

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros
martensítico-ferríticos con alto contenido de cromo ^(*)**

por Ing. Carolina Hurtado Noreña

Director

Dr. Pablo Bruzzoni

Co-Director

Dra. Viviana Patricia Ramunni

^(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2012

*A mi familia,
porque a pesar de la distancia
siempre estuvo cerca*

*Nunca te quejes de nadie, ni de nada,
porque fundamentalmente tú has hecho
lo que querías en tu vida.*

*Acepta la dificultad de edificarte a ti
mismo y el valor de empezar corrigiéndote.
El triunfo del verdadero hombre surge de
las cenizas de su error.*

*Nunca te quejes de tu soledad o de tu
suerte, enfréntala con valor y acéptala.
De una manera u otra es el resultado de
tus actos y prueba que tu siempre has de ganar.*

*No te amargues de tu propio fracaso ni
se lo cargues a otro, acéptate ahora o
seguirás justificándote como un niño.*

*Recuerda que cualquier momento es
bueno para comenzar y que ninguno
es tan terrible para claudicar.*

*No olvides que la causa de tu presente
es tu pasado así como la causa de tu
futuro será tu presente.*

*Aprende de los audaces, de los fuertes,
de quien no acepta situaciones, de quien
vivirá a pesar de todo, piensa menos en
tus problemas y más en tu trabajo y tus
problemas sin eliminarlos morirán.*

*Aprende a nacer desde el dolor y a ser
más grande que el más grande de los
obstáculos, mírate en el espejo de ti mismo
y serás libre y fuerte y dejarás de ser un
títere de las circunstancias porque tu
mismo eres tu destino.*

*Levántate y mira el sol por las mañanas
y respira la luz del amanecer.*

*Tú eres parte de la fuerza de tu vida,
ahora despiértate,
lucha, camina, decídete
y triunfarás en la vida;
nunca pienses en la suerte,
porque la suerte es: el pretexto de los fracasados.*

Pablo Neruda

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de una forma muy especial a todas las personas que de una u otra forma colaboraron con el desarrollo de esta tesis.

A mi director, el Dr. Pablo Bruzzoni por su invaluable apoyo, por la confianza que depositó en mí para realizar este trabajo, por su constancia y dedicación para dirigirme y la gran disposición para responder mis preguntas en todo momento; por escucharme con paciencia. La lista es larga y podría seguir llenando líneas para citar todo lo que tengo que agradecerle, pero creo que en un GRACIAS puedo concentrar todas esas cosas.

A mi co-directora, la Dra. Viviana Patricia Ramunni por su apoyo constante y la guía continua en el aprendizaje de un mundo totalmente desconocido, por la paciencia y las palabras de aliento en todo momento.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la financiación y las becas otorgadas para la realización de este trabajo.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato por permitirme continuar con mi formación mediante la realización de este Doctorado.

Al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Brasil) por el apoyo, la financiación y la oportunidad de realizar mediciones en sus instalaciones. A la Dra. Daniela Zanchet y al Ing. Henrique Ferreyra Canova por su colaboración y asesoría para la realización de mediciones en la línea DRX-2.

Al personal del laboratorio de maquinado, en especial a José Caggiano, Horacio Maggiorano, Julio Migliori y Esteban Bisignano por la colaboración en la fabricación de las muestras para los ensayos de permeación de hidrógeno.

A Ramón Castillo, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo de la sección de Metalografía de la Gerencia de Materiales por su asesoría para la preparación de muestras para metalografía y la medición de microdureza.

A Adriana Domínguez, Gonzalo Zbihlei y Pablo Reynoso del grupo de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales por su ayuda en la observación de muestras.

Al centro de Microscopías avanzadas de la FCEyN – UBA por su colaboración en la observación de las muestras.

A Alicia Petragalli por la realización de ensayos de DRX.

A Julio Papalia por el sellado de los tubos para la realización de los tratamientos térmicos.

A Daniel Goicochea y Abner Aguilar por la realización de los tratamientos térmicos.

A Rubén González por su colaboración en la fabricación de la aleación Fe – 9 %Cr.

A José Cucciniello y Gonzalo Porta por la ayuda brindada en el corte y laminación de los aceros empleados en el desarrollo de esta tesis.

A Mariano Miceli por su colaboración en la laminación de las muestras.

A María Inés Luppó y Ariel Danón por sus aportes y colaboración en la caracterización microestructural de las muestras.

A Guillermo Anteri por su invaluable aporte y por las asesorías brindadas en temas relacionados con los materiales empleados en el desarrollo de esta tesis.

Al grupo de Daño por Hidrógeno por recibirme de una forma tan amigable y por tantos momentos compartidos.

A mis compañeros y amigos de CNEA, que hicieron que este proceso fuera más fácil.

A mi familia por su constante apoyo, por la confianza depositada en mí, por tener las palabras correctas en el momento oportuno, por ser mi fuente de fortaleza, por no permitirme dar un paso atrás, por traer la calma en las más fuertes tormentas, por estar siempre aquí estando allá, por ser la mejor familia del mundo. A mi mamá por las palabras fuertes en el momento que más lo necesitaba, por traerme a la tierra cuando yo quería estar en la luna, por su apoyo y amor incondicional. A mi papá por creer en mí, por darme fuerza para continuar y por hacerme ver que siempre por difíciles que sean las cosas, pueden mejorar. A mi hermanito porque a pesar de la distancia nunca perdimos el contacto, porque esta experiencia afianzó nuestra relación, por convertirse en mi amigo.

A mis amigos de Colombia porque me enseñaron que las verdaderas amistades sí existen, lograron que creyera y me convenciera que jamás se está demasiado lejos y que por más que pase el tiempo un amigo siempre está ahí. A ellos de corazón gracias, porque hicieron que este camino no fuera tan

difícil de cruzar. A Eliana Londoño por su constante e incondicional apoyo, por permitir que esta amistad creciera en la distancia; a John Diego Arroyave por sus palabras de apoyo y ánimo en todo momento, por ese optimismo contagioso que hizo más fáciles muchos momentos; a Juan Pablo Escobar por ser mi confidente y compartir las tristezas y alegrías que se tienen cuando se está lejos de casa; a Juan Manuel González por recargar las pilas en el momento que más lo necesitaba, por darme moral para terminar y por el positivismo que lo caracteriza y que me logró contagiar; a Natalia Arenas y Andrés Mejía porque me demostraron que siempre puedo contar con ellos; a Paula Montoya por sus mensajes oportunos, llegaban siempre que necesitaba sentir que los amigos están cerca; a Walther Taborda por ser incondicional, imparcial y llenarme de ánimo en cada conversación. La lista es innumerable, a todos les agradezco y aunque los nombres no están plasmados en el papel, saben que el aporte a mi vida durante los últimos 5 años es invaluable porque me escucharon, me aconsejaron, me sacaron una sonrisa, una rabia, un suspiro, porque recibieron mis llamadas o contestaron mis mensajes, porque hicieron parte de este camino, sepan que sin ustedes no hubiera sido posible.

A los nuevos amigos, a los que me crucé en el camino y se convirtieron en mi nueva familia lejos de casa. En especial a: Silvia Zambrano por ser mi amiga del alma, esa persona con la que uno cuenta para las buenas y para las malas, por convertirse en mi hermana y mi apoyo constante; Richel Rocha por enseñarme que los retos son parte esencial de la vida y que el compromiso hace que sean alcanzables; Marcela Sánchez porque me enseñó que hay que hacerse amigo del tiempo y confabularse con él para disfrutar la vida; Nicky Fariñez por su amistad incondicional, porque siempre puedo contar con él; Fátima Schulz por su apoyo, por escucharme y tener las palabras precisas en el momento preciso; Patricia Castaño por su amistad, por las charlas y por su colaboración en las mediciones; Milena Trujillo y Henry Gosiker por todos los momentos compartidos, por el apoyo, la confianza y su invaluable amistad; Abner Aguilar y Adriana Tobón por su amistad, por permitirme compartir con ellos momentos enriquecedores y llenos de crecimiento personal. Gracias por todos los momentos compartidos, por estar hasta en los momentos más difíciles, por el apoyo y la compañía constante, por permitirme ser parte de esta familia.

RESUMEN

En los últimos años, la familia de aceros 9 - 12 %Cr ha sido objeto de diferentes estudios que involucran desde sus propiedades hasta su comportamiento frente a diversos ambientes y bajo diferentes condiciones metalúrgicas. Uno de los aspectos que ha despertado interés, es la formación de diferentes tipos de carburos y/o carbonitruros cuando estos aceros son tratados térmicamente y la influencia de estas partículas sobre propiedades tales como el creep y el comportamiento frente al hidrógeno.

En esta tesis, se ha estudiado la influencia de la microestructura sobre el comportamiento frente al hidrógeno en dos aceros comerciales 9 %Cr en una amplia gama de condiciones metalúrgicas que abarcan desde una condición normalizada con una microestructura de martensita en listones, hasta una condición recocida cuya microestructura es una matriz ferrítica con carburos precipitados. Estos materiales en las diferentes condiciones metalúrgicas fueron caracterizados empleando varias técnicas y sometidos posteriormente a ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa con detección electroquímica.

Los resultados mostraron una gran influencia de la condición metalúrgica sobre el atrapamiento de hidrógeno, el cual está principalmente relacionado con la densidad y naturaleza de las diferentes partículas precipitadas. En contraste, el papel de las dislocaciones sobre el atrapamiento de hidrógeno en estos aceros, parece ser de carácter secundario.

Las técnicas antes mencionadas también se aplicaron a una aleación Fe - 9 %Cr preparada en el laboratorio. De esta manera se pudo establecer que la matriz retarda la difusión y contribuye al atrapamiento de hidrógeno, y a este efecto se suma el de las partículas precipitadas y el de las dislocaciones antes mencionados. El comportamiento experimental de la aleación Fe - 9 %Cr está soportado por cálculos teóricos vía métodos *ab-initio* considerando el sistema Fe-Cr-H, empleando el código SIESTA basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Estos cálculos predicen que en las vecindades del átomo sustitucional de Cr aparecen sitios donde el H se estabiliza y paralelamente se incrementa la barrera de energía para la migración del H. Las barreras de migración se calcularon empleando el método del Monómero acoplado al código SIESTA.

ABSTRACT

During the last years, the family of the 9 - 12 %Cr steel has been object of different studies that cover from their properties to their behavior in different environments and in different metallurgical conditions. One aspect that has attracted interest is the formation of different types of carbides and/or carbonitrides when these steels are subjected to thermal treatments, and the influence of these particles on the properties such as creep resistance or the interaction with hydrogen.

In this thesis, the influence of the microstructure on the behavior against hydrogen in two 9 %Cr commercial steels has been studied. The steels were in different metallurgical conditions that ranged from normalized, with a microstructure of lath martensite, to annealed, whose microstructure is a ferritic matrix with precipitated carbides. The materials in the different metallurgical conditions were characterized by using to different techniques, and were subjected to hydrogen permeation tests with gas phase charging and electrochemical detection.

The experimental results showed a great influence of the metallurgical condition on hydrogen trapping. Hydrogen trapping is mainly related to the density and nature of the different precipitated particles. In contrast, the role of the dislocations on hydrogen trapping seems secondary in this type of steels.

The techniques mentioned above were also applied to a Fe - 9 %Cr alloy prepared in the laboratory. In this way, it could be established that the matrix delays the diffusion and contributes to hydrogen trapping; the effect of the precipitated particles and dislocations mentioned above is superposed to this matrix effect. The experimental results of the Fe - 9 %Cr alloy are supported by theoretical calculations based on *ab-initio* methods which were performed using the SIESTA code which is based on the density functional theory (DFT). These calculations predict that, in the vicinity of a substitutional Cr atom, a particular site appears where H is stabilized; besides, in this region the migration energy barrier for H increases. The migration barriers were calculated using the Monomer method adapted to SIESTA code.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1. Interacción del hidrógeno con los metales	5
1.2. Daño por hidrógeno en aceros	6
1.2.1. Fisuración inducida por hidrógeno	6
1.2.2. Ataque por hidrógeno	6
1.2.3. Fragilización por hidrógeno	7
1.3. Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros	9
1.3.1. Definición y clasificación de trampas	9
1.3.2. Transporte de hidrógeno en metales	13
1.3.2.1. Teoría de McNabb y Foster	14
1.3.2.2. Modelo de Oriani	17
1.4. Técnica de permeación de hidrógeno	20
1.4.1. Técnicas para medir el coeficiente de difusión	24
1.5. Materiales para la industria de generación de energía	27
1.5.1. Aceros inoxidables austeníticos	28
1.5.2. Aceros 9 – 12% Cr	28
1.6. Aspectos relacionados con la metalurgia física de los aceros 9 – 12 %Cr	31
1.6.1. El sistema de aleación Fe-Cr-C	31
1.6.1.1. Transformaciones a partir de la austenita (γ)	32
1.6.1.2. Revenido de la martensita	35
1.6.2. Tratamiento térmico comercial de los aceros 9-12 %Cr	36
1.6.2.1. Precipitación de segundas fases durante el tratamiento térmico de los aceros 9-12 %Cr	37
1.6.2.2. Densidad de dislocaciones en los aceros 9-12 %Cr	41
1.6.3. Efecto de los elementos de aleación en la microestructura y las propiedades de los aceros 9-12 %Cr	43
1.7. Interacción del hidrógeno con aceros 9-12 %Cr	44
1.8. Cálculos de primeros principios (Ab-Initio)	46
1.8.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	46
1.8.1.1. Ecuaciones de Kohn y Sham	47

1.8.1.2. Funcional de cambio y correlación	49
1.8.2. SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)	50
1.8.3. Método del Monómero	51
1.9. Referencias	52
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULOS TEÓRICOS	59
2.1. Materiales empleados y preparación de probetas	59
2.2. Tratamientos térmicos	61
2.3. Caracterización de los materiales	63
2.3.1. Microscopía óptica y electrónica	63
2.3.2. Microdureza	63
2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)	64
2.4. Permeación de hidrógeno	65
2.5. Cálculos teóricos	71
2.5.1. Cálculo de transitorios teóricos de permeación y parámetros de difusión y atrapamiento	71
2.5.2. Cálculos de primeros principios (Ab-Initio)	73
2.6. Referencias	75
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	77
3.1. Observaciones microestructurales	77
3.1.1. Acero P91	77
3.1.2. Acero T9	88
3.1.3. Aleación Fe-9 %Cr	96
3.2. Microdureza	98
3.3. Difracción de rayos X (XRD)	100
3.3.1. Acero P91	101
3.3.2. Acero T9	108
3.3.3. Aleación Fe-9 %Cr	110
3.4. Permeación de hidrógeno	111
3.4.1. Acero P91	112
3.4.2. Acero T9	122
3.4.3. Aleación Fe-9 %Cr	134
3.5. Referencias	137

4. RESULTADOS DE CÁLCULOS TEÓRICOS	139
4.1. Cálculo de transitorios teóricos de permeación y parámetros de difusión	139
4.1.1. Condición metalúrgica R500	139
4.1.2. Condición metalúrgica AC	146
4.1.3. Condiciones metalúrgicas FC y FCD	148
4.1.4. Evaluación de las trampas débiles	154
4.1.5. Resumen	156
4.2. Cálculos de primeros principios (Ab-Initio)	160
4.2.1. Relajación	160
4.2.2. Migración	169
4.3. Referencias	171
5. DISCUSIÓN	173
5.1. Caracterización de los materiales	173
5.2. Permeación, difusión y atrapamiento de hidrógeno	180
5.3. Cálculos Ab-Initio	203
5.4. Referencias	207
6. CONCLUSIONES	211
Futuras líneas de trabajo	213

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas los aceros 9-12 %Cr han sido ampliamente usados en las industrias química, petrolera y en las centrales termoeléctricas por ciclo de vapor tanto convencionales como supercríticas. Las principales aplicaciones se centran en la fabricación de componentes tales como: generadores de vapor, cañerías de conducción de vapor, calderas, entre otros. La selección de los aceros 9-12 %Cr para este tipo de aplicaciones está dada principalmente por las excelentes propiedades mecánicas a temperaturas de servicio, especialmente la resistencia al creep y la buena resistencia a la corrosión en sistemas agua-vapor.

