva y cuantitativa del hidrógeno proveniente del compartimiento de carga, que llega a la superficie de detección, luego de atravesar el espesor de la lámina:

$$H \rightarrow H^{+} + e^{-}$$

Esta reacción da lugar a la circulación de una corriente, I, que se registra en función del tiempo. Esta corriente está relacionada con el flujo instantáneo de hidrógeno que abandona la lámina por la expresión J = I/F, donde J es el flujo de hidrógeno (mol cm^{-2} seg^{-1}), I es la densidad de corriente (A cm^{-2}) y F es la constante de Faraday (F = 96.484 C mol^{-1}).

Pasado cierto tiempo y luego de iniciada la carga de hidrógeno se observa que la corriente comienza a crecer hasta alcanzar una corriente estacionaria.

Cuando se interrumpe la carga de hidrógeno en el compartimiento de generación mediante la supresión de la corriente catódica en el caso de carga electroquímica y haciendo circular N_2 en lugar de H_2 en el caso de carga en fase gaseosa, la corriente desciende tendiendo a su valor inicial (línea de base).

Es factible, una vez alcanzada nuevamente la línea de base, realizar otras cargas de hidrógeno.

Los ensayos de permeación permiten medir, con muy buena sensibilidad (del orden del nA), el flujo de hidrógeno en forma continua. Debido a la existencia de una fase acuosa, no permite trabajar a temperaturas elevadas ni abstraerse completamente de eventuales modificaciones de la superficie de la muestra en el transcurso del ensayo.

4.3 Ensayos de fisuración

Existen varios métodos para evaluar el efecto nocivo del hidrógeno en los materiales. Entre ellos, el ensayo de flexión permite sacar conclusiones a partir de la comparación de la superficie de fractura de muestras previamente hidrogenadas con muestras sin hidrogenar.

Las probetas, previamente pulidas como se indicó en 3.2, fueron cargadas de la siguiente manera:

Tabla 4.2: Condiciones de carga para la fisuración.

Muestra	**Acero al carbono**	**Acero inoxidable**
Cátodo	probeta	probeta
Ánodo	Pt	Pt
Electrolito	1 N H_2SO_4 + 10 mg/l As_2O_3	1 N H_2SO_4 + 250 mg/l As_2O_3
Densidad de corriente	20 mA cm^{-2}	100 mA cm^{-2}
Temperatura	ambiente	ambiente
Tiempo	6 horas	1 hora

El agregado de veneno al electrolito (As_2O_3) se realizó para aumentar la fugacidad del hidrógeno y la corriente de carga.

4.3.1 Ensayos de fisuración en las muestras de acero al carbono

Para realizar los ensayos de flexión, se emplearon muestras planas (dimensiones: 5 x 1 x 0,2 cm) a las que se les realizó una entalla, formando un ángulo de 45°, de 0,8 cm de profundidad .

Parte de las muestras las cargamos catódicamente en las condiciones detalladas en la Tabla 4.2.

Una manera de impedir o minimizar la salida del hidrógeno, introducido catódicamente en una muestra de acero al carbono hasta el momento del ensayo, es depositar sobre su superficie una capa delgada de cobre [ANT,86].

El cobreado se efectúa por simple inmersión de la probeta (previamente sumergida en agua destilada) en una solución para cobreado ácida, de tipo industrial, compuesta por 97 g de sulfato de cobre y 37 g de ácido sulfúrico en 1 litro de agua.

Esta solución se emplea diluida para un mejor control del cobreado. El tiempo de inmersión es de 5 segundos.

Luego del cobreado, las muestras se limpian con agua corriente para eliminar los restos de solución de cobreado.

Las probetas no hidrogenadas llevaron el mismo tratamiento a efecto de igualar las condiciones de preparación de las mismas.

Los ensayos de flexión los realizamos mediante una máquina de tracción INSTRON, empleando los platos de compresión entre los cuales colocamos el dispositivo que mostramos en la Figura 4.5. Estos ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de 1 mm min^{-1}.

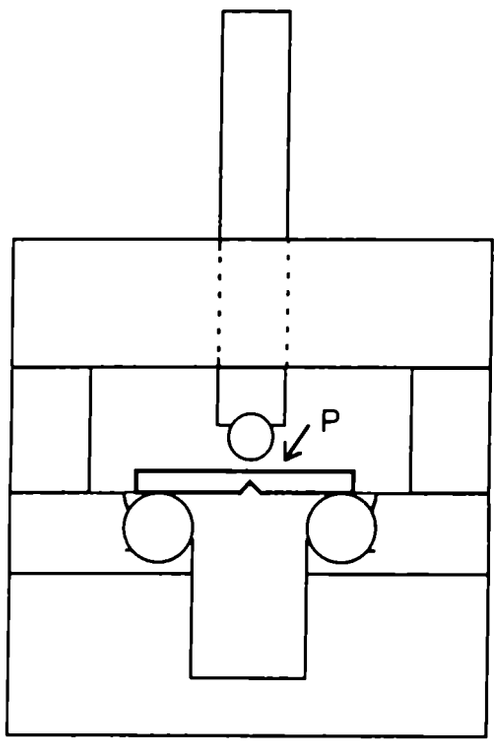


Figura 4.5: Dispositivo para flexionar probetas entalladas en una máquina de tracción.
P: probeta.

4.3.2 Ensayos de fisuración en las muestras de acero inoxidable

Como mencionamos en 3.4.1, para poder cuantificar el nivel de FPH es necesario recurrir al ensayo de tracción (ver 4.4). Sin embargo, los ensayos de flexión en las muestras de los cordones de soldadura nos permitieron interpretar más fácilmente los resultados obtenidos en los ensayos de tracción.

En la Tabla 4.2 indicamos las condiciones bajo las que realizamos la carga catódica. Después de pulir y atacar las muestras (tal como se indicó en 3.4.1) observamos con el MEB el efecto producido sobre las mismas.

Algunas muestras, previamente cargadas con hidrógeno (en las condiciones citadas en la Tabla 4.2), las flexionamos con ayuda de una prensa. También doblamos muestras que no habían sido previamente cargadas con hidrógeno, con el propósito de compararlas con las anteriores. Previa a la observación en el microscopio electrónico, las atacamos suavemente con oxálico 10% durante unos segundos con un voltaje de 8 V.

4.4 Ensayos de tracción uniaxial

La susceptibilidad al daño por hidrógeno de un material en medio con sulfhídrico se puede evaluar mediante un ensayo de tracción lenta, con velocidad de carga constante (máquina blanda) o con velocidad de deformación constante (máquina dura).

En el laboratorio de Daño por Hidrógeno de la CNEA se diseñó y se construyó una máquina de tracción blanda para ensayos uniaxiales, de 500 kg de capacidad máxima, que permite efectuar ensayos de tracción lenta a distintas velocidades de carga [MER,86]. El esquema de la máquina de tracción es el de la Figura 4.6.

El incremento de carga es constante en la unidad de tiempo. El sistema de carga consta de un tanque superior que mantiene un nivel constante del líquido empleado, que es agua destilada, el líquido pasa por un filtro, luego por una llave aguja de precisión, que regula la velocidad de carga y, seguidamente, por una válvula solenoide empleada para interrumpir el suministro de agua. Por último, se encuentra el tanque con que se efectúa la carga. Esta se aplica sobre la probeta mediante una palanca con una amplificación de 1:10. La palanca posee un sistema de contrapesos que permite partir de un estado inicial de equilibrio [MER,86].

La máquina posee un sistema amortiguador que disminuye el golpe que se produce al caer la palanca cuando la probeta rompe, como así también, un sistema con mi-

crointerruptores que cortan el suministro de agua y permiten registrar la duración del ensayo en un reloj [MER,86].

La elongación se mide con un extensómetro a LVDT SCHAEVITZ modelo 500H y la fuerza con una celda de carga de tipo S (modelo DHACEL 500). Las curvas tensión-deformación fueron registradas por computadora con una placa de adquisición de datos de 12 bits de resolución (Metrabyte modelo DAS8-PGA) [HAZ,95].

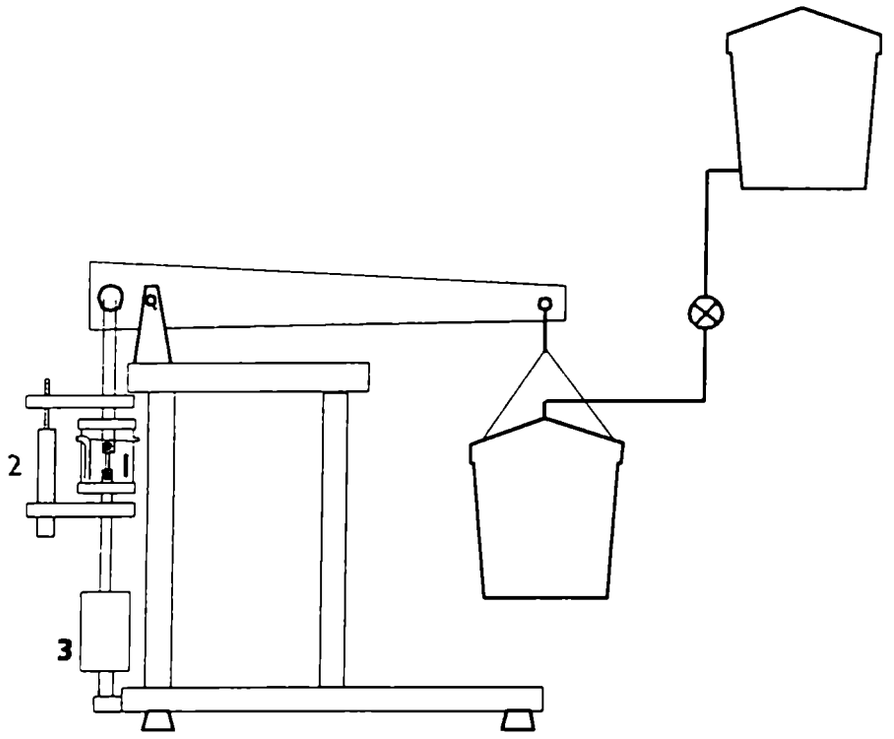


Figura 4.6: Esquema de la máquina de tracción . 1: Probeta; 2: extensómetro y 3: celda de carga [HAZ,95].

Los ensayos se hicieron a velocidad de imposición de carga constante. En trabajos previos realizados en nuestro laboratorio se evaluó el efecto de la velocidad de tracción con distintas velocidades de imposición de carga [HAZ,95]. Estas últimas estuvieron determinadas por ensayos donde se buscó un efecto apreciable del hidrógeno en el material. Si el ensayo se realiza muy lentamente, el material se fragiliza tanto que no era posible analizar el efecto del hidrógeno. Por el contrario, si el ensayo era muy rápido, la deformación se produjo sin que el hidrógeno pudiera difundir lo suficiente en el material como para fragilizarlo. Por lo tanto, fue necesario buscar una situación intermedia. En el caso particular del acero 304, un ensayo de 6 horas permitió observar los efectos del hidrógeno [HAZ,95] lo que verificamos también en las uniones soldadas.

Para determinar el efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros se utilizaron ensayos de tracción uniaxiales en probetas a las que se les introduce el hidrógeno simultáneamente al ensayo. De igual forma se ensayaron probetas sin hidrógeno al aire a modo de referencia.

Las probetas fueron de tracción planas, cuyas dimensiones aparecen en la Figura 4.7.

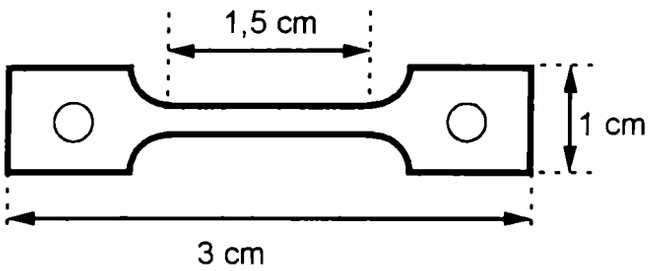


Figura 4.7: Probeta de tracción.

En la Figura 4.8 mostramos la zona del cordón de soldadura (zona de fusión) de donde se sacaron las muestras.

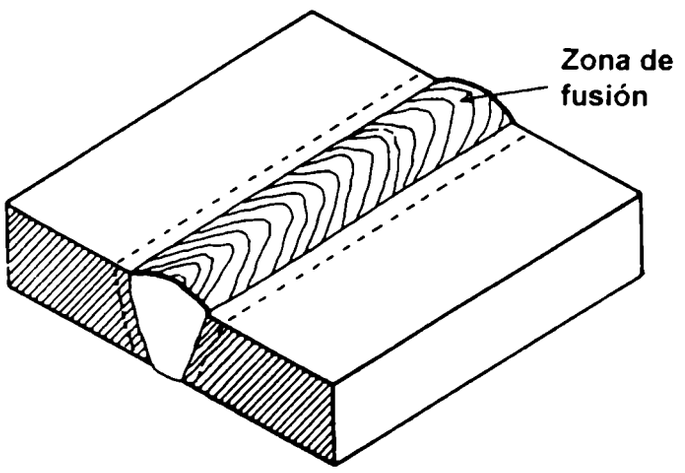


Figura 4.8: Diagrama que ilustra el cordón de soldadura en la chapa del acero inoxidable 304. Las probetas fueron realizadas con material de la zona de fusión.

De las curvas tensión verdadera-deformación verdadera se obtienen los valores de la tensión de fluencia (σ_{02}) y de la tensión máxima (σ_M).

La reducción de área en la estricción se midió directamente sobre las probetas fracturadas por medio de un microscopio comparador (con un error de 5 μm). A partir de estas mediciones se pudo obtener el índice de fragilización, F%, el cual se define como:

$$F\% = \frac{\Delta A_{s/H} - \Delta A_{c/H}}{\Delta A_{s/H}} x100 \qquad (4\text{-}1)$$

donde $\Delta A_{s/H}$ y $\Delta A_{c/H}$ son las reducciones de área en la estricción para probetas sin hidrogenar e hidrogenadas, respectivamente, y se calculan a partir de:

$$\Delta A = \frac{A_i - A_f}{A_i} \qquad (4\text{-}2)$$

donde A_i y A_f son las áreas inicial y final de la probeta, respectivamente.

La introducción de hidrógeno dentro de las muestras se realizó en medio acuoso de manera según norma NACE TM177-90 que consiste en colocar a la muestra en una solución cuya composición es de 50 g NaCl y 5 g de ácido acético en 945 g de agua. Luego se desairea y se satura con H_2S. La entrada del hidrógeno se produce a partir de acelerar la neutralización de protones mediante las reacciones [HAZ,95]:

$$Fe + HS^- \leftrightarrow Fe(HS^-)_{ads}$$
$$Fe(HS^-)_{ads} + H_3O^+ \leftrightarrow Fe(H-S-H)_{ads} + H_2O$$
$$Fe(H-S-H)_{ads} + e^- \rightarrow Fe(HS^-)_{ads} + H_{ads}$$

o

$$H_2S_{ads} + e^- \rightarrow H_2S^-_{ads}$$
$$H_2S^-_{ads} + H^+_{ads} \rightarrow H_2S + H_{ads}$$
$$H_2S + H_{ads} \rightarrow H_2S_{ads} + H_{ads}$$

es decir, que el ácido sulfhídrico actúa de puente para neutralizar el hidrógeno adsorbido sin que sea necesaria una reacción de corrosión para la entrada de aquél [HAZ,95].

5. RESULTADOS

5.1 Acero al carbono

5.1.1 Técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH)

Antes de presentar los resultados recordemos que la técnica de la MIH permite analizar la distribución de hidrógeno en la microestructura a escala de microscopía electrónica. Los granos de Ag, que aparecen como esferas blancas superpuestas a la microestructura del material, indican los sitios por donde salió el hidrógeno de la muestra.

En la probeta normalizada (N) observamos granos de Ag en la ferrita, en la perlita, en los bordes de grano y en las interfases matriz-inclusión. Sin embargo, debemos destacar que la mayor acumulación de granos de Ag la observamos en la perlita donde aparece una alineación de los granos de Ag en las interfases ferrita-cementita (Foto 5.1).

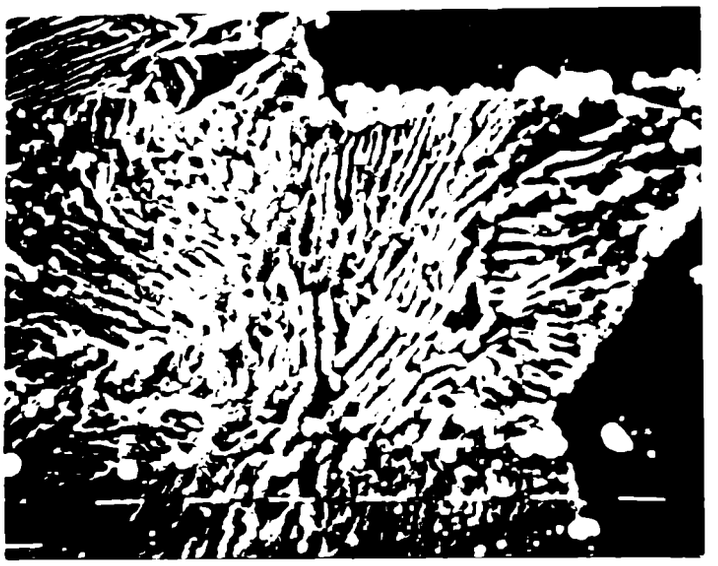


Foto 5.1: MIH en una probeta normalizada (N) (6400X).

En la muestra templada (T) encontramos densos depósitos de granos de Ag alineados en los bordes entre listones. En la Foto 5.2 vemos la distribución de los gra-

nos de Ag sobre la muestra. A mayor aumento (Foto 5.3) vemos la alineación de los granos de los granos de Ag con los listones de martensita

Foto 5.2: MIH en la probeta templada (T) (2880X).

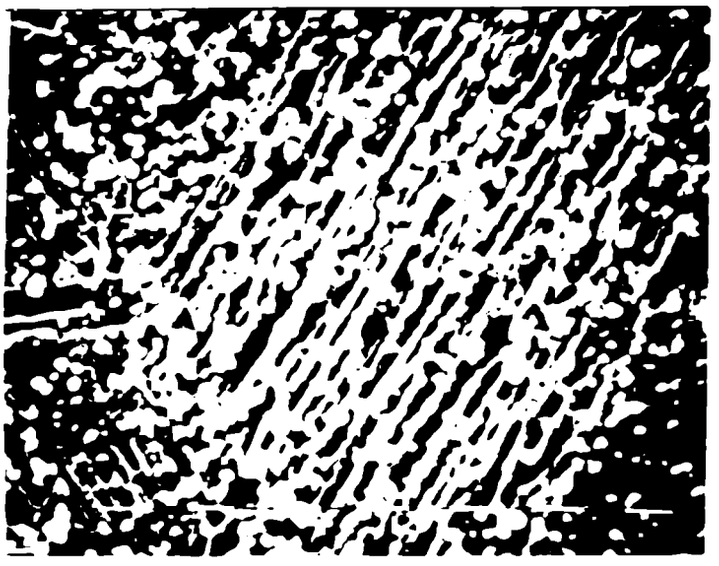


Foto 5.3: MIH en la probeta T (5760X).

En las muestras templadas y revenidas a 453 K durante 6 horas, los granos de Ag aparecieron repartidos en forma discontinua en los bordes entre listones (Foto 5.4). Comparando con las fotos de las muestras templadas observamos que la cantidad de superficie cubierta por granos de Ag se redujo de manera notable.

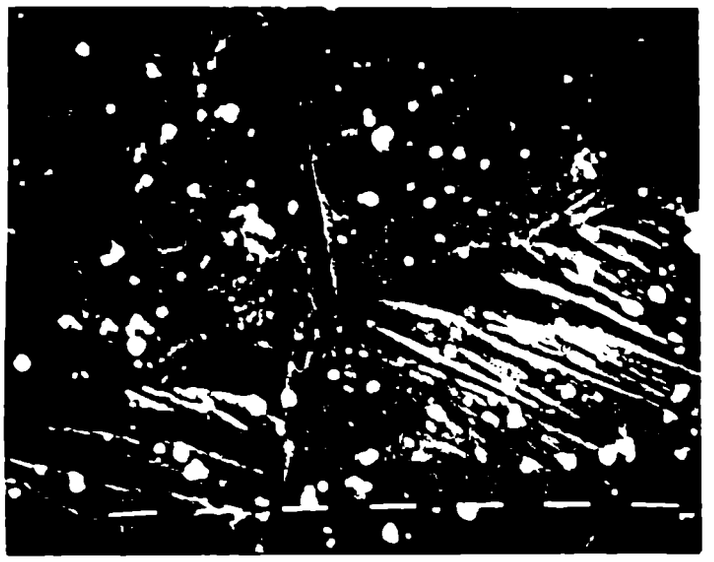


Foto 5.4: MIH en la probeta templada y revenida por 6 horas a 453 K (TRB) (6400X).

La MIH realizada en las probetas templadas y revenidas a 773 K durante una hora (TRA) nos mostró muy pocos granos de Ag repartidos en la microestructura del material (Foto 5.5).

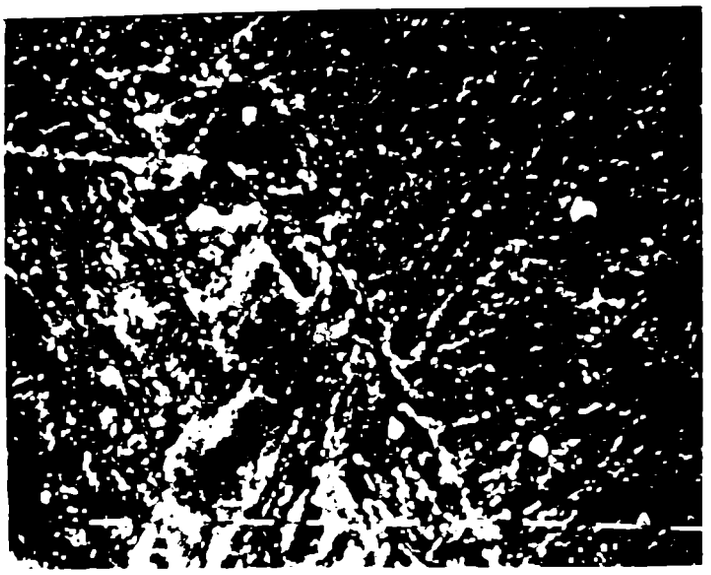


Foto 5.5: MIH en la probeta templada y revenida a 773 K durante 1 hora (TRA) (4750X).

En la Tabla 5.1 mostramos cómo los tratamientos térmicos influyen sobre los porcentajes de superficie cubierta por granos de Ag, P, cuyo valor disminuye con el aumento de la temperatura de revenido. Las mediciones se realizaron en muestras cargadas con hidrógeno en las mismas condiciones (durante 24 horas, con una corriente de -5 mA/cm^2). El tiempo que la emulsión estuvo en contacto con la superficie de la muestra fue de aproximadamente 43 horas. Las fotos de las cuales se midió el porcentaje de superficie cubierta tenían todas el mismo aumento.

Tabla 5.1: Porcentaje de superficie de cubierta por granos de Ag.

Probeta	**P [%]**
T	(3,3 ± 0,5)
TRB	(1,4 ± 0,1)
TRA	(0,6 ± 0,1)

5.1.2 Técnica de la permeación de hidrógeno

5.1.2.1 Carga electroquímica

En la Figura 5.1 mostramos las curvas de permeación típicas obtenidas registrando la evolución de la corriente por unidad de área (I) en función del tiempo.

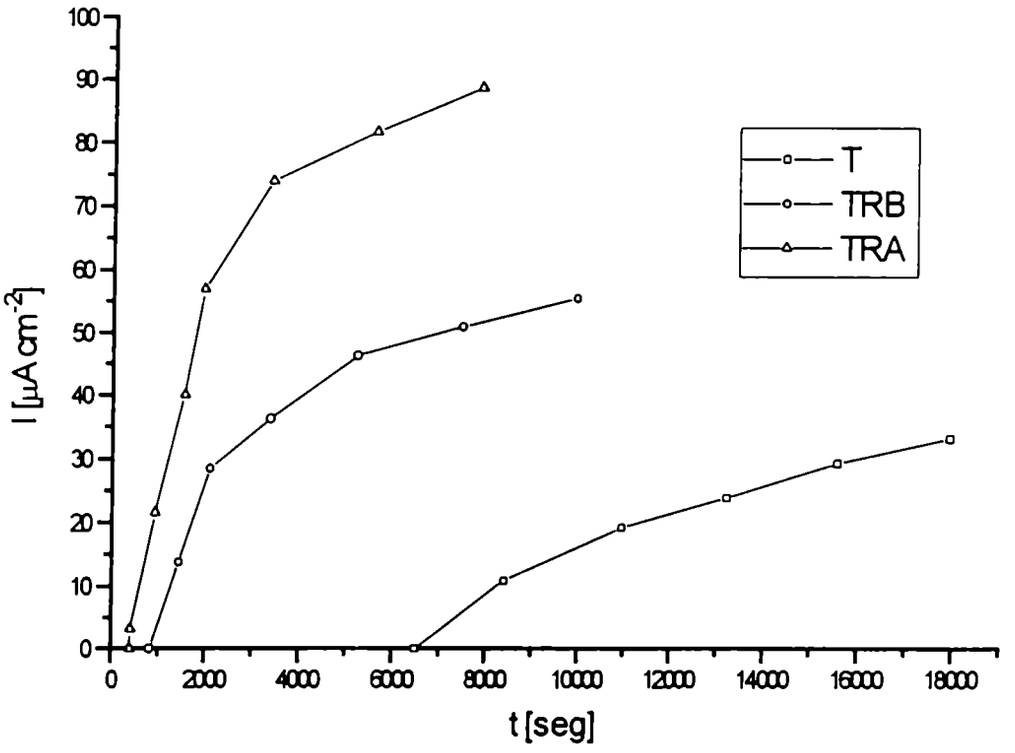


Figura 5.1: Curvas de permeación para un acero A516 grado 60 para distintos estados microestructurales (T, TRB y TRA) obtenidos mediante carga electroquímica.

El tiempo de duración de estos ensayos fue entre 2 y 5 horas aproximadamente para la carga de hidrógeno, y el mismo tiempo para obtener las curvas de decaimiento sin aplicación de la carga (que era el tiempo necesario para alcanzar nuevamente la línea de base). Con estos tiempo no se logró alcanzar el estado estacionario. Entonces llevamos a cabo estos ensayos con 24 horas de tiempo de carga. Realizamos, por lo menos, dos cargas con sus correspondientes curvas de decaimiento para cada tipo de tratamiento térmico. Con todas las muestras observamos que la corriente aumentaba

indefinidamente con el tiempo, sin llegar en ningún caso al estado estacionario. Supusimos que este tipo de comportamiento es producto de las alteraciones en la superficie debidas a la carga electroquímica. Como no fue de interés en este trabajo poner a punto esta técnica, y otros autores también mencionan este hecho de no llegar a estados estacionarios con carga electroquímica, se empleó carga en fase gaseosa.

A pesar de las dificultades que presentaron estos ensayos, observamos que el retraso en los pies de las curvas corresponden a los "tiempos de salida" (para cada tratamiento térmico considerado) que traduce el intervalo de tiempo necesario para que las primeras cantidades de hidrógeno que penetraron en el metal atraviesen la membrana.

A fin de determinar el coeficiente de difusión aparente, de todos los métodos disponibles para calcularlo (ver 2.2.3), elegimos el del tiempo de salida donde se verifica que $D = a^2/15{,}3t_s$ donde "a" es el espesor de la muestra y cuyos valores los presentamos en la Tabla 5.2. El motivo de la elección de este método se basa en que, dado que en carga electroquímica no se logran estados estacionarios, es el único método disponible.

Tabla 5.2: Resultados obtenidos a partir de la carga electroquímica.

Probeta	t_s [seg]	D [cm^2/seg]
T	6506	$2{,}0 \times 10^{-7}$
TRB	831	$1{,}7 \times 10^{-6}$
TRA	404	3.6×10^{-6}

Es evidente que la difusividad más baja corresponde al caso en que el acero tiene una estructura martensítica y se incrementa al aumentar la temperatura de revenido.

5.1.2.2 Carga en fase gaseosa

En la Figura 5.2 presentamos los transitorios de crecimiento típicos de las muestras templadas (T), templadas y revenidas a 453 K (TRB), y templadas y revenidas a 773 K (TRA). En ordenadas representamos el cociente entre el flujo de hidrógeno medido al tiempo t y el flujo de hidrógeno en el estado estacionario. En abscisas se normalizó al tiempo con respecto al espesor "a" de la muestra, con el propósito de independi-

zarnos del efecto del espesor de manera tal que si todas las probetas tuvieran la misma difusividad aparente, todas las curvas de permeación deberían coincidir.

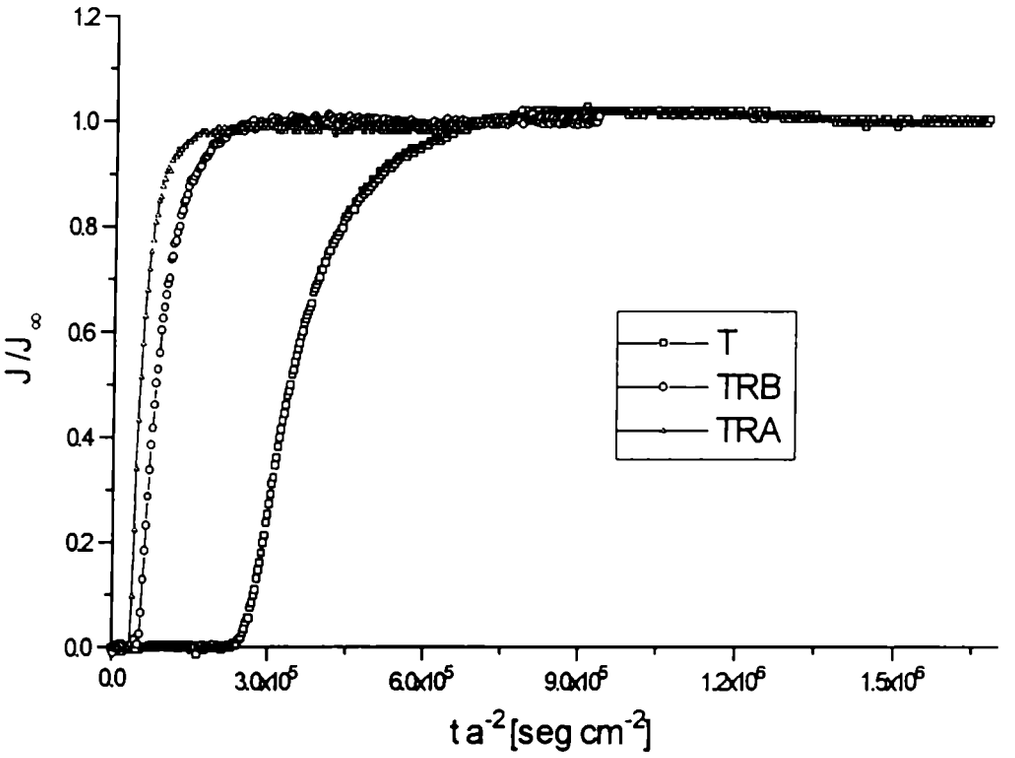


Figura 5.2: Curvas de permeación (transitorio de crecimiento) para el acero A516 G60 con distintos tratamientos térmicos. La carga se realizó en fase gaseosa.