Dentro de esta familia de aceros se tienen los aceros 9 %Cr – 1 %Mo, conocidos comercialmente como T9 y P9 que presentan excelentes propiedades a alta temperatura. Estos aceros han sido modificados agregando pequeñas cantidades de Nb y V en su composición, dando origen así a los aceros 9 %Cr – 1 %Mo modificados (T91 y P91). La adición de estos elementos al acero 9 %Cr - 1 %Mo convencional, favorece la formación de carburos y/o carbonitruros submicrónicos ($\leq 0,1 \mu\text{m}$) del tipo MX de Nb y/o V durante tratamientos de revenido. La presencia de estos finos precipitados, mejora la resistencia al creep ya que favorece la persistencia de una red de dislocaciones.

Las buenas propiedades que exhiben estos materiales, son debidas a una microestructura particular impartida por el tratamiento térmico aplicado habitualmente para su uso, el cual consiste en un tratamiento de normalizado a temperaturas entre 1040 °C y 1060 °C seguido de un tratamiento de revenido a aproximadamente 780 °C. La microestructura obtenida mediante esta secuencia de tratamientos es muy estable a las temperaturas de servicio y corresponde a una martensita revenida con una distribución de carburos globulares del tipo M_{23}C_6 a lo largo de los límites de listón y una distribución de precipitados del tipo M_2X dentro de los listones, además de los precipitados del tipo MX de Nb y/o V mencionados para los aceros 9 %Cr – 1 %Mo modificados. A pesar de que la microestructura obtenida es muy estable, ésta puede experimentar cambios ocasionados por exposición prolongada a elevada temperatura o calentamiento local excesivo del componente, causados por fallas en las condiciones de operación de la planta, llevando a la degradación de las propiedades mecánicas y de la resistencia a la oxidación. La fragilización por hidrógeno (FPH) no es relevante en las condiciones de servicio, ya que a estas temperaturas el hidrógeno presenta alta difusividad, sin embargo, a temperatura ambiente es un efecto bastante común que puede presentarse luego de procesos que involucren soldaduras, como consecuencia de almacenamiento en atmósferas corrosivas o por las paradas de la planta para mantenimiento. Este tipo de fenómeno altera la mayoría de las propiedades mecánicas del material y puede llevar a la rotura catastrófica del

componente. La FPH está determinada por el contenido de hidrógeno, la presencia de tensiones (internas o externas) y la microestructura del material.

La microestructura juega un papel muy importante en la difusión y atrapamiento de hidrógeno de los aceros. Estos fenómenos están asociados fundamentalmente a la presencia de trampas que entorpecen la difusión del hidrógeno en el material. Las trampas son sitios que retienen átomos de hidrógeno y retrasan el proceso difusivo que ocurre por saltos de dichos átomos entre los intersticios de la red. Las trampas pueden tener carácter reversible o irreversible según liberen o no el hidrógeno atrapado en ellas. Distintos defectos de la microestructura del material tales como dislocaciones, bordes de grano, bordes de listón, interfases matriz-precipitado, defectos puntuales, inclusiones o cualquier elemento que introduzca deformación en la red, pueden comportarse como trampas para el hidrógeno. El atrapamiento de hidrógeno en el material puede afectar significativamente el comportamiento mecánico de éste, por lo tanto, debe tenerse en cuenta que pequeñas variaciones en la composición química y diferentes tratamientos termomecánicos aplicados pueden causar diferencias en la concentración de trampas así como en la difusión de hidrógeno.

La caracterización y comportamiento de los aceros 9 %Cr – 1 %Mo en diferentes condiciones metalúrgicas ha sido un tema intensamente estudiado. Se han desarrollado trabajos empleando gran diversidad de técnicas con el fin de obtener resultados cada vez más completos y específicos de acuerdo a cada área de interés. La identificación de las fases precipitadas mencionadas más arriba es de suma importancia en estos aceros, debido a la estrecha relación existente entre la presencia de éstas y las propiedades de los aceros 9 %Cr – 1 %Mo.

Este trabajo se ha centrado en identificar estos precipitados con el fin de estudiar la evolución de las fases presentes en diferentes condiciones metalúrgicas y establecer una relación entre microestructura y difusión de hidrógeno. Se ha hecho énfasis en establecer a su vez, la influencia que tiene el Nb sobre el comportamiento del material frente al hidrógeno. Para cumplir con este propósito, se estudiaron dos aceros diferentes, ambos pertenecientes a la familia de los 9 %Cr - 1 %Mo: uno convencional (T9) y otro modificado (P91). Estos aceros fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos a fin de modificar la microestructura y obtener diferentes tipos de precipitados. Los dos materiales se caracterizaron microestructuralmente por técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Adicionalmente se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa con detección electroquímica para calcular el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno en el material.

Paralelamente, se fabricó una aleación Fe – 9 %Cr a fin de dilucidar mejor el efecto de los carburos y/o carbonitruros precipitados en los aceros 9 %Cr – 1 %Mo sobre el comportamiento de estos materiales frente al hidrógeno y esclarecer el efecto del cromo como átomo sustitucional en la red del Fe. Para lograr estos propósitos, se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa con detección electroquímica y adicionalmente se realizaron cálculos teóricos para hallar las configuraciones de equilibrio para el H intersticial y el Cr sustitucional en el sistema Fe_{53}Cr , como un modelo simple para identificar posibles sitios de atrapamiento para el hidrógeno en la red de una aleación Fe – 9 %Cr; se calcularon también las barreras de migración en los casos más relevantes. Para realizar estos cálculos se usó el código de primeros principios SIESTA, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT); por otro lado, se empleó el método del Monómero para el cálculo de las barreras de migración.

De acuerdo a lo anterior, se plantean los siguientes objetivos para esta tesis:

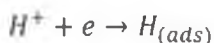
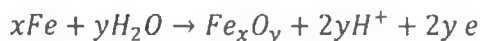
1. Estudiar la influencia de diferentes microestructuras sobre el comportamiento frente al hidrógeno en aceros 9 %Cr.
2. Establecer la influencia de algunos elementos microaleantes (V, Nb) sobre el comportamiento del material frente al hidrógeno.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Interacción del hidrógeno con los metales

La interacción existente entre el hidrógeno y un material en el cual está presente como átomo intersticial, depende en gran medida de la microestructura que presente dicho material. Debido a su reducido tamaño, el hidrógeno presenta una alta movilidad en la estructura cristalina del metal, difundiendo a través de la red e interactuando con los defectos existentes; tales defectos pueden ser: precipitados, inclusiones, bordes de grano, interfases matriz-precipitado, dislocaciones [1]. Si el hidrógeno está presente en el metal, éste se desplazará hacia zonas de mayor concentración de esfuerzos de tracción, aumentando la solubilidad en estas zonas [2].

El intercambio de hidrógeno entre el metal y el medio puede darse como intercambio con fase gaseosa o bien como intercambio con un electrolito acuoso donde el hidrógeno proviene del H_2O . Cuando las superficies de un metal entran en contacto con un medio acuoso, tiene lugar la siguiente reacción:



El ingreso de hidrógeno desde la fase acuosa se produce de la siguiente manera: los iones de hidrógeno presentes en la solución pierden un electrón, ya sea como consecuencia de una reacción de corrosión como la presentada más arriba, o bien por entrega de ese electrón a un circuito eléctrico externo, dando lugar a la formación de átomos de hidrógeno adsorbido sobre la superficie del metal. El hidrógeno adsorbido tiene dos caminos posibles, el primero es migrar dentro de la matriz del metal causando la interacción metal-hidrógeno [3], el segundo camino es recombinarse en la superficie externa del metal para formar hidrógeno molecular y desprenderse en forma gaseosa.

El ingreso del hidrógeno a partir de la fase gaseosa se produce vía quimisorción disociativa sobre la superficie del metal y posterior ingreso del hidrógeno adsorbido a la matriz.

1.2. Daño por hidrógeno en aceros

La interacción del hidrógeno con el metal puede producir efectos desfavorables que se manifiestan principalmente por una pérdida en la ductilidad del material y en algunos casos en la disminución de la tensión necesaria para que se produzca la rotura [1]. Estos efectos desfavorables, pueden ser clasificados en tres grupos: fisuración inducida por hidrógeno, ataque por hidrógeno y fragilización por hidrógeno, los cuales se describen a continuación.

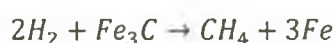
1.2.1. Fisuración inducida por hidrógeno (FIH)

La fisuración inducida por hidrógeno (FIH) también conocida como ampollado, se produce a temperatura ambiente en ausencia de tensiones cuando parte del hidrógeno atómico generado en la superficie del metal como consecuencia de una reacción de corrosión, penetra y queda atrapado a cierta profundidad dentro del material, por ejemplo, en las interfases matriz-inclusión, donde se recombina en forma de hidrógeno molecular, alcanzando presiones suficientemente altas que causan la separación de las interfases y el posterior crecimiento de una cavidad llena de hidrógeno. El crecimiento interno de la cavidad puede producir ampollas y/o fisuras que se hacen evidentes en la superficie externa del material [4].

Este fenómeno se presenta frecuentemente en aceros de baja resistencia mecánica cuando se encuentran en un medio que promueve una enérgica entrada de hidrógeno en el material.

1.2.2. Ataque por hidrógeno (APH)

El ataque por hidrógeno (APH) es causado por nucleación, crecimiento y coalescencia de burbujas de metano, principalmente a lo largo de los límites de grano. Estas burbujas ejercen una presión interna que tiene como consecuencia la formación de fisuras o poros alargados en el metal [1]. El mecanismo por el que se presenta este fenómeno, consiste básicamente en que los aceros en presencia de hidrógeno a presiones elevadas (700 kPa) y temperaturas superiores a 200 °C sufren descarburización con la formación in-situ de metano que no puede difundir debido al gran tamaño de sus moléculas provocando fisuración intergranular. La reacción por la cual se forma el metano es la siguiente:



Las fisuras ocasionadas por APH suelen ser finas y numerosas, además la capacidad de deformación del material disminuye considerablemente. El ataque por hidrógeno en los aceros es función de la presión parcial de hidrógeno, de la temperatura, del tiempo de exposición y de la composición del material [4].

Este tipo de daño es irreversible y se presenta frecuentemente en la industria de síntesis de amoníaco, refinerías de petróleo y plantas petroquímicas.

1.2.3. Fragilización por hidrógeno (FPH)

La fragilización por hidrógeno (FPH) es uno de los efectos más comunes del hidrógeno en aceros a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Este tipo de daño consiste en una alteración de la mayoría de las propiedades mecánicas del material, donde la pérdida de ductilidad es la más importante, tanto que puede conducir a la rotura catastrófica del componente.

La FPH está determinada básicamente por tres factores fundamentales: la presencia de una cantidad mínima de hidrógeno en el material, la presencia de tensiones en el rango elástico y que la microestructura del material sea susceptible. La relación de estos factores ha dado lugar a múltiples teorías para explicar la FPH, que en todos los casos sugiere que la acumulación de hidrógeno en algún punto del material ha superado la concentración crítica de hidrógeno. Cuando se presenta esta situación, la tensión en presencia de hidrógeno iguala la tensión crítica de rotura del material y se produce la propagación de la fisura [5]. En presencia de hidrógeno, esta tensión crítica es menor que en su ausencia.

En general, cuanto mayor es la concentración de hidrógeno en el material, menor es la tensión necesaria para fragilizarlo, al igual que al aumentar el nivel de tensiones a las que está sometido el material, será necesaria una menor cantidad de hidrógeno para fragilizarlo. La FPH se produce tanto en presencia de tensiones internas como de tensiones externas. Las tensiones residuales, los efectos de entalla y las deformaciones plásticas locales de un componente en servicio, juegan un papel fundamental en la FPH.

Modernamente se tiende a abandonar el término de “fragilización por hidrógeno” y reemplazarlo por el de “fisuración asistida por hidrógeno” (*hydrogen assisted cracking*, HAC) [6]. Esta denominación tiende a poner de relieve el papel fundamental de la fisura y su velocidad de avance en el mecanismo de fragilización. La caracterización del daño por hidrógeno se basa en el concepto

de factor de intensidad de tensiones K tomado de la teoría de fractomecánica. Existe un factor de intensidad de tensiones crítico (por ejemplo K_{IC} en una fisura sometida a un modo de deformación tipo I). Si una fisura soporta un factor de intensidad de tensiones K_I superior a K_{IC} , se producirá la propagación de la fisura. El valor de K_{IC} , conocido también como tenacidad a la fractura, se determina experimentalmente en un ensayo en atmósfera inerte. El efecto del hidrógeno es reducir este umbral para la propagación de la fisura. De esta manera, un ensayo similar al de la determinación de K_{IC} pero llevado a cabo en presencia de hidrógeno arroja un valor crítico K_{IH} menor que K_{IC} . K_{IH} es por lo tanto, un valor que caracteriza la fisuración asistida por hidrógeno. El valor de K_{IH} depende tanto de las características del material (composición, microestructura) como de la concentración o de la presión parcial del hidrógeno presente.