Observamos que el efecto del revenido es disminuir el tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio. Esto indica el aumento de la difusividad aparente con el aumento de la temperatura de revenido. El tiempo necesario para que se inicie la permeación propiamente dicha difiere notablemente entre la muestra templada y las muestras revenidas. Sin embargo, entre los dos revenidos la diferencia no es tan marcada.

El primer transitorio de crecimiento corresponde a estudiar la difusión de hidrógeno en una muestra libre de este elemento. Los retrasos que ocurren en el desarrollo del mismo son debidos no solo al hecho de que el hidrógeno debe atravesar la membrana del material antes de llegar a la superficie de salida, sino también, debido a la presencia de trampas en el material. Las trampas irreversibles son sumideros del hidrógeno que difunde, pero una vez que están llenas no alteran el proceso de difusión. Sin embargo, su efecto se superpone al efecto de las trampas reversibles (retrasando el

proceso de difusión) llegando a enmascarar el efecto de estas últimas durante el desarrollo del primer transitorio. Una segunda permeación realizada después del desgasado de la primera permeación, se desarrollaría a través de un material donde sólo las trampas reversibles están activas (por definición, las irreversibles no pueden liberar el hidrógeno que tienen atrapado a esa temperatura). El área comprendida entre estas dos curvas daría información sobre las cantidades de hidrógeno atrapado irreversiblemente [PRE,82]. Nosotros no pudimos obtener información empleando este método sobre el atrapamiento irreversible porque antes de realizar la permeación, al depositarle la capa de paladio, introdujimos hidrógeno en el material, con lo cual no podemos asegurar que las trampas irreversibles se encuentren completamente vacías antes de iniciar la primera permeación. Es decir, nuestras curvas no corresponderían a primeros transitorios.

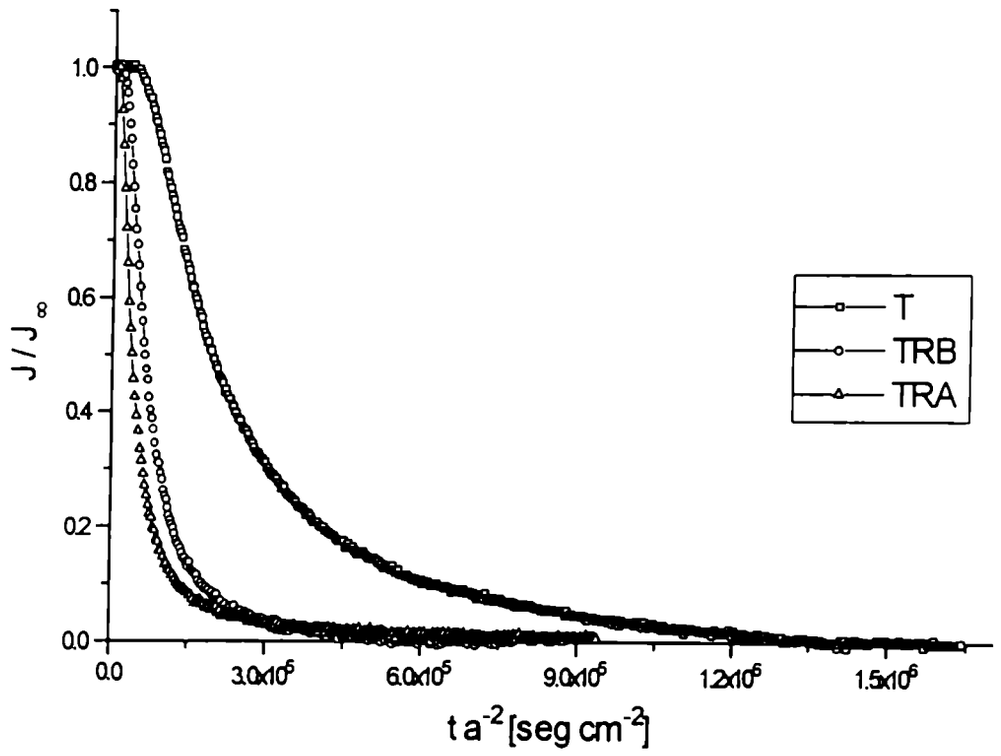


Figura 5.3: Curvas de permeación (transitorio de decaimiento) del acero A516 G60 con distintos tratamientos térmicos.

A pesar de estos inconvenientes, los transitorios obtenidos ponen en evidencia, aunque sea cualitativamente, el comportamiento del hidrógeno para las distintas microestructuras.

En la Figura 5.3 mostramos los transitorios de decaimiento típicos correspondientes a las muestras T, TRB y TRA. Observamos resultados equivalentes a los obtenidos en los transitorios de crecimiento: a medida que aumenta la temperatura de revenido, disminuye el tiempo necesario para desarrollar el transitorio.

En la Figura 5.3 observamos que el revenido de 6 horas a 453 K reduce notablemente el tiempo necesario para desarrollar el transitorio con respecto a la muestra recién templada

Empleamos los transitorios de decaimiento para calcular el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno para cada tratamiento térmico, para poner en evidencia, como comentamos anteriormente, el atrapamiento reversible. De todos los posibles métodos para calcular el coeficiente de difusión (ver 2.2.3) elegimos el cálculo a partir de tiempo de retraso, donde se verifica que $D = a^2/6t_L$. Empleamos este método para calcularlo porque sus valores fueron los más reproducibles y son los que presentamos en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Coeficientes de difusión aparente.

Muestra	D [cm^2/seg]
T	$(5,8 \pm 0,1) \times 10^{-7}$
TRB	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
TRA	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-6}$

Lo más notable de los ensayos de permeación es el efecto del revenido sobre la martensita tal como sale del templado: un revenido a una temperatura tan baja como 453 K disminuye el coeficiente de difusión a valores que difieren poco del revenido a alta temperatura, pero mucho con respecto a la muestra T. Sin embargo, la observación de la microestructura muestra que el único cambio que aparece entre las muestras T y TRB es el aumento de la precipitación de los carburos, ya presentes en la martensita (ver 3.2). Como mencionamos en la Capítulo 3, los listones de martensita son estables con el revenido a baja temperatura. Este hecho es mencionado por otros investigadores [CAR,72] los cuales afirman que no ocurren cambios en la dureza de una martensita de 0,2% C al revenirla a bajas temperaturas, debido a que no hay una apreciable recupe-

ración de la subestructura de dislocaciones con la reducción gradual en la densidad de dislocaciones. Tampoco nosotros observamos cambios en la dureza con el revenido a 453 K.

Para tratar de explicar la gran diferencia notada en el tiempo necesario para desarrollar un transitorio de permeación entre la muestra T y la TRB, realizamos ensayos de permeación con carga gaseosa en muestras templadas y revenidas a 453 K durante distintos tiempos. Estos últimos fueron: 10' (TR10'), 30' (TR30'), 1 (TR1h), 2 (TR2h) y 3 (TR3h) horas, seleccionados a medida que se realizaban las experiencias ya que observábamos que cuanto mayor era el tiempo de revenido menor era el tiempo necesario para desarrollar el transitorio (Figura 5.4). Con un revenido a 3 horas el transitorio de crecimiento que obtuvimos fue equivalente al obtenido para el revenido a 6 horas.

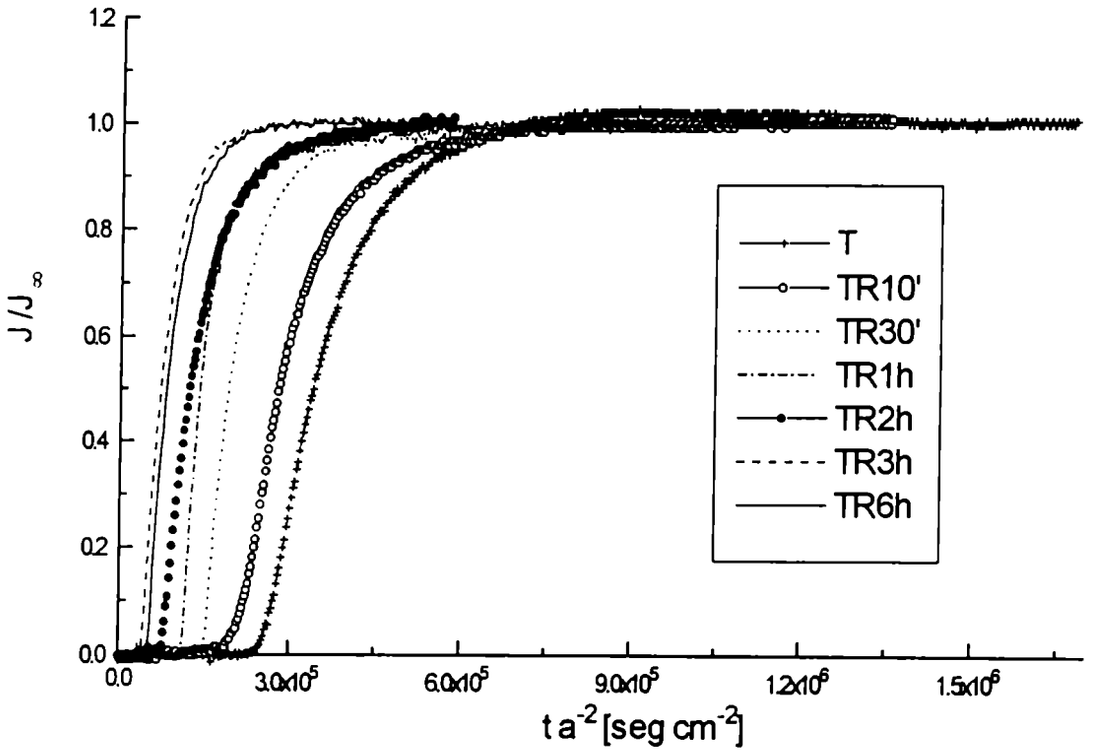


Figura 5.4: Transitorios de crecimiento de muestras templadas y revenidas a 453 K durante distintos tiempos de revenido.

En la Figura 5.5, en la que representamos los transitorios de decaimiento correspondientes a cada una de las curvas de la Figura 5.4, observamos el efecto del tiempo de revenido sobre los transitorios de decaimiento.

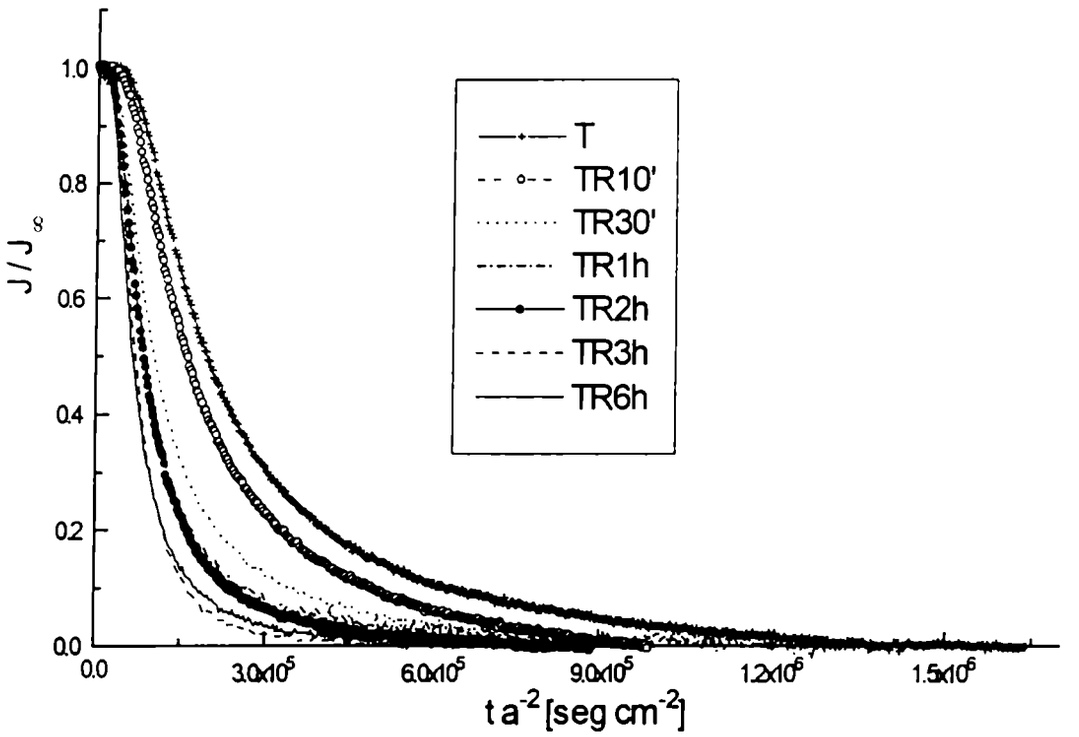


Figura 5.5: Transitorios de decaimiento de las muestra templadas y revenidas a 453 K durante distintos tiempos de revenido.

Los resultados obtenidos en el decaimiento son equivalentes a los comentados para los transitorios de crecimiento.

En la Tabla 5.4 aparecen los coeficientes de difusión calculados a partir del tiempo de retraso correspondientes a las curvas de la Figura 5.5.

Es evidente de la Tabla 5.4 que la difusividad mínima corresponde al material con estructura martensítica recién templada y aumenta con el tiempo de revenido. A partir de las 3 horas de revenido, la difusividad no cambia.

Como podemos observar en la Tabla 5.4, pusimos que la muestra templada tiene un estado microestructural equivalente al de una muestra templada a la que se le hizo un revenido de 453 K durante 115" (T = TRB115"). Este valor lo obtuvimos (Apéndice III) a partir del factor de revenido calculado por Speich [SPE,69]

Tabla 5.4: Coeficientes de difusión aparente de las muestras templadas y revenidas a 453 K durante distintos tiempos.

Probeta	**Tiempo de revenido a 453 K (segundos)**	**D [cm^2/seg]**
T = TRB115"	115	$(5,8 \pm 0,1) \times 10^{-7}$
TRB10'	600	$(8,7 \pm 1,5) \times 10^{-7}$
TRB30'	1800	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
TRB1h	3600	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
TRB2h	7200	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
TRB3h	10800	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
TRB6h = TRB	21600	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$

El aumento del coeficiente de difusión con el tiempo de revenido significa que el revenido está produciendo cambios en el atrapamiento de hidrógeno en el material debido a los cambios microestructurales. Sin embargo, como mencionamos anteriormente, no hay cambios en la densidad de dislocaciones, pero si en el tamaño de los carburos los cuales crecerían con el aumento del tiempo de revenido (ver 3.2). A fin de estudiar este crecimiento, realizamos réplicas de extracción sobre la muestra templadas y sobre todas las muestras revenidas a 453 K. Como se puede observar de las Fotos 5.6. a.b.c.d.e.f.g., el tamaño de los carburos para una misma muestra no es uniforme. Sin embargo, el revenido produce un aumento general en el tamaño y/o cantidad de los carburos.

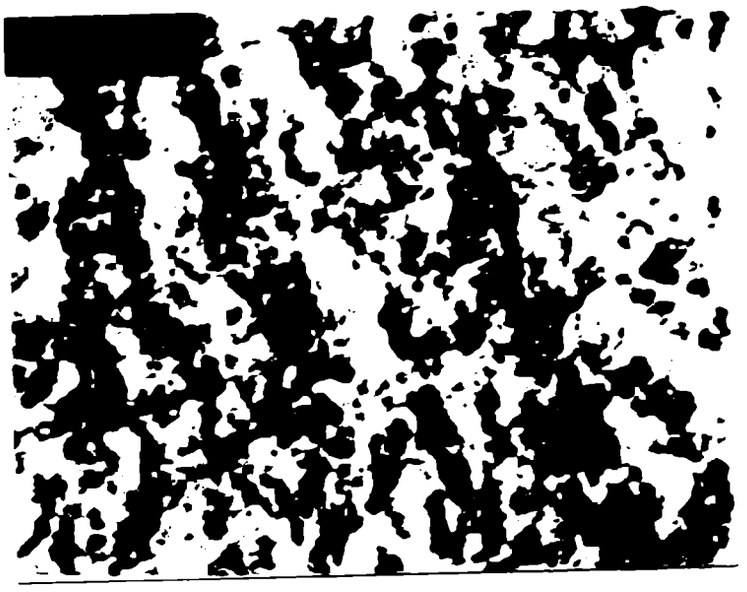


Foto 5.6.a: Réplica de la muestra T (58400X).

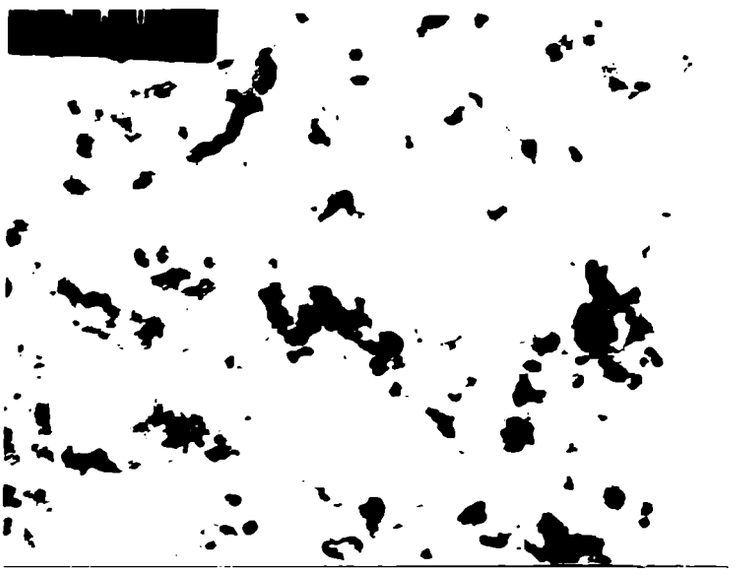


Foto 5.6.b: Réplica de la muestra TR10' (58400X).

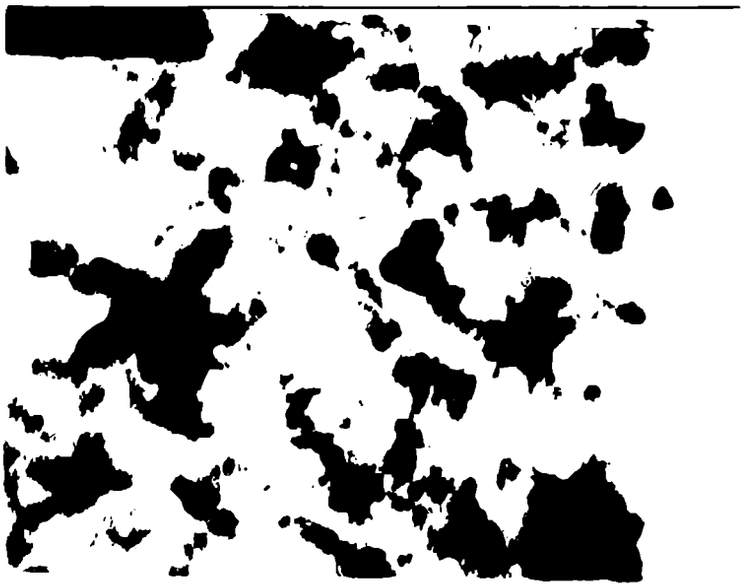


Foto 5.6.c: Réplica de la muestra TRB30' (58400X).

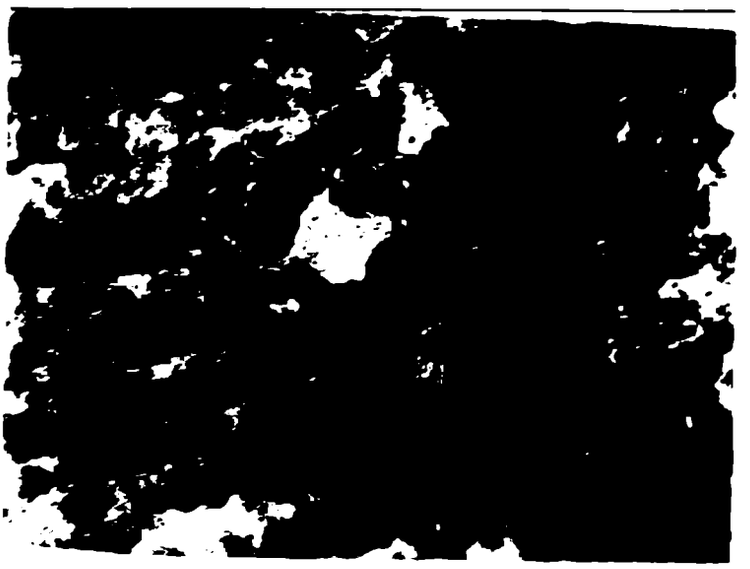


Foto 5.6.d: Réplica de la muestra TRB1h (58400X).

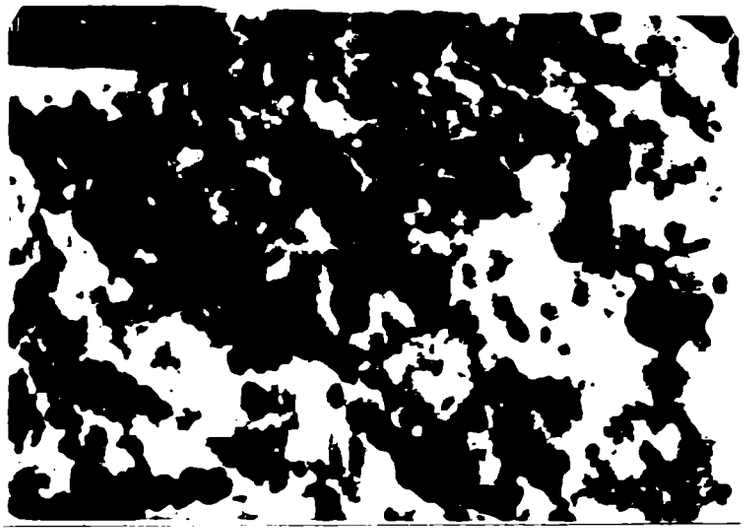


Foto 5.6.e: Réplica de la muestra TRB2h (58400X).

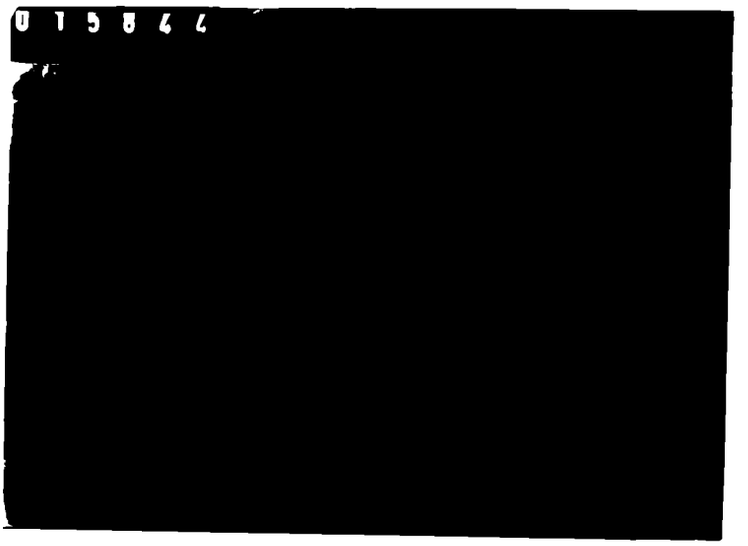


Foto 5.6.f: Réplica de la muestra TRB3h (58400X).

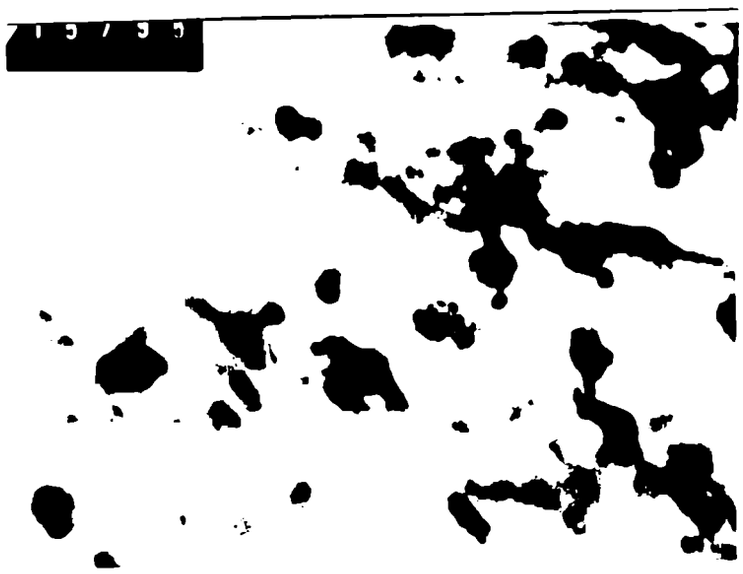


Foto 5.6.g: Réplica de la muestra TRB6h (58400X).

5.1.3 Ensayos de fisuración

A continuación describiremos los resultados de los ensayos de flexión llevados a cabo en una máquina de tracción INSTRON, sobre probetas entalladas en las cuales analizamos la superficies de fractura para los distintos tratamientos térmicos.

La fractografía electrónica de la superficie de fractura de la muestra T nos muestra claramente las diferencias entre las muestras sin hidrogenar (Foto 5.7) y las hidrogenadas (Foto 5.8). Mientras las primeras muestran fractura dúctil (superficie de fractura compuesta por hoyuelos), las muestras hidrogenadas presentan una superficie de fractura frágil por cuasiclivaje (mecanismo mixto de clivaje y coalescencia de microcavidades). En la Foto 5.8 observamos facetas de clivaje pequeñas que contienen ríos de clivaje y están limitadas por bordes de desgarramiento y cavidades no muy profundas.

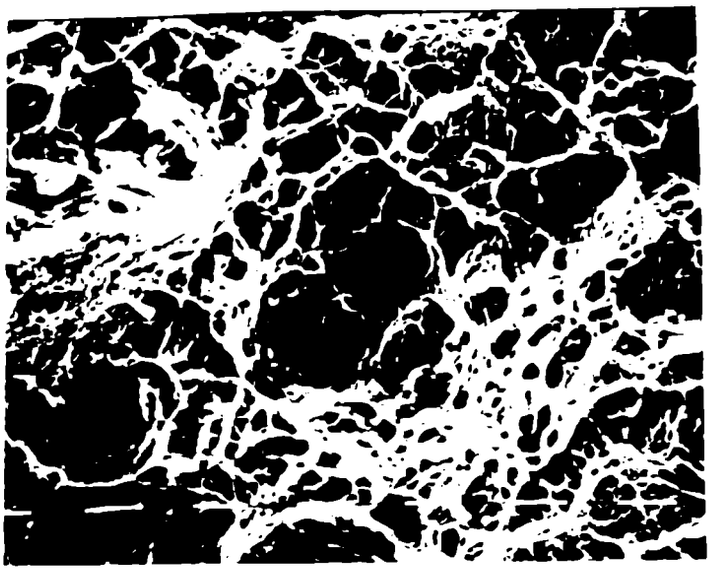


Foto 5.7: Superficie de fractura de una muestra T ensayada al aire (1040X).

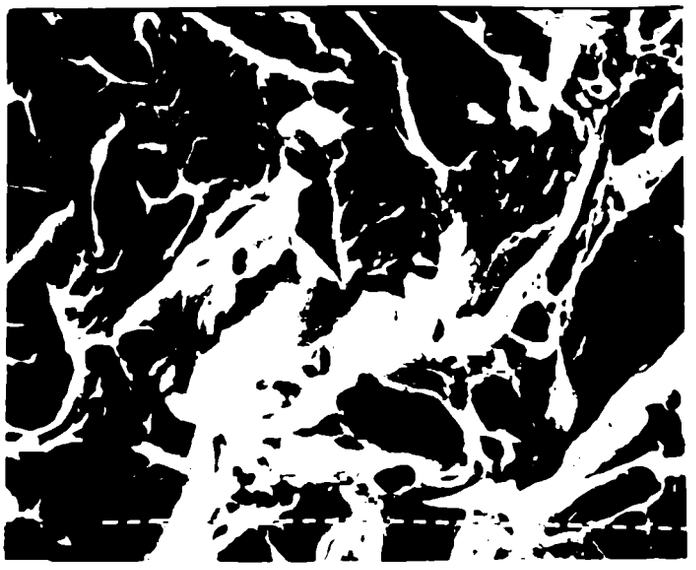


Foto 5.8: Superficie de fractura de una muestra T ensayada en presencia de hidrógeno (2080X).

Los ensayos de fragilización realizados sobre las muestras TRB y TRA mostraron fractura dúctil tanto para las probetas ensayadas al aire como hidrogenadas (Idem Foto 5.7).

5.2 Uniones soldadas

5.2.1 Técnica de la microimpresión de hidrógeno (MIH)

En la unión A, la distribución de granos de Ag depende de la distribución de ferrita en la microestructura. Como observamos en la Foto 5.9, en las regiones donde no hay ferrita la distribución de granos de Ag es uniforme dentro de la célula austenítica, en cambio, los bordes de las células casi no contienen granos de Ag.

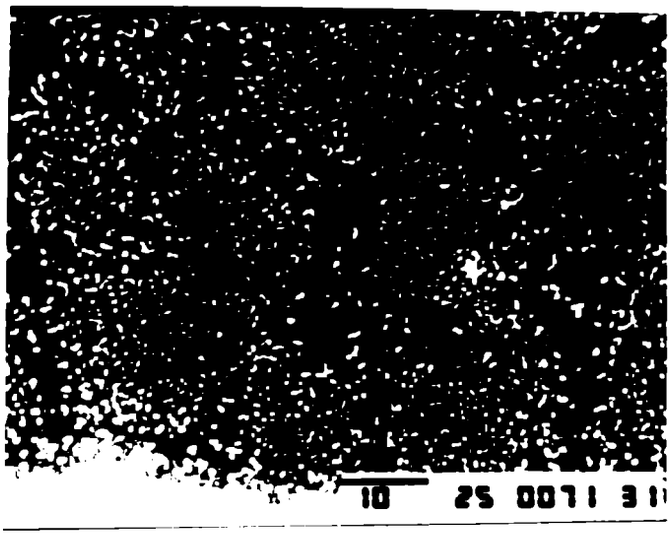


Foto 5.9: MIH en la unión A en la zona libre de ferrita (1500X).

En las zonas donde los bordes de las células austeníticas contienen ferrita, los granos de Ag se ubican en las interfases ferrita-austenita y su cantidad disminuye en forma considerable dentro de las células austeníticas (Foto 5.10).

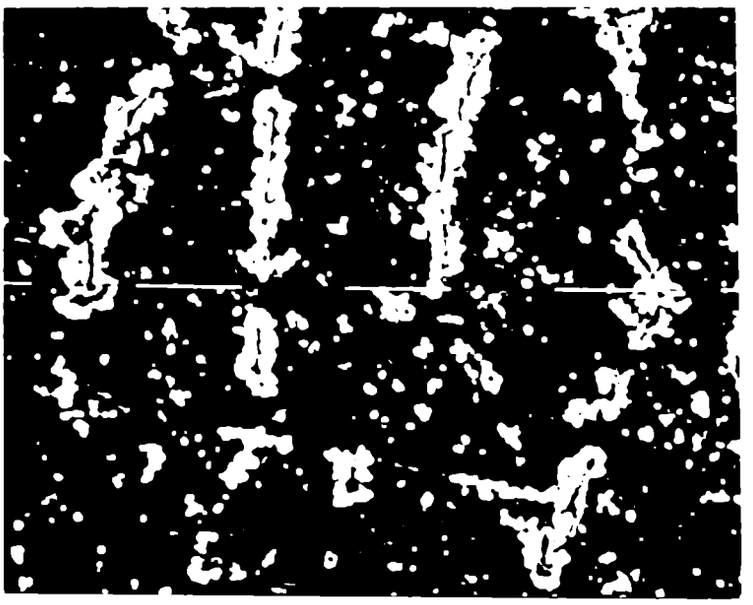


Foto 5.10: MIH en la unión A en la zona que presenta lagunas de ferrita (1360X).

Con bajos aumentos, como el de la Foto 5.11, observamos los granos de Ag sobre la ferrita de la unión B.

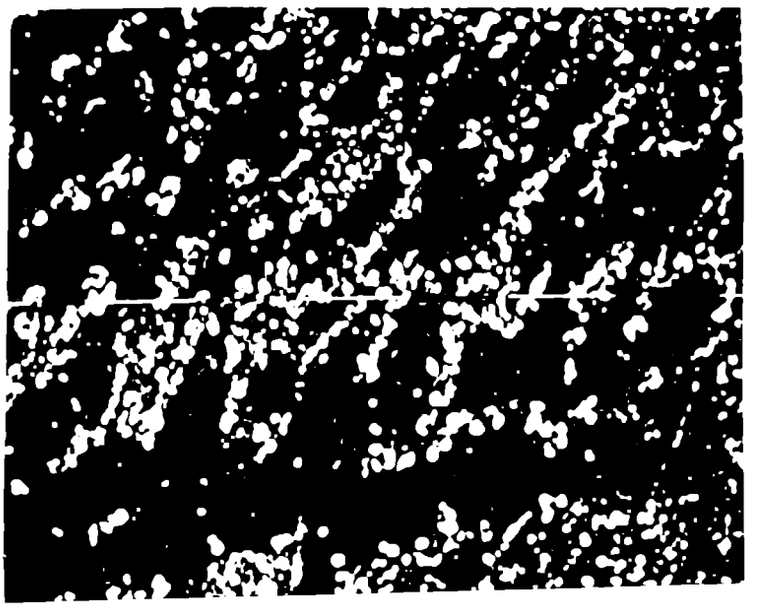


Foto 5.11: MIH en la unión B (1360X).

Con mayores aumentos vemos que los granos de Ag aparecen en las interfases ferrita-austenita (Foto 5.12).

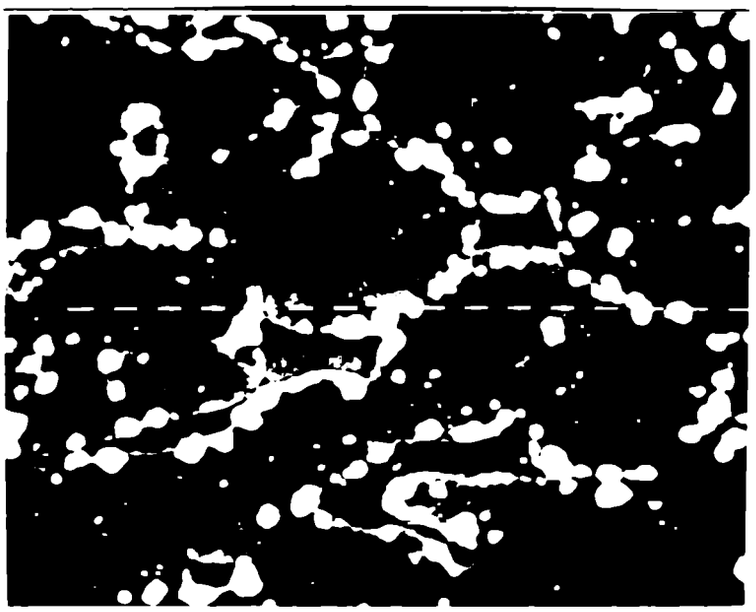


Foto 5.12: MIH en la unión B (2560X).

En la muestra C, dado que tiene un mayor contenido de ferrita, es en la que más fácilmente pudimos apreciar la distribución de los granos de Ag: en las interfases ferrita austenita (Fotos 5.13 y 5.14).

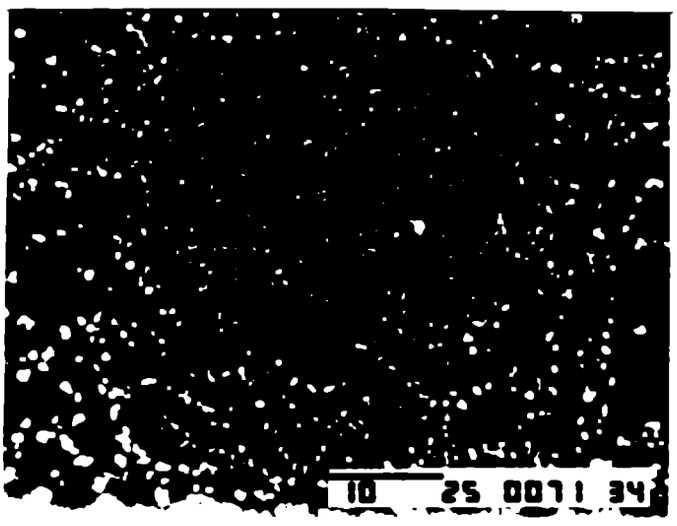


Foto 5.13: MIH en la unión C (2000X).

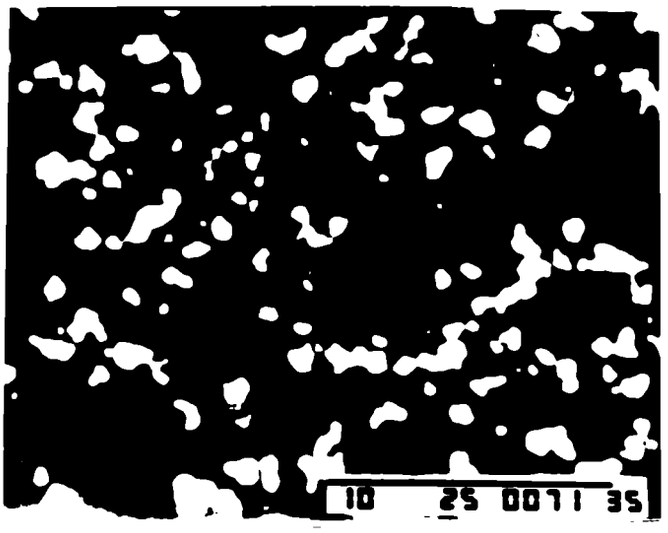


Foto 5.14: MIH en la unión C (5000X).

5.2.2 Ensayos de fisuración

En las muestras correspondientes a la unión A deformadas al aire por doblado observamos líneas de deformación en algunos granos (Foto 5.15).

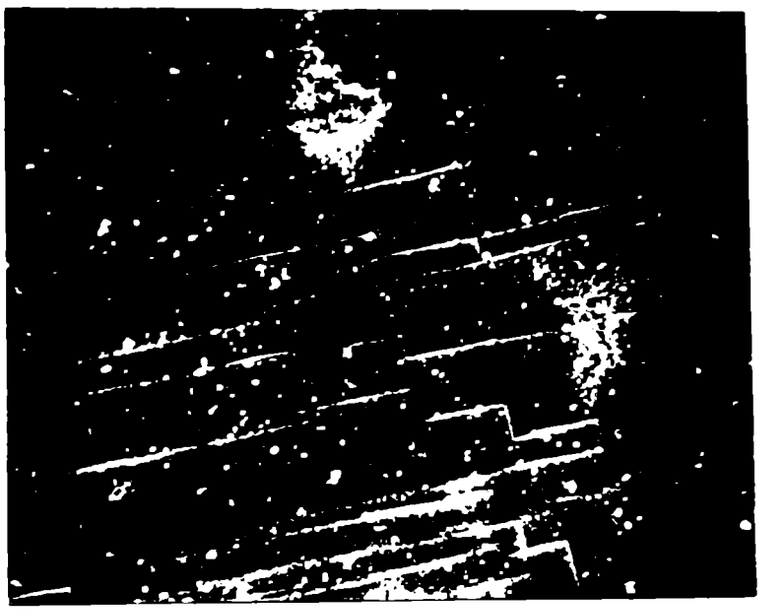


Foto 5.15: Unión A deformada en aire por doblado (1440X).

En lo que respecta a las muestras cargadas con hidrógeno observamos las interfases ferrita-austenita muy marcadas indicando probables fisuras en esas zonas (Foto 5.16) y la austenita no presenta cambios.

Foto 5.16: Unión A cargada con hidrógeno (2560X).

Cuando después de la carga de hidrógeno se las dobla, nuevamente tenemos que diferenciar el comportamiento de esta unión según la zona que se analice. En las zonas donde el borde de las células austeníticas no presenta lagunas de ferrita, se observan fisuras transgranulares e intergranulares (Foto 5.17).

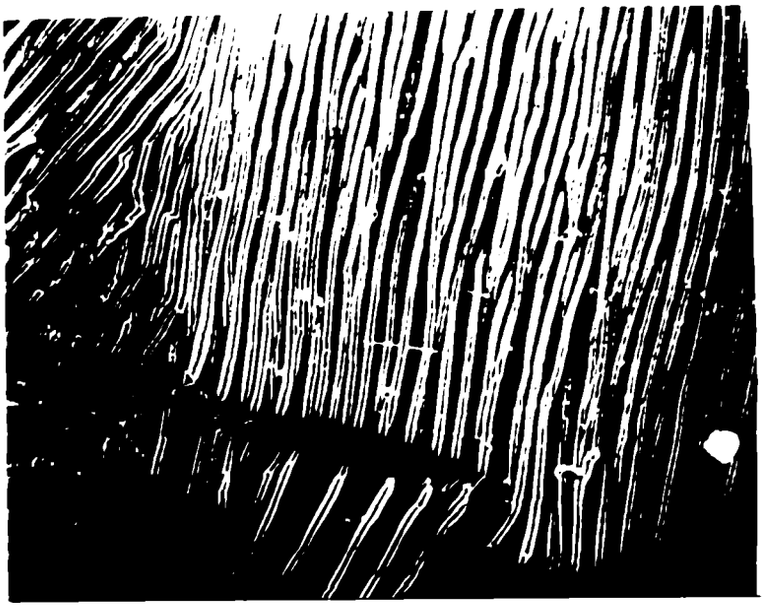


Foto 5.17: Unión A doblada después de cargarla con hidrógeno en la zona sin lagunas de ferrita (2880X).

En cambio, en las zonas donde hay ferrita se observan fisuras en la ferrita y en las interfases ferrita-austenita y la cantidad de fisuras en las células austeníticas disminuye con respecto a las que presentaban las zonas sin ferrita (Foto 5.18).

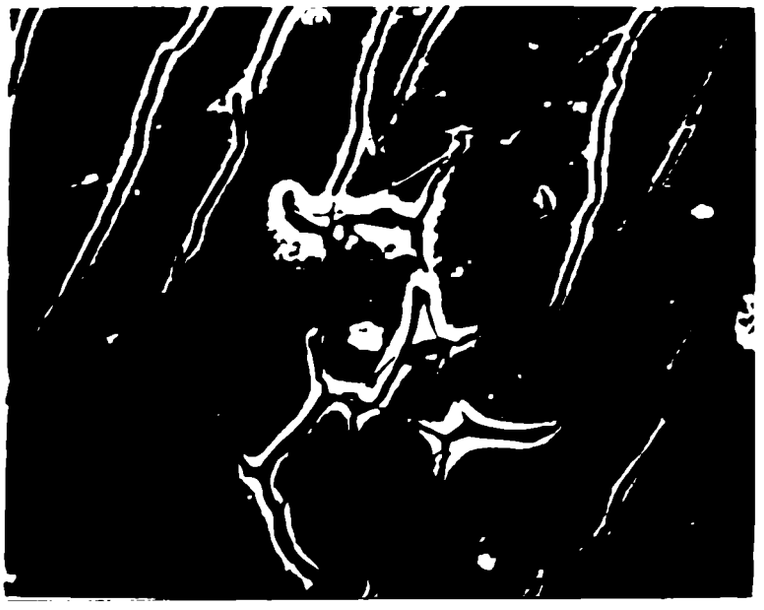


Foto 5.18: Unión A en la zona con lagunas de ferrita después de la carga con hidrógeno y del doblado de la muestra (1440X).

En las muestras B deformadas al aire, observamos líneas de deslizamiento. En cambio, las muestras cargadas con hidrógeno presentan fisuras en las interfases ferrita-austenita y en la ferrita (Foto 5.19).

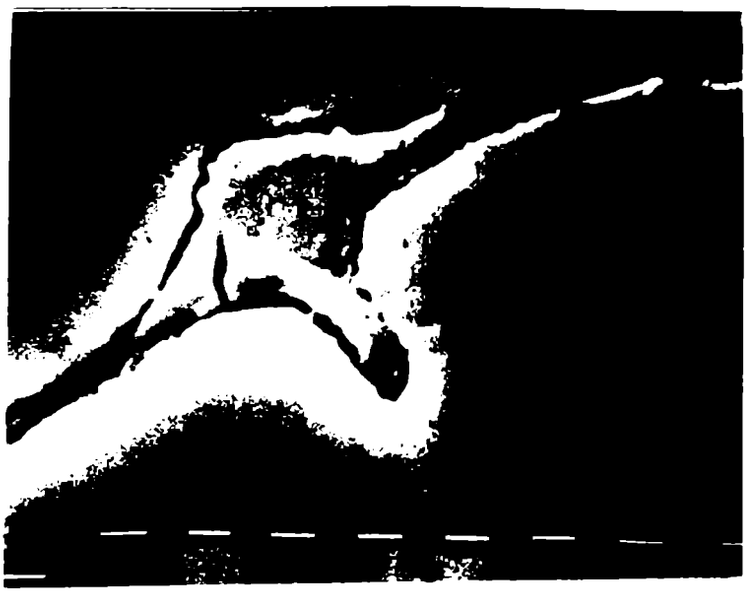


Foto 5.19: Unión B después de una carga fuerte con hidrógeno (9600X).

Al doblarlas después de la carga, las fisuras son mucho más profundas (Foto 5.20)

Foto 5.20: Unión B cargada con hidrógeno y doblada (4800X).

Como en las uniones A y B, las muestras C deformadas al aire presentan líneas de deslizamiento (Foto 5.21).

Foto 5.21: Unión C deformadas al aire por doblado (2880X).

En cambio, las muestras cargadas con hidrógeno presentan el mismo comportamiento de la unión B: la interfase ferrita-austenita está fisurada, lo mismo que la ferrita (Foto 5.22).

Foto 5.22: Unión C cargada con hidrógeno (9600X).

Lo mismo sucede con las muestras que fueron dobladas después de la carga (Foto 5.23) solo que en mayor proporción. No se observan fisuras en la austenita.

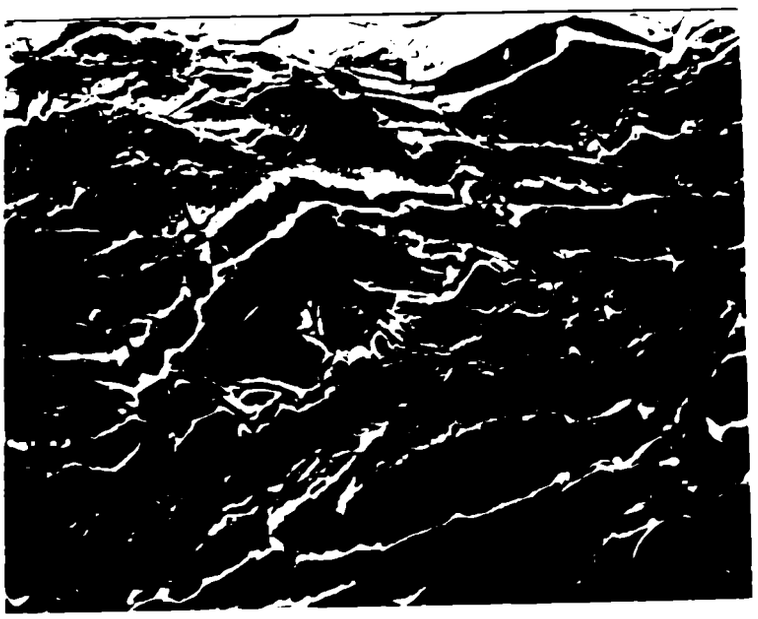


Foto 5.23: Unión C cargada con hidrógeno y doblada (1280X).

5.2.3 Ensayos de tracción

En la Figura 5.6 observamos las curvas de tensión versus deformación obtenidas a partir de los ensayos de tracción. Las curvas trazadas en líneas de puntos representan los ensayos realizados al aire y en línea continua los realizados en presencia de hidrógeno.

A partir de estas curvas obtuvimos la tensión de fluencia ($\sigma_{02s/H}$ y $\sigma_{02c/H}$) y la tensión máxima ($\sigma_{Ms/H}$ y $\sigma_{Mc/H}$), donde los subíndices s/H y c/H representan ensayos realizados al aire (s/H: sin hidrógeno) y en medio hidrogenado (c/H: con hidrógeno). En la Tabla 5.5 presentamos los valores promedios obtenidos a partir del análisis de las curvas de la Figura 5.6.

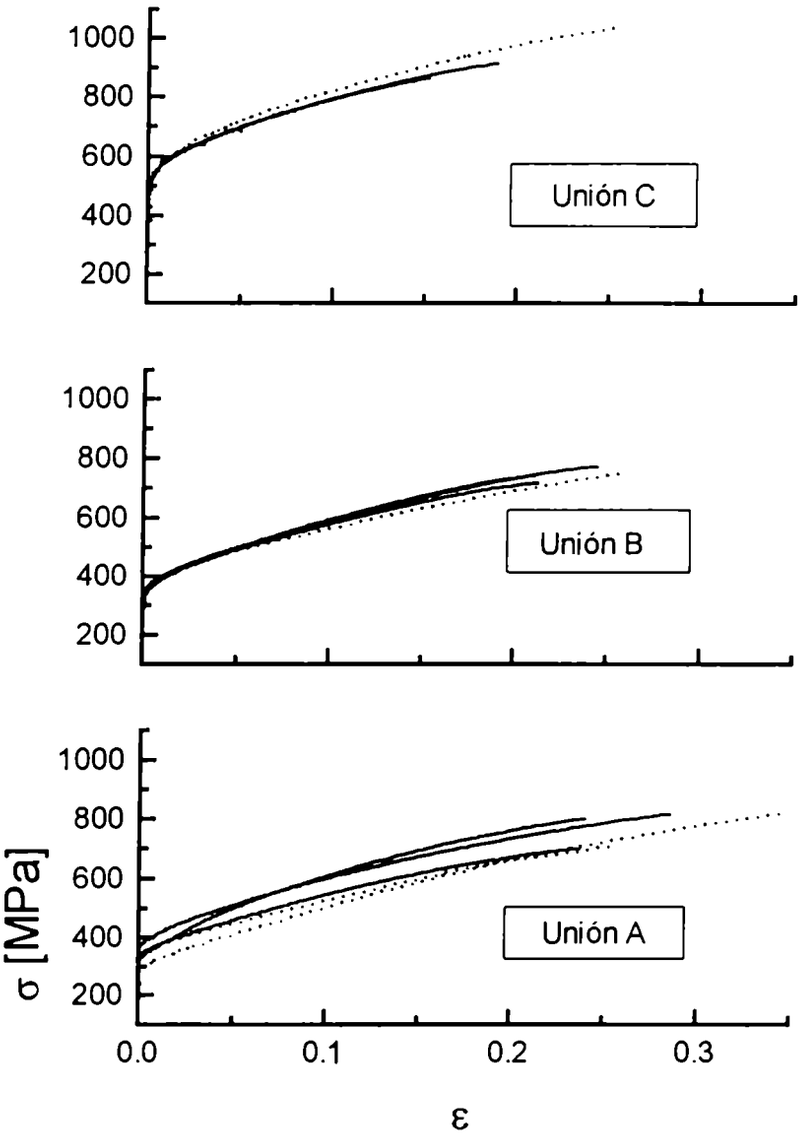


Figura 5.6: Curvas de tracción para las tres uniones soldadas en ensayos realizados al aire (curvas en líneas de puntos) y en ensayos realizados en medio H_2S (curvas en línea llena).

Como podemos apreciar de los resultados de la Tabla 5.5, cuando las uniones soldadas están sometidas al ensayo en medio hidrogenado no se producen cambios en las tensiones de fluencia (σ_{02}) y en las tensiones de rotura (σ_R) con respecto a los valores correspondientes a los ensayos realizados al aire.

Tabla 5.5: Valores de la tensión de fluencia y de la tensión de rotura para ensayos de tracción realizados al aire (s/H) o en presencia de hidrógeno (c/H).

Unión	$\sigma_{02s/H}$ [MPa]	$\sigma_{02c/H}$ [MPa]	$\sigma_{Ms/H}$ [MPa]	$\sigma_{Mc/H}$ [MPa]
A	300	380	750	750
B	350	350	740	740
C	530	530	1030	900

En la Tabla 5.6 mostramos los valores del índice de fragilización, F%, obtenido a partir de la reducción de área en la estricción para una probeta deformada al aire, $\Delta A_{s/H}$ y deformada en presencia de hidrógeno, $\Delta A_{c/H}$.

Tabla 5.6: Índice de fragilización, F%.

Unión	$\Delta A_{s/H}$	$\Delta A_{c/H}$	F%
A	73	54	26
B	77	50	35
C	64	30	53

El índice de fragilización (F%) aumenta en un 35% cuando la unión pasa de tener un contenida de 1% a 8% de ferrita δ. Sin embargo, el valor se duplica cuando el valor de NF pasa a ser del 30%.

La Foto 5.24 es una fractografía a bajo aumento de la unión A ensayada al aire. Observamos bastante deformación en su parte lateral, pero no presenta fisuras.

Foto 5.24: Fractografía de la unión A ensayada al aire (40X).

A mayor aumento (Foto 5.25) vemos que la fractura fue totalmente dúctil (coalescencia de microcavidades). En el interior de algunos hoyuelos se conservaron las partículas que dieron origen a ese tipo de fractura.

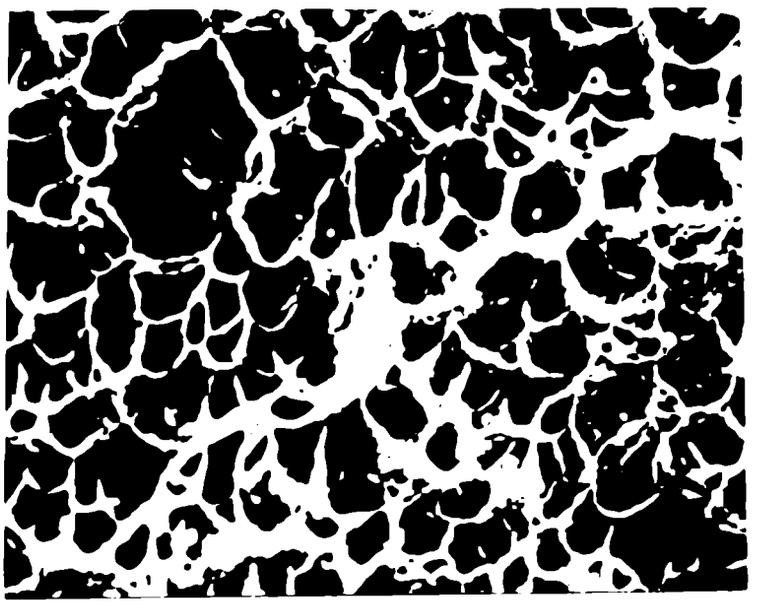


Foto 5.25: Superficie de fractura de la unión A ensayada al aire (1250X).

La Foto 5.26 corresponde a una fractografía a bajo aumento de la unión A ensayada en medio H_2S. Se observa menor estricción que la presente en la Foto 5.24 y aparecen fisuras en la superficie lateral.

Foto 5.26: Fractografía de la unión A ensayada en H_2S (50X).

A mayor aumento podemos observar que la superficie de fractura sigue produciéndose por coalescencia de microcavidades, pero, además, aparecen pequeñas fisuras secundarias muy dispersas y en muy pequeña cantidad (Foto 5.27).

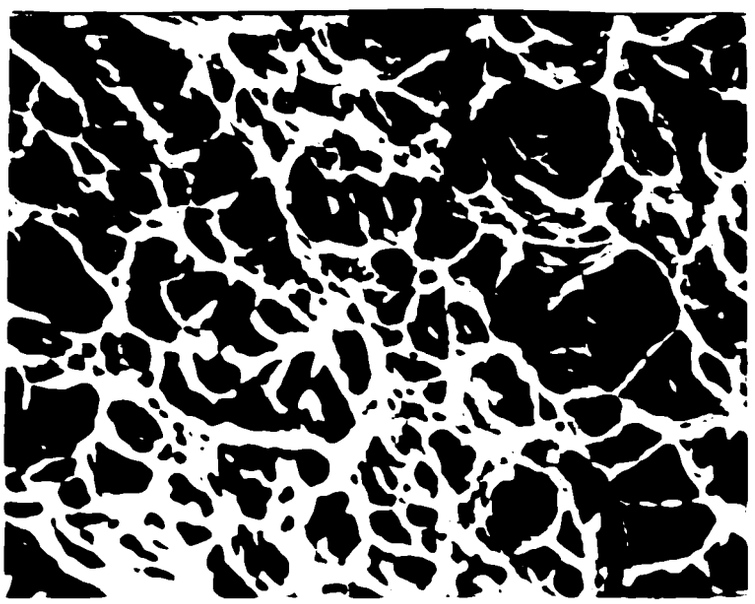


Foto 5.27: Superficie de fractura de la unión A ensayada en H_2S (1600X).

La unión B ensayada al aire sigue el mismo comportamiento que el comentado para la unión A. En la Foto 5.28 observamos la superficie de fractura a bajo aumento y nuevamente podemos apreciar la deformación lateral carente de fisuras. La superficie de fractura es similar a la de la Foto 5.25, es decir, dúctil.

Foto 5.28: Fractografía de la unión B ensayada en aire (50X).

En presencia de H_2S, como en el caso de la unión A, la vista general de la superficie de fractura (Foto 5.29) de la unión B, presenta menos estricción que la ensayada al aire y fisuras en la superficie lateral, pero, estas últimas están más extendidas.

Foto 5.29: Fractografía de la unión B ensayada en H_2S (55X).

La mayor parte de la superficie de fractura está formada por hoyuelos y fisuras secundarias (Foto 5.30).

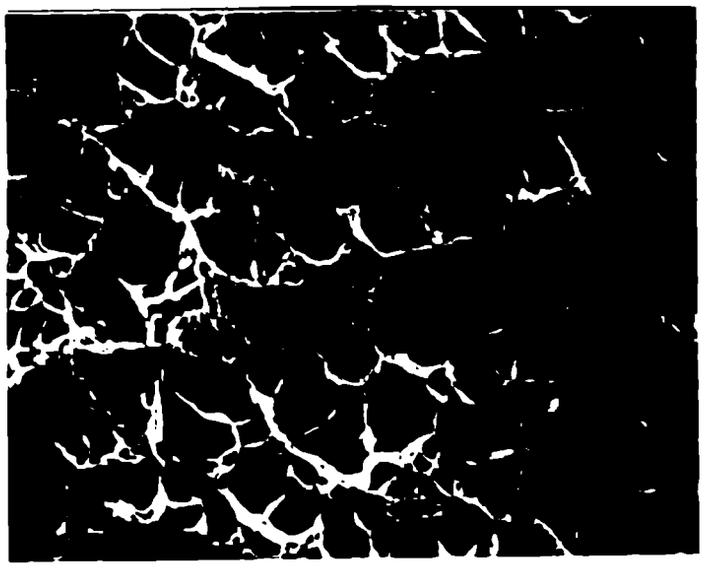


Foto 5.30: Superficie de fractura de la unión B ensayada en H_2S (1760X).

La unión C, la de mayor contenido de ferrita, presenta fractura dúctil cuando es ensayada al aire. En la Foto 5.31 podemos apreciar los bordes de la superficie dúctiles y levantados. La parte lateral de la probeta está muy deformada pero sin fisuras. Con mayor aumento, al igual que las uniones A y B, la superficie de fractura está llena de hoyuelos, producto de la coalescencia de microcavidades.