Gangloff [6] considera dos tipos de fisuración asistida por hidrógeno: aquella en la cual el hidrógeno proviene del propio espécimen (*internal hydrogen assisted cracking*, IHAC), y aquella en la cual el hidrógeno proviene del medio en el cual el espécimen está inmerso (*hydrogen environment assisted cracking*, HEAC). Si bien la HAC ocurre en una amplia gama de materiales, este fenómeno ha sido muy estudiado y caracterizado en aleaciones de alta resistencia como las de base aluminio, las de base titanio, las de base níquel y los aceros martensíticos. Además del valor umbral K_{IH} , otro aspecto a tener en cuenta es la velocidad de propagación de la fisura, es decir la cinética del proceso de fragilización. Los resultados experimentales en una amplia gama de materiales muestran que esta velocidad está estrechamente relacionada con el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material, es decir, con la velocidad de suministro de hidrógeno a la punta de la fisura.

La microestructura del material es determinante en la FPH o bien la HAC. Por lo general, las estructuras martensíticas son las más susceptibles, las estructuras ferríticas son medianamente susceptibles y las austeníticas poco susceptibles.

La HAC o FPH es dependiente de muchas variables, tales como temperatura, presión, nivel y tipo de tensiones, entorno, propiedades físicas y mecánicas del material, tipo y concentración de impurezas en el metal, historia termomecánica del material, velocidad de difusión de hidrógeno y condiciones de la superficie.

La HAC o FPH es de carácter reversible, es decir, si es detectada a tiempo puede eliminarse mediante tratamientos adecuados, por lo general se emplea un tratamiento de degasado para eliminar el hidrógeno presente en el material.

1.3. Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros

La difusión de hidrógeno juega un papel muy importante en los fenómenos de daño por hidrógeno. Por ejemplo, en el caso de la FPH, el hidrógeno debe difundir desde su punto de ingreso hasta la región próxima a la punta de la fisura. Como se mencionó antes, Gangloff [6] ha establecido una correlación entre el coeficiente de difusión del hidrógeno y la velocidad de avance de la fisura.

Respecto del fenómeno de atrapamiento, existen diferentes sitios en la red de un metal que se comportan como preferenciales para la acumulación de hidrógeno al ser comparados con los sitios intersticiales normales de la red (*normal interstitial lattice sites*, NILS). En el caso de los aceros ferríticos se considera que los NILS son los intersticios tetraédricos de la red bcc de la ferrita. Por lo general, los sitios singulares se presentan como distorsiones o discontinuidades en la red cristalina tales como: límites de grano, precipitados coherentes e incoherentes, vacancias y dislocaciones. Estas discontinuidades tienen una energía de interacción con el hidrógeno mayor que la de los NILS, actuando como *trampas* para el hidrógeno [7].

La acumulación de hidrógeno puede producirse por una mayor afinidad química del hidrógeno con el elemento aleante, por espacios que se generan en la interfase de los precipitados (carburos y/o nitruros) y/o por la presencia de discontinuidades [8]. La presencia de discontinuidades genera fuerzas impulsoras para la redistribución del hidrógeno en el material. Por ejemplo, la diferencia de afinidades químicas para el hidrógeno a ambos lados de una interfase matriz-precipitado produce gradientes de potencial químico; por otra parte, la deformación local producida por la precipitación de una segunda fase produce gradientes de tensión que también afectan las discontinuidades físicas como las dislocaciones y las interfases producen gradientes de tensiones que afectan a la estabilidad del hidrógeno.

1.3.1. Definición y clasificación de trampas

En 1949 Darken y Smith [9] propusieron la presencia de trampas en los aceros. Ellos plantearon que la difusión del hidrógeno disuelto en un acero trabajado en frío era obstaculizada por las imperfecciones presentes en la red. En sus estudios, observaron que la velocidad de absorción de hidrógeno es siempre mayor que la velocidad a la que evoluciona y sale del material; el tiempo requerido para que la muestra pierda la mitad del hidrógeno cargado es siempre mayor que el tiempo necesario para que esta misma cantidad de hidrógeno sea absorbida. La hipótesis propuesta

por ellos estipula que estas variaciones se dan porque una fracción del hidrógeno es atrapado en las imperfecciones de la red del material.

La presencia de trampas en el acero aumenta la solubilidad de hidrógeno debido a que se contabilizan como sitios adicionales donde éste puede alojarse. En el caso de los aceros, cualquier defecto o imperfección en la microestructura puede considerarse como una posible trampa [7].

Varios autores, han dado una clasificación a las trampas, basándose en diferentes características y/o propiedades de las mismas.

Pressouyre [10] realizó una clasificación de las trampas considerando que cuando un átomo de hidrógeno salta desde una posición intersticial normal de la red hasta una trampa, la probabilidad de que este átomo regrese al sitio inicial disminuye. En una red cristalina, hay dos razones por las que una probabilidad de salto puede ser modificada:

- Existe una fuerza que empuja el átomo de hidrógeno en una dirección preferencial. Esta fuerza modifica el perfil de energía dentro de la red, tal como se ilustra en la Figura 1.1a. En este caso, no ocurre modificación alguna de la red, en el sentido de que la altura promedio del salto no cambia. Pero, al analizar las probabilidades de salto de un átomo ubicado en B, es más probable que éste salte hacia A y no hacia C. Lo anterior lleva a decir que el átomo es atraído por el sitio A.
- El segundo caso considera la existencia de una distorsión en la red que conlleva a la completa modificación de ésta. En este caso la altura promedio del salto va cambiando de sitio a sitio, tal como puede observarse en la Figura 1.1b.

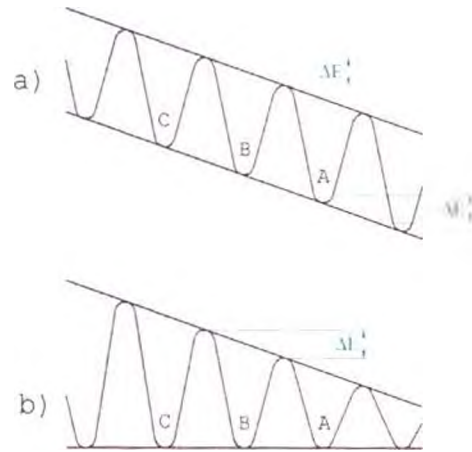


Figura 1.1. Esquema del cambio de energía necesario para que se dé la difusión de hidrógeno a través de la red de un metal: a) por la existencia de una fuerza atractiva; b) por la presencia de una distorsión en la red.

Lo anterior permite clasificar las trampas en dos tipos, trampas físicas y trampas atractivas; una combinación de estas puede también presentarse y en este caso son llamadas trampas mixtas. La Figura 1.2 corresponde a un esquema de esta clasificación.

- ✓ Trampas atractivas: son regiones existentes en la red, en las que los átomos de hidrógeno están sometidos a una fuerza atractiva. Esta fuerza puede tener diferentes orígenes, tales como: campos eléctricos, campos de tensiones, gradientes de temperatura, gradientes de potencial químico.
- ✓ Trampas físicas: son discontinuidades existentes en la red más favorables energéticamente para que el hidrógeno se aloje. Ejemplos de este tipo de trampas son bordes de grano de alto ángulo, interfases incoherentes (matriz-precipitado), cavidades.
- ✓ Trampas mixtas: las dislocaciones de borde son el mejor ejemplo para explicar este tipo de trampas. En este caso el carácter atractivo de la trampa es dado por la fuerza mecánica inducida por el campo de tensiones y el carácter físico esta dado por la discontinuidad de la red en el centro de la dislocación.

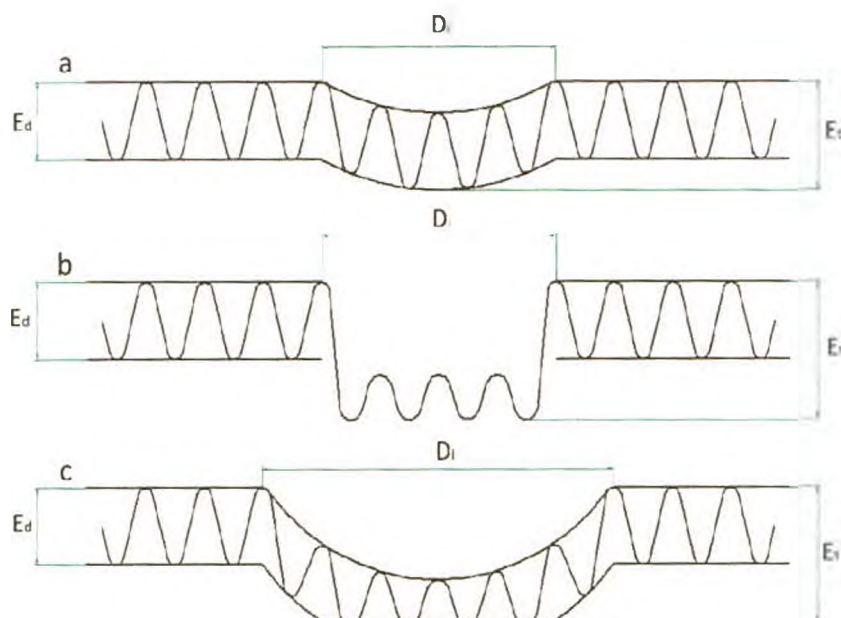


Figura 1.2. Esquema de los tipos de trampas establecidos por Pressouyre [10].

a) trampas atractivas; b) trampas físicas; c) trampas mixtas.

El carácter reversible de las trampas da lugar a otra clasificación que se basa en la probabilidad de que un átomo de hidrógeno pueda salir de la trampa donde se encuentra alojado. Una trampa se considera irreversible cuando el tiempo de permanencia del hidrógeno en la misma es mucho más prolongado que el tiempo de salto entre sitios intersticiales [11]; este tipo de trampas actúan como sumideros para el hidrógeno. Por su parte las trampas reversibles son aquellas que permiten el intercambio de hidrógeno en la red en un tiempo relativamente corto, actuando como fuentes o sumideros de hidrógeno.

Pressouyre [10] ha dado otro tipo de clasificación basándose ahora en el tamaño de las trampas. Esta clasificación da lugar a trampas puntuales, lineales, bidimensionales y de volumen. En la Tabla 1.1 se presentan ejemplos para cada tipo de estas trampas. Las energías presentadas en la Tabla 1.1 están referidas a la energía de un sitio intersticial normal de la red (*normal interstitial lattice sites*, NILS). De esta manera y con particular relevancia para esta tesis, Pressouyre considera que las interfases matriz-precipitado constituyen sitios de atrapamiento irreversible.

Tabla 1.1. Clasificación de trampas para el hidrógeno en aceros de acuerdo a su tamaño.

TIPO DE TRAMPA	EJEMPLO	ENERGÍA DE INTERACCIÓN (kJ/mol)	CARÁCTER DE LA TRAMPA
Puntual	Vacancia Átomo sustitucional	1-10	Reversible
Lineal	Dislocaciones	24 - 30	Reversible
	Punto triple	> 77	Probablemente irreversible
Bidimensional	Bordes de grano	29 - 58	Mixta
	Interfases matriz-precipitado	78 - 95	Irreversible
Tridimensionales	Cavidades	> 29	Mixta
	Partículas	-	Mixta

1.3.2. Transporte de hidrógeno en metales

Existen diferentes mecanismos por los que puede explicarse el transporte de hidrógeno en un acero. El mecanismo principal y más simple es el de transporte de hidrógeno por difusión intersticial, en el cual la difusión de hidrógeno se da por saltos entre los NILS (intersticios tetraédricos en el caso de los aceros ferríticos). Un segundo mecanismo es el transporte de hidrógeno acoplado con las dislocaciones, en el cual el movimiento de la dislocación provoca a su vez el movimiento del hidrógeno asociado a ésta. Para este último caso, Pressouyre [12] diferencia dos situaciones que denomina hidrógeno externo e hidrógeno interno. En el caso de hidrógeno externo, el hidrógeno se genera en la superficie del material que se encuentra en contacto con el medio y el transporte de hidrógeno se produce por las dislocaciones que se forman en la superficie del material donde se genera el hidrógeno. En el caso de hidrógeno interno, el hidrógeno se encuentra dentro del material y todas las dislocaciones presentes en éste intervienen en el transporte del hidrógeno. En ambos casos, se considera que el hidrógeno se encuentra en equilibrio con otros tipos de trampas presentes.

McNabb y Foster fueron los primeros en formular una teoría para explicar el efecto de las trampas sobre la difusión del hidrógeno [13]. Posteriormente Oriani [14] retomó la teoría planteada por McNabb y Foster restringiéndose al caso de equilibrio local entre la población de hidrógeno atrapada y la que difunde. A continuación se presenta la descripción de estos modelos.

1.3.2.1. Teoría de McNabb y Foster

McNabb y Foster formularon una de las teorías más completas para tener en cuenta el efecto de las trampas sobre la difusión del hidrógeno [13]. Ellos consideraron el problema de difusión en presencia de trampas sin hacer suposiciones que le hicieran perder generalidad. En su modelo, ellos plantean el modelo simple de difusión para muestras con diferentes geometrías y diversos arreglos experimentales.

Su modelo se basa en la suposición de que los átomos de hidrógeno se mueven al azar a través de la red cristalina del material, pero tienden a quedarse atrapados en ciertos sitios uniformemente distribuidos en el metal; estos sitios corresponden a las trampas descritas previamente. En este caso, las trampas presentes pueden clasificarse en tres familias de acuerdo a la tenacidad con la que mantienen un átomo de hidrógeno capturado. La primera categoría corresponde a trampas cuya energía de atrapamiento es tan débil que su efecto en el retraso del proceso difusivo es insignificante; en la segunda categoría se consideran trampas cuya energía de atrapamiento es tan alta, que los átomos de hidrógeno cautivos no participan más en el proceso difusivo en los intervalos de tiempo y temperatura considerados. Esta segunda categoría podría tener influencia sobre el primer transitorio de difusión en un material libre de hidrógeno. Las trampas pertenecientes a la tercera familia, son las que habitualmente perturban el proceso de difusión; estas trampas tienen una energía de atrapamiento moderada y nos referiremos a ellas como trampas activas.