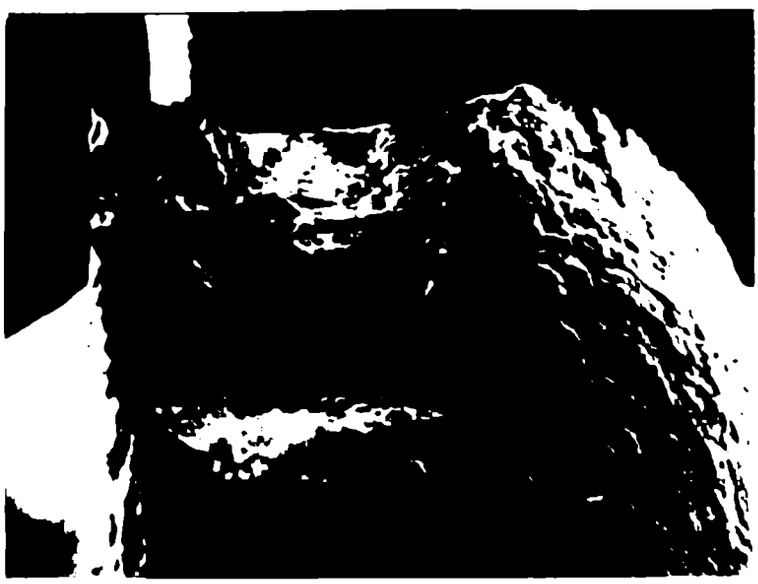


Foto 5.31: Fractografía de la unión C ensayada al aire (55X).

El comportamiento de la unión C en el ensayo en medio hidrogenado, presenta muy poca estricción (Foto 5.32). La parte lateral de la probeta está muy fisurada en una zona muy extendida.

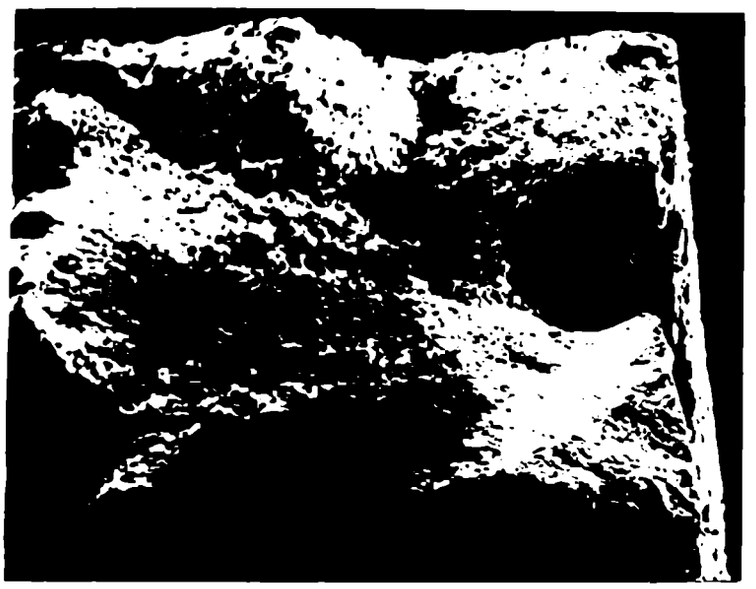


Foto 5.32: Fractografía de la unión C ensayada en H_2S (60X).

La superficie de fractura de muestra C ensayada en H_2S, corresponde a una fractura dúctil con un tamaño de hoyuelos mucho menor que los que presentan las muestras ensayadas al aire y hay muchas fisuras secundarias (Foto 5.33).

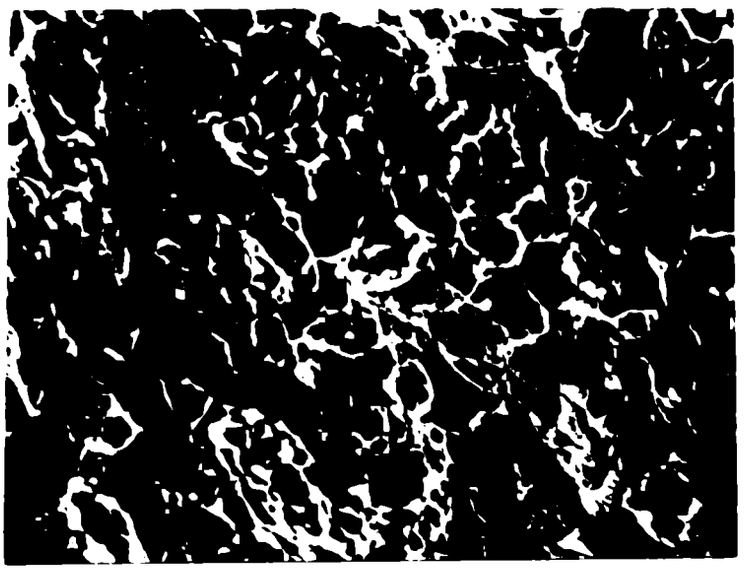


Foto 5.33: Superficie de fractura de la unión C ensayada en H_2S (1360X).

Las tres uniones que ensayadas al aire presentan una fractura dúctil con coalescencia de microcavidades, siguen manteniendo ese mecanismo de fractura al ser ensayadas en H_2S, con la diferencia que a medida que aumenta el contenido de ferrita aumenta la cantidad de fisuras secundarias y, en el caso de la unión con más contenido de ferrita (unión C), disminuye notablemente el tamaño de los hoyuelos.

En la superficie de fractura de las uniones C ensayadas en H_2S, muy cerca del borde y cerca de las esquinas aparecen unas zonas aisladas del resto en las que el modo de fractura cambió (Foto 5.34)

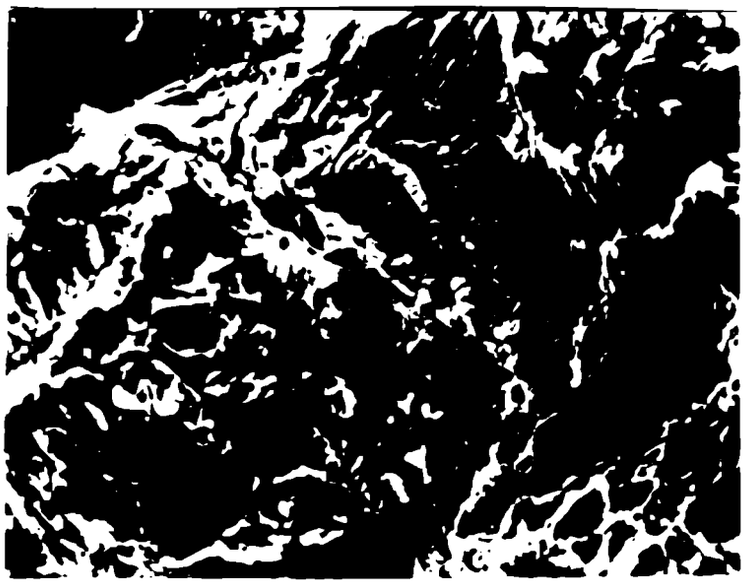


Foto 5.34: Zona aislada en el borde de la superficie de fractura de la unión C ensayada en H_2S (1360X).

La Foto 5.35 corresponde a la misma zona que la foto anterior, pero con mayor aumento.

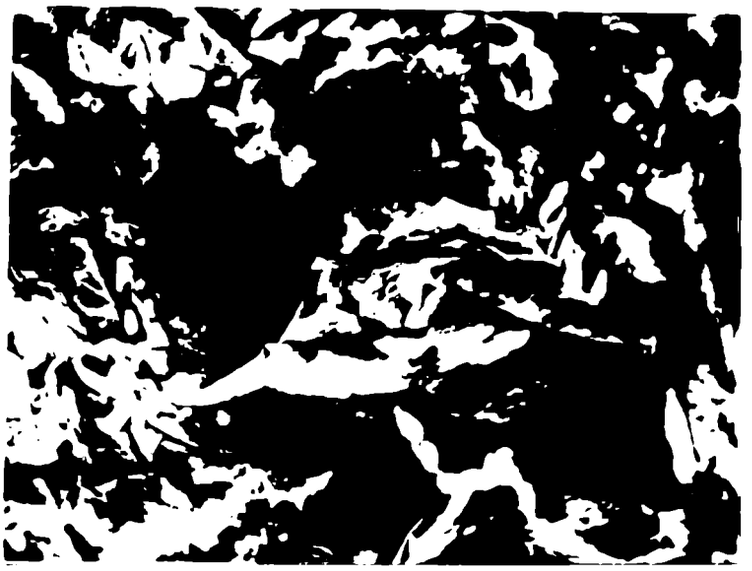


Foto 5.35: Zona aislada en el borde de la superficie de fractura de la unión C ensayada en H_2S (2720X).

Con ayuda del EDAX pudimos reconocer que la fase que aparece oscura en las Fotos 5.34 y 5.35 es ferrita y la fase clara es austenita. En la ferrita observamos facetas de clivaje y fisuras a su alrededor que indican fracturas secundarias normales al plano de fractura principal. La austenita produce una imagen muy brillosa en el MEB, lo que indica que esta zona termina en forma muy aguda. Además, en la austenita aparecen algunos hoyuelos muy pequeños que van aumentando de tamaño fuera de estas zonas aisladas. Todo esto nos llevó a concluir que en esas zonas de alta concentración de hidrógeno, la fractura se produce en la ferrita (por eso aparece fracturada frágilmente) y por las interfases ferrita-austenita, con algún desgarramiento de la austenita entre los listones de ferrita. Lo mismo ocurre en la unión B, pero, debido a que en estos la cantidad de ferrita es mucho menor, es más difícil reconocer por donde se produce la fractura. Sin embargo, es posible interpretar esta zona de cambio del modo de fractura en la unión B (Foto 5.36) a partir de lo observado para la unión C: la fractura se produce por clivaje en la ferrita, en las interfases (se observan muchas fisuras secundarias) y hay desgarramiento de la austenita. Como esta última fase se encuentra en una proporción mucho mayor que la ferrita, la mayor parte de la fractura se produce dúctilmente por desgarramiento y se observan algunos hoyuelos de muy pequeño tamaño (comparados con los que se obtienen en el caso de realizar el ensayo al aire).

Foto 5.36: Zona aislada en el borde de la superficie de fractura de la unión B ensayada en H_2S (608X).

En cambio, en la unión A, no vimos la presencia de estas zonas de cambio en el modo de fractura. Observando el interior de las fisuras de la parte lateral de la muestra A con alto aumento, vimos que la mayor parte de las fisuras se produjeron por fractura intragranular (Foto 5.37) y algunas por fractura intergranular (Foto 5.38).

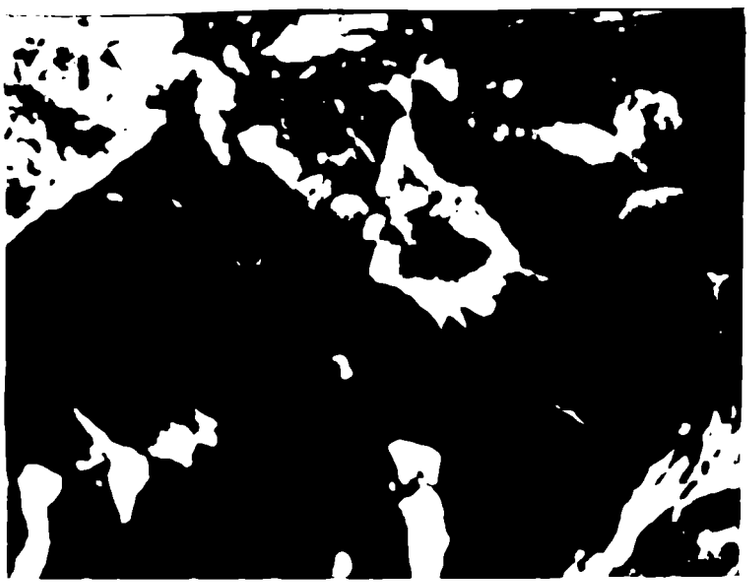


Foto 5.37: Interior de una fisura lateral de la unión A ensayada en H_2S (3840X).

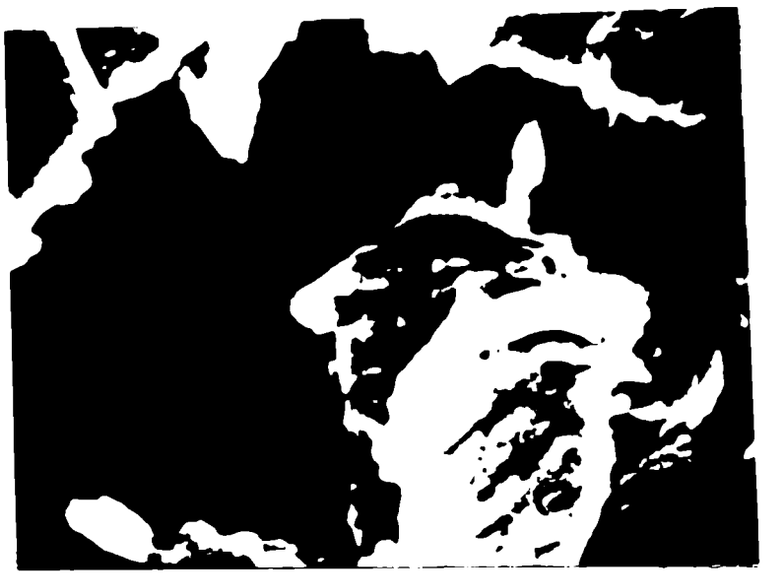


Foto 5.38: Interior de una fisura lateral de la unión A ensayada en H_2S (3840X).

5.3 Resumen de los resultados

En la Tabla 5.7, resumen de los resultados obtenidos para el acero ASTM A516 G60, observamos como el revenido altera el comportamiento del material frente al hidrógeno. Los granos de Ag representan los sitios por donde el hidrógeno abandonó el material: predominantemente las interfases entre listones de martensita. La cantidad disminuye notablemente con el aumento de la temperatura de revenido.

El hidrógeno difunde más rápidamente a medida que se incrementa la temperatura de revenido. No lo pusimos en la Tabla 5.7, pero debemos recordar que los coeficientes de difusión de las muestras revenidas a 473 K van aumentando con el tiempo de revenido desde un valor de $(8,7 \pm 1,5) \times 10^{-7}$ cm^2/seg, con solo 10 minutos de revenido, hasta alcanzar un valor de $(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ cm^2/seg a las 3 horas de revenido.

La fractura pasa de frágil a dúctil, aún con un revenido a baja temperatura. El material no se fragiliza por hidrógeno a temperaturas de revenido elevadas.

Tabla 5.7: Resultados obtenidos en el acero A516 G60

Ensayo	T	TRB	TRA
MIH Distribución de granos de Ag	Bordes entre listones	Discontinua en los bordes entre listones	Poca cantidad de granos de Ag
MIH: P [%]	(3,3 ± 0,5)	(1,4 ± 0,1)	(0,6 ± 0,1)
Ensayos de permeación D [cm^2/seg]	(5,8 ± 0,1) x 10^{-7}	(2,0 ± 0,1) x 10^{-6}	(2,8 ± 0,2) x 10^{-6}
Ensayos de fisuración sin H Tipo de fractura	Dúctil		
Ensayos de fisuración con H Tipo de fractura	Frágil	Dúctil	
Ensayos de tracción. F% [ANT,89]	66	27	0

En la Tabla 5.8, resumen de los resultados obtenidos con las uniones soldadas de aceros inoxidables, se pone de manifiesto el efecto del contenido de ferrita en una unión soldada frente al hidrógeno. La unión con muy poco contenido de ferrita (unión A) tiende a parecerse a las otras dos en las zonas donde hay ferrita: los granos de Ag se acumulan principalmente en las interfases ferrita- austenita.

Si bien el índice de fragilización aumenta con el contenido de ferrita en cordón de soldadura, la ferrita "protege" a la austenita: se fisura la ferrita y las interfases ferrita-austenita, la austenita acompaña la fractura con desgarramiento. En cambio, en las zonas sin ferrita de la unión A aparecen fisuras principalmente transgranulares.

Tabla 5.8: Resultados obtenidos en las uniones soldadas del acero 304.

Ensayo	**Unión A sin ferrita**	**Unión A con ferrita**	**Unión B**	**Unión C**
MIH Distribución de granos de Ag	Dentro de las células austeníticas	Interfases ferrita-austenita		
Ensayos de fisuración	Fisuras transgranulares e intergranulares	Fisuras en la ferrita y en las interfases ferrita-austenita		
Ensayos de tracción F%	26		35	53
Ensayos de tracción al aire Tipo de fractura	Dúctil			
Ensayos de tracción en H_2S Tipo de fractura	Dúctil y fisuras secundarias			
Ensayos de tracción en H_2S Zonas cerca del borde	Dúctil y fisuras secundarias		Clivaje en la ferrita y en las interfases ferrita-austenita Desgarramiento de la austenita	

En las zonas donde el contenido de hidrógeno es elevado (en los bordes de la probeta) y la presencia de ferrita es importante (uniones B y C), se produce un cambio en el modo de fractura del material en dichas zonas: de ser dúctil pasa a frágil en la ferrita y desgarramiento en la austenita.

El hidrógeno hace que aparezcan fisuras secundarias, cuya cantidad se incrementa con el contenido de ferrita, dentro de una superficie de fractura dúctil fuera de las zonas de cambio mencionadas en el párrafo anterior.

6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Acero al carbono

6.1.1 Análisis de la técnica de la Microimpresión de hidrógeno (MIH)

Como mencionamos en el Capítulo 4 (ver 4.1), la técnica de la MIH fue desarrollada en nuestro laboratorio, probando ser más simple que la técnica normalmente empleada para la visualización más directa del atrapamiento del hidrógeno en la microestructura del material: la autoradiografía de alto poder de resolución. El principio de esta última técnica consiste en cargar una muestra con un elemento radioactivo (tritio) y, después de transcurridas aproximadamente 20 horas (por medidas de seguridad al trabajar con un elemento radioactivo) se la prepara metalográficamente y se la recubre con una capa de emulsión nuclear. Durante la exposición, los rayos β emitidos por la muestras (durante un tiempo adecuado bajo atmósfera de argón y a 243 K) impactan en un grano de AgBr el cual posteriormente será transformado en plata metálica por medio del revelador [OVE,79]. La técnica de la autoradiografía, entonces, permite estudiar la distribución del hidrógeno atrapado en los defectos microestructurales que actúan como trampas profundas para el hidrógeno, ya que, los rayos β que impactan sobre los granos de AgBr, provienen del tritio que quedó atrapado en el material (el hidrógeno atrapado reversiblemente ya desgasó de la muestra).

A diferencia de la autoradiografía, la técnica de la MIH permite la observación del hidrógeno que sale de la muestra (no del que queda atrapado profundamente). Este hidrógeno es el que difunde por los intersticios y es atrapado reversiblemente por el material. Es el hidrógeno que impacta sobre la emulsión nuclear produciendo la reacción por la cual los iones Ag^{+} pasan a Ag^{0}.

Por lo mencionado en el párrafo anterior, la técnica de la MIH contaría el hidrógeno que sale del material, lo que sería equivalente a una curva de desgasado del ensayo de permeación. Sin embargo, existen problemas experimentales que impiden que se pueda contar la cantidad total de hidrógeno que sale del material. Desde que se suspende la carga catódica hasta que se coloca sobre las muestras la emulsión nuclear, el hidrógeno sale sin dejar "rastros". Tampoco interactuará con la Ag el hidrógeno que pase por los intersticios de los cristales de AgBr (entre el 15 y el 20% de la superfi-

cie). Si el hidrógeno vuelve a salir por el mismo lugar, podría no encontrar iones de Ag^+ para convertir en Ag metálica. Con el MEB logramos ver granos del orden del tamaño de los granos de AgBr de la emulsión (~ 0,1 μm). Los granitos de menor tamaño no serán tenidos en cuenta al medir el porcentaje de superficie cubierta (P). Sin embargo, si este porcentaje lo medimos en muestras con distintos tratamientos térmicos de manera tal que las condiciones experimentales sean las mismas para todas las probetas (la carga catódica, el tiempo de emulsión, el mismo aumento en las fotos del MEB) es posible comparar como difiere la cantidad de hidrógeno para cada tipo de tratamiento. Además, las zonas en donde se produzca acumulación de granos de Ag indicarían las trampas reversibles del material debido a que es allí donde el hidrógeno permanece más tiempo en su proceso de difusión por la red.

La principal acumulación de granos de Ag en los listones de la martensita de la muestra templada (T), nos muestra que estas zonas actúan como trampas reversibles para el material.

Con un revenido de 6 horas a 473 K (probetas TRB) el porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag disminuye casi en un 60%, con respecto a la muestra T. También desaparece la alineación de granos de Ag en los bordes entre listones, tan marcada en las muestras T. Estos listones, si bien morfológicamente son parecidos a los de la muestra T, actuarían como si hubieran perdido su capacidad de actuar como trampas reversibles para el material.

La disminución en el porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag baja a un 80% cuando la emulsión la colocamos sobre las muestras revenidas a alta temperatura (muestra TRA).

Luego, por medio de esta técnica podemos detectar las trampas reversibles presentes en el material: son las zonas de la microestructura en donde hay acumulación de granos de Ag. Además, la aplicación de la técnica de la MIH pone en evidencia como los revenidos modifican el atrapamiento de hidrógeno en el material. El atrapamiento reversible es importante en las muestras T, y su efecto va disminuyendo con el incremento de la temperatura de revenido.

Las muestras normalizadas (N) presentan acumulación de granos de Ag en las interfases ferrita-cementita dentro de la perlita. Estas interfases tienen una energía de atrapamiento alta (≥ 87 kJ/mol [HIR,80]), por lo tanto son trampas irreversibles para el

material. El hidrógeno, que impactó con los granos de Ag en esa zona, no es el atrapado por las interfases (ese no puede salir de la muestra a temperatura ambiente).

A grandes distancias con respecto al espaciado atómico, el hidrógeno interactúa con los defectos de la red cristalina a través del campo de deformación elástica de los defectos. A cortas distancias el hidrógeno interactúa de manera elástica no lineal así como "químicamente" a través de efectos de ligadura localizados con los átomos de la matriz. Como no se dispone de estas energías de interacción, las interacciones locales se describen fenomenológicamente en términos de una energía de ligadura al defecto y, comúnmente, se le asigna al defecto un solo nivel de energía [HIR,85]. Sin embargo, en el caso de atrapamiento de hidrógeno en interfases internas (bordes de grano, bordes entre fases) sería más realista considerar que contienen varios tipos de intersticios para atrapar al hidrógeno. O sea, se podría suponer una distribución gaussiana de sitios de energía para las interfases cuyo valor medio de energía es el que se considera normalmente como energía de ligadura hidrógeno-defecto [WHI,77], [KIR,90]. Esta hipótesis nos permite explicar la acumulación de granos de Ag en las interfases ferrita-cementita: el hidrógeno que impactó sobre los granos de Ag es el que salió de sitios pertenecientes a estas interfases, cuyas energías son mayores que la de la red, pero no llegan a ser tan altas como para actuar como trampas irreversibles.

A partir de nuestras experiencias deducimos que la MIH es una técnica que permite obtener información del hidrógeno atrapado reversiblemente: los granos de Ag, que representan las zonas por donde el hidrógeno salió del material, se acumulan en aquellas partes de la microestructura que están actuando como trampas reversibles, es decir, donde el hidrógeno es demorado en su proceso de difusión. Sin embargo, de lo comentado en el párrafo anterior, la MIH da también información del atrapamiento irreversible. Obviamente, por ser trampas irreversibles, no liberan hidrógeno y este no puede salir del material. Pero, alrededor de las trampas irreversibles existen varios tipos de intersticios para atrapar al hidrógeno cuyos valores de energía de atrapamiento son lo suficientemente bajos como para poder liberar el hidrógeno en ellos atrapado y lo suficientemente altos como para demorar la difusión.

6.1.2 Análisis de los ensayos de permeación de hidrógeno

Los ensayos de permeación nos ayudan a interpretar mejor los resultados obtenidos mediante la MIH.

La Figura 5.3 nos muestra como se modifica la salida del hidrógeno del material con los cambios producidos en los revenidos. Como observamos, los revenidos reducen el tiempo necesario para que salga el hidrógeno del material con respecto a la muestra sólo templada. Ese mismo hidrógeno, es el que registramos con la MIH. Además, la MIH nos indica donde el hidrógeno es atrapado reversiblemente: en las interfases entre listones. Lo que nos falta entender es cómo fue modificado el atrapamiento reversible con los revenidos.

Como mencionamos en el Capítulo 3, un revenido a bajas temperaturas no altera la microestructura de una martensita en listones. La única diferencia que observamos por microscopía electrónica es el aumento en el tamaño y/o cantidad de carburos precipitados. Sin embargo, una muestra revenida a 453 K durante 6 horas presenta un comportamiento distinto frente al hidrógeno: en la muestra templada, el hidrógeno se acumula en las interfases entre listones de martensita y cambia su modo de fractura (dúctil en ensayos realizados en muestras sin cargar con hidrógeno a cuasiclivaje en muestras hidrogenadas), mientras que en las muestras revenidas, los listones dejan de ser efectivos como sitios de atrapamiento para el hidrógeno, pues allí no se acumula más hidrógeno y tampoco cambia el modo de fractura.

Los carburos son trampas irreversibles (la energía de ligadura $\geq$ 87 kJ/mol [HIR,80]) que una vez que son ocupados por el hidrógeno, como ocurre durante el depósito de la capa de paladio y en el primer transitorio de permeación, ellos no alteran más la difusión del hidrógeno en el material. Pero, dado que el crecimiento de los carburos es el único hecho microestructural que ocurre durante el revenido a 453 K, suponemos que este crecimiento está alterando las trampas reversibles del material.

Mencionamos anteriormente que la subestructura de una martensita de bajo carbono es similar a la de los aceros con un fuerte trabajado en frío (ver 3.2). En estos materiales, las dislocaciones representan los principales sitios de atrapamiento, por lo tanto, también lo serán en la muestra templada. Como mostró la MIH, las principales trampas para el hidrógeno son las interfases entre listones de martensita. Luego, las dislocaciones presentes en estas interfases serían las principales trampas reversibles para el hidrógeno en aceros de bajo carbono templados. Los ensayos de permeación mostraron que la difusividad de hidrógeno se incrementa con el tiempo de revenido. Esto quiere decir que el revenido a 453 K disminuye el número de trampas reversibles.

La cantidad de hidrógeno en el campo elástico de una dislocación es despreciable, pero el centro de la dislocación puede acomodar muchos intersticiales por plano cortado por la dislocación [HIR,80]. Para aproximar esta última situación, Tyson [TYS,80] sugirió un modelo de "centro de dislocación extendido" el cual comprende del centro de la dislocación y de la región elástica más próxima que lo rodea. Entonces, los centros de las dislocaciones, y la región elástica más próxima que lo rodea, pertenecientes a los listones de martensita son los sitios de atrapamiento reversible del material.

En las martensitas existen tensiones residuales que alcanzan localmente un valor cercano a la tensión de fluencia [BRO,75]. Estas tensiones pueden relevarse mediante revenidos. Si se realiza a altas temperaturas, debido al decrecimiento del límite elástico con la temperatura, la relajación de tensiones es originada por la fluencia plástica en aquellas regiones particulares en donde las tensiones superan a la de fluencia [BRO,62] [BRO,75]. Pero, a bajas temperaturas de revenido, donde prácticamente no hay cambios en el límite elástico, las tensiones residuales son relevadas de manera más efectiva si hay cambios microestructurales tal como la formación y crecimiento de carburos. Brown y colaboradores [BRO,75] encontraron que la mayor relajación de tensiones ocurría a la temperatura de revenido a la cual se produciría la mayor precipitación de carburos. Este hecho los llevó a concluir que el alto relevado de tensiones se produjo debido a la precipitación de los carburos: cuanto más carburos precipiten, mayor es el relevamiento de tensiones. Además, las tensiones residuales son relevadas más eficientemente si hay un cambio de fase que si el único proceso que ocurre es la fluencia plástica [BRO,75]. Luego, como el único cambio que ocurre en una martensita de bajo carbono revenida a bajas temperaturas es la precipitación de carburos, esta precipitación modificaría las trampas reversibles del material: las dislocaciones en las interfases.

Para explicar la relajación de tensiones propusieron un mecanismo basado en la generación de una zona plástica que aparece cuando ocurre un cambio local de volumen, tal como puede acompañar la precipitación de una partícula de carburo en la matriz martensítica durante el revenido. Brown y colaboradores [BRO,75] verificaron el criterio dado por DeJong y Rathenau [DEJ,61] que debe satisfacerse a fin de que el cambio de volumen local sea lo suficientemente grande como para producir un zona plástica en los alrededores:

$$\frac{2E}{3S_0}\left|\frac{\Delta V}{V}\right| = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 > 1 \qquad (6\text{-}1)$$

donde E es el módulo de Young de la matriz, S_0 la tensión de fluencia de la matriz, $\Delta V/V$ es el cambio local de volumen debido a la formación de una pequeña partícula en una matriz infinita, r_1 es el radio de la partícula que está precipitando y r_2 es el radio de la zona plástica. El cociente r_2/r_1 debe ser mayor que la unidad para que exista un estado plástico en los alrededores, y el volumen de la región plástica ($\sim r_2^3$) se incrementará con el volumen de la partícula creciente ($\sim r_1^3$) la cual es responsable del cambio de volumen local. En el caso estudiado por Brown y colaboradores, el criterio se cumplió lo cual los llevó a proponer que el proceso de relajación de tensiones consistió en el crecimiento de volúmenes, donde se relevaban tensiones, que van creciendo a expensas de volúmenes deformados elásticamente con el nivel de tensiones en estas últimas zonas constante hasta que son "barridas" por las zonas plásticas controladas por la precipitación [BRO,75].