Además, la probabilidad de que las trampas activas en un diferencial de volumen δV capturen un átomo de hidrógeno es proporcional, en primer lugar, a la concentración C_L de los átomos de hidrógeno que están difundiendo en un momento y ubicación determinados; en segundo lugar es proporcional al número de trampas libres por unidad de volumen $N_x (1 - \theta_x)$. Donde N_x es el número de trampas presentes en el material por unidad de volumen y θ_x la fracción de trampas ocupadas. Por otra parte, la probabilidad de que una población de trampas ocupadas libere hidrógeno será proporcional a la densidad de trampas ocupadas $N_x \theta_x$. De esta manera pueden plantearse ecuaciones para la velocidad de captura y liberación de hidrógeno para un tipo particular de trampa en términos de ecuaciones cinéticas:

- Velocidad de captura: es el número de átomos de hidrógeno capturados por las trampas en un segundo y en un diferencial de volumen δV ; es proporcional al número de trampas libres y a la concentración del hidrógeno que difunde: $k C_L N_x (1 - \theta_x) \delta V$.

- Velocidad de liberación: es el número de átomos de hidrógeno que se liberan en un segundo en un diferencial de volumen δV ; es proporcional al número de trampas ocupadas y está dado por:
 $p N_x \theta_x \delta V$.

Donde k y p son las constantes cinéticas de captura y liberación, respectivamente.

Considerando un sólo tipo de trampa y el hecho de que cada trampa admite un único átomo de hidrógeno, McNabb y Foster introdujeron un término adicional (término de atrapamiento) en la ecuación diferencial correspondiente al balance de materia en un elemento de volumen que intercambia hidrógeno con su entorno de acuerdo a la ley de Fick.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_x \frac{\partial \theta_x}{\partial t} = \nabla (D_L \nabla C_L) \quad (1.1)$$

En la Ecuación (1.1), D_L simboliza el coeficiente de difusión del hidrógeno en una red libre de defectos y C_L la concentración del hidrógeno que difunde, no alojado en las trampas. Una segunda ecuación que relaciona θ con C_L fue obtenida considerando la velocidad de intercambio de átomos de hidrógeno entre la población atrapada y la población que difunde. En un diferencial de volumen δV la velocidad de incremento del número de átomos de hidrógeno en la población atrapada es igual a la diferencia existente entre las velocidades de captura y liberación.

$$\frac{\partial \theta_x}{\partial t} = k C_L (1 - \theta_x) - p \theta_x \quad (1.2)$$

Donde:

C_L : concentración de hidrógeno en la red.

N_x : número de trampas por unidad de volumen.

D_L : coeficiente de difusión en la red libre de trampas.

θ_x : fracción de trampas ocupadas.

k : constante cinética de captura o atrapamiento.

p : constante cinética de liberación o desatrapamiento. Probabilidad media de que una trampa del tercer tipo que contiene un átomo de hidrógeno lo libere antes de que transcurra una unidad de tiempo.

En el modelo propuesto, McNabb y Foster proponen que k y p son dependientes de la temperatura y de la naturaleza de la trampa e independientes de la concentración del hidrógeno que está difundiendo o atrapado. El coeficiente de difusión D_L es considerado isótropo e independiente de C_L , θ_x y t .

Adimensionalizando las ecuaciones (1.1) y (1.2) se obtienen:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \nabla^2 u \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \lambda u - \mu w - \nu u w \quad (1.4)$$

Donde:

$u = C_L/C_0$: concentración relativa.

C_0 : concentración de referencia de los átomos difundiendo.

$w = \theta_x N_x / C_0$: concentración atrapada relativa.

$\tau = D_L t / L^2$: tiempo reducido.

L : espesor de la muestra.

Los parámetros λ , μ , ν describen las velocidades a las cuales los átomos son capturados y liberados de las trampas. Estos parámetros están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\lambda = N_x k \frac{L^2}{D_L} \quad (1.5)$$

$$\mu = p \frac{L^2}{D_L} \quad (1.6)$$

$$\nu = C_0 k \frac{L^2}{D_L} \quad (1.7)$$

Estos parámetros controlan la naturaleza general de las ecuaciones de difusión. Cuando $C_0 \gg N_x$, la variable adimensional w (concentración atrapada relativa) se vuelve despreciable y por lo tanto el fenómeno de atrapamiento tiene poco significado. En este caso el sistema está sujeto a las

ecuaciones simples de difusión y el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material será invariante e igual al coeficiente de difusión D_L correspondiente a una red libre de trampas. Por el contrario, cuando C_0 es suficientemente bajo puede considerarse que el término vuw de la Ecuación (1.4) será despreciable y el comportamiento estará gobernado por un sistema de ecuaciones lineal.

Al considerar el problema de difusión en una muestra gruesa, de tal manera que $D_L/L^2 \ll p$ y $D_L/L^2 \ll C_0K$, McNabb y Foster demostraron que los cambios locales en u son tan lentos que u y w tienen tiempo de alcanzar proporciones de equilibrio, esta situación es conocida como condición de "equilibrio local" [4]. Por otra parte, cuando los ensayos son realizados a bajas concentraciones es posible modificar la Ecuación (1.4) como se indicó más arriba; de esta forma McNabb y Foster obtuvieron el valor del coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , el cual está dado por la siguiente ecuación:

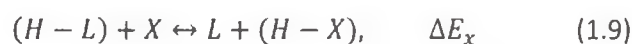
$$D_{ap} = \frac{D_L}{1 + N_x \frac{k}{p}} \quad (1.8)$$

El coeficiente de difusión calculado a partir de la Ecuación (1.8), permite explicar la variabilidad de los resultados experimentales publicados. El coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , es menor que el de la red libre de defectos y además, varía con N_x , disminuyendo a medida que N_x aumenta. También D_{ap} disminuye a medida que la relación k/p aumenta.

1.3.2.2. Modelo de Oriani

En 1970 Oriani reformuló los planteamientos dados por McNabb y Foster en el contexto de equilibrio local entre la población de hidrógeno que difunde y la que se queda atrapada [14].

En el modelo se proponen dos tipos de sitios que pueden ser ocupados por el hidrógeno: 1) la gran mayoría corresponde a los sitios normales de la red que se caracterizan por tener una entalpía normal de solución ΔH° con respecto a una atmosfera de hidrógeno gaseoso; 2) La fracción minoritaria de sitios corresponde a sitios energéticamente favorables para ser ocupados por el hidrógeno. La transferencia de hidrógeno de un sitio normal de la red (L) a un sitio energéticamente favorable (X) con un cambio de energía negativo ΔE_x se representa por la Ecuación (1.9).



Donde:

$(H - L)$: sitios intersticiales normales de la red ocupados con átomos de hidrógeno.

$(H - X)$: sitios trampa ocupados con hidrógeno.

Si se considera que la proporción de sitios energéticamente favorables (trampas) es mucho menor que los sitios normales de la red, $N_x \ll N_L$, siendo N_x el número de trampas por unidad de volumen y N_L el número de sitios normales en la red por unidad de volumen, la población atrapada no reduce apreciablemente la sección transversal de difusión de la red normal; entonces, puede reescribirse la ley de Fick para el flujo de hidrógeno J en términos de los sitios normales de la red que están ocupados.

$$J = -D_L \frac{dC_L}{dx} \quad (1.10)$$

Donde:

C_L : concentración de hidrógeno en los sitios normales de la red.

D_L : coeficiente de difusión de hidrógeno en la red.

Sin embargo, en la mayoría de las experiencias lo que se mide es la relación entre el flujo observado y la concentración total de hidrógeno, C_T , entonces, la Ecuación (1.10) se convierte en la siguiente:

$$J = -D_{ap} \frac{dC_T}{dx} \quad (1.11)$$

Donde D_{ap} es un coeficiente de difusión aparente que surge de usar el gradiente de concentración total (∇C_T) en lugar de la verdadera fuerza impulsora que es el gradiente de concentración en los NILS (∇C_L). Asumiendo que la población atrapada está en equilibrio con la población en los NILS, tanto en el estado estacionario donde J es constante, como durante el transitorio de difusión, el equilibrio entre las dos poblaciones atómicas cada una ocupando una fracción θ_x de los sitios disponibles en la red, puede ser expresado por la constante de equilibrio K definida por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{a_x}{a_L} \quad (1.12)$$

Donde:

a_x : actividad de hidrógeno en los sitios trampa.

a_L : actividad de hidrógeno en los sitios normales de la red.

Además, si se considera a los dos tipos de sitios como poblaciones finitas y se asume que no hay interacción entre el hidrógeno en un cierto sitio ocupado A y el hidrógeno en otros sitios ocupados próximos al sitio A , cada una de las actividades descritas puede ser expresada en términos de ocupación fraccional:

$$a_i = \frac{\theta_i}{(1-\theta_i)} \quad (1.13)$$

Donde el estado de referencia es: $a_i = \theta_i$, $\theta_i \rightarrow 0$

Además, si se considera $\theta_i \ll 1$, la constante de equilibrio para la reacción es la siguiente:

$$K = \frac{1}{\theta_L} \left(\frac{\theta_x}{1-\theta_x} \right) \quad (1.14)$$

Como N_x es el número de trampas por unidad de volumen y N_L el número de sitios normales en la red por unidad de volumen, entonces la concentración de volumen de hidrógeno puede escribirse como:

$$C_L = N_L \theta_L \quad C_x = N_x \theta_x \quad (1.15)$$

Teniendo en cuenta que $C_T = C_L + C_x$ y empleando la Ecuación (1.14), se encuentra la relación entre el coeficiente de difusión aparente de la Ecuación (1.11) y el coeficiente de difusión en la red.

$$D_{ap} = D_L \frac{dC_L}{dC_T} = D_L \left[1 + \frac{N_x N_L K}{(N_L + K C_L)^2} \right]^{-1} \quad (1.16)$$

Luego,

$$D_{ap} = D_L \left[\frac{C_L}{C_L + C_x(1-\theta_x)} \right] \quad (1.17)$$

Partiendo de la Ecuación (1.17) y suponiendo que $\theta_x \ll 1$, el coeficiente de difusión puede expresarse como:

$$D_{ap} = D_L \left(\frac{C_L}{C_T} \right) = \frac{D_L}{1 + K \frac{N_x}{N_L}} \quad (1.18)$$

Nótese la similitud de la Ecuación (1.18) con la Ecuación (1.8) presentada al discutir la teoría de McNabb y Foster. En efecto, es fácil demostrar que la constante de equilibrio K es el cociente entre la constante de captura k y la constante de liberación p .

Por otra parte, si $\theta_x \approx 1$, (caso opuesto al de la Ecuación (1.18)) entonces $D_{op} = D_L$, lo que indica que la difusión no es afectada por el atrapamiento, lo que coincide con la hipótesis dada por McNabb y Foster para el caso de atrapamiento profundo en trampas del segundo tipo.

La suposición de equilibrio local entre los sitios normales y los sitios de atrapamiento dada por Oriani, deja de ser válida cuando el tiempo en el cual C_L cambia debido al proceso de difusión, no es lo suficientemente largo para llevar a cabo el cambio requerido en la población atrapada para alcanzar el equilibrio local de acuerdo a lo estipulado en la Ecuación (1.14). Las condiciones favorables para el equilibrio local son: un tamaño de muestra grande y un coeficiente de difusión bajo, de tal manera que la constante de tiempo de la difusión L^2/D sea alta.

En la Figura 1.3 se presenta el modelo de un sitio de atrapamiento dado por Oriani [14], donde puede observarse que el sitio de atrapamiento representa un nivel de energía más bajo que el de un sitio normal de la red; la diferencia entre ambos niveles es $|\Delta E_x|$. E_a es la energía de activación para el salto entre sitios normales de la red (NLS) separados por una distancia λ . En el esquema de la Figura 1.3 se considera que la barrera de energía para ingresar desde un NLS hasta la trampa es superior a E_a en una magnitud E' .

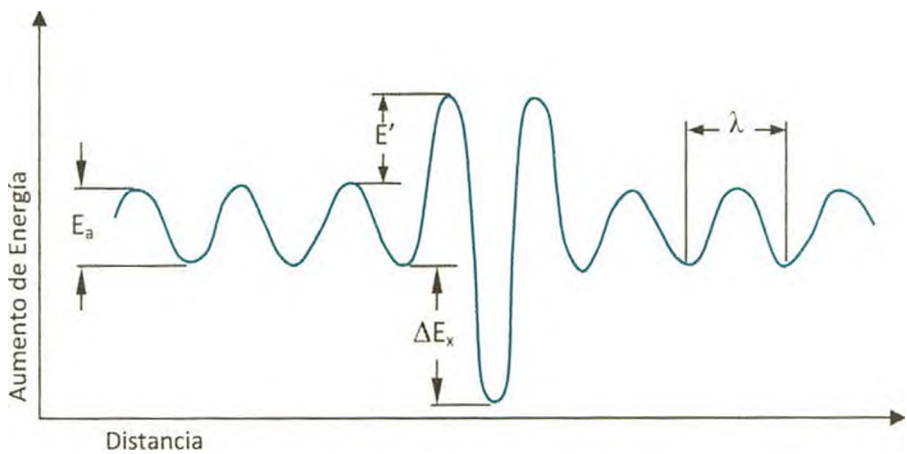


Figura 1.3. Modelo de sitio de atrapamiento dado por Oriani [14].

1.4. Técnica de permeación de hidrógeno

La técnica de permeación de hidrógeno tiene como objetivo estudiar el ingreso, la difusión y salida del hidrógeno en una lámina del material de estudio, denominada membrana de permeación [15].

Esta técnica consiste en hacer difundir a través de la membrana de permeación el hidrógeno generado en una de sus caras y medir el flujo de hidrógeno que emerge por la cara opuesta en función del tiempo. De esta manera, en la membrana de permeación se definen una superficie de entrada que está en contacto directo con el medio hidrogenante y una superficie de salida o detección en la que se detecta el hidrógeno que sale del material.

Para estudiar los sistemas metal-hidrógeno, la técnica de permeación electroquímica ha sido ampliamente usada debido a su sensibilidad, versatilidad y simplicidad. Su principal desventaja es la baja reproducibilidad [16].

Empleando la técnica de permeación de hidrógeno, es posible determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en metales. La característica fundamental de esta técnica es que el metal de interés que actúa como membrana permeable al hidrógeno, está situada entre dos celdas [17], denominadas celda de generación y celda de detección. La superficie de detección se pone en contacto con un electrolito generando de esta forma una celda electroquímica en la celda de detección. Para la detección del hidrógeno la membrana se mantiene a un potencial anódico constante que permite oxidar cuantitativamente al hidrógeno que emerge de acuerdo a la siguiente reacción:



La corriente de oxidación que se genera permite medir directamente el flujo de hidrógeno en la superficie de salida $J_{H,s}$ ($\text{mol}_H \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) como su equivalente faradaico, es decir una densidad de corriente i_H (A/cm^2)

$$i_H = J_{H,s} \cdot F \quad (1.20)$$

Donde:

$F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$: constante de Faraday (producto de la carga del electrón por el número de Avogadro).

Las condiciones para que la oxidación del hidrógeno se realice cuantitativamente de acuerdo con la Ecuación (1.19) son: que no haya impedancias superficiales para el pasaje de hidrógeno a través de esa interfase y que la reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno sea rápida. El paladio y algunas de sus aleaciones cumplen con estas condiciones, en tanto que en metales tales como el V, Nb, Ta o Ti o el propio Fe, la presencia de películas de productos de corrosión, por lo general óxidos, impide que se alcancen dichas condiciones. Sin embargo, estas capas pueden ser removidas de la

superficie del metal de estudio y a fin de prevenir su regeneración la superficie del metal puede ser cubierta con una fina película de paladio. De esta manera el metal en contacto con el medio de detección es Pd y las condiciones requeridas son satisfechas.

Los equipos que se emplean generalmente para realizar las medidas de permeación de hidrógeno consisten como se mencionó anteriormente en dos compartimentos separados por una membrana del material estudiado. En uno de los compartimentos, denominado celda de entrada o de generación de hidrógeno, en un dado instante se establece un cambio (escalón) en la concentración de hidrógeno; el hidrógeno introducido en la superficie de entrada penetra en la membrana de permeación, difunde en ésta, atraviesa la superficie de salida y es detectado de acuerdo a la Ecuación (1.19). Luego de cierto tiempo de producido el escalón en la superficie de entrada, la densidad de corriente de hidrógeno en la superficie de salida i_H comienza a variar y evoluciona hasta alcanzar un estado estacionario. El tiempo en el que se desarrolla este transitorio de difusión está relacionado con el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material.

La técnica de permeación electroquímica puede tener variaciones experimentales, por ejemplo, pueden variar las condiciones de contorno tanto del lado de entrada como del lado de detección. El lado de entrada puede ser polarizado catódicamente por una corriente constante o por un corto pulso de corriente, por otro lado, en el lado de detección puede monitorearse la variación del potencial de reposo o bien, de acuerdo a la práctica más difundida actualmente, puede seguirse por la variación en el tiempo de una corriente de compensación anódica que es necesaria para mantener el potencial constante.

La carga de hidrógeno puede hacerse a partir de la generación in situ del mismo mediante carga electroquímica (carga catódica) o mediante el empleo de hidrógeno gaseoso (carga gaseosa).

Respecto de la introducción del hidrógeno por la vía electroquímica los métodos más practicados son: a) el galvanostático, en el que establece una corriente catódica constante del lado de generación y se ajusta continuamente el potencial de esa celda para alcanzar esa corriente; b) el potencioestático, en el que se fija un potencial catódico constante y se deja variar la corriente catódica de generación de hidrógeno.

En el método de carga gaseosa, el hidrógeno gaseoso (H_2) se pone en contacto con la superficie de entrada, asegurándose (generalmente mediante el empleo de una delgada película de paladio depositada previamente) que se establezca el equilibrio para el hidrógeno entre la fase gaseosa y la fase metálica.

La ventaja principal de la carga gaseosa es que mantiene la superficie de entrada sin alteraciones. Los ensayos resultan altamente reproducibles puesto que la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada surge de una relación de equilibrio bien definida. Además, es posible realizar los ensayos a mayores temperaturas, siempre y cuando el método de detección no involucre un electrolito acuoso. La ventaja de utilizar carga electroquímica reside en alcanzar presiones equivalentes de hidrógeno que son superiores a las usadas con carga gaseosa, pero tiene el inconveniente de que puede modificar la superficie del material por las reacciones producidas durante la descarga (disolución de inclusiones, adsorción de especies del medio, etc.). La concentración del hidrógeno sobre la superficie de entrada es la resultante de un estado estacionario en el que intervienen las reacciones electroquímicas de descarga del ion hidrógeno, adsorción de los átomos de hidrógeno y recombinación de éstos; puede variar en función del tiempo a medida que la superficie de entrada se va modificando. La reproducibilidad de los ensayos con carga catódica es menor que la de los ensayos con carga gaseosa. Es importante mencionar que en el sistema hierro-hidrógeno sometido a carga catódica la cantidad de hidrógeno que penetra en el metal (J_{dif}) generalmente es sólo una pequeña fracción de la cantidad total generada (j_g). La mayor parte del hidrógeno producido se recombina y se desprende como gas (j_r). La Figura 1.4 corresponde a un esquema del dispositivo en que se realizan los ensayos de permeación de hidrógeno, donde se indican los procesos de entrada y salida de hidrógeno [18].

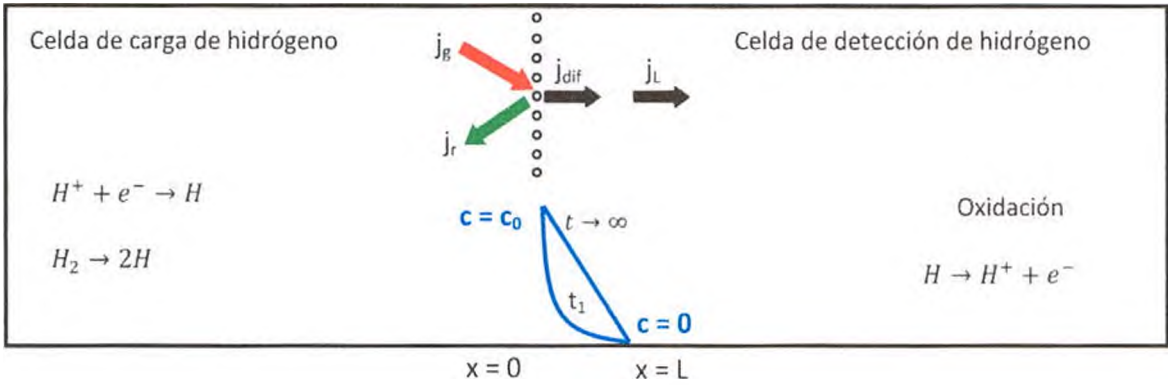


Figura 1.4. Esquema del ensayo de permeación donde se indican los procesos de entrada y salida de hidrógeno.

j_g : densidad de corriente de generación de hidrógeno; j_r : densidad de corriente de recombinación; j_{dif} : densidad de corriente de permeación de hidrógeno en $x = 0$; j_L : densidad de corriente de permeación de hidrógeno en $x = L$; c : concentración de hidrógeno; c_0 : concentración máxima de hidrógeno difusible en $x = 0$; t : tiempo

1.4.1. Técnicas para medir el Coeficiente de Difusión

La evolución en función del tiempo de la concentración de hidrógeno en el metal es descrita por un balance de materia en un elemento de volumen que intercambia hidrógeno con su entorno por difusión de acuerdo a la Ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.21)$$

Para evaluar los resultados obtenidos experimentalmente, se debe encontrar la solución $c(x, t)$ de la Ecuación (1.21) que satisfaga las condiciones de frontera establecidas por el experimento. La variación de la corriente anódica en la superficie de salida, $I(t)_{x=L}$, puede obtenerse por diferenciación de la concentración $c_s(t) = c(L, t)$ a partir de la Ley de Fick.

$$i(t)_{x=L} = -DAF \left(\frac{\partial c_s(t)}{\partial x} \right) \quad (1.22)$$

Donde A es el área superficial de la muestra.

Devanathan y Stachurski utilizaron para el estudio de la difusión el método del “time-lag”, por medio del cual puede calcularse el coeficiente de difusión del material [19]. La concentración de hidrógeno es inicialmente uniforme a lo largo de toda la membrana. A tiempo $t = 0$ se establece en el lado de entrada una concentración de hidrógeno c_1 , la cual se mantiene constante hasta el fin del experimento. Si la concentración c_1 es mayor que la concentración inicial, se dice que se está iniciando un *transitorio de crecimiento*. En el lado de detección, se registran la densidad de corriente i_L y el tiempo t mientras se mantiene $c_L = 0$. La cantidad total de hidrógeno que emerge del lado de detección es $\int i_L dt$. Si se grafica esta cantidad en función del tiempo, puede observarse que la pendiente de esta curva crece y alcanza un valor constante a partir del momento en que i_L es constante. La intersección con el eje del tiempo de la extrapolación de esa línea recta, corresponde al “time-lag”, t_L .

Un concepto usado cuando una sustancia atraviesa un espesor de un determinado medio es el del “breakthrough time”, t_b . Generalmente se establece un frente de la sustancia móvil; t_b se define como el tiempo necesario para que el frente recorra todo el espesor y alcance la superficie de salida. En el caso de los procesos de difusión, el frente no es definido sino difuso y el momento en que se detectan los primeros vestigios del material que difunde depende de la sensibilidad del método de detección. Por esta razón, para analizar los procesos de difusión no es conveniente usar el “breakthrough time” sino un concepto semejante, llamado “tiempo tangente” (t_{tang}). Para determinar

el “*tiempo tangente*” se toma como tiempo = 0 el momento en que se cambian las condiciones impuestas en la superficie de entrada repentinamente y se representa el flujo de hidrógeno (o la densidad de corriente de hidrógeno) en función del tiempo. El “*tiempo tangente*” corresponde a la intersección con el eje del tiempo de la recta tangente en el punto de inflexión de la curva $i_s(t)$ vs. t o $j_s(t)$ vs. t [16].

Lo anterior puede observarse claramente en la Figura 1.5 [16], que esquematiza el cálculo tanto del “*tiempo tangente*”, t_{tang} , como del “*time-lag*”, t_L , en un transitorio de crecimiento.

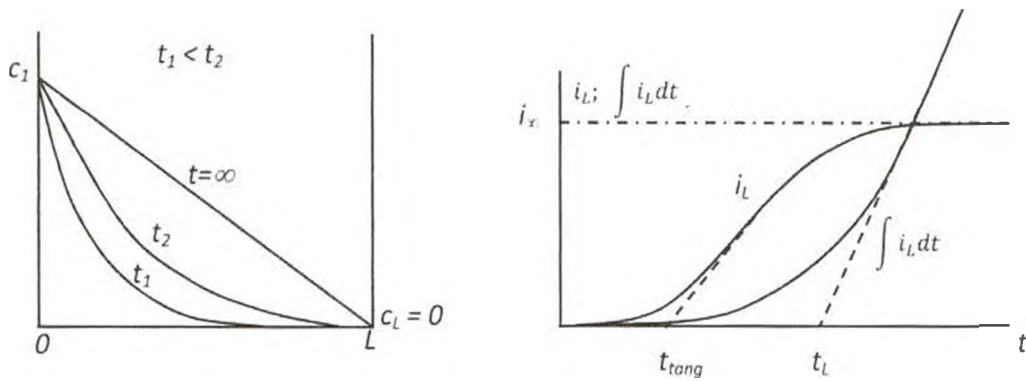


Figura 1.5. Principio del método para la determinación del “*tiempo tangente*” (t_{tang}) y del “*time-lag*” (t_L) para un ensayo de permeación. A la izquierda se representan perfiles de concentración sucesivos durante un transitorio de crecimiento con concentración inicial nula. A la derecha se representan la densidad de corriente de hidrógeno i_s y la cantidad de hidrógeno (equivalente faradaico) en la superficie de salida en función del tiempo.

Si se tienen las siguientes condiciones de contorno:

$$t = 0: \quad c = 0 \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq L$$

$$t > 0: \quad c(0, t) = c_1 \text{ (superficie de entrada)}$$

$$c_L(t) = c(L, t) = 0 \text{ (superficie de salida)}$$

Entonces, una solución satisfactoria para la Ecuación diferencial (1.21) es:

$$c(x, t) = c_1 - c_1 \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-c_1}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (1.23)$$

Y de acuerdo a la Ecuación (1.22), tenemos que:

$$i_L(t) = i_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (1.24)$$

Finalmente para poder calcular el tiempo correspondiente al punto de inflexión de la curva $i_L(t)$, t_L , y el “tiempo tangente”, t_{tang} , se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$t_L = \frac{\ln 16}{3} \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (1.25)$$

$$t_{tang} = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (1.26)$$

En tanto que el “time-lag”, t_L , es definido por:

$$t_L = \frac{1}{6} \frac{L^2}{D} \quad (1.27)$$

Siendo L el espesor de la membrana de permeación a ser estudiada.

Estas ecuaciones son válidas en la medida en que el sistema cumpla estrictamente con la ley de Fick, Ecuación (1.21). Sin embargo, la presencia de trampas, especialmente de trampas de alta energía con fracción ocupada no despreciable frente a la unidad, hace que la Ecuación (1.21) deba ser modificada agregando un término de atrapamiento, como se vio más arriba, Ecuación (1.1). Entonces, en un sistema con trampas el valor del coeficiente de difusión aparente D_{ap} , va a depender del método de cálculo empleado, mientras que un verdadero coeficiente de difusión debería ser igual independientemente del método de cálculo [20]. Sin embargo, una vez que se haya establecido el método de cálculo a emplear, el estudio de la evolución del valor de D_{ap} en relación con la microestructura o los tratamientos termo-mecánicos que se le apliquen al material de estudio, permite obtener información valiosa y confiable a fines de comparación sobre el comportamiento frente al hidrógeno y el atrapamiento de éste en el material.

Una vez alcanzado el estado estacionario en un ensayo de permeación de hidrógeno, la carga de hidrógeno es interrumpida en la celda de generación de modo que se verifica que para todo tiempo la concentración de hidrógeno es nula en ambas celdas. De esta manera, se obtiene el transitorio de decaimiento o curva de desgasado. A partir de esta curva se puede calcular el coeficiente de difusión aparente en forma análoga al cálculo realizado con los transitorios de crecimiento.