Pensamos que este mismo proceso podría ser aplicable a nuestro caso. De manera semejante a lo realizado en el trabajo de Brown [BRO,75] nosotros verificamos el criterio de DeJong y Rathenau. En nuestro caso, E = 206687 MN/m^2 [BRO,75], S_0 = 1160 MN/m^2 [ANT,96]. El cambio local de volumen debido a la formación de la pequeña partícula de cementita, $\Delta V/V$, la calculamos a partir de los volúmenes correspondientes por átomo de hierro dado por Ruhl y Cohen [RUH,69]. Los parámetros de la red de martensita a temperatura ambiente en Å son a = 2.8664 - 0.013 (% C) y c/a = 1 + 0,045 (% C), entonces para de 0,12% C resulta $\Delta V/V$ = 0,087. Estos valores conducen a que r_2/r_1 = 2,18 que verifica la desigualdad (6-1). O sea, que en el caso del tratamiento térmico a 453K, los carburos al ir creciendo con el tiempo generan una región plástica en el material que los rodea. Además, esa zona plástica va creciendo a medida que el carburo va aumentando de tamaño de manera que se verifica, a partir de la ecuación (6-1) que:

$$\frac{V(t_R)}{V} = \frac{V_{ZP}(t_R)}{V_{ZP}} \qquad (6\text{-}2)$$

donde $V_{ZP}(t_R)$ y V_{ZP} son los volúmenes de las zonas plásticas cuando los volúmenes precipitados son $V(t_R)$ y V, respectivamente.

En la literatura no encontramos información acerca de lo que sucede con las dislocaciones a medida que los carburos van creciendo en una matriz martensítica. Sin embargo, analizando estudios de precipitación de partículas en otros materiales [WEA,68] [BUL,70] [LEE,81] [SMI,81] [KIS,81] [BEA,81] [VAN,81] [LIU,88], encontramos el posible rol que jugarían las dislocaciones durante la precipitación de los carburos.

La relajación de tensiones dentro de la zona plástica se debe a que las mismas pueden trepar y deslizar de modo tal de minimizar la energía de deformación del sistema. Además, para reducir la energía libre de formación, los carburos prefieren nuclear sobre los defectos de la red. Los segmentos de dislocaciones que sirvieron como sitios de nucleación para los carburos pasarían a formar parte de la interfase precipitado-matriz, de manera de balancear el desajuste de la red entre los precipitados y la matriz.

El desajuste que se produce en la interfase precipitado-matriz se balancea mediante dislocaciones nucleadas en la interfase o atraídas hacia la misma desde algún lugar material. Como las martensitas de bajo carbono poseen una alta densidad de dislocaciones, probablemente estas sean atraídas hacia la interfase carburo-matriz.

Por otro lado, el precipitado no sólo produce una zona plástica sino también, como $\Delta V/V$ es positivo, da origen a un campo de compresión el cual se suma al producido originalmente por la dislocación. El campo del precipitado puede actuar de manera de cancelar parcialmente al de la dislocación, es decir, el campo de interacción atractivo de las dislocación es compensado por el campo originado por el precipitado en crecimiento. Por supuesto esto no es cierto a través de todo el volumen del cristal, dado que la dislocación aún está presente y su campo de largo alcance cae como r^{-1}, el cual es de mucho más largo alcance que el producido por el precipitado que está creciendo. Sin embargo, la mencionada saturación podría ser importante en la vencindad de la dislocación.

Lo que planteamos anteriormente a nivel atrapamiento para el hidrógeno, es que los carburos al ir creciendo disminuyen la cantidad de sitios de atrapamiento reversible, lo que nos permite proponer una relación inversa entre la fracción de trampas reversibles y la fracción de carburos precipitados. Esto es consistente con los resultados obtenidos a partir de la técnica de la MIH. La modificación de las trampas reversibles se

produjo donde los carburos crecieron: en las interfases entre listones. Luego, estos sitios cesan de ser trampas para el hidrógeno. Esto explica por qué en una muestra T, los granos de Ag se acumulan en los bordes entre listones, y la muestra TRB, aparecen distribuidos en forma discontinua.

Una manera de estudiar las dislocaciones en el material es a través de mediciones de tensiones residuales. En el Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes contamos con un Laboratorio de Tensiones Residuales en el cual pudimos hacer medir las tensiones en nuestro material por medio de rayos X. Los resultados de estas mediciones aparecen en el Apéndice IV. Allí mencionamos que no se pudieron medir las tensiones macroscópicas mediante esta técnica, pero pudimos observar la variación del ancho integral del pico de difracción con la temperatura de revenido: a mayor temperatura menor ensanchamiento. Pensamos realizar estudios para obtener las microdeformaciones, tal como comentamos en el Apéndice IV.

Por otro lado, como para las transformaciones en las que toda la fase madre no se transforma, como por ejemplo en la precipitación continua de una segunda fase en el seno de una solución sólida metaestable, el grado de avance de la transformación es igual al cociente entre el volumen precipitado y el volumen precipitable [ADD,78], entonces el primer miembro de la ecuación (6-2) verifica que:

$$\frac{V(t_R)}{V} = f = 1 - \exp(-kt_R^n) \qquad (6\text{-}3)$$

donde f es la fracción de segunda fase precipitada al tiempo t_R.

Podemos relacionar el número de trampas presentes en el material con los coeficientes de difusión de hidrógeno, en el dominio de bajo cubrimiento de trampas, mediante la expresión obtenida por Oriani (ecuación 2.11):

$$N_x = \frac{N_L}{K}\left(\frac{D_L}{D} - 1\right) \qquad (6\text{-}4)$$

donde N_x es el número de trampas por unidad de volumen, N_L es el número de sitios intersticiales por unidad de volumen, K es la constante de equilibrio de la reacción H en

la red ⇔ H atrapado, D_L es el coeficiente de difusión de hidrógeno en una red libre de trampas y D es el coeficiente de difusión aparente.

Si suponemos que el número de trampas varía con el tiempo de revenido, t_R, $N_x(t_R)$ representará al número de trampas presentes en el material al que se le hizo un revenido durante un tiempo t_R. Como a partir de las 3 horas de revenido a 453 K el coeficiente de difusión de hidrógeno coincide con el obtenido a las 6 horas, consideramos que la cantidad de trampas no se modifica entre las 3 y las 6 horas de revenido como si para esa temperatura de revenido se hubiera alcanzado un número de saturación de trampas antes de que se produzcan mayores modificaciones en la microestructura, tales como la coalescencia entre carburos y/o la diminución abrupta de dislocaciones por trepado de las mismas. Denominamos a esa cantidad N_{xsat} , o sea, a partir de las 3 horas y hasta las 6 horas de revenido el número de trampas se mantiene constante, y al coeficiente de difusión D_{sat}. Luego,

$$\frac{N_{xsat}}{N_x(t_R)} = \frac{D(t_R)}{D_{sat}} \frac{(D_L - D_{sat})}{(D_L - D(t_R))} \qquad (6\text{-}5)$$

Como D_{sat} y $D(t_R) << D_L$ entonces la ecuación (6-5) se convierte en

$$\frac{N_{xsat}}{N_x(t_R)} = \frac{D(t_R)}{D_{sat}} \qquad (6\text{-}6)$$

donde vemos que si $D(t_R)$ aumenta, lo cual ocurre cuando el tiempo de revenido se incrementa, $N_x(t_R)$ disminuye. Como comentamos anteriormente, proponemos una relación inversa entre la fracción de trampas y la fracción de carburos precipitados, o sea:

$$\frac{N_{xsat}}{N_x(t_R)} = \frac{V(t_R)}{V} \qquad (6\text{-}7)$$

De las ecuaciones (6-3), (6-6) y (6-7) se obtiene la expresión:

$$\frac{D(t_R)}{D_{sat}} = 1 - \exp(-kt_R^n) \qquad (6\text{-}8)$$

la cual se grafica generalmente tomando logaritmos, tal como aparece en la Figura 6.1, pues de esta forma resulta una recta cuya pendiente es n. En la Figura 6.1 observamos que los coeficientes de difusión aparente graficados como lo expresa la ecuación (6-8), ajustan bastante bien con la relación propuesta.

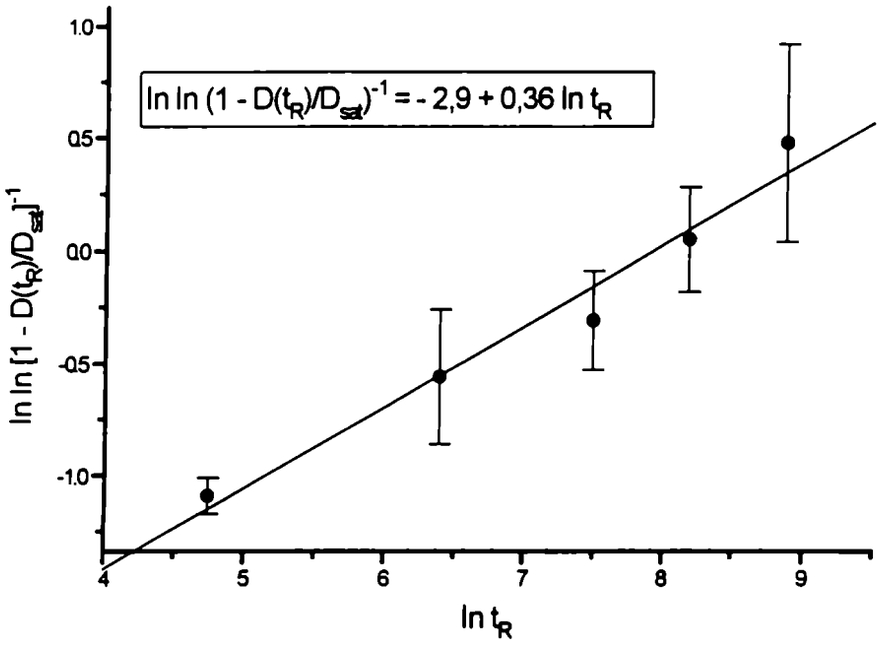


Figura 6.1: Coeficientes de difusión aparente en función del tiempo de revenido a 453K.

Luego, la precipitación de carburos durante el revenido a 453 K en una martensita de 0,12% C se puede describir por la expresión

$$f(t_R) = 1 - \exp(-0{,}06t_R^{0{,}36}) \qquad (6\text{-}9)$$

El valor de n que obtuvimos es similar al obtenido por otros autores. Roberts y colaboradores [ROB,53], estudiando la cinética del primer estado del revenido de una martensita en una serie de aceros conteniendo entre 0,6 y 1,4% de carbono, en los

cuales se produce la precipitación del carburo ε, encontraron n = 0,3. Como n depende solamente de la geometría del crecimiento, cambiaría únicamente si esta geometría cambia [CHR,75]. Podemos considerar que la geometría de Roberts y colaboradores y la nuestra es semejante: una matriz martensítica en donde están precipitando carburos y de ahí la semejanza entre los valores de n. En contraste, el valor de k depende de la concentración inicial de átomos de soluto, fuertemente variable con la temperatura y de otros factores sin determinar [CHR,75] [WER,49], por lo tanto, no tenemos manera de chequear el valor que obtuvimos para k.

Como vemos, la técnica de la permeación de hidrógeno, normalmente empleada para obtener coeficientes de difusión, podría emplearse para obtener cinéticas de precipitación de carburos.

Las investigaciones que se realizaron hasta la fecha de velocidades de precipitación, se basaron en cambios en alguna propiedad física de la aleación bajo estudio como consecuencia de la precipitación. Sin embargo, aún cuando el cambio en la propiedad puede ser medible fácilmente, la determinación de las velocidades de precipitación a partir de los datos observados es, en general, bastante difícil y para obtener resultados a una dada temperatura, los investigadores a menudo usan la llamada ya se ecuación de Johnson-Mehl o Avrami (ecuación(6-3)).

Entre las propiedades que cambian con la precipitación encontramos mediciones de la variación de la longitud de la muestra [ROB,53], del pico de fricción interna [WER,49], de la resistividad [KIN,59] [FAU,73], de la velocidad de calor emitido por un precipitado [SMI,94], entre otras. En particular, nosotros mostramos que la variación de los coeficientes de difusión aparente del hidrógeno, serviría para estudiar la cinética de precipitación de carburos en una martensita de bajo carbono.

Cuando el material es revenido a 773 K durante una hora se produce el fenómeno denominado recuperación en el que disminuye la cantidad de dislocaciones dentro de los listones y se eliminan listones de bajo ángulo (o sea, las dislocaciones que forman estos listones). La disminución en el coeficiente de difusión de hidrógeno con respecto a la muestra T es debida a la disminución de las trampas reversibles en el material.

Resumiendo: en una muestra templada las interfases entre listones son las principales trampas para el hidrógeno. Los revenidos a baja temperatura hacen que los

mencionados listones disminuyan su poder de atrapamiento debido a que el crecimiento de los carburos relevarían las tensiones en esas zonas por reordenamiento de dislocaciones. En cambio, los revenido a alta temperatura, disminuyen el poder de atrapamiento de los límites entre listones por la eliminación de las dislocaciones que los forman.

6.1.3 Análisis de los ensayos de fisuración

Los ensayos de flexión mostraron que el modo de fractura dúctil con el que rompen las muestras templadas sin hidrogenar, cambia cuando el ensayo se lleva a cabo en muestras hidrogenadas. Las muestras templadas presentaron fractura por cuasiclivaje.

Steele y Lentz [STE,78] realizaron un ensayo de Charpy a 77 K (temperatura de nitrógeno líquido) a una martensita en listones de 0,3% de carbono revenida a 478 K. La superficie de fractura que obtuvieron, presentó las mismas características que la superficie de fractura de la muestra T ensayada con hidrógeno (Foto 5.8): facetas de clivaje pequeñas que contienen ríos de clivaje, limitadas por zonas dúctiles. Mediante una técnica que consiste en depositar níquel sobre la superficie de fractura (para proteger los bordes) y, luego, observar las secciones metalográficas perpendiculares al plano de fractura, observaron que la estructura de bloques facetados, típicas del cuasiclivaje, están relacionados a la estructura en listones de la martensita: las facetas tienden a coincidir con los paquetes de martensita. Esta correlación les sugirió que la propagación de la fisura ocurre por la formación y unión de las pequeñas fisuras de clivaje a la cabeza del frente principal. El desgarramiento dúctil observado vincula a estas fisuras de clivaje. Pensamos que esto mismo podemos aplicar al caso del hidrógeno en las muestras templadas: a temperatura ambiente el hidrógeno causaría la fragilización de los límites entre listones de martensita, allí donde se acumula. Este hecho es puesto fácilmente en evidencia por la técnica de la MIH, al mostrar alineación de granos de Ag en los límites entre listones. La técnica de la MIH está revelando donde se fisuraría el material.

La superficie de fractura de las muestras TRB y TRA tiene el mismo aspecto que presentan cuando son ensayadas sin hidrógeno: dúctil, lo cual indica que el hidrógeno no afecta a estos materiales. Esto es coincidente con los resultados de los ensayos de

permeación y de la técnica de la MIH: el hidrógeno difunde más rápidamente debido a que ya no queda demorado en los bordes entre listones.

6.1.4 Análisis de la FPH en el acero al carbono con distintos tratamientos térmicos

El objetivo de nuestro trabajo consistió en variar el número y naturaleza de las trampas a fin de estudiar el efecto de las mismas en la FPH. Esto es muy factible en una martensita de bajo carbono. Un revenido a baja temperatura agregaría trampas "buenas" (carburos distribuidos homogéneamente) que tomarían el hidrógeno que difunde impidiendo que este se concentre en defectos peligrosos (las interfases entre los listones de martensita).

A pesar de que las muestras templadas tienen carburos uniformemente distribuidos, el análisis de nuestros resultados nos llevó a pensar que el rol principal de los mismos no es el de actuar como trampas irreversibles "inofensivas" que reducen la FPH. El índice de fragilización en estas muestras es muy elevado (F% = 66%, [ANT,89]) y el hidrógeno se acumula en las interfases entre listones, sitios en donde se iniciará la fisuración. Sin embargo, al hacerle un revenido a 453K durante seis horas, el crecimiento de los carburos durante ese tiempo disminuye el poder de atrapamiento de las interfases entre listones. El índice de fragilización se reduce a valores (F% = 27%, [ANT,89])) por debajo del límite de aceptación (F% = 30%). Pensamos, a partir de nuestras experiencias, que el cambio en el comportamiento del material no se debe al agregado de trampas "inofensivas" sino al hecho que estas trampas, al ir creciendo disminuyen el número de sitios de atrapamiento "peligrosos".

Con un revenido a 773 K en donde se produce la eliminación de dislocaciones por recuperación, el material deja de ser fragilizable por hidrógeno (F% = 0).

Desde el punto de vista práctico, nuestra investigación muestra que las uniones soldadas de este material pueden ser modificadas, para hacerlas menos susceptibles al daño por hidrógeno, mediante revenidos. Una manta colocada sobre el cordón de soldadura a una temperatura de 453 K durante 6 horas reduciría la FPH a niveles aceptables. A 773 K durante 1 hora, el hidrógeno deja de ser un problema en el cordón. Probablemente, no sea necesario llegar a esta temperatura para hacer al cordón menos susceptible al daño por hidrógeno: la idea es conseguir la más baja temperatura que

modifique las trampas reversibles, las que en definitiva promueven la acumulación de hidrógeno en el material.

Es importante destacar que la técnica de la MIH podría ser empleada para estudiar el comportamiento de un material frente al hidrógeno, cuando es alterada su microestructura mediante distintos tratamientos térmicos (y por qué no mecánicos). Es una técnica que indica donde es atrapado reversiblemente el hidrógeno a nivel microestructural. Además, cuanto mayor es el porcentaje de superficie cubierta de granos de Ag (P) mayor es el índice de fragilización (F%) y menor es el coeficiente de difusión de hidrógeno. Esto es debido a que cuanto mayor es el valor de P, hay mayor cantidad de hidrógeno atrapado reversiblemente. Este atrapamiento lo podríamos considerar como una segregación de hidrógeno temporaria (ya que en algún momento va a salir de ese lugar). Allí donde el hidrógeno se segrega temporariamente es donde se fisura un material. Resumiendo: la técnica de la MIH pondría en evidencia los sitios en donde se producirían fisuras por efectos del hidrógeno.

6.2 Uniones Soldadas

6.2.1 Análisis de la técnica de la Microimpresión de hidrógeno (MIH)

Como mencionamos en 6.1.1, la técnica de la MIH permite la observación del hidrógeno que sale de la muestra.

Las tres uniones soldadas estudiadas en este trabajo mostraron una acumulación de granos de Ag en las interfases ferrita-austenita, lo que indica que el hidrógeno se acumuló en esos sitios. La difusividad del hidrógeno en la austenita es muy baja comparada con la difusividad en la ferrita, en cambio, la solubilidad en la austenita es mucho más alta que en la ferrita (ver 2.3). La ferrita juega un rol de cortocircuito de difusión, permitiendo la acumulación de hidrógeno en las interfases ferrita-austenita, superiores a las que se obtendrían si fuera solo austenita. El hidrógeno que se encuentre en la austenita, no solo difundirá lentamente sino también, permanecerá en la red como intersticial debido a la alta solubilidad que posee en esta fase.

Dado que para un contenido entre 4 y 7% de ferrita, esta última se vuelve una fase continua en el material [DEL,74], lo mencionado en el párrafo anterior explica el comportamiento de las uniones B y C, pero no el comportamiento de la unión A libre de ferrita. En este último caso observamos granos de Ag en el interior de las células aus-

teníticas y una disminución apreciable de granos en los bordes de las células sin ferrita. El hecho que veamos menos en los bordes probablemente esté asociado al hecho que allí el material se asemeja más a una ferrita y, probablemente, difunda más rápidamente en esa zona. Lo que debemos tratar de entender es por qué observamos el hidrógeno en el interior de las células austeníticas. Recordemos que la MIH nos muestra el hidrógeno atrapado reversiblemente.

6.2.2 Análisis de los ensayos de fisuración

Cuando introdujimos hidrógeno en condiciones de alta fugacidad (alta corriente de carga y con veneno) en las muestras B y C, observamos que no se produjeron cambios en la austenita, pero se fisuró la ferrita y observamos las interfases ferrita-austenita demasiado marcadas, lo que nos condujo a pensar que también estaban fisuradas.

Cuando posteriormente fueron deformadas por doblado observamos nuevamente que las uniones B y C tenían fisuras en la ferrita y en las interfases ferrita-austenita, más marcadas que las que presentan si solo se carga agresivamente las muestras. La austenita permaneció sin fisurar. Pero, la unión A, presentó fisuras atravesando las células austeníticas cuyos bordes no contenían lagunas de ferrita. La cantidad de fisuras en el interior de las células disminuyó de manera importante cuando los bordes contenían ferrita. Esta última fase y la interfase ferrita-austenita aparecían fisuradas. O sea, la muestra A se comporta casi como las muestras B y C, solo en las zonas donde tiene ferrita.

Resumiendo: estamos observando fisuras en las zonas que la técnica de la MIH da mayor acumulación de granos de Ag (zonas por donde salió el hidrógeno). En estos materiales la MIH nos estaría indicando donde fisurará un material, hecho que podría ser utilizado tecnológicamente para detectar en forma rápida las posibles zonas de fisuración, sin necesidad de recurrir a ensayos de tracción.

Ahora podemos interpretar por qué veíamos hidrógeno en el interior de las células austeníticas: cuando no hay ferrita que actúe como cortocircuito de difusión, el material se fragiliza por hidrógeno, por las mismas razones que lo hace cuando es puramente austenítico. Tanto por autoradiografía [AUC,82] como por la MIH [PÉR,82] [HAZ,95] se demuestra que la mayor cantidad de hidrógeno sale por las intersección de las líneas de deslizamiento con el grano o sobre la martensita ε o α'. Estas últimas fases se forman en los aceros inoxidables austeníticos por deformación o por reducción

de la temperatura [CAS,85]. Estudios realizados anteriormente [BER,74] muestran que el hidrógeno introducido por carga catódica en aceros inoxidables austeníticos inestables (tipo 304L) produce la formación de martensita ε o α' y microfisuras, especialmente transgranulares. Estas fisuras son paralelas a los planos de deslizamiento.

Ovejero y colaboradores [OVE,81] [PÉR,82] observaron, mediante el uso de la técnica de la MIH en un acero 304L hipertemplado cargado con hidrógeno, que los sitios preferenciales de desgasado de hidrógeno corresponden a las direcciones paralelas a los planos de deslizamiento (Foto 6.1). Esta alineación también la observamos cuando estudiamos aceros inoxidables austeníticos con y sin boro (Fotos II.16 y II.17 del Apéndice II).

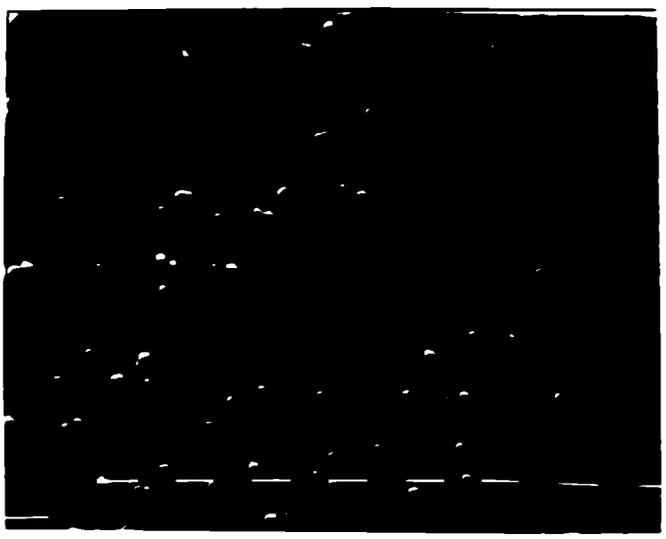


Foto 6.1: Desgasado preferencial de hidrógeno en direcciones paralelas a líneas de deslizamiento en un 304 L (1800X) [OVE,81].

Estos autores, también observaron desgasado de hidrógeno en las microfisuras. En la Foto 6.2 podemos apreciar lo mencionado anteriormente y, además, vemos la existencia de ciertas zonas de las fisuras en las cuales el hidrógeno escapó antes de la colocación de la emulsión.

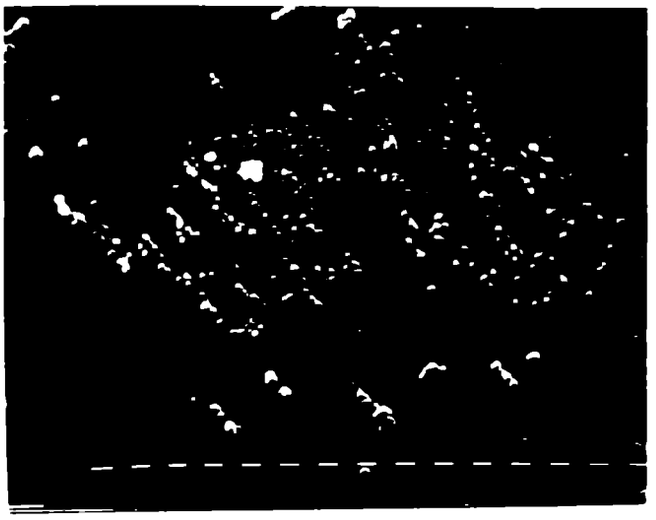


Foto 6.2: Desgasado en microfisuras en un 304L (3400X) [OVE,81] [PÉR,82].

Nosotros no llegamos a observar la alineación de los granos de Ag en el interior de las celdas, pero observamos que los granos de Ag aparecen en las zonas que al deformar aparecen fisuras.

Podemos concluir que la ferrita protege a la austenita de la fisuración: donde está presente esta fase, la austenita deja de ser fragilizada por el hidrógeno.

6.2.3 Análisis de los ensayos de tracción

A partir de los resultados obtenidos por medio de la MIH y de los ensayos de fisuración podemos interpretar más fácilmente los resultados de los ensayos de tracción.

En la unión A, si bien el modo de fractura en muestras traccionadas en presencia de hidrógeno sigue siendo dúctil, vemos que aparecen algunas fisuras secundarias. De los ensayos de fisuración y de la MIH estas fisuras secundarias están asociadas a las interfases ferrita-austenita. Observando las fisuras del costado de la probeta, allí donde la concentración de hidrógeno es más elevada, para este tipo de ensayos vimos fisuras intragranulares y algunas intergranulares. Esto es coincidente con los ensayos anteriores.

Tampoco se producen cambios en el modo de fractura de la unión B en presencia de hidrógeno. Sin embargo, la cantidad de fisuras secundarias aumentó considerablemente con respecto a lo que muestra la unión A, lo cual es razonable si pensamos

que en esta muestra hay aumento en el porcentaje de ferrita y, por lo tanto, un incremento en el contenido de interfases ferrita-austenita. Debido a que la ferrita se pude comportar como cortocircuito de difusión frente a la austenita, el hidrógeno puede llegar más profundamente en la muestra durante el ensayo y acumularse en las interfases más internas del material.

La fractura es dúctil en la mayor parte de la superficie de la unión C, pero el tamaño de los hoyuelos disminuyó con respecto al que tenían en la superficie de fractura de las muestras ensayadas al aire. Este fenómeno se atribuye en la literatura [THO,74] a un proceso de fractura dúctil asistido por hidrógeno. Pero, además, aparecen muchísimas fisuras secundarias cuya presencia podemos justificar de la misma manera que hicimos para la unión B.

Tanto en la unión B como en la C, y más extensa en este último tipo de unión, aparecen unas zonas en las que cambia el modo de fractura: clivaje en la ferrita, fisuras secundarias en las interfases y desgarramiento de la austenita. Estas zonas están muy cerca de las esquinas de la superficie de fractura, donde la concentración de hidrógeno es más elevada. La cantidad de hidrógeno en esas zonas más la concentración de tensiones hace que el material se comporte de manera semejante a lo que sucede en un ensayo de fisuración más doblado: se fisura la ferrita (y lo hace frágilmente por clivaje) y las interfases ferrita-austenita. La austenita acompaña la fisuración de la ferrita por desgarramiento. Observamos una vez más como la ferrita protege a la austenita de los efectos del hidrógeno.

Para poder discutir los resultados es importante determinar su estabilidad con respecto a su energía de falla de apilamiento (EFA) para ver si el deslizamiento es coplanar o cruzado (ver 2.3). La EFA se puede obtener a partir de la ecuación empírica de Scramm y Reed [SCH,75], EFA(mJ/m^2) = -53 + 6,2 (%Ni) + 0,7 (%Cr) + 3,2 (%Mn) + 9,3 (%Mo). También es importante determinar la estabilidad de las uniones con respecto a la descomposición en fases martensíticas, que viene dada por otra ecuación empírica desarrollada por Angel [ANG,54] donde la temperatura a la cual se forma un 50% de martensita α' a partir de una deformación verdadera de 30% es $M_{d30}(K)$ = 686 - 462 (%C +%N) - 9,2 (%Si) - 8,1 (%Mn) -13,7 (%Cr) - 9,5 (%Ni) -18,8 (%Mo). En la Tabla 6.1 se muestran estos parámetros junto con el índice de fragilización obtenido de los ensayos de tracción.

Tabla 6.1: Parámetros característicos de las uniones soldadas.

Unión	F%	EFA(mJ/m^2)	M_{d30}(K)
A	26	42	243
B	35	35	295
C	53	27	248

A temperatura ambiente, con las deformaciones plásticas de los ensayos en H_2S podemos esperar, a partir de los valores calculados para M_{d30} (Tabla 6.1), que el porcentaje de martensita sea reducido.

En cuanto a las EFA, los valores presentados en la Tabla 6.1 fueron obtenidos considerando las concentraciones de los elementos presentes en cada unión, obtenidos a partir del análisis químico (ver Tabla 3.4). En realidad, para calcular los valores de la EFA habría que conocer la composición química de la austenita en cada unión. Esto no fue posible porque los métodos con que contamos para hacerlo (microsonda y el EDAX del MEB, ~1 μm^3) miden en un volumen el cual no es solamente ocupado por la austenita del material, sino también por ferrita. Por lo tanto, como el contenido de ferrita de la unión A es muy bajo, la EFA obtenida correspondería al valor de la EFA de la austenita de este material. Pero, en el caso de las otras dos uniones, la EFA que aparece en la Tabla 6.1 no es totalmente el valor de la EFA de la austenita presente en el material, debido a que también influye el contenido de los elementos de la aleación en la ferrita.

En cuanto al rol jugado por cada fase en el transporte de hidrógeno requeriría un modelo exacto, que tuviera en cuenta la distribución y el contenido de cada fase. Nosotros estimamos que el valor del coeficiente de difusión de hidrógeno para la unión A se podría obtener a partir del modelo de Maxwell [CRA,75], el cual resolvió el problema de una suspensión de esferas distribuidas en un continuo, tal que el coeficiente de difusión del medio compuesto viene dado por:

$$\frac{D - D_\gamma}{D + 2D_\gamma} = f_\delta \frac{D_\delta - D_\gamma}{D_\delta + 2D_\gamma} \qquad (6\text{-}10)$$

donde D_δ y D_γ son los coeficientes de las fases δ y γ, respectivamente, y f_δ es la fracción de fase δ presente en la muestra.