1.5. Materiales para la industria de generación de energía

La necesidad de mejorar la eficiencia y reducir las emisiones de CO₂ en las plantas de generación de energía alimentadas por combustibles fósiles ha llevado a diseñar sistemas que requieren emplear altas temperaturas y altas presiones para su operación. Este requerimiento, implica el uso de materiales que posean buena resistencia a alta temperatura, además de apropiada resistencia al creep, buenas propiedades físicas y estabilidad metalúrgica a las temperaturas de operación a fin de prevenir fallas catastróficas en las plantas debidas a varios mecanismos que actúan a largo plazo, entre los que se encuentran la tensión de fluencia inducida por cambios dimensionales, fractura de componentes debida a la presencia de grandes tensiones ó fatiga térmica debida a tensiones cíclicas inducidas térmicamente.

A lo largo de los años, la mayoría de los componentes de alta temperatura de las plantas de energía por ciclo de vapor que emplean combustibles fósiles han sido construidos empleando aceros de baja aleación que contienen Cr, V, Mo como los principales aleantes. Entre estos aceros se encuentran: ½ Cr ½ Mo ½ V y 2 ¼ Cr 1 Mo. El uso de estos aceros tiene como limitación las temperaturas y presiones de operación de la planta. El operar a temperaturas y presiones elevadas, requiere el uso de materiales que tengan una alta resistencia al creep combinada con buena resistencia a la corrosión. La Figura 1.6 corresponde a un gráfico de 100000 horas de resistencia a la fluencia vs. temperatura para diferentes aceros que se han empleado en estas industrias. Es evidente que la temperatura correspondiente a determinada resistencia a la fluencia aumenta significativamente a partir de aceros ferríticos de baja aleación hacia aceros ferríticos de alta aleación, siendo los mayores valores los que corresponden a los aceros inoxidables austeníticos.

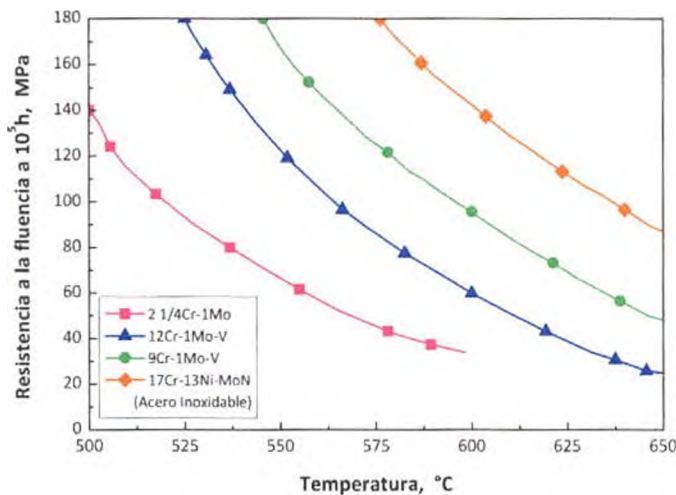


Figura 1.6. Resistencia a la fluencia de varios aceros como una función de la temperatura.

1.5.1. Aceros inoxidables austeníticos

La Figura 1.6 sugiere que los aceros inoxidables austeníticos son los mejores candidatos para ser empleados en aplicaciones que implican trabajar a alta temperatura en las plantas de generación de energía. Sin embargo, existen algunos inconvenientes asociados con el uso de estos aceros para estas aplicaciones; estos inconvenientes incluyen: su elevado costo, el alto coeficiente de expansión térmica y la baja conductividad térmica que presentan, además de la susceptibilidad a presentar corrosión bajo tensión. La baja conductividad térmica y el alto coeficiente de expansión térmica hacen que estos aceros sean altamente susceptibles a la fatiga térmica. Por estas razones, se hace necesario contar con otros materiales que posean buenas propiedades a alta temperatura y que resistan la fatiga térmica mejor que los aceros inoxidables austeníticos.

1.5.2. Aceros 9-12 %Cr

El desarrollo de los aceros 9 - 12 %Cr fue iniciado en 1912 por el grupo Krupp & Mannesmann con la fabricación de un acero 12 %Cr que contenía un porcentaje de molibdeno entre el 2% y el 5% [21]. Este acero fue fabricado principalmente para aplicaciones que requerían alta resistencia a la corrosión. Con el paso del tiempo los requerimientos de las industrias obligaron a desarrollar aceros con las características de los 12 %Cr iniciales pero que a su vez presentaran muy buenas propiedades mecánicas a alta temperatura. Este requerimiento se cumplió con la adición de elementos formadores de carburos a la aleación inicial. Actualmente, la principal aplicación de estos aceros es en plantas de generación de energía por ciclo de vapor.

Hasta mediados del siglo XX el acero por excelencia para uso a alta temperatura en plantas petroquímicas, refinerías de petróleo y centrales de producción de energía fue el 2 ¼ %Cr – 1 %Mo, identificado como P22 (cañerías) o T22 (tubos). En cuanto a la resistencia al creep, este acero presentaba una vida de 10^5 horas a 600 °C sometido a una tensión de 35 MPa. En esa época comenzaron a desarrollarse nuevos aceros a partir de los ya existentes, con nuevas composiciones químicas, a fin de obtener aleaciones con propiedades específicas para aplicaciones específicas. Por ejemplo, en la década de los 70 fue desarrollado el sistema de aleación 9 %Cr – 1 %Mo, que proporciona excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura [22]. Posteriormente, este sistema de aleación fue modificado agregando pequeñas cantidades de microaleantes tales como Nb, V, N que le confieren a los aceros de este nuevo sistema una mejora notable en cuanto a las

propiedades mecánicas si se les compara con el acero 9 %Cr – 1 %Mo inicial. En la Figura 1.7, se esquematiza como ha sido la evolución del desarrollo de los aceros 9 – 12 %Cr [23].

En la Figura 1.7, los aceros ubicados al lado derecho de la tabla, pueden dividirse en dos grupos. El primer grupo es integrado por los aceros denominados E 911, NF 616 y TB 12 M que han sido diseñados con un bajo contenido de ferrita delta, ($Fe \delta < 5\%$), en tanto que en el segundo grupo se encuentra el acero HCM 12 que presenta un alto contenido de $Fe \delta$ (20-30%). El acero NF616, desarrollado originalmente en Japón, fue incorporado a las normas norteamericanas ASTM A213 y A335 con la designación P92 ó T92 [24]. La evolución en el diseño de nuevos aceros, muestra que cada vez se tienen composiciones más complejas debidas a los elementos aleantes incluidos en el sistema de aleación base. Los efectos de los elementos de aleación más empleados serán presentados más adelante. Las composiciones químicas de algunos de los aceros mencionados en la Figura 1.7, son presentadas en la Tabla 1.2.

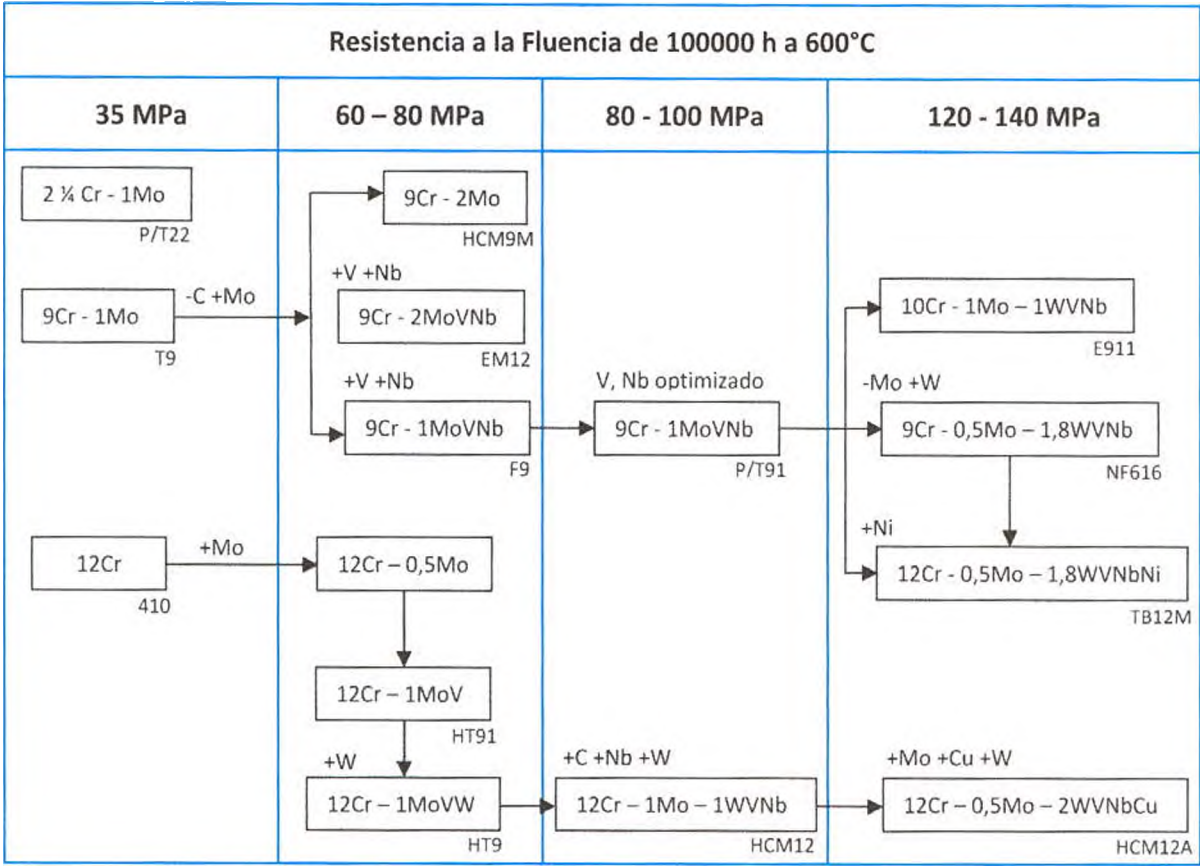


Figura 1.7. Desarrollo y evolución de los aceros 9 – 12 %Cr.

Tabla 1.2. Composición Química de algunos de los aceros mencionados en la Figura 1.7.

Elementos (%p/p)	Tipo de Acero			
	HT91	F9	NF616	E911
C	0,17-0,23	0,10	0,106	0,110
Si	≤ 0,50	0,36	0,04	0,18
Mn	≤ 1,0	0,37	0,46	0,46
P	0,014	0,011	0,008	0,015
S	0,002	0,001	0,001	0,003
Cr	12,10	8,30	8,96	8,61
Mo	0,95	0,95	0,47	0,92
W	-	-	1,84	0,995
V	0,32	0,21	0,20	0,19
Nb	-	0,07	0,069	0,089
B	-	-	0,001	-
N	-	0,053	0,051	0,065
Ni	0,59	0,15	0,06	0,21
Al	-	-	0,007	0,013

Los aceros 9 – 12 %Cr poseen un bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia a la fragilización a temperaturas elevadas y buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas. Sin embargo, pueden sufrir degradación de sus propiedades como resultado de una larga exposición a elevadas temperaturas y ambientes agresivos. Además, son susceptibles a la corrosión bajo tensión intergranular (IGSCC) en ambientes donde se produce hidrógeno [25]. Aunque estos materiales siempre son usados en condición de normalizado y revenido, pueden ocurrir cambios microestructurales debidos a la prolongada exposición a altas temperaturas o al calentamiento excesivo de los componentes por fallas en las condiciones de operación de la planta, lo que lleva al detrimento de las propiedades mecánicas y de la resistencia a la corrosión.

1.6. Aspectos relacionados con la metalurgia física de los aceros 9 – 12 %Cr

1.6.1. El sistema de aleación Fe-Cr-C

El sistema de fases Fe-Cr-C es un sistema bastante complejo, que presenta la posibilidad de que existan diferentes fases en equilibrio dependiendo de la composición y la temperatura. El hierro puede estar presente como ferrita (α ó δ), como austenita (γ) o como una mezcla de éstas. También pueden formarse una variedad de carburos ricos en cromo, algunos de los cuales admiten en su composición un alto porcentaje de hierro como sustituyente del cromo. La Figura 1.8 corresponde al diagrama de fases Fe-Cr-C con un porcentaje de carbono de 0,1%, correspondiente a los aceros estudiados en la presente tesis. En esta figura puede observarse que para composiciones entre 9 y 12 %Cr las fases en equilibrio a 600 °C son Fe(α) + carburos.

La adición de otros elementos de aleación al sistema Fe-Cr-C le incrementa la complejidad al diagrama de fases. Los elementos de aleación son adicionados por diferentes razones. La mayor parte de ellos son fuertes formadores de carburos que le confieren al acero endurecimiento por precipitación y mejoramiento de las propiedades mecánicas. Algunos aleantes se usan como estabilizadores de la ferrita y otros como estabilizadores de la austenita a fin de prevenir la formación excesiva de Fe (δ) [26]. En la Figura 1.8 puede observarse que, a medida que aumenta el porcentaje de cromo, la probabilidad de formación de ferrita delta durante el tratamiento de austenización (~1000 °C) se incrementa.

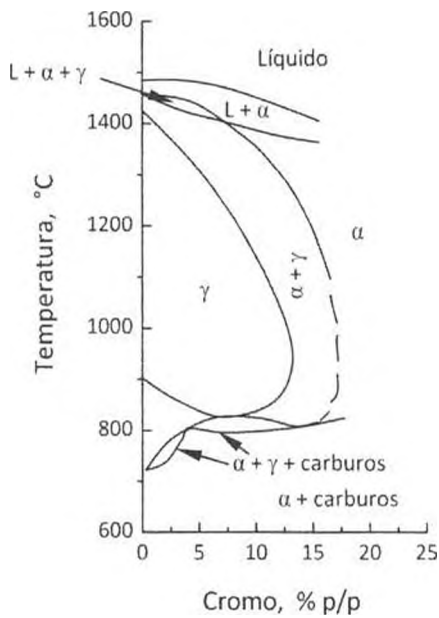


Figura 1.8. Corte del diagrama de fases Fe-Cr-C, correspondiente a La composición de 0,1 %C.

1.6.1.1. Transformaciones a partir de la austenita (γ)

Para los aceros 9 – 12 %Cr hay un amplio intervalo de temperaturas en el cual la austenita es una fase estable. Durante el enfriamiento desde estas temperaturas, pueden ocurrir gran variedad de transformaciones dependiendo de la composición de la aleación, la velocidad de enfriamiento y la disponibilidad de sitios de baja energía para la nucleación.