En el caso de las muestras en que una de las fases es continua, como sucede en las muestras B y C en donde la ferrita es continua, consideramos razonable aplicar el modelo de flujos paralelos en donde se verifica que [CRA,75]:

$$D = f_\delta D_\delta + f_\gamma D_\gamma \qquad (6\text{-}11)$$

donde f_γ representa la fracción de γ presente en la muestra.

Aplicando las ecuaciones anteriores, obtuvimos los valores presentados en la Tabla 6.2. Los valores de los coeficientes de difusión del hidrógeno en la austenita y en la ferrita los obtuvimos a partir de las expresiones de la Tabla 2.4 para 298 K y los de f_δ y f_γ a partir de la Tabla 3.3.

Tabla 6.2: Coeficientes de difusión de hidrógeno estimados.

Muestra	**D [cm^2/seg]**
A	5×10^{-12}
B	3×10^{-6}
C	9×10^{-6}

Si calculamos la distancia de penetración del hidrógeno en el material durante el tiempo del ensayo (~ 6 horas), a partir de la expresión $x = 2\sqrt{Dt}$ obtenemos 7 µm; 0,5 cm y 0,9 cm para las uniones A, B y C, respectivamente. Por lo tanto, mientras en la unión A el hidrógeno penetra bastante poco en el material, en las uniones donde la ferrita es continua llega hasta el interior de las muestras por cortocircuito de difusión.

Dado que la unión A prácticamente no contiene ferrita, el coeficiente de difusión para el hidrógeno sería próximo al de un acero inoxidable austenítico. Luego, de las tres uniones, la A es la que tiene la más baja difusividad y la más alta EFA. Observamos fractura frágil solo en la parte lateral de las probetas: es allí donde el hidrógeno alcanzó concentraciones suficientes como para fisurar al material.

La unión B presenta un coeficiente de difusión alto (mucho más cercano al de C que al de A) y un valor de EFA intermedio entre las otras dos uniones. La distancia de penetración del hidrógeno por difusión es alta, debido a que la ferrita actúa como corto-circuito de difusión. Por otro lado, la EFA más baja que la de la unión A, favorece el movimiento coplanar de las dislocaciones que, al deformarse el material, se apilan en las interfases ferrita-austenita, aumentando las tensiones sobre las mismas. Observamos fisuras en el interior del material, las que asociamos a las interfases ferrita-austenita, porque es allí donde se atrapa el hidrógeno que difunde por la ferrita (tal como pudimos ver mediante la técnica de la MIH) y son las interfases donde se fisura el material cuando es sometido a un ensayo de flexión después de la carga de hidrógeno. En esta muestra, no hay cambio en el modo de fractura, salvo cerca de los bordes (la concentración de hidrógeno en esas zonas fue suficiente como para cambiar el modo de fractura). En el resto del material, la concentración de hidrógeno alcanzada no modifica el modo de fragilización. El F% apenas supera en un 30% al de la unión A

El alto porcentaje de ferrita de la unión C, permitió esclarecer el efecto de la ferrita en estos inoxidables. Este material presenta el más alto coeficiente de difusión de hidrógeno y una baja EFA. Esto último, como comentamos en el párrafo anterior, contribuye al movimiento coplanar de las dislocaciones durante la deformación, lo cual aumenta las tensiones en las interfases ferrita-austenita. Sin embargo, es la continuidad de la ferrita la que permite que el hidrógeno alcance el interior del material y se concentre en las interfases mencionadas anteriormente. El F% fue el doble del encontrado en la unión A. Las zonas cercanas al borde, en las que cambia el modo de fractura, la concentración de hidrógeno es elevada como para que la ferrita se fisure por clivaje y las austenita la acompañe por desgarramiento. Al igual que con lo que sucede con la unión B, esto lo podemos asociar a los ensayos de flexión. El resto de la superficie presenta las fisuras de las interfases ferrita-austenita y una disminución en el tamaño de los hoyuelos.

Como vemos en la Tabla 6.1, se verifica lo mencionado comúnmente en la literatura: cuanto mayor es la EFA, o sea, cuanto más homogénea es la deformación menos se fragiliza un material por hidrógeno. Sin embargo, la presencia de ferrita modifica la fragilización dentro del material. Hazarabedian [HAZ,95] trabajando con una muestra de 304 L, con una EFA muy próxima a la de nuestra unión C (21 mJ/m^2), ensayada en las mismas condiciones que las realizadas en este trabajo, encuentra en el borde de la

superficie de fractura, una zona frágil donde el mecanismo de fractura fue clivaje transgranular (Foto 6.3). Por otro lado, encuentra que el F% es 48%, algo menor que el de nuestra muestra C.

La presencia de ferrita hace que el material sea más susceptible frente al hidrógeno, pero fundamentalmente modifica la forma en que el hidrógeno fragiliza al material. Bajo las mismas condiciones de ensayo, dos muestras que presentan el mismo tipo de deformación (presentan una EFA similar), el hidrógeno produce efectos completamente diferentes: mientras que en la que no tiene ferrita hace que la austenita rompa por clivaje transgranular, en la que contiene ferrita (unión C) lo hace dúctilmente (por desgarramiento).

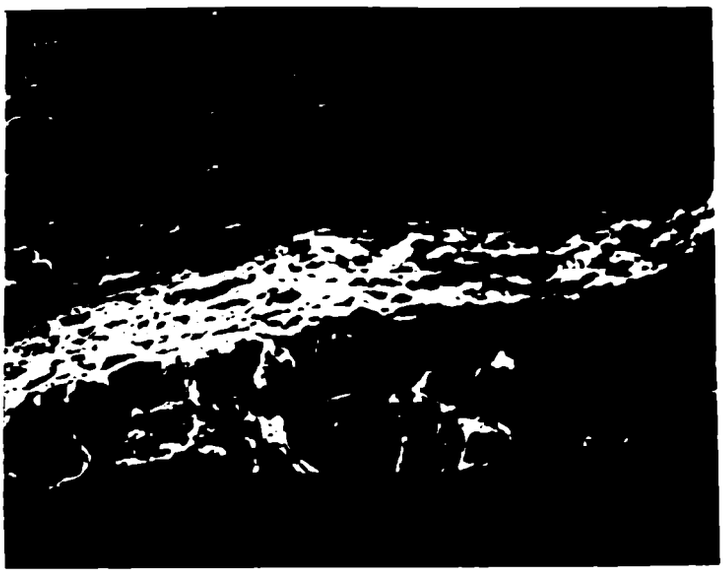


Foto 6.3: Borde frágil e interior dúctil de una acero 304 L ensayado en H_2S (760X) [HAZ,95].

Brooks y colaboradores [BRO,81], tal como comentamos en 3.4.1, sugirieron que la fractura de las soldaduras 304L/308L en hidrógeno ocurre principalmente a lo largo de las interfases ferrita-austenita, y no en la ferrita porque no observan clivaje. A los niveles de hidrógeno con que trabajaron, estos autores afirman que la ferrita tendría que estar fragilizada y, por lo menos, en algún lugar cerca del borde de la superficie de fractura tendría que cambiar el modo de fractura. Consideramos que, debido a que trabajaron con bajos contenidos de ferrita (no mayor del 12%) no pudieron observar el cli-

vaje en la ferrita, por lo angosta que es esta fase en la muestra. La misma conclusión podríamos haber obtenido nosotros si no hubiéramos trabajado con un muestra con mayor contenido de ferrita (muestra C) y si no hubiéramos hecho los ensayos de flexión. En la superficie de fractura de la muestra C, nosotros si observamos clivaje y los ensayos de flexión vimos que siempre que se tenga ferrita presente, la austenita no se fisura. Además, en la muestra A (prácticamente austenita) cuya EFA es la más alta, el hidrógeno fisura la austenita donde no hay ferrita. Por lo tanto, en las muestras que la EFA es más baja (como en las muestras B y C) con mayor razón tendría que haberse fisurado la austenita. Pero, esta fase no se fisura porque la que se fractura es la ferrita y la austenita solamente la acompaña desgarrándose.

Como conclusión observamos que en el caso de las soldaduras de aceros inoxidables austeníticos, la EFA de la fase austenítica no es un requisito esencial para fragilizar y, disminuyendo su valor, no aumentamos la fragilización. La idea contraria que existía hasta la fecha, la atribuimos al hecho de haber trabajado en condiciones experimentales que no ponían de manifiesto el clivaje de la ferrita.

Pensamos que una manera más de visualizar los hechos anteriormente mencionados, sería trabajar con un inoxidable austenítico, no susceptible al hidrógeno, al que le podamos modificar la microestructura agregándole ferrita. Lo vemos factible en un cordón de soldadura de un acero inoxidable austenítico 316. Al ensayar el material puramente austenítico, el índice dará cero (no es fragilizado por hidrógeno). Al ensayar el mismo material con algún porcentaje de ferrita el índice debería ser no nulo.

7. CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados experimentales sobre el estudio de las trampas en microestructuras que aparecen comúnmente en soldaduras de aceros ampliamente empleados en medios hidrogenados, nos permitieron sacar las siguientes conclusiones:

- En la estructura martensítica de un acero de bajo carbono, las dislocaciones que forman los bordes entre listones de martensita, son las principales trampas para el hidrógeno. Los revenidos a baja temperatura hacen que las mencionadas interfases disminuyan su poder de atrapamiento ,debido a que el crecimiento de los carburos relevarían las tensiones de esas zonas por reordenamiento de las dislocaciones. En cambio, los revenidos a alta temperatura, diminuyen el poder de atrapamiento de los límites entre listones por la eliminación de las dislocaciones que los forman.
- Los revenidos a baja temperatura disminuyen notablemente la fragilización por hidrógeno de los aceros.
- Existe una relación directa entre los sitios de segregación del hidrógeno y los sitios de fisuración. Ejemplos: interfases entre listones (martensita), interfases ferrita-austenita (aceros inoxidables).
- Existe una relación directa entre la cantidad de hidrógeno difusible y la FPH.
- La técnica de la permeación de hidrógeno podría ser empleada para seguir la cinética de revenido de los aceros a bajas temperaturas.
- En las uniones soldadas de aceros inoxidables austeníticos, la ferrita delta juega el rol de cortocircuito de difusión de hidrógeno.
- La FPH se incrementa al aumentar el contenido de ferrita delta.
- La ferrita delta no sólo hace que el material sea más susceptible frente al hidrógeno, sino que modifica la forma en que este elemento lo fragiliza. Si se comparan dos aceros inoxidables austeníticos con índices de fragilización semejantes, uno sin ferrita y otro con esta fase, si en el primero se observa que el modo de rotura de la austenita en un medio hidrogenado es frágil, en el material con ferrita, el modo de rotura de la austenita cambia a dúctil, acompañando la fractura frágil de la ferrita.
- A partir de los aportes realizados en el presente trabajo al desarrollo de la MIH, se puede decir que esta técnica constituye una herramienta de gran valor para realizar estudios de FPH de metales y aleaciones.

En resumen, en el presente trabajo quedó demostrado de manera clara y precisa que las trampas juegan un rol fundamental en la fragilización por hidrógeno. Las trampas reversibles están directamente relacionadas con las zonas de fisuración del material. Las irreversibles no son perjudiciales y pueden modificar el atrapamiento reversible de una muestra.

Proyectos de investigación futura sobre atrapamiento de hidrógeno:

A partir de los resultados obtenidos a partir de las experiencias realizadas y de las discusiones de los mismos, surgen nuevas líneas de trabajo:

- Seguir la cinética de la precipitación de carburos mediante el microscopio electrónico de transmisión (MET), para estudiar las modificaciones microestructurales durante el crecimiento de las partículas. Temas tales como la nucleación de dislocaciones en la vecindad de una partícula de segunda fase y el cambio en la estructura interfacial, todavía no tienen respuestas ni siquiera para los investigadores en el campo de las transformaciones de fases. Nosotros observamos que la cinética de precipitación es responsable de los cambios que se producen en la FPH. Luego, sería importante que las suposiciones realizadas, debidas a la falta de observaciones experimentales sobre el tema, y los modelos planteados sean clarificados con observaciones realizadas con microscopía electrónica de transmisión. Consideramos que la extensión del estudio de la técnica de la MIH a láminas delgadas permitiría un conocimiento más detallado y preciso de las trampas en el material.
- Aplicar la técnica de la permeación de hidrógeno al estudio de la cinética de precipitación en otro tipo de material.
- Confirmar el rol fundamental de la ferrita en las uniones soldadas.
- Desarrollar aleaciones resistentes al hidrógeno a partir del agregado de trampas irreversibles ("inofensivas" para el hidrógeno) que disminuyan la cantidad de trampas reversibles ("dañinas" para el hidrógeno).
- Desarrollar detectores de hidrógeno a partir de la técnica de la MIH.

8. REFERENCIAS

[ABO,50]: R.H. Aborn; Trans. ASM; 48 (1950) 51.

[ADD,78]: Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert y Y. Quere; Éléments de métallurgie physique, Tomo IV, editado por CEA, Saclay, 1978, pág. 1119.

[AND,65]: K.W. Andrews; Jour. Iron Steel Inst.; 203 (1965) 721.

[ANG,54]: T. Angel, Jour. Iron Steel Inst., 177 (1954) 166.

[ANT,86]: G. Anteri; Informe Anual 1986 del Grupo de Fragilización por hidrógeno; (1986), pág 38.

[ANT,89]: G. Anteri, G. Merlone y J. Ovejero García; Proceedings of the International Conference Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel Service; editado por M. Prager; EEUU; (1989); pág. 179.

[ANT,96]: G. Anteri; Comunicación personal, (1996)

[ASA,76]: S. Asano y R. Otsuka; Scr. Met.; 10 (1976) 1015.

[AUC,82]: M. Aucouturier; "Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels"; editado por C.G. Interrante y G.M. Pressouyre; American Society for Metals; Metals Park; (1982); pág. 407.

[BAI,27]: E.C. Bains y W.E Griffiths, Trans. AIME, 75 (1927) 166.

[BAS,51]: P. Bastien y P. Azou; Proceedings of the First World Metallurgical Congress; ASM; Cleveland; (1951); pág. 535.

[BEA,72]: C.D. Beachem; Metall. Trans.; 3 (1972) 437.

[BEA,81]: P.A. Beaven, A.P. Davidson y E.P. Butler, Proceedings International Conference on Solid→Solid Phase Transformations, editado por H.I. Aaranson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka y C.M. Wayman, AIME; (1981), pág. 144.

[BER,74]: I.M. Bernstein; Scr. Met.; 8 (1974) 343.

[BIR,88]: D. Shih, I.M. Robertson y H.K. Birnbaum; Acta Metall.; 36 (1988) 111.

[BIR,90]: H.K. Birnbaum; "Hydrogen Effects on Materials Behaviour"; editado por N.R. Moody y A.W. Thompson; The Minerals, Metals & Materials Society; EEUU; (1990) pág. 639.

[BIR,94]: H.K. Birnbaum y P. Sofronis; Mater. Scien. Eng.; A176 (1994) 191.

[BOE,76]: N. Boes y H. Züchner; Jour. Less-Common Met.; 49 (1976) 223.

[BRA,83]: A.M. Brass; Tesis doctoral; Université de Paris-Sud; Centre d'Orsay; (1983).

[BRI,85]: J.P. Bricout, R. Missiaen y C.I. Moriamez; Metaux; 718 (1985) 181.

[BRO,62]: R.L. Brown y M. Cohen; Metal Progress, (1962) 66.

[BRO,72]: R. Brodeur, J.P. Fidelle y H. Auchere; Proceedings of the International Congress Hydrogen in Metals; Francia; (1972); pág 106.

[BRO,75]: R.L. Brown, H.J. Rack y M. Cohen; Mat. Sci. Eng., 21 (1975) 25.

[BRO,81]: J.A. Brooks y A.J. West; Metall. Trans.; 12A (1981) 213.

[BRO,83]: J.A. Brooks, J.C. Williams y A.W. Thompson; Metall. Trans.; 14A (1983) 23; 14A (1983) 75.

[BRU,96]: P. Bruzzoni, R.M. Carranza, J.R. Collet y E. Crespo; Anales de las XX Jornadas Metalúrgicas SAM'96; Jujuy; (1996); pág. 9.

[BUL,70]: R. Bullough y R.C. Newman; Rep. Prog. Phys.; 33 (1970) 101.

[CAR,72]: R.N. Caron y G. Krauss; Metall. Trans.; 3 (1972) 2381.

[CAS,75]: G.R. Caskey y W.L. Pillinger; Metall. Trans.; 6A (1975) 467.

[CAS,85]: G.R. Caskey; "Hydrogen Degradation in Ferrous Alloys"; editado por R.A. Oriani, J.P. Hirth y H. Smialowsky; Noyes Publication; Park Ridge; New Jersey; (1985); pág. 822.

[CHO,83]: W.Y. Choo y J.Y. Lee; Metall. Trans.; 14A (1983) 1299.

[CHR,74]: K. Christman, O. Schober, G. Erlt y M. Neumann; Jour. Chem. Phys.; 60 (1974) 4528.

[CHR,75]: J.W. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Parte I, Pergamon Press, (1975), pág. 542.

[COL,67]: L. Colombier y J. Hochmann; "Stainless and Heat Resisting Steels", editado por E. Arnolk Ltd.; Gran Bretaña, (1967).

[CRA,75]: J. Crank; "The Mathematics of Diffusion"; Clarendon Press; Oxford; (1975).

[CUN,90]: P.J. Cunat; "Les aciers inoxydables"; editado por P. Lacombe, B. Baroux y G. Beranger; "Les éditions de physique"; Francia; (1990).

[DAR,49]: L.S. Darken y R. P. Smith; Corrosion; 5 (1949) 1.

[DEJ,61]: M. DeJong y G.W. Rathenau; Acta Met.; 9 (1961) 242.

[DEL,60]: W. T. DeLong; Metal Progress; 77 (1960) 98.

[DEL,74]: W.T. DeLong; Welding Research Supplement; 7 (1974) 273-s.

[DEV,62]: M.A. Devanathan y Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc.; A270 (1962) 90.

[DON,76]: J.A. Donovan; Metall. Trans. ; 7A (1976) 1677.

[DOM,95]: g. Domizzi; Comunicación personal; (1995).

[FAR,83]: D. Farkas; Scr. Met.; 17 (1983) 837.

[FAU,73]: F. Faudot y J. Bigot; "Les phénomenes de précipitation et leurs conséquences sur les propietés de quelques familles d'alliages industriels", 16° Colloque de Métallurgie, Centre d'études nucleaires de Saclay, Francia, (1973).

[GAR,60]: F. Garófalo, Y.T. Chou y V. Ambegaokar; Acta Met.; 8 (1960) 504.

[GAR,84]: R. Garavaglia y P. Bruzzoni; "Métodos para recubrir aceros con paladio"; Publicación interna CNEA; PQ/Q/FQ/81; (1984).

[GIB,67]: R. Gibala; Trans. A.I.M.E.; 239 (1967) 1574.

[GOR,73]: G.M. Gordon; Proceedings of the Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; publicado por National Association of Corrosion Engineers; EEUU; (1973); pág. 893.

[GOR,77]: G.M. Gordon; "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in Iron Base Alloys"; publicado por NACE; EEUU; (1977).

[HAB,82]: M. Habashi y J. Galland; Mém. et Et. Scient. Rev. Mét.; 79 (1982) 311.

[HAZ,95]: A. Hazarabedian, Tesis doctoral; Instituto Balseiro; Universidad Nacional de Cuyo; Bariloche; (1995).

[HOB,72]: M. Hobbs, G.W. Lormer y N. Ridley; Jour. Iron Steel Inst.; 10 (1972) 757.

[HIR,80]: J.P. Hirth; Metall. Trans.; 11A (1980) 861.

[HIR,85]: J.P. Hirth; "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys"; editado por R.A. Oriani, J.P. Hirth y M. Smialowski; Noyes Publication; EEUU; (1985); pág. 131.

[IIN,82]: M. Iino; Acta Met.; 30 (1982) 367.

[ILF,NU]: "Nuclear Research Materials. A range of materials for autoradiography.", Technical Information.

[INT,82]: C.G. Interrante; Proceedings of the First International Conference on Current Solutions to Hydrogen in Steels; ASM; Metals Park; Ohio; (1982); pág. 3.

[JI,89]: N. Ji; Tesis doctoral; École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers; París; (1989).

[JOH,75]: W.H. Johnson; Proc. Roy. Soc.; 158 (1875) 168.

[KAS,74]: W.J. Kass; Scr. Met..; 8 (1974) 763.

[KAZ,54]: F. Kazinczy; Jour. Iron Steel Inst.; 177 (1954) 85.

[KIN,59]: H.W. King y S.G. Glover; Jour. Iron Steel Inst.; 10 (1959) 124.

[KIR,87]: R.Kirchheim; Acta Met.; 35 (1987) 271.

[KIR,90]: R. Kirchheim, X.Y. Huang y T. Mütschele; "Hydrogen Effects on Material Behavior"; editado por N.R. Moody y A.W. Thompson; The Minerals, Metals & Materials Society; (1990); pág 85.

[KIS,81]: K.R. Kisman y H.I. Aaranson, Proceedings International Conference on Solid→Solid Phase Transformations, editado por H.I. Aaranson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka y C.M. Wayman, AIME; (1981), pág. 144.

[KOI,74]: M. Koiwa; Acta Met.; 22 (1974) 1759.

[KOS,94]: T. Kosiki, T. Matsumiya, W. Yamada y T. Ogawa; Metall. and Mat. Trans.; 25A (1994) 1309.

[KRA,80]: G. Krauss; "Principles of Heat Treatment of Steel"; ASM; Metals Park, EEUU; (1980).

[KUM,74]: A.J. Kumnick y H.H. Johnson; Metall. Trans.; 5 (1974) 199.

[LAC,90]: P. Lacombe y G. Beranger; "Les aciers inoxydables"; Editado por P. Lacombe, B. Baroux y G. Beranger; "Les éditions de physique"; Francia; (1990).

[LAU,74]: J.P. Laurent, G. Lapasset, M. Aucoutourier y P. Lacombe; "Hydrogen in Metals"; editado por I.M. Bernstein y A.W. Thompson; ASM; Ohio; (1974); pág. 559.

[LE,83]: T.D. Le y B.E. Wilde, Proceedings of thel First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels; editado por C. Interrante y G. Pressouyre; ASM; Metals Park; Ohio; (1983); pág. 413.

[LEE,81]: J.K. Lee y W.C. Johnson, Proceedings International Conference on Solid→Solid Phase Transformations, editado por H.I. Aaranson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka y C.M. Wayman, AIME; (1981), pág. 144.

[LEB,83]: J.B. Leblond y D. Dubois; Acta Met.; 31 (1983) 1459.

[LIU,88]: W.J. Liu y J.J. Jones; Metall. Trans.; 19A (1988) 1403.

[LOU,72]: M.R. Louthan, G.R. Caskey, J.A. Donovan y D.E. Rawl; Mat. Sci. Eng.; 10 (1972) 357.

[LOU,74]: M.R. Louthan; "Hydrogen in Metals"; ASM; Metals Park; Ohio; (1974); pág. 53.

[LUP,95]: M.I. Luppo y J. Ovejero García; Jour. Mat. Scie. Lett.; 24 (1995) 682.

[LYN,88]: S.P. Lynch; Acta Met.; 36 (1988) 2639.

[MAN,77]: "Manuel technique des aciers inoxydables"; editado por B. Dagallier y M. Maroy; Pyc Edition / Semas; Francia; (1977).

[MAR,78]: P.J. Maroni; "Manual del acero para construcciones mecánicas"; Pretal SACIFJA; Primera edición; (1978).

[MCD,92]: P.G. McDougall; "Martensite"; editado por G.B. Olson y W.S. Owen; ASM; USA; (1992); pág. 74.

[MCH,87]: H.I. McHenry, P.T. Purtscher y T.R. Shives; Corrosion Science; 27 (1987) 1041.

[MCL,79]: R.B. McLellan; Acta Met.; 27 (1979) 1655.

[MCN,63]: A. McNabb y P.K. Foster; Trans. AIME; 227 (1963) 618.

[MER,86]: G.F. Merlone y H.H. Malvestiti; Informe Anual 1986 del Grupo de Fragilización por hidrógeno; (1986) pág.28.

[MOU,78]: G. Moulin, J. Ovejero García, C. Haut y M. Aucouturier; Rév. Métal.; 75 (1978) 627.

[ORI,70]: R.A. Oriani; Acta Met.; 18 (1970) 147.

[ORI,72]: R.A. Oriani y P.H. Josephic; Scrip. Met.; 6 (1972) 681.

[ORI,74]: R.A. Oriani y P.H. Josephic; Acta Met.; 22 (1974) 1065.

[ORI,77]: R.A. Oriani y P.H. Josephic; Acta Met.; 25 (1977) 979.

[OVE,79]: J. Ovejero García, Tesis doctoral, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay; (1979).

[OVE,81]: J. Ovejero García, T. Pérez y G.F. Merlone; "Fragilización por hidrógeno de aceros ferríticos e inoxidables austeníticos"; Informe Etapa II; Dirección Proyectos Agua Pesada; CNEA; (1981), pág. 10.

[OVE,85]: J. Ovejero García; Jour. Mat. Sci.; 20 (1985) 2623.

[OVE,87]: J. Ovejero García y T. Pérez; Informe interno CNEA; (1987).

[OVE,94]: J Ovejero García; "Metalografía no destructiva. Aplicación a la vida residual"; Apunte de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, UNSAM-CNEA; (1994).

[PÉR,82]: T.E. Pérez, A. Funes y J. Ovejero García; Proceedings of the Third International Congress on Hydrogen and Materials; París; (1982); pág. 923 y pág. 929.

[PET,52]: N.J. Petch y P. Stables; Nature; 169 (1952) 842.

[PET,53]: N.J. Petch; Jour. Iron Steel Inst.; 174 (1953) 25.

[PRA,78]: G.V. Brabhu-Gaunkar; Tesis Doctoral; Université de Paris-Sud; Centre d'Orsay; (1975).

[PRE,70]:

[PRE,78]: G. Pressouyre y I.M. Bernstein; Corrosion Science; 18 (1978) 819.

[PRE,79]: G. Pressouyre; Metall. Trans.; 10A (1979) 1471.

[PRE,82]: G.M. Pressouyre, J. Dollet y B. Vieillard-Baron; Mém. Et. Scient. Rev. Mét.; 4 (1982) 161.

[ROB,53]: C.S. Roberts, B.L. Averbach y M. Cohen; Trans. ASM; 45 (1953) 576.

[RUH,69]: R.C. Ruhl y M. Cohen; Trans. AIME, 245 (1969) 242.

[SCH,49]: A. Schaeffler; Metal Progress; 56 (1949) 680.

[SCH,75]: R.E. Schramm y R.P. Reed; Metall. Trans., 6A (1975) 1345.

[SCH,83]: T. Schober y C. Dieker; Metall. Trans; 14A (1983) 2440.

[SIR,92]: E. Sirois, P. Sofronis y H.K. Birnbaum; Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; editado por S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford y R.W. Staehle; The Minerals, Metals & Materials Society; (1992); pág. 173.

[SMI,81]: P.P. Smith, P.E. Chapness y G.W. Lorimer, Proceedings International Conference on Solid→Solid Phase Transformations, editado por H.I. Aaranson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka y C.M. Wayman, AIME; (1981), pág. 144.

[SMI,94]: G.W. Smith; Scr. Met. Mat.; 31 (1994) 357.

[SPE,69]: G.R. Speich; Trans. AIME; 245 (1969) 2553.

[SPE,72]: G.R. Speich y W.C. Leslie; Metall. Trans.; 3 (1972) 1043.

[STE,78]: J.H. Steele y D.F. Lenz; "Fractography in Failure Analysis"; ASTM STP 645; editado por B.M. Strauss y W.H. Cullen; ASTM; (1978); pág. 5.

[TET,62]: A.S. Tetelman y W.D. Robertson; Trans. AIME; 224 (1962) 775.

[TET,63]: A.S. Tetelman y W.D. Robertson; Acta Met.; 11 (1963) 415.

[THO,74]: A.W. Thompson; "Hydrogen in Metals"; ASM; Metals Park; Ohio; (1974); pág. 91.

[THO,81]: P.G. Thomas y E.J. Stern; Jour. Mat. Sci.; 16 (1981) 3122.

[TIE,76]: J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein y R.J. Richards; Metall. Trans.; 7A (1976) 821.

[TRO,60]: A.R. Troiano; Trans. ASM; 52 (1960) 151.

[TYS,80]: W.R. Tyso; Jour. Less-Common Met.; 70 (1980) 209.

[UND,73]: E.E. Underwood; "Metals Handbook"; Vol. 8; ASM; EEUU; (1973); pág. 37.

[VAN,81]: D.M. Vanderwalker y J.B. Vander Sande, Proceedings International Conference on Solid→Solid Phase Transformations, editado por H.I. Aaranson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka y C.M. Wayman, AIME; (1981), pág. 144.

[VAU,57]: D.A. Vaughan y M.E. Morton; Brit. Weld. Jour.; 4 (1957) 40.

[WAR,87]: D. Warren; Materials Performance; (1987) 38.

[WEA,68]: G.C.. Weatherly y B. Nicholson; Phil Mag.; 17 (1968) 801.

[WED,78]: G. Wedler, K.P. Geuss, K.G. Colb y G. McElhiney; Appl. Sur. Scie.; 1 (1978) 471.

[WEN,MA]: Manual del potenciostato marca Wenking MP 87.

[WER,49]: C. Wert; Jour. Appl. Phys.; 20 (1949) 943.

[WHI,77]: C.L. White y D.F. Stein; Metall. Trans.; 8A (1977) 1403.

[YAO,91]: J. Yao y J.R. Cahoon; Acta Met. Mater.; 39 (1991) 119.

[ZAP,40]: C.A. Zapffe y C.E. Sims; Metals and Alloys; 11 (1940) 44.

[ZAP,41]: C.A. Zapffe y C.E. Sims; Trans. AIME; 145 (1941) 225.

APÉNDICE I : Obtención del coeficiente de difusión de hidrógeno empleando la microimpresión de hidrógeno (MIH)

En el desarrollo del presente Apéndice mostraremos como, a partir de la aplicación de la técnica de la MIH, es posible estimar el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en aquellas microestructuras en que predomine el atrapamiento reversible.