Cuando la transformación de austenita (γ) a ferrita (α) ocurre por enfriamiento lento, los elementos de aleación pueden distribuirse de diferentes formas y pueden ser clasificados en tres categorías: 1) los elementos tales como el P y el Si que no son formadores de carburos y normalmente se encuentran en solución sólida en la fase ferrita (α); 2) los elementos que pueden formar carburos estables o bien, si están en exceso, permanecer en solución sólida en la ferrita (α), tales como Mn, Mo, Cr, V, Ti, W, Nb. Frecuentemente, la cantidad de carbono presente en el acero no es suficiente para tomar toda la cantidad disponible de cada uno de estos elementos, por lo tanto, la cantidad restante de estos que no entra a formar carburos, queda en solución sólida en el acero; 3) elementos como C y N que entran principalmente en fases precipitadas ya sea de carburos, carbonitruros o nitruros con muchos elementos de aleación.

Átomos relativamente grandes como el Cr, Mo y Mn forman una solución sólida con el Fe por sustitución de átomos de Fe en sitios normales de la red. Átomos pequeños como el C y el N ocupan sitios intersticiales entre los átomos de la red.

En los aceros 9 – 12 %Cr se forma una microestructura estable (ferrítica) sólo cuando el enfriamiento desde el campo austenítico se realiza a velocidades muy lentas, por ejemplo enfriamiento en horno. Si el enfriamiento es realizado rápidamente (al aire o en agua), el tiempo para que se dé la redistribución de los elementos de aleación sustitucionales es insuficiente, por lo tanto la microestructura resultante no es estable, en lugar de ésta se forma una estructura metaestable, conocida como martensita. Esta fase tiene la misma composición de la austenita original y la razón por la cual se forma a velocidades de enfriamiento rápidas, es porque el mecanismo por el cual se da la transformación no requiere difusión. La martensita se forma por la transformación cizallante sin difusión de la austenita. Muchos átomos se mueven cooperativamente y casi simultáneamente en la transformación; este mecanismo es totalmente opuesto al de movimiento en sucesivos saltos de átomos desde un punto de la matriz hasta la superficie de la partícula que se está formando, que tiene lugar en una transformación con difusión. Cuando se forma la martensita, los átomos de carbono no se distribuyen entre la cementita y la ferrita, sino que quedan atrapados en los sitios

intersticiales octaédricos de una celda unitaria tetragonal centrada en el cuerpo (bct) formada a partir de la celda unitaria cúbica centrada en las caras (fcc) de la austenita, dando como resultado la aparición de la nueva fase [27].

La martensita empieza a formarse a una determinada temperatura para cada aleación; esta temperatura se conoce como temperatura de iniciación de la martensita y es designada como M_s . M_s varía con la composición de la aleación. Por lo general, se hace menor al aumentar el contenido de carbono y de los aleantes. Existen métodos empíricos para estimar M_s que se basan en la composición química; las siguientes ecuaciones corresponden a algunos ejemplos [28, 29]:

$$M_s = 539 - 423(\%C) - 30,4(\%Mn) - 17,7(\%Ni) - 12,1(\%Cr) - 7,5(\%Mo) \quad (1.28)$$

$$M_s = 635 - 474[(\%C) + 0,86(\%N) - 0,15(\%Nb + \%Zr) - 0,066(\%Ta + \%Hf)] - [17(\%Cr) + 33(\%Mn) + 21(\%Mo) + 17(\%Ni) + 39(\%V) + 11(\%W)] \quad (1.29)$$

Donde se deben usar los porcentajes en masa de los distintos elementos.

Para aceros 9 %Cr como los estudiados en esta tesis, este cálculo arroja una temperatura M_s del orden de los 400 °C.

La reacción de transformación a martensita termina a una temperatura denominada M_f . Sin embargo, el hecho de haber alcanzado M_f al cabo del templado no significa que la transformación sea completa. La estructura tendrá presente un cierto porcentaje de austenita no transformada o austenita retenida. La presencia de austenita retenida es perjudicial para las propiedades mecánicas del material.

Por lo general, la martensita presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct), esta tetragonalidad es debida a la forma en que se ordenan los átomos de Fe a partir de la estructura fcc original. El grado de tetragonalidad es medido por la relación de los ejes c y a de la celda tetragonal, y depende directamente del contenido de carbono del acero, aumentando con el incremento del %C en el acero. La relación c/a puede calcularse a partir de la Ecuación (1.30) [30]:

$$c/a = 1,0 + 0,045 x \quad (1.30)$$

donde x es el porcentaje en peso de carbono en el acero.

La Ecuación (1.30) no puede comprobarse fácilmente en aceros que presentan una temperatura M_s alta o una baja concentración de carbono [31]. En efecto, si la temperatura M_s es alta, la probabilidad

de que ocurra el fenómeno de autorrevenido aumenta. El autorrevenido involucra la precipitación de carburos y por lo tanto reduce el contenido de carbono en solución sólida, reduciendo la tetragonalidad respecto de la martensita formada originalmente [32]. Por otra parte, la determinación exacta de los parámetros c y a por difracción de rayos X (XRD) se vuelve dificultosa cuando el contenido de carbono es bajo, teniendo en cuenta que la martensita fresca es una fase altamente dislocada y los picos de XRD presentan un ancho considerable (ver Sección 1.6.2.2.). Se ha argumentado que la estructura de la martensita será bcc en aceros con contenidos de carbono de 0,25% o menores [33]. Sin embargo, puesto que no hay un cambio cualitativo en la martensita formada cuando el contenido de carbono tiende a cero, y teniendo en cuenta que los parámetros c y a extrapolados de mediciones para altos contenidos de carbono convergen a un mismo valor cuando el contenido de carbono tiende a cero, debe concluirse que la Ecuación (1.30) también es válida para los aceros de bajo carbono.

La martensita es una fase dura pero frágil, por lo que la mayoría de los aceros tecnológicos no son empleados en esta condición metalúrgica; por tal razón son revenidos a temperaturas superiores a su temperatura de servicio. Cuando la martensita se calienta lo suficiente (revenido), el carbono -que se encuentra en los intersticios octaédricos como solución sólida sobresaturada- es capturado por el Fe o por otros elementos de aleación presentes, para formar carburos o carbonitruros, perdiéndose de esta manera la tetragonalidad. En consecuencia, la microestructura final luego del revenido consiste habitualmente en una dispersión de carburos o carbonitruros en una matriz ferrítica.

La martensita puede presentar dos morfologías diferentes, la más común es la martensita en listones que es típica en aceros de bajo y medio carbono. Los listones de martensita tienden a agruparse y a alinearse paralelos entre sí en grandes áreas del grano austenítico madre. Estas regiones de alineación de listones paralelos reciben el nombre de paquetes. La subestructura de los listones está constituida por una alta densidad de dislocaciones organizadas en celdas. La otra morfología es denominada martensita en placas o acicular que se observa generalmente en los aceros con alto contenido de carbono y en las aleaciones de hierro que presentan una temperatura M_s inferior a la temperatura ambiente. La subestructura de una placa está constituida por maclas muy finas. Los aceros de medio carbono pueden contener mezcla de las dos morfologías de martensita existentes.

1.6.1.2. Revenido de la martensita

La martensita es revenida generalmente a temperaturas entre 150 y 700 °C. Para aceros diseñados para operar a altas temperaturas, los revenidos se realizan por lo general a temperaturas cercanas al límite superior del campo ferrítico. En ocasiones se requiere realizar hasta dos tratamientos de revenido, dependiendo de la aplicación final del acero. En los tratamientos de doble revenido, el primer tratamiento es elegido a fin de obtener una adecuada dispersión de partículas precipitadas; luego de su formación, estas partículas son estabilizadas mediante un segundo tratamiento a una temperatura más alta.

El revenido de la martensita consta de cuatro etapas [32]:

1. Para aceros con más de 0,25 %C, entre 100 y 200 °C precipita el carburo ϵ , Fe_xC , con x comprendido entre 2 y 3. La aparición de este carburo es conocida como primera etapa del revenido, aunque previo a esto se da la segregación del carbono [33]. La segregación del carbono consiste en la difusión del carbono desde los sitios octaédricos hasta las dislocaciones u otros defectos.
2. Entre 200 y 300 °C ocurre la descomposición de la austenita retenida. Los elementos de aleación afectan esta etapa indirectamente por los efectos que tienen sobre la presencia de austenita retenida en el acero templado y por la incidencia que tienen sobre la temperatura M_s y la transformación de la austenita a temperaturas relativamente bajas (a menos de 550 °C).
3. La cementita Fe_3C se forma cuando los aceros son revenidos entre 250 y 700 °C. Posibles sitios de nucleación son los límites entre los listones de martensita a bajas temperaturas y los límites de grano de la ferrita a altas temperaturas. También la cementita puede precipitar en el interior de la matriz usando como núcleos a las partículas de carburo ϵ , adoptando en este caso una orientación tipo Widmanstätten. Un tercer sitio de nucleación son las maclas, habituales en aceros de alto carbono. La morfología inicial de la cementita es acicular y a medida que se aumenta la temperatura ésta se esferoidiza gradualmente para reducir la energía superficial. A 700 °C la estructura final son esferoides de Fe_3C en una matriz ferrítica, libre de defectos. En aceros aleados, los carburos de los elementos de aleación se forman a 500-600 °C y reemplazan a la cementita debido a su mayor estabilidad.

4. La cuarta etapa del revenido corresponde al endurecimiento secundario. El endurecimiento secundario en un acero se refiere a su habilidad para retener la dureza a temperaturas de revenido altas, a las cuales los aceros comunes se habrían ablandado considerablemente. Inicialmente se pensaba que el endurecimiento secundario se debía a la transformación de austenita retenida en martensita, pero más adelante se descubrió que este fenómeno es causado cuando al acero se le añaden elementos formadores de carburos tales como Ti, Mo, V, Ta, Nb; la reacción de endurecimiento secundario ocurre generalmente entre 500 y 600 °C, y como resultado de esta reacción se puede obtener una dureza similar a la de la condición templada [33]. Para que los carburos se precipiten y se obtenga endurecimiento secundario, es necesario tener una cantidad apreciable de elementos formadores de carburos disueltos en la austenita. Asimismo, la dureza obtenida en el rango de endurecimiento secundario proviene de la disolución de las partículas gruesas de cementita, las cuales son reemplazadas por una dispersión fina de carburos aleados tales como TiC, NbC, V_4C_3 , Mo_2C y W_2C . Las adiciones de cromo retardan el ablandamiento del acero durante el revenido, pero no producen endurecimiento secundario ya que el Cr_7C_3 se engrosa muy rápidamente a 550 °C, en contraste con los carburos más estables como el NbC y el V_4C_3 .

Las tres primeras etapas sólo requieren la difusión de los átomos intersticiales mientras que la última etapa requiere además la difusión de los átomos sustitucionales; ésta es la razón por la que la cuarta etapa ocurre a mayor temperatura.

1.6.2. Tratamiento térmico comercial de los aceros 9-12 %Cr

Estos aceros generalmente son usados en condición de normalizado y revenido. Inicialmente se realiza una austenización que tiene como finalidad disolver todos los precipitados que se encuentran dentro de la fase austenita, manteniendo un tamaño de grano fino y sin formar ferrita δ [34]. Sin embargo, algunos precipitados tales como Nb(N,C) no son disueltos completamente durante la austenización; no obstante, estas partículas no crecen rápidamente y permanecen como una fina dispersión en la matriz, anclando los bordes de grano de la austenita [35]. Luego de la austenización el material es enfriado al aire (normalizado); este tratamiento produce una microestructura formada principalmente por martensita con pequeñas cantidades de ferrita proeutectoide. La martensita comienza a formarse a una temperatura relativamente alta (~ 397 °C) y consiste en paquetes de listones con alta densidad de dislocaciones debido al bajo contenido de carbono del acero. Seguido a esto, el acero es sometido a un tratamiento de revenido a una temperatura entre 650 °C y 780 °C,

generalmente durante 60 minutos [36]. Se espera luego de este tratamiento obtener una estructura formada por una matriz de Fe α que contiene listones de martensita revenida con una distribución de carburos globulares a lo largo de los bordes de listón y una distribución uniforme de precipitados del tipo MX y M_2X dentro de los listones [37].

1.6.2.1. Precipitación de segundas fases durante el tratamiento térmico de los aceros 9-12 %Cr

Durante los tratamientos de normalizado y revenido a los que son sometidos estos aceros se producen cambios microestructurales importantes, donde se da principalmente la disolución de carburos durante la austenización, la formación de la martensita durante el normalizado y posteriormente la transformación de la martensita fresca en martensita revenida durante el tratamiento de revenido. Junto con estos cambios, se produce la precipitación de partículas de segunda fase. La nucleación de estas fases ocurre principalmente de manera heterogénea, o sea, sobre la interfase de un precipitado pre-existente, en las dislocaciones libres que se encuentran en el interior de los listones, en los bordes de listones, en los bordes de los subgranos formados durante la recuperación de la estructura de las dislocaciones o en los bordes de alto ángulo constituidos por los bordes de bloques, bordes de paquetes o bordes de grano de austenita previa. Tales límites proporcionan caminos de difusión rápida, posibilitando que las partículas crezcan más rápidamente que en la matriz [34].

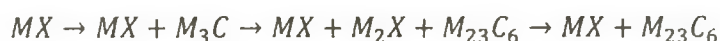
La precipitación de segundas fases y su secuencia de formación dependen tanto de la temperatura de revenido como de la composición del acero. Algunas fases son metaestables y su formación no corresponde al estado de menor energía posible; sin embargo, pueden precipitar debido a que nuclean fácilmente. Por lo tanto, las partículas de segunda fase metaestables pueden disolverse con el tiempo de revenido conforme el material se aproxima al equilibrio [38]. Por otra parte, también es posible que pequeñas cantidades de fases termodinámicamente estables permanezcan sin disolverse durante la austenización.