I.1 Desarrollo teórico

La solución general para la difusión de un gas (en nuestro caso hidrógeno) en una lámina de espesor "a" cuyos bordes se encuentran definidos entre x = 0 y x = 1, la cual obedece las siguientes condiciones de contorno

$$C = C_0 \text{ para } 0 \le x \le 1, \text{ a } t = 0$$

$$C = 0 \text{ para } x = 1 \text{ y } x = 0, \text{ a } t > 0$$

donde C es la cantidad de gas en el interior del material, C_0 es la concentración inicial y D es el coeficiente de difusión, la podemos escribir como [SHE,63]:

$$C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi}\sum_{i=0}^{i=\infty}\frac{1}{(2i+1)}\text{sen}\frac{(2i+1)\pi x}{a}\exp\left(-\frac{(2i+1)\pi}{a}Dt\right) \qquad (I\text{-}1)$$

La concentración promedio, $\langle C\rangle$, la podemos obtener integrando la ecuación anterior [SHE,63]

$$\langle C\rangle = \frac{1}{a}\int_0^{\infty} C(x,t)dx \qquad (I\text{-}2)$$

Luego,

$$\langle C\rangle = \frac{8C_0}{\pi}\sum_{i=0}^{i=\infty}\frac{1}{(2i+1)^2}\exp\left[-\left(\frac{(2i+1)x}{a}\right)^2 Dt\right] \qquad (I\text{-}3)$$

Para $\langle C \rangle \leq 0{,}8\ C_0$ el primer término de la concentración promedio es una aproximación excelente a la solución [SHE,63]. Luego,

$$\frac{\langle C \rangle}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{a^2} t \right) \qquad \text{(I-4)}$$

La cantidad de hidrógeno que sale del material, $\langle C_s \rangle$, está relacionada con $\langle C \rangle$ por

$$\langle C \rangle + \langle C_s \rangle = C_0 \qquad \text{(I-5)}$$

Para microestructuras que contienen trampas de baja energía de ligadura con el hidrógeno, es posible considerar que $C_0 = \langle C_s^{\infty} \rangle$ donde $\langle C_s^{\infty} \rangle$ es la concentración de hidrógeno que sale a $t \rightarrow \infty$. Entonces, la ecuación (I-4) la podemos expresar como

$$\frac{\langle C_s^{\infty} \rangle - \langle C_s \rangle}{\langle C_s^{\infty} \rangle} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{a^2} t \right) \qquad \text{(I-6)}$$

Como presentamos en 4.1.1.3, a partir de las fotos tomadas con el MEB es posible, mediante metalografía cuantitativa, obtener el porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag, P.

Suponiendo una relación lineal entre la cantidad de hidrógeno que sale del material, $\langle C_s \rangle$, y el porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag, cuando $P \geq 0{,}2\ P_{\infty}$, se verifica que

$$\frac{P_{\infty} - P}{P_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{a^2} t \right) \qquad \text{(I-7)}$$

con lo cual observamos, que en las condiciones mencionadas anteriormente, es posible obtener D a partir de las variaciones en el valor de P con el tiempo.

I.2 Aplicación experimental

Como los principales sitios de atrapamiento para una martensita de bajo carbono (muestras T) son las dislocaciones (ver 6.1.2) que son trampas reversibles, pudimos obtener el coeficiente de difusión de esta microestructura a partir de la ecuación (I-7).

Para ello aplicamos la técnica de la MIH a muestras T, previamente cargadas con hidrógeno. A fin de obtener la variación del porcentaje de superficie cubierta con el tiempo, P(t), donde este tiempo es el de exposición de las muestras a la emulsión nuclear. En la Tabla I.1 mostramos los valores de P obtenidos de las experiencias.

Tabla I.1: P versus tiempo para las muestras T.

P	t [seg]
(0,3 ± 0,1)	600
(0,7 ± 0,3)	7200
(1,7 ± 0,2)	36000
(2,7 ± 0,6)	63000
(2,9 ± 0,3)	108000
(3,3 ± 0,5)	154800

Por medio del método de los cuadrados mínimos, obtuvimos el D más probable a partir de la ecuación (I-7) que resultó ser: $D = 2 \times 10^{-8}$ cm^2/seg. Este valor es del orden de los encontrados en la literatura [BRA,83] y en la presente tesis para este tipo de microestructura.

Concluyendo, la técnica de la MIH no solamente muestra una acumulación preferencial de granos de Ag en las imperfecciones que actúan como trampas para la red y pone de manifiesto la variación del desgasado de hidrógeno para diferentes microestructuras, sino también, en aquellos casos en que las trampas reversibles sean las predominantes, la MIH permite medir la variación del hidrógeno desgasado con el tiempo. Los valores de P obtenidos nos permiten obtener el coeficiente de difusión aparente D.

I.3 Referencias

[SHE,63]: P.G. Shewmmon, "Diffusion in solids"; McGraw Hill; New York; (1963); pág.17.

[BRA,83]: A.M. Brass; Tesis doctoral; Université de Paris-Sud; Centre d'Orsay; (1983).

NOTA: El trabajo presentado en este Apéndice dio origen a la publicación "A new application of the hydrogen microprint technique for the study of hydrogen behaviour in steels"; M.I. Luppo y J. Ovejero-García; Journal of Materials Science Letters; 14 (1995) 682.

APÉNDICE II : Aplicación de la MIH en aceros de fabricación nacional

En nuestro país, industrias tales como la de síntesis del amoníaco, de fertilizantes, refinerías de petróleo, plantas de agua pesada, etc. utilizan, para aquellos componentes susceptibles a sufrir daño por hidrógeno, aceros importados cuya resistencia a este tipo de fragilización es conocida.

Dentro de este contexto, el objetivo del trabajo fue el de determinar en aceros de fabricación nacional (de similares características que los importados) la influencia del estado microestructural, resultante de diferentes tratamientos termomecánicos y de diferentes factores metalúrgicos (impurezas, terminación superficial) sobre la FPH.

Las conclusiones finales que se esperan obtener a partir de los resultados de este trabajo tenderán a:

1. Reemplazar los aceros importados por nacionales.
2. Optimizar las características de los aceros para su uso en medios hidrogenados.
3. Realizar una contribución a la comprensión de los mecanismos de la FPH.

II.1 Aceros microaleados

Los aceros microaleados son predominantemente de bajo contenido de carbono (de 0,05 a 0,15%) [HAN,80].

La aparición de estos aceros fue debida a que no se podía incrementar la resistencia de un acero simple de C-Mn elevando los contenidos de C y Mn sin perder tenacidad y soldabilidad. Sin embargo, por medio de pequeños formadores de carburos y nitruros (Ti, Nb, V, Al), que contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas a través del endurecimiento por precipitación y refinamiento del grano ferrítico, permitieron alcanzar mayores resistencias, sin por ello perjudicar los grados de tenacidad o soldabilidad de estos aceros convencionalmente laminados o normalizados [HAN,80]. Las variaciones en los procesos y composición pueden hacer que estos aceros tengan tensiones de fluencia típicas entre 250 y 700 MPa.

Se puede hacer una clasificación general de los aceros microaleados basada en sus constituyentes mayores y su comportamiento en la deformación. Convencionalmente hay aceros ferríticos-perlíticos, bainíticos-ferríticos aciculares y aceros multifase [KIM,83].

De estos tres tipos de aceros se estudiará solamente el de estructura ferrítica-perlítica. Los requerimientos generales para este tipo de aceros son: 1) alta tensión de fluencia, 2) baja temperatura de transición dúctil-frágil, 3) alta autoenergía de Charpy, 4) mínima anisotropía de tenacidad y ductilidad, 5) buena soldabilidad, 6) buen conformado y 7) mínimo costo [PIC,75].

Los aceros ferríticos-perlíticos obtienen su resistencia principalmente del refinamiento del grano (que incrementa la tensión de fluencia y baja la temperatura de transición dúctil-frágil [PIC,75]) y del endurecimiento por precipitación [KIM,83]. Estos aceros contienen inevitablemente Nb o V como elementos aleantes o en combinación [KIM,83].

II.1.1 Acero microaleado API X60

Visto la importancia de los aceros de laminado controlado de fabricación nacional en la producción de tubos para transporte de gas, trabajamos con el acero microaleado API X60 producido, por laminado controlado, por SOMISA.

Su composición química es:

Tabla II.1: Composición química del acero API X60 (% en peso).

C	Si	Mn	S	V	Al
0,13	0,23	1,2	0,012	< 0,1	< 0,1%

Este acero tiene una composición química muy parecida a la del ASTM A516 G60 (ver Tabla 3.1). Por eso le realizamos los mismos tratamientos térmicos para poder compararlos (ver Tabla 3.2).

Se obtuvieron los siguientes tipos de probetas:

- API N: Tal como sale del laminado.
- API T: Austenizada a 1173 K durante 30' seguido por un templado con agua.
- API TRB: Idem API T con un posterior revenido a 473 K durante 6 horas.
- API TRA: Idem API T con un posterior revenido a 773K durante 1 hora.

La M_s de este acero es aproximadamente de 721 K, del orden de la del A516.

La microestructura del material, tal como fue recibido, es la de la Foto II.1 que presenta una estructura ferrítico-perlítica.

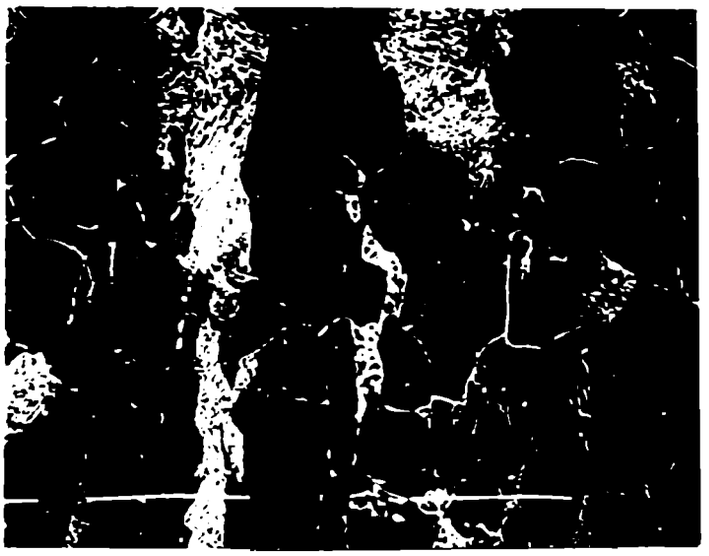


Foto II.1: Muestra API N (2375X).

En la Foto II.2 mostramos la microestructura de la muestra templada (API T) la cual es muy parecida a la muestra templada del A516 presentada en la Foto 3.2.

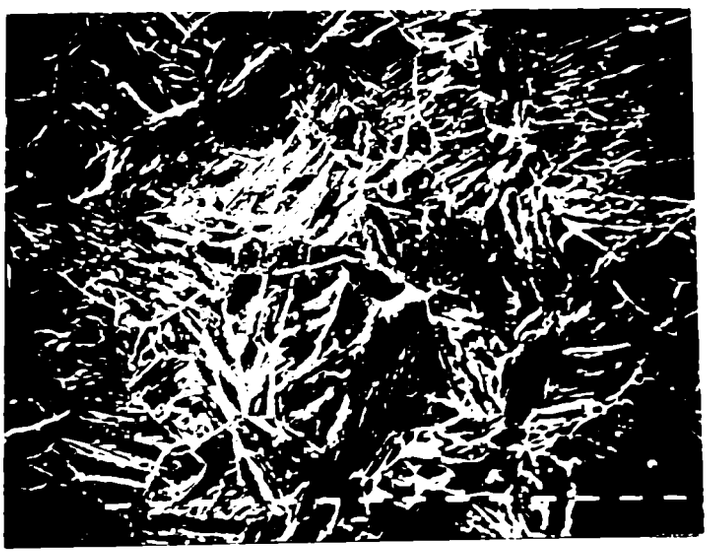


Foto II.2: Muestra API T (2880X).

La microestructura de la muestra revenida a baja temperatura, la API TRB es similar a la que presentamos en la Foto 3.5 para el A516 (Foto II.3).

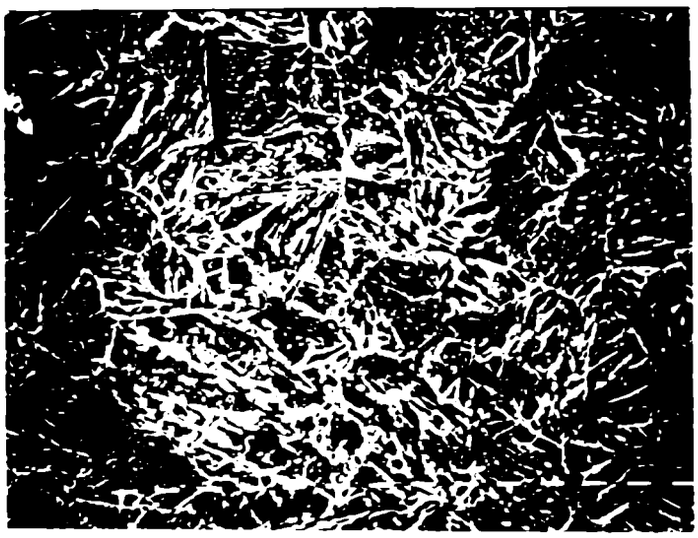


Foto II.3: Muestra API TRB (2720X).

La Foto II.4 presenta la microestructura de la muestra revenida a alta temperatura, la API TRA, parecida a la de la Foto 3.7 del A516.

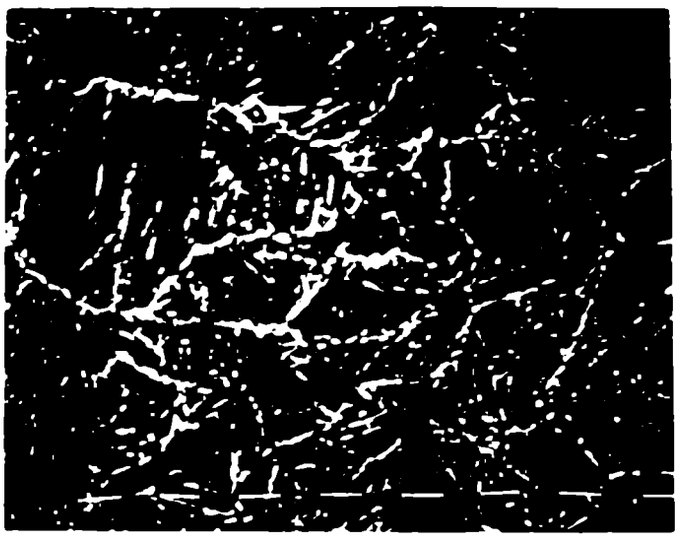


Foto II.4: Muestra API TRA (5120X).

La técnica de la MIH se aplicó en las mismas condiciones de carga de hidrógeno que para el acero A516 (ver Tabla 4.1). Las Fotos II.5, II.6, II.7 y la II.8 muestran la distribución de granos de Ag en las muestras API N, T, TRB y TRA, respectivamente.

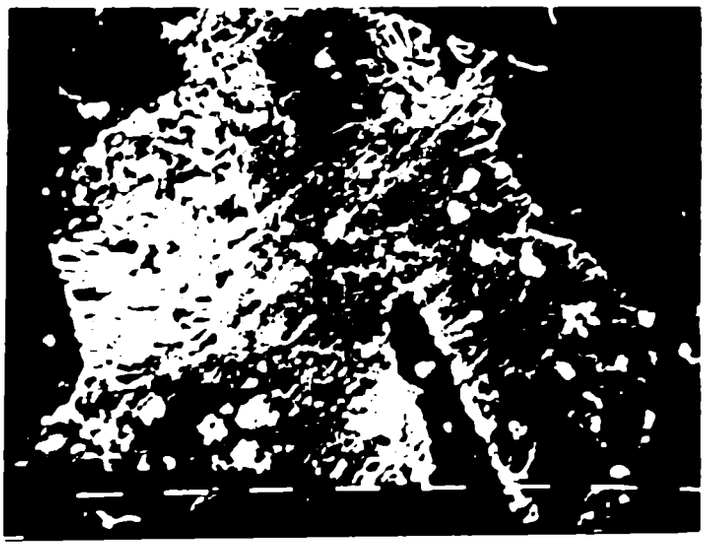


Foto II.5: MIH en la probeta API N (4800X).

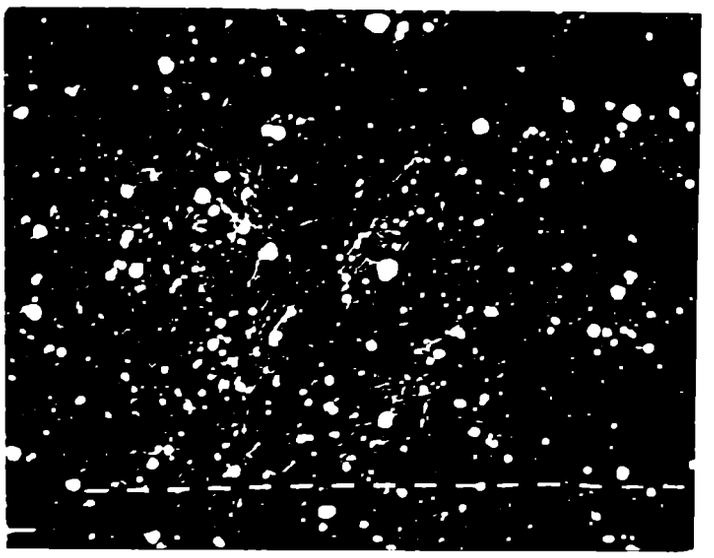


Foto II.6: MIH en la probeta API T (2080X).

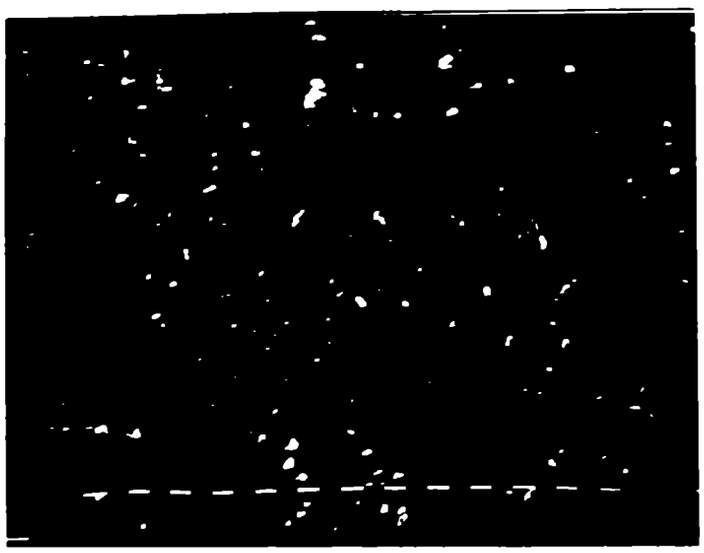


Foto II.7: MIH en la probeta API TRB (2080X).

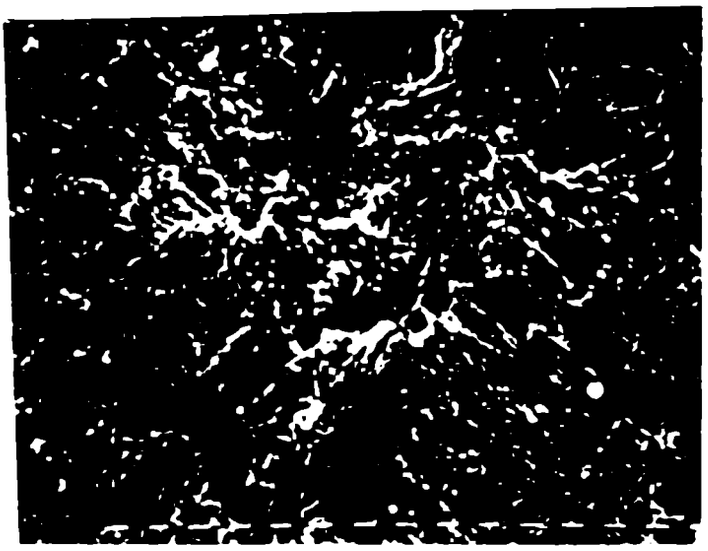


Foto II.8: MIH en la probeta API TRA (2720X).

El porcentaje de superficie cubierta por granos de Ag, P, obtenido a partir de metalografía cuantitativa (ver 4.1.1.3) que obtuvimos fue:

Tabla II.2: P versus tratamiento térmico para el acero API X60.

API N	API T	API TRB	API TRA
(4,6 ± 0,5)	(8,7 ± 2,8)	(3,7 ± 0,9)	(0,7 ± 0,5)

No tiene sentido comparar, en valor absoluto, estos resultados con los de la Tabla 5.1 (obtenidos para el A516 con los mismos tratamientos térmicos) pues las mediciones no las realizamos en las mismas condiciones (las fotos tenían otro aumento y también fue distinto el tiempo de exposición de la emulsión nuclear). Sin embargo, el tratamiento de revenido a baja temperatura (TRB) hace caer el valor de P, con respecto al valor de la muestra T, de la misma manera para ambos aceros. No sucede lo mismo para las muestras revenidas a alta temperatura (TRA). Esto último lo atribuimos al gran error con que se realiza esta medida en este tipo de microestructura (son muy pocos los granos de Ag para contar).

Los comentarios que realizamos para el A516 en el Capítulo 5 en lo que respecta al comportamiento del material frente al hidrógeno, son aplicables a los presentados para este acero. Este motivo nos llevó a seguir trabajando en el acero A516 en cuanto al estudio más básico que se presenta en el transcurso de esta tesis. Los resultados también son aplicables a este acero de fabricación nacional.

NOTA: Los resultados de la MIH en el estado normalizado formó parte del informe "Evaluación del daño por hidrógeno de aceros de fabricación nacional (acero API X60)" G. Anteri, G. Domizzi y J. Ovejero García dentro del convenio IAS-CNEA, 22/9/88; informe que formó parte de un convenio realizado durante varios años entre el grupo de FPH de la CNEA y SOMISA.

II.1.2 Acero microaleado al boro

Dentro de los aceros microaleados, los microaleados al boro ofrecen cada día más interés debido a su bajo costo y buenas propiedades mecánicas. Para nuestro país, cuarto productor mundial de este metaloide e importador de la mayoría de los elementos aleantes a los que el boro puede sustituir y/o disminuir (Cr, Ni, Ti, etc.), el desa-

rrollo e investigación de estos aceros es sin dudas de gran importancia desde el punto de vista tecnológico, como económico y estratégico.

Decidimos emprender la investigación sobre la influencia del hidrógeno en aceros con distinto contenido de boro, suministrados por ACINDAR S.A.

La composición química de estos aceros es:

Tabla II.3: Composición química de los aceros SB (sin boro), BB (bajo boro) y AB (alto boro).

	SB	**BB**	**AB**
C	0,40	0,40	0,43
Mn	0,87	0,86	0,85
Si	0,22	0,23	0,25
P	0,013	0,011	0,014
S	0,008	0,012	0,016
Cr	0,14	0,04	0,04
Ni	0,04	0,06	0,08
Mo	0,01	0,02	0,01
Cu	0,04	0,06	0,06
Sn	-	0,001	0,01
Al	0,021	0,031	0,036
Ca	0,0021	0,0032	0,0030
Ti	-	0,027	0,036
B	-	0,004	0,0074

A fin de estudiarlos en las condiciones microestructurales en que son empleados habitualmente, les realizamos un tratamiento industrial que consistió de un austenizado a 1153 K durante 45 minutos seguido por un templado en agua con un posterior revenido a 823 K durante una hora en un horno de vacío.

No hay diferencia entre la microestructura de los tres aceros, los cuales presentan la que aparece en la Foto II.9.

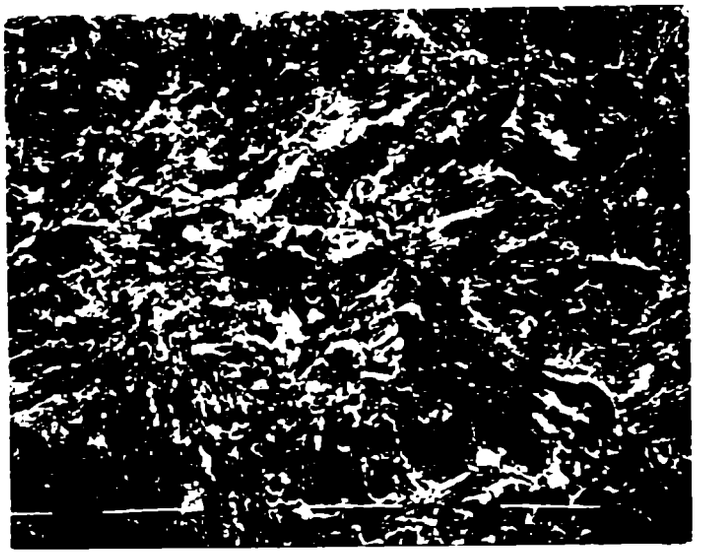


Foto II.9: Microestructura de las muestras SB, BB y AB (1920X).

La MIH aplicada a los tres tipos de muestras dio idénticos resultados tal como mostramos en la Foto II.10.

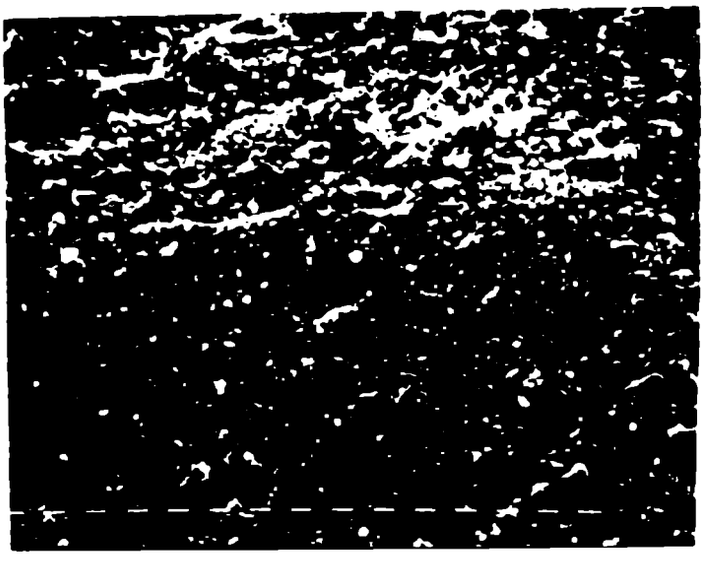


Foto II.10: MIH en las probetas SB, BB y AB (3840X).

La fisuración, llevada a cabo en las condiciones especificadas en la Tabla 4.2, no mostró tampoco diferencias con el cambio del contenido de boro en el material (Foto II.11).

Foto II.11: Ensayos de fisuración en las muestras SB, BB y AB (3840X).

Para los tres aceros, el ensayo de fisuración produjo muy pocas fisuras intragranulares (no se observan intergranulares) y muy aisladas unas de otras.

Como podemos observar, los ensayos que realizamos no permiten distinguir la influencia del boro en la FPH. Si bien el tratamiento térmico que le realizamos a las muestras es el usado en la industria, la microestructura lograda es tal que no permite sacar conclusiones sobre la influencia el efecto del boro sobre la FPH. Por este motivo, decidimos trabajar con un acero con boro y otro sin boro con tratamientos térmicos más notables en la microestructura. Tomamos los aceros 1038 y 10B38 (este último con boro) suministrados por ACINDAR S.A. cuya composición química detallamos en la Tabla II.4.

Tabla II.4: Composición química de los aceros 1038 y 10B38. (% en peso)

Material	C	Mn	Si	P	S	Ti	B
1038	0,40	0,73	0,23	0,017	0,015	-	-
10B38	0,41	0,87	0,26	0,018	0,010	0,032	0,0054

Los tratamientos térmicos que le realizamos a estos aceros fueron:

- T: Austenizado a 1153 K durante 45' más un templado en agua.

- TRB: Idem T más un revenido a 573 K durante 1 hora.
- TRA: Idem T más un revenido a 823 K durante 1 hora (tratamiento industrial normalmente empleado en estos aceros).

Las conclusiones que obtuvimos a partir de la MIH y de otros ensayos más (permeación, ensayo de tracción) realizados por el grupo daño por hidrógeno, mostraron que la presencia de boro no cambia el comportamiento del material en un medio hidrogenado.

NOTA: Este trabajo formó parte de la publicación "Effect of boron as a micro-alloying element on the behaviour of a 1038 steel in a hydrogen environment"; P. Bruzzoni, G. Domizzi, M.I. Luppo, D. Zalcman y J. Ovejero García; Hydrogen Effects in Materials; editado por A.W. Thompson y N.R. Moody; The Minerals, Metals and Materials Society; (1996); pág. 1001.

II.2 Aceros inoxidables austeníticos al boro

El boro agregado en los aceros inoxidables austeníticos logró producir cambios remarcables en sus propiedades mecánicas [GAR,85]. En particular, el boro tiene efectos beneficiosos en las propiedades de alta temperatura como la ductilidad en caliente [GAR,85] [FAU,81] [HEN,70] favoreciendo así las transformaciones como forja y laminado [COS,AC].

Aunque los efectos positivos del boro en aceros inoxidables son bien conocidos desde hace años, no existen teorías cuantitativas para explicar el fenómeno observado [FAU,81]. Todavía no está claro si el boro disuelto en la matriz o el boro precipitado formado a altas temperaturas es responsable de los cambios [GAR,85]

El boro disminuye la solubilidad del carbono en el metal [GAR,85] [HEN,63]. Este hecho explica que se observe precipitados no disueltos después del hipertemplado (tratamiento térmico definido más adelante) en las muestras con boro, y que se formen fácilmente precipitados en el transcurso del enfriamiento [HEN,63]. Varios autores observan que después de un hipertemplado aparece una segunda fase en los bordes de grano. En un acero del tipo "18-10", después de un hipertemplado a 1373 K durante 15 minutos seguido de un enfriamiento al aire, Henry y colaboradores [HEN,63] observaron que en los aceros con boro aparecen precipitados de $M_{23}C_6$, Estos precipitados son de

dos tipos: masivos que ya existen a 1373 K y otros, por el contrario, muy finos que se forman durante el enfriamiento. El mismo acero sin boro no presenta precipitados [HEN,63].

Aunque en sistemas binarios se encontraron muchos boruros, pocos fueron identificados en aceros inoxidables austeníticos [KAR,88]. Si el acero tiene altos niveles de carbono (> 0,03%) la fase principal conteniendo boro en aceros aleados es $M_{23}(B,C)_6$. Para un acero de bajo contenido de carbono aparece el M_2B.

El tratamiento térmico de hipertemplado que mencionamos anteriormente, consiste en calentar a temperaturas vecinas a 1373 K con un posterior enfriamiento rápido al aire o al agua según las dimensiones de la probeta. Este tratamiento pone en solución los carburos de cromo y hace desaparecer toda traza de deformación anterior [OVE,79]. El enfriamiento rápido es necesario para mantener en solución los carburos que tienden a precipitar en los bordes de grano para temperaturas entre 723 y 1173 K [COL,55]. El carburo formado es el $Cr_{23}C_6$ que está ligado a la aparición de la sensibilización a la corrosión intergranular debida al empobrecimiento de Cr alrededor de los carburos [OVE,79]. La estructura hipertemplada exhibe un gran número de maclas de recocido.

Pese a la búsqueda bibliográfica realizada, no encontramos la influencia del boro frente a la FPH, si bien se sabe, como mencionamos anteriormente, que este elemento mejora las propiedades mecánicas del material. Luego, trabajamos con un acero inoxidable 304 L al boro suministrado por ACINDAR S.A. cuya composición química mostramos en la Tabla II.5.

Tabla II.5: Composición química del 304 L al boro (% en peso).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	S	B
0,03	1,82	0,58	18,6	10,6	0,03			0,016	0,0024

Con el único objetivo de compararlo con un acero inoxidable sin boro, estudiamos un acero inoxidable 304 con la siguiente composición química:

Tabla II.6: Composición química del 304 (% en peso).

C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	N	S
0,06	16,2	10,2	1,38	0,3	0,3	0,024	0,008

Ambos aceros recibieron el mismo tratamiento de hipertemplado a 1373 K. Previamente las probetas fueron encapsuladas en vacío. Después de permanecer en el horno durante 1 hora, las enfriamos rápidamente rompiendo la cápsula que las contenía en agua a temperatura ambiente.

En la Foto II.12 observamos la estructura típica del acero 304 después del tratamiento de hipertemplado. Este tratamiento logró poner en solución la totalidad de los carburos de cromo.

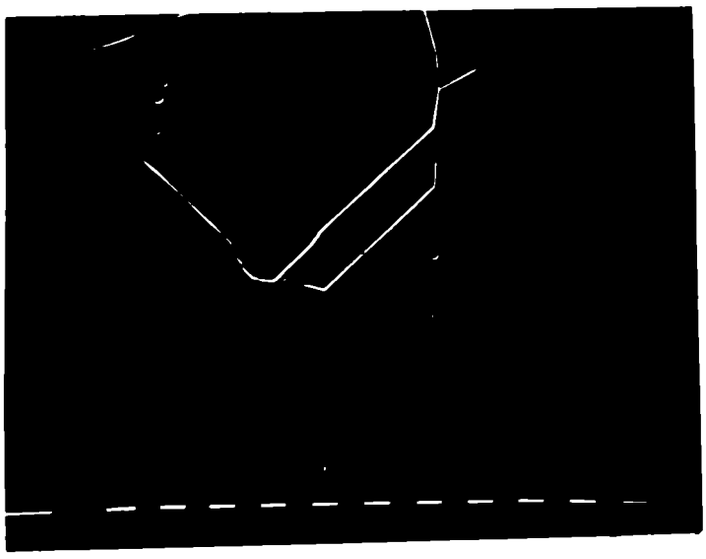


Foto II.12: Acero 304 hipertemplado (340X).

En el acero 304 L con boro observamos que aparecen precipitados en los bordes de grano (Foto II.13).

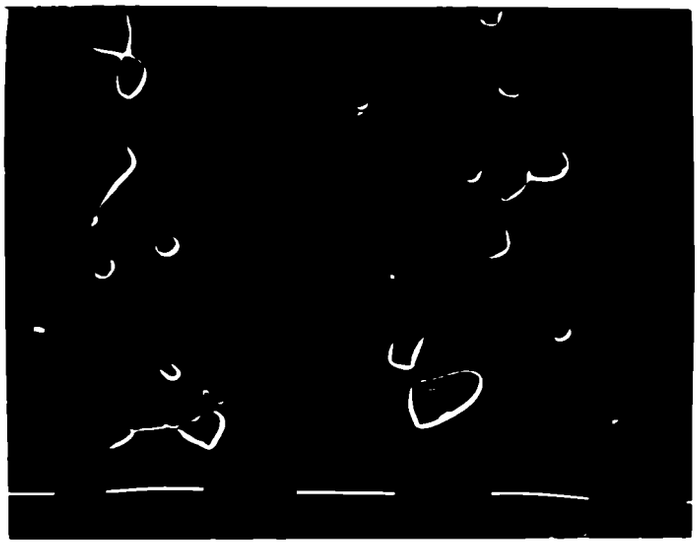


Foto II.13: Acero 304 L con boro hipertemplado (1360X).

Para revelar la microestructura, después del pulido con pasta de diamante, atacamos con ácido nítrico (50% en agua destilada) empleando la técnica del tampón con un voltaje de 2 V durante 15 segundos.

Las condiciones de carga de hidrógeno, previa a la exposición de la superficie de las probetas a la emulsión nuclear fueron:

Cátodo: probeta.

Contraelectrodo: Pt.

Densidad de corriente: 20 mA/cm^2.

Electrolito: H_2SO_4 1 N.

Tiempo: 24 horas.

Temperatura: ambiente.

Tanto las muestras de 304 como las de 304L con boro presentaban una distribución uniforme de granos de Ag en la microestructura (Fotos II.14 y II.15).

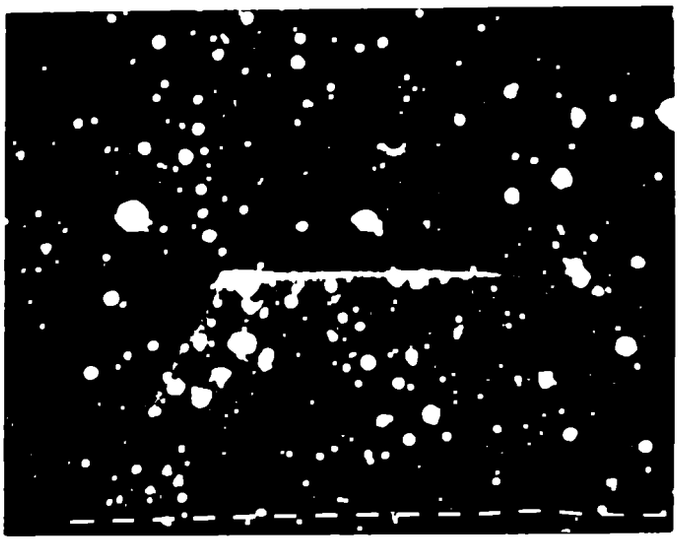


Foto II.14: MIH en la probeta 304 (3200X).

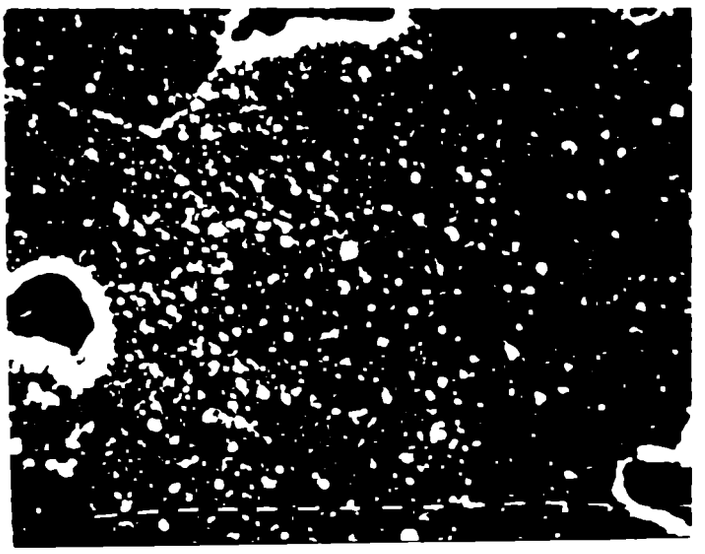


Foto II.15: MIH en la probeta 304L con boro (3520X).

Pero, en el caso en que se produjo deformación, probablemente durante la carga, observamos para los dos tipos de acero, alineación de los granos de Ag con las líneas de deformación (Foto II.16 y II.17).

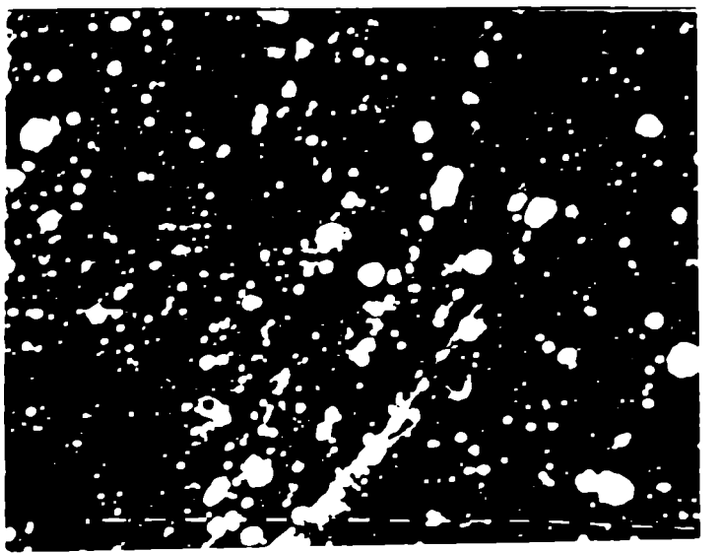


Foto II.16: MIH en la probeta 304 cuando hay líneas de deformación (2720X).

Foto II.17: MIH en la probeta 304 LB cuando hay líneas de deformación (4480X).

Con el objeto de inducir fisuras en el material, cargamos las muestras en las siguientes condiciones:

Cátodo: probeta.

Ánodo: Pt.

Electrolito: H_2SO_4 1N + 10 mg/l As_2O_3

Densidad de corriente: 100 mA/cm^2.

Temperatura: ambiente.

Después de la carga se las volvió a pulir con pasta de diamante y las atacamos con nítrico para revelar la microestructura.

En la Fotos II.18 y II.19 observamos la fragilización producida por la carga de hidrógeno en las muestras de 304 y 304 L con boro, respectivamente. La distribución de fisuras es muy heterogénea: hay zonas muy fisuradas y otras, en cambio, que casi no presentan fisuras.

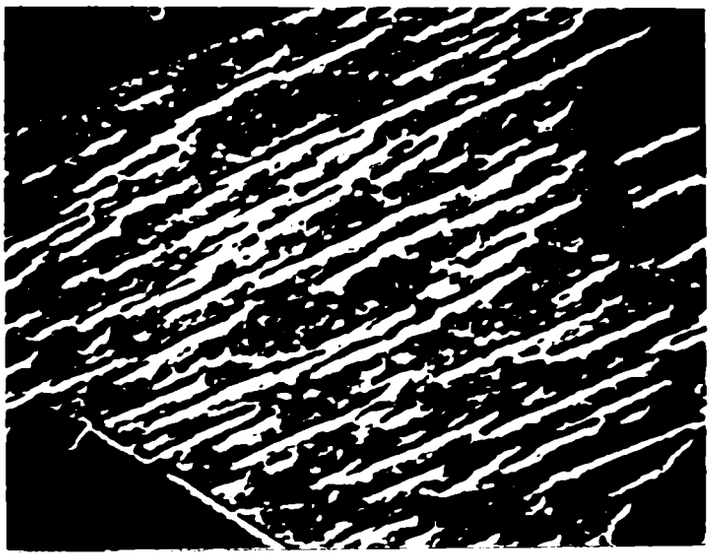


Foto II.18: Fisuras en la muestra de 304 (1360X).

Foto II.19: Fisuras en la probeta 304 L con boro (440X).

Concluyendo, los resultados obtenidos con la MIH muestran que la muestra con B se comporta de igual manera que la que no contiene este elemento en lo que respecta a la distribución de granos de Ag: si no se produce deformación durante la carga de hidrógeno previa al recubrimiento de la muestra con la emulsión nuclear, la distribución de granos de Ag es bastante uniforme y, si se produce la mencionada deformación, hay alineación de los granos de Ag con las líneas de deslizamiento.

En cuanto a los resultados obtenidos con los ensayos de fisuración, hay fisuras distribuidas en forma muy heterogénea: zonas con mucha fragilización y zonas en las cuales esta última es nula.

Estos resultados son desalentadores en lo que respecta al estudio del boro dentro de la FPH ya que no encontramos que este elemento varíe el comportamiento del material ni a favor ni en contra. Pero son muy ventajosos a nivel industrial: se pueden usar aceros con mejores características mecánicas e igualmente susceptibles frente al hidrógeno que los aceros que no contienen este elemento.

II.3 Referencias

[COL,55]: L. Colombier y J. Hochmann; "Aciers inoxidables. Aciers réfractaires"; Dunod, París; (1955).

[COS,AC]: C.A. Costamagna, A. Da Silva y A. Sikos; "Aceros microaleados al boro, sus perspectivas"; ACINDAR S.A.

[FAU,81]: R.G. Faulkner; Jour. Mat. Scien.; 16 (1981) 373.

[GAR,85]: A. García-Borquez y W. Kesternich; Scrip. Met.; 19 (1985) 57.

[HAN,80]: S.S. Hansen, J.B. Vander Sande y M. Cohen; Metall. Trans.; 11A (1980) 387.

[HEN,63]: G. Henry, A. Mercier; J. Plateau y J. Hochmann; Mém. Scient. Rév. Métall.; 60 (1963) 1221.

[HEN,70]: G. Henry y J. Philibert; Mém. Scient. Rev. Métall.; 67 (1970) 233.

[KAR,88]: L. Karlsson y H. Nordén; Acta Met.; 36 (1988) 13.

[KIM,83]: N.J. Kim; Jour. Metals; (1983).

[OVE,79]: J. Ovejero García; Tesis doctoral; Université de Paris-Sud; Centre d'Orsay; (1979).

[PIC,75]: F.B. Pickering; Proceedings de Microalloying'75; Union Carbide Corp.; N.Y.; (1975).

APÉNDICE III : Factor de revenido

Speich [SPE,69] estudió la difusión del carbono hacia las dislocaciones y hacia los límites entre listones durante el templado, considerando ambos casos en forma separada. A continuación describiremos como este autor obtiene el denominado "factor de revenido" cuyo valor da una idea del estado microestructural del acero después de un tratamiento de revenido.

III.1 Difusión de carbono a las dislocaciones y a los bordes entre listones en la martensita durante el templado

La actividad del carbono en la vecindad del centro de la dislocación es probablemente dependiente de la temperatura y del carbono segregado. Speich [SPE,69] ignoró estas complicaciones y consideró que tanto las dislocaciones como los límites entre listones como sumideros que nunca terminan de llenarse y permanecen fijos en el espacio durante el templado. Con estas suposiciones el problema de difusión se reduce a uno de límites fijos, pero con un coeficiente de difusión que varía con el tiempo. Crank [CRA,56] mostró que para coeficientes de difusión dependientes del tiempo se puede aplicar la misma ecuación que para los coeficientes de difusión independientes del tiempo si el valor de Dt se reemplaza por

$$(Dt)_T = \int_{t_i}^{t_f} D(t)dt \qquad \text{(III-1)}$$

donde D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo, t_f es el tiempo en que la muestra se saca del medio de temple, t_i es el momento en que comienza el temple, y $(Dt)_T$ es el Dt efectivo de la operación de temple y recibe el nombre de "factor de revenido".

Para poder integrar la ecuación (III-1) Speich hace un cambio de variable de tiempo a temperatura. Si se tiene una pieza suficientemente delgada como para que la diferencia entre la temperatura del centro y de la superficie sea pequeña, puede suponerse que la muestra no ofrece resistencia térmica debido a que no existe gradiente de temperatura en su interior y, por lo tanto, la velocidad de enfriamiento está determinada

por la transferencia de calor a través de la capa límite entre ella y el medio de temple. Luego, la velocidad de enfriamiento viene dada por:

$$\dot{T} = -\alpha\left(\frac{h}{k}\right)\left(\frac{A}{V}\right)(T - T_T) \qquad \text{(III-2)}$$

donde

α es la difusividad térmica, y vale 0,070 cm^2/seg para aceros martensíticos,

h es el coeficiente de transferencia de calor característico del medio de temple,

k es la conductividad térmica de la muestra, y h/k vale 1,58 cm^{-1} para salmuera como medio de temple,

A es el área de la muestra,

V es el volumen de la muestra,

T es la temperatura de la muestra, y

T_T es la temperatura del medio de temple.

Reemplazando dt por $\dot{T}^{-1}dT$ y D(t) por D(T) en la ecuación (III.1) se obtiene:

$$(Dt)_T = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{h}{k}\right)\left(\frac{V}{A}\right)\int_{T_i}^{T_s}\frac{D(T)}{(T - T_T)}dT \qquad \text{(III-3)}$$

donde D(T) el coeficiente de difusión del carbono en ferrita. El criterio que toma Speich para elegir los límites de integración consiste en tomar como límite inferior 298 K, debido a que se requeriría un tiempo infinito para que la muestra alcance la temperatura del baño (293 K). Para el límite superior podría tomarse la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s), pero se obtendría un valor de $(Dt)_T$ representativo de un volumen de martensita mayor que el real. Por este motivo es más correcto tomar T_i = 1/2 (M_s + M_f) [SPE,69].

Por otro lado, Speich [SPE,69] a partir de trabajos realizados por otros investigadores y de sus propios cálculos, relaciona el valor de $(Dt)_T$ con el estado de segregación del carbono en el material de modo tal que resulta:

- si $(Dt)_T < 10^{-13}$ cm^2 no hubo segregación,

- si $(Dt)_T > 3 \times 10^{-12}$ cm^2 la segregación a las dislocaciones se completó,
- si $(Dt)_T > 1,5 \times 10^{-10}$ cm^2 la segregación a los límites entre listones se completó y
- si $(Dt)_T > 4 \times 10^{-10}$ cm^2 empezó la precipitación.

III.2 Factor de revenido para el templado del ASTM A516 G60

Para el caso de las probetas templadas del presente trabajo, reeplazando en la ecuación (III.3), obtuvimos $(Dt)_T = 2,6 \times 10^{-10}$ cm^2 y observamos precipitados con el MET (ver Foto 3.3, del Capítulo 3), productos del autorevenido de la martensita.

En el caso hipotético que no hubiera habido autorevenido de la martensita, un revenido a 453 K durante 115 segundos sobre esta martensita, habría alcanzado el mismo estado microestructural que el que obtuvimos después del templado. Para obtener los mencionados 115 segundos (que figuran en la Tabla 5.4 del Capítulo 5) realizamos el siguiente cálculo:

$$(Dt)_T = t_R D(T) \qquad \text{(III-4)}$$

donde $D(T) = 0,008 \exp(-9963.8\ T)$ cm^2/seg, coeficiente de difusión del carbono en la ferrita, con T = 453 K.

III.3 Referencias

[CRA,56]: J. Crank; "The mathematics of diffusion"; Oxford; (1956).

[SPE,69]: G.R. Speich; Trans. Metall. Soc. AIME; 245 (1969) 2553.

APÉNDICE IV : Tensiones residuales

En la presente tesis planteamos que las dislocaciones son las principales trampas para el atrapamiento del hidrógeno en un acero de bajo carbono templado. Un estudio de las mismas es factible a través de la medición de las tensiones residuales. Como en el Departamento de Materiales de la CNEA contamos con un equipo que puede medir tensiones residuales, decidimos llevar a cabo estos estudios.

A causa del carácter policristalino y heterogéneo de los materiales metálicos, las fuentes de tensiones pueden provenir de deformaciones a escalas macroscópicas, mesoscópicas o microscópicas. Cualquiera sea la escala considerada en un material, se puede poner en evidencia tensiones residuales. Hace algunos años, se propuso una clasificación de las tensiones residuales en tres órdenes ligados a la escala a la cual se considere el material:

- Las tensiones residuales de primer orden: son homogéneas sobre un gran número de dominios del material (muchos granos, luego la escala va desde algunas decenas de milímetros hasta algunos milímetros).
- Las tensiones residuales de segundo orden: son homogéneas sobre pequeños dominios del material (un grano o una fase, luego la escala es de algunas decenas de micrómetros).
- Las tensiones residuales de tercer orden: son inhomogéneas sobre pequeños dominios del material (algunas distancias interatómicas, luego la escala es de algunas decenas de nanómetros).

En los materiales reales, el estado de las tensiones residuales resulta de la superposición de las tensiones de primero, segundo y tercer orden.

Un material metálico es, en general, un policristal formado de muchos granos cada uno de los cuales está, a su vez, constituido de un apilamiento regular de átomos metálicos. Este apilamiento puede ser descripto por conjuntos de planos cristalinos definidos por una distancia interreticular d_{hkl} en función de los índices de Miller hkl. Esta distancia d_{hkl} es medible por difracción de rayos X gracias a la ley de Bragg. En el caso de un material policristalino, constituido de un gran número de granos frente a la dimensión del haz incidente, habría siempre una familia de planos {hkl} que lugar a una

difracción: luego se obtiene los haces susceptibles de difractar los cuales forman conos de semiángulo 2θ (un cono por familia de planos hkl).

Los picos de difracción X son la observación de las figuras de interferencia (cono de difracción) de estas fuentes atómicas por el detector. Por lo tanto, con esta técnica se analiza la estructura atómica del material (posición relativa de los átomos). Una característica de la difracción de rayos X es que se trata de un método no destructivo y que toma en cuenta solo capas superficiales. La penetración del haz es del orden de algunos micrones a algunas decenas de micrones para los materiales industriales policristalinos en las condiciones del laboratorio. La superficie irradiada es a menudo del orden del milímetro cuadrado.

Existen muchos parámetros que sirven para describir un pico de difracción de rayos X (Tabla IV.1): la posición angular del pico, el ancho del pico, la altura neta del pico, el ruido de fondo, etc.

Tabla IV.1: Relaciones entre los parámetros principales de un pico de difracción y los factores que influyen en estos parámetros.

Parámetro del pico	**Factores explicativos**
Posición del pico	- Aberraciones geométricas del aparato. - Composición media del volumen difractante. - Tensiones macroscópicas del volumen difractante.
Intensidad del pico	- Cristalinidad y repartición de las fases. - Distribución de las orientaciones de los dominios coherentes.
Ensanchamiento y forma del pico	- Ensanchamiento instrumental. - Distribución de las composiciones químicas. - Distribución de las deformaciones de los dominios coherentes. - Tamaño de los dominios coherentes de difracción.

En un material sin tensiones el valor de d_{hkl} del espaciado de una familia de planos {hkl} es independiente de la orientación de estos planos con respecto a la muestra

(deformación $\varepsilon = 0$). En cambio, en un material tensionado la deformación será función de la orientación del plano.

Utilizando la ley de Bragg

$$\lambda = 2d_{hkl}\,\mathrm{sen}\theta_{hkl} \Rightarrow \Delta 2\theta_{hkl} = -2\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}\,\mathrm{tg}\theta_{hkl} = -2\varepsilon\,\mathrm{tg}\theta_{hkl}$$

Es decir, una variación del espaciado cristalino Δd_{hkl} se traduce en un desplazamiento angular del pico de difracción $\Delta 2\theta_{hkl}$, tanto mayor cuanto mayor sea el ángulo de difracción, debido al factor $\mathrm{tg}\theta_{hkl}$. La variación de d_{hkl} puede ser debida ya sea a la presencia de tensiones residuales en el material o a un estado de tensiones aplicado externamente al mismo.

La vinculación entre las deformaciones medidas por difracción de rayos X y las tensiones se hace a través de la teoría de la elasticidad, teniendo en cuenta, además, las características del proceso de medición.

El Laboratorio de Tensiones Residuales del Departamento de Materiales de la CNEA cuenta con un equipo portátil de rayos X marca Rigaku para determinación de tensiones residuales. La descripción del equipo y el detalle de su funcionamiento se encuentra en el apunte de Ortíz y colaboradoras [ORT,96]. En cada medida se puede obtener la posición del pico 2θ y el ancho integral en grados, entre otros parámetros. Al finalizar la adquisición de datos se obtiene el valor de la pendiente de la curva 2θ y el valor de la tensión residual en unidades de MPa con su error.

En la Tabla IV.2 presentamos los valores obtenidos para la tensión residual y el ancho integral obtenidos del análisis de los perfiles de difracción de la familia de planos {211} para las muestras templadas de A516 G60. Las mediciones se suelen hacer en dos direcciones de la muestra (llamadas paralela y perpendicular) por si hubiera anisotropía.

Tabla IV.2: Valores obtenidos para la tensión residual, el ancho de línea y el ancho integral del análisis de los perfiles de difracción de la familia {211} para las muestras del A516 templadas.

Muestra	**Tensión residual [MPa]** **Ancho integral [°]**	
	Dirección paralela	Dirección transversal
1	+109,8 ± 5,8 2,54	+376,3 ± 8,8 2,56
2	+121,5 2,98	+155,8 ± 10,8 2,94
3	+54,8 ± 9,8 2,24	-49,0 ± 8,8 2,26
4	+127,4 ± 11,8 3,28	+207,8 ± 11,8 3,32
5	+335,2 ± 13,7 2,60	+259,7 ± 11,8 2,64
6	+37,0 ± 12,7 2,71	+87,2 ± 8,8 2,60

Observamos muchísima dispersión en los valores de las tensiones residuales macroscópicas. Esto no solo sucedió en nuestras muestras sino es típico del análisis de la macrotensiones en aceros templados, como resultado de los muy distinta que puede ser las condiciones del templado (factores tales como la forma de sacarlas del horno, como entran en el baño de temple, o sea, factores imposibles de cuantificar). Por lo tanto, no podemos obtener tensiones residuales macroscópicas mediante esta técnica para este tipo de material. Sin embargo, podríamos hablar de un ancho integral promedio de (2,72 ± 0,36)°.

Tabla IV.3: Valores obtenidos para la tensión residual y el ancho integral del análisis de los perfiles de difracción de la familia {211} para las muestras TRB: 1, 2 y 3 y TRA: 4, 5 y 6.

Muestra	**Tensión residual [MPa]** **Ancho integral [°]**	
	Dirección paralela	Dirección transversal
1	+84,2 ± 7,8 2,44	+323,4 2,48
2	+107,8 ± 5,8 2,87	+145 ± 9,8 2,89
3	+72,5 ± 11,8 2,16	-52,9 ± 6,8 2,14
4	-7,8 ± 7,8 1,88	-7,8 ± 5,8 1,88
5	0 ± 15,6 1,80	-19,6 ± 9,8 1,84
6	-29,4 ± 12,7 1,78	+13,7 ± 13,7 1,78

En la Tabla IV.3 mostramos nuevamente la tensión residual, el ancho de línea y el ancho integral para la familia {211} posterior a un revenido a 453 K durante 6 horas (muestras TRB de la presente tesis) en las probetas 1, 2 y 3 y un revenido a 723 K durante 1 hora (muestra TRA) en las probetas 4, 5 y 6. Nuevamente son válidos los comentarios del párrafo anterior en lo que respecta a la tensión macroscópica y, en estos casos, también podemos hablar de un ancho integral promedio para las TRB (2,50 ± 0,37)° y TRA (1,83 ± 0,05)°.

Eliminando el ensanchamiento instrumental (que depende de la geometría del haz incidente, etc.) y suponiendo materiales suficientemente homogéneos con tamaño de grano suficientemente pequeño como para que el efecto de la distribución de la

composición química y de la deformación entre dominios coherentes sean despreciables, existen distintos modelos mediante los cuales se puede representar el ensanchamiento del pico (por ejemplo, por una integral de Fourier). Dicho ensanchamiento de tercer orden está caracterizado por dos parámetros: el tamaño medio de los dominios coherentes de difracción, DCD, y la deformación elástica interna (distorsión) media de los dominios coherentes, $\langle \varepsilon^2 \rangle$. El dominio coherente de difracción es una pequeña zona volumétrica de cristal perfecto y está limitada por las discontinuidades en el volumen analizado, el valor DCD es la media en una dirección de medida. $\langle \varepsilon^2 \rangle$ es una imagen de la distorsión en una dirección de medida causada por defectos cristalográficos.

De las tablas anteriores observamos que el ancho integral disminuye a medida que aumenta la temperatura de revenido. Este resultado podríamos asociarlo a los cambios microestructurales de los dos tipos de revenido realizados de la siguiente manera: a bajas temperaturas de revenido (453 K) la movilidad de las dislocaciones es baja entonces poco es lo que disminuye el ancho del pico de difracción pues prácticamente no ha cambiado la cantidad de dislocaciones. En cambio, el ancho del pico disminuye notablemente con un revenido a 723 K debido a la gran disminución de la cantidad de dislocaciones.

Considerando que la luz sincrotrón para el análisis de las macrotensiones residuales y las microdeformaciones (ancho de pico) presenta las siguientes ventajas respecto a una fuente convencional:

1. es más rápida y tiene una mejor estadística de contaje,
2. presenta mejor discriminación de la posición (2θ) de un pico o varios picos de difracción superpuestos,
3. utiliza radiación monocromática,
4. tiene una excelente discriminación pico/fondo, parámetro crítico para una buena definición del ancho del pico, pues utiliza un monocromador a la entrada del haz y
5. da una buena descripción de la forma de los picos de difracción según una función de Voigt, incluyendo los efectos de asimetría y ensanchamiento instrumental

se efectuarán los mismos estudios en la estación de trabajo de difracción de rayos X, tensiones residuales/textura del LNLS (Laboratorio Nacional Luz Sincrotrón, Campinas, Brasil), con el objeto de obtener los valores de DCD y $\langle \varepsilon^2 \rangle$ para nuestras muestras.

IV.1 Referencias

[DIE,67]: G.E. Dieter; "Metalurgia Mecánica"; Editorial Aguilar; España, (1967).

[ORT,96]: M. Ortíz, N. Mingolo y E. Forlerer; "Tensiones Residuales. Determinación por difracción de rayos X. Teoría del método"; apunte de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales; UNSAM-CNEA; (1996).

Nota: Por problemas de edición, los aumentos de las fotos tomadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) son un 10% más bajos que los que figuran en el texto.