Una regla general respecto de los carburos de elementos de aleación, es que éstos comienzan a formarse a temperaturas del orden de los 450 °C. Esto se debe a que, para que crezcan, es necesario que se produzca la difusión de estos elementos metálicos, ubicados en posiciones sustitucionales, desde la matriz hasta la partícula de carburo. La difusión de átomos sustitucionales es significativa a partir de esta temperatura. Entre los elementos de aleación el que más rápidamente difunde es el Cr; por esta razón los primeros carburos de elementos aleantes que se forman contienen Cr [32]. La migración de los elementos metálicos hacia el precipitado puede producirse no sólo en el interior de

la matriz sino también vía dislocaciones. Por ejemplo, se ha demostrado que el engrosamiento del carburo de vanadio ocurre gracias a un mecanismo de difusión del V a lo largo de las dislocaciones [39].

Existen numerosos estudios sobre los cambios microestructurales y la secuencia de precipitación de segundas fases en los aceros 9-12 %Cr causados por los tratamientos térmicos realizados, que dan una idea de las fases obtenidas finalmente. Así, por ejemplo, Thomson y Bhadeshia [40] reportan la presencia de carburos M_7C_3 y $M_{23}C_6$ en un acero 12 %Cr que ha sido revenido a 700 °C durante 15 minutos. Kaneko y colaboradores [41] caracterizaron los carburos precipitados en un acero 9 %Cr y encontraron la presencia de carburos del tipo MX y del tipo $M_{23}C_6$, el tratamiento de revenido realizado al acero de su trabajo fue realizado a 750 °C durante 15 minutos. Taneike y colaboradores [42] estudiaron el efecto de la concentración de carbono en la precipitación de MX y $M_{23}C_6$ en aceros 9Cr: observaron que a medida que disminuye el contenido de carbono la fase $M_{23}C_6$ se vuelve menos abundante mientras que los carbonitruros MX persisten. Otros investigadores [43, 44] han encontrado para aceros 9%Cr modificados la presencia de carburos del tipo M_2X y $M_{23}C_6$.

Por su parte, Janovec y colaboradores [45] determinaron la secuencia de precipitación durante revenidos de corto tiempo a 780 °C en un acero 12 %Cr. Para el material revenido durante una hora, encontraron la presencia de carbonitruros del tipo MX, carbonitruros del tipo M_2X y carburos del tipo $M_{23}C_6$. Durante el revenido puede también precipitarse la fase M_3C cuya estabilidad es limitada, por tanto, fijan la siguiente secuencia de precipitación:



La presencia de la fase inestable M_7C_3 ha sido reportada por Yi y colaboradores [46] para aceros con 11 %Cr dependiendo de la temperatura de revenido, sin embargo, no reportan la presencia de precipitados del tipo MX. La secuencia de precipitación propuesta por estos autores es la siguiente:



Lo anterior muestra que a pesar de los múltiples estudios realizados sobre la precipitación de segundas fases en estos materiales, no hay una secuencia fija establecida que indique las fases existentes durante las diferentes etapas de revenido.

Las características principales de las fases mencionadas, se describen a continuación, además, se presenta una aproximación de las temperaturas a las que cada una de estas fases está presente en la microestructura del material [21].

Los precipitados del tipo MX están compuestos principalmente por Ti, V, Nb, C y N ($M = Nb, V, Ti$; $X = C, N$), tienen una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y precipitan por lo general en forma de finas partículas en el interior de los subgranos. Estas fases presentan alta estabilidad térmica y tienen una marcada influencia en la resistencia al creep de los aceros 9-12 %Cr. La Figura 1.9 corresponde a un esquema donde pueden apreciarse las fases en equilibrio para un acero P91. En este gráfico puede observarse que la fase MX es estable en gran parte del campo austenítico, lo cual significa que estos precipitados pueden no disolverse completamente durante el tratamiento de austenización. Estas partículas que no se disolvieron ayudan a prevenir el crecimiento de grano durante el tratamiento de austenización.

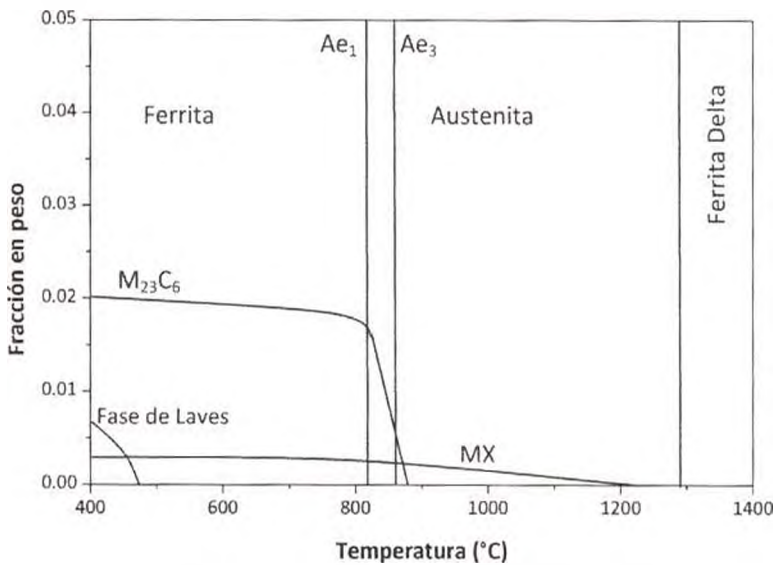


Figura 1.9. Tipo y cantidad de precipitados en un acero P91 [23].

Durante el revenido a temperaturas inferiores a 350 °C, se forma una fina dispersión de precipitados del tipo M₃C que crecen con una morfología dendrítica. Estas partículas son por lo general ricas en Fe. Con el aumento de la temperatura de revenido el contenido de Cr en los M₃C se incrementa hasta cerca del 20% con la posibilidad de que partículas del tipo M₇C₃ sean formadas *in situ* a partir de estos M₃C enriquecidos en Cr [21]. Ambas fases son altamente inestables.

Aproximadamente entre 450 °C y 500 °C se forma la fase hexagonal M_2X . Estos precipitados por lo general presentan una morfología de finas agujas. Los precipitados de este tipo presentes en los aceros 9-12 %Cr son ricos en Cr y generalmente se trata de $(Cr, Mo)_2(C, N)$; nuclean principalmente dentro de los listones de martensita retardando la disminución de dureza; sin embargo, su precipitación no es suficientemente intensa como para producir endurecimiento secundario. Cuando la temperatura se incrementa a 500 °C – 550 °C los M_2X crecen y esto se traduce en una rápida disminución de la dureza. Estas partículas tienen baja estabilidad térmica por lo que son consideradas indeseables [23].

Los carburos del tipo $M_{23}C_6$ corresponden a la fase precipitada mayoritaria en los aceros 9-12 %Cr luego del tratamiento de revenido. Este tipo de precipitado aparece generalmente a temperaturas por encima de 500 °C, es rico en Cr aunque también puede contener Fe, Mo y W, precipita principalmente en los bordes de los antiguos granos austeníticos, en los bordes de listón y en los subgranos de ferrita que se forman durante el revenido [41, 47]. Los $M_{23}C_6$ incrementan la resistencia al creep de estos aceros y retardan el crecimiento de los subgranos, el cual es el principal mecanismo de deterioro de la resistencia al creep en estas aleaciones [23]. La estabilidad térmica de estos precipitados es relativamente alta.

La Figura 1.10 corresponde a un esquema de una microestructura de martensita revenida donde se muestra la distribución de los carburos $M_{23}C_6$ y los carbonitruros del tipo MX en aceros 9-12 %Cr [48].

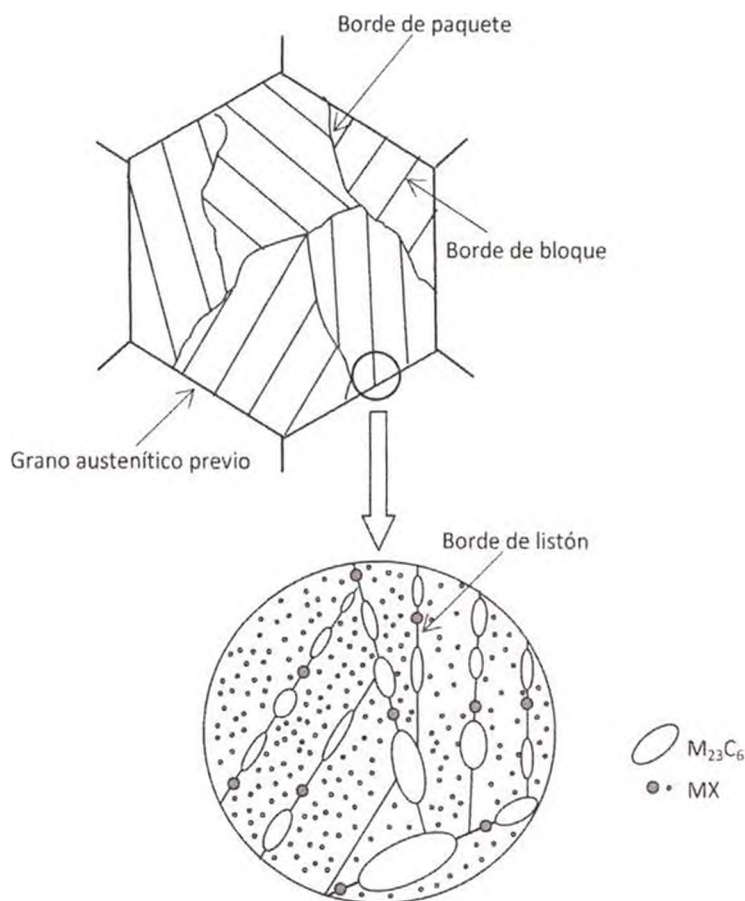


Figura 1.10. Esquema de una estructura de martensita revenida para aceros 9-12 %Cr.

1.6.2.2. Densidad de dislocaciones en los aceros 9-12 %Cr

Los aceros martensítico-ferríticos con contenidos de Cr del 9-12 % en peso presentan, en el estado templado y revenido, una alta densidad de dislocaciones [49]. Las dislocaciones son creadas cuando se forma la martensita durante el enfriamiento al aire desde el campo austenítico. La transformación martensítica es un proceso atómico, no difusional, que implica el reordenamiento cooperativo de todos los átomos de la red y que da lugar a la aparición de una nueva estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (bct) que reemplaza a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de la austenita [27]. Las evidencias experimentales muestran que el plano de hábito entre la austenita y la martensita permanece no distorsionado durante la transformación [27], esto lleva a que las placas o listones de la martensita presenten una distorsión conocida como deformación plana invariante (*invariant plane strain*), cuya consecuencia es la aparición de fenómenos de cizallamiento y maclado a escala microscópica. Estos eventos llevan a la aparición de una densidad de dislocaciones extremadamente alta en la martensita sin revenir. Una densidad de dislocaciones típica para un acero al carbono con 0,2% C templado sin revenir es $30 \text{ a } 100 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [32]. Estas densidades de

dislocaciones características del estado templado sin revenir son extremadamente altas y comparables sólo a las de los aceros con alto grado de deformación en frío.

El método por excelencia para determinar la densidad de dislocaciones es la microscopía electrónica de transmisión (TEM); sin embargo, en el caso de los aceros, las placas de martensita están altamente dislocadas, al punto de que es difícil observar dislocaciones individuales en micrografías TEM de láminas delgadas [32]. Estas determinaciones se han llevado a cabo para aceros de la familia 9-12% Cr en estado templado sin revenir. Por ejemplo, Pešička y colaboradores determinaron densidades de dislocaciones de $\sim 9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ en un acero X20 con 12% Cr [49]. Un método alternativo y menos laborioso para determinar la densidad de dislocaciones es el análisis del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X (XRD). En efecto, el ensanchamiento del pico de XRD tiene 2 componentes. Si este ensanchamiento se mide en unidades de la red recíproca, una de las componentes es independiente del ángulo de Bragg (θ) y la otra es dependiente de θ . La componente del ensanchamiento independiente de θ está relacionada con el tamaño de los dominios cristalinos: a menor tamaño de dominio cristalino, el pico es más ancho. La componente que depende del ángulo θ está relacionada con las microdeformaciones de la red y por lo tanto con las dislocaciones. A mayor magnitud de las microdeformaciones, o bien a mayor densidad de dislocaciones, el ancho del pico de XRD aumenta [50]. Las determinaciones de densidad de dislocaciones mediante difracción de rayos X, si bien de carácter indirecto, tienen la ventaja de ser más fáciles de llevar a cabo. Otra ventaja es que el análisis se practica sobre un mayor volumen de muestra y los resultados son valores promedio representativos del material. Sin embargo, las determinaciones por TEM permiten detectar heterogeneidades en la distribución de dislocaciones, por ejemplo entre diferentes listones de la martensita o dentro de un mismo listón [49]. Se han desarrollado métodos más elaborados que el de Williamson y Hall [50] que permiten determinar la densidad de dislocaciones mediante el análisis del perfil del pico de XRD y su dependencia con θ teniendo en cuenta la anisotropía elástica del material [51]. El análisis del ancho del pico de XRD aplicado a los aceros 9-12% Cr en el estado templado sin revenir (enfriados en aire), ha arrojado valores de densidad de dislocaciones $9,4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ para el acero X20 y de $4,2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ para el acero P91 (9%Cr) [49].

El tratamiento de revenido causa una serie de cambios microestructurales, uno de los cuales es la reducción de la densidad de dislocaciones. Ennis y colaboradores sugieren dos fenómenos vinculados con la reducción de la densidad de dislocaciones en aceros 9-12 %Cr: 1) a bajas temperaturas de revenido, la recuperación y la consiguiente formación de límites de subgranos y de redes de

dislocaciones; 2) a altas temperaturas de revenido, el avance en el desarrollo de los subgranos con baja densidad de dislocaciones dentro de éstos [52].

En los aceros 9-12 %Cr la reducción de la densidad de dislocaciones después del revenido es aproximadamente de un orden de magnitud. Por ejemplo, Pešička y colaboradores midieron por TEM una densidad de dislocaciones $\rho \approx 10^{14} \text{ m}^{-2}$ en un acero X20 revenido a 750 °C, mientras que por XRD este valor fue de $0,86 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$; en el caso del acero P91 también revenido a 750 °C la densidad de dislocaciones, determinada por el método de XRD, fue de $0,60 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [49]. Por otra parte Ennis y colaboradores determinaron la densidad de dislocaciones mediante TEM en el acero P92 (9%Cr, de desarrollo posterior al P91) sometido a altas temperaturas de revenido. La densidad de dislocaciones dentro de los listones variaba desde $9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ hasta $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ cuando la temperatura de revenido se incrementaba desde 715 hasta 835 °C, y era de $7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ para el tratamiento habitual de 2 horas a 775 °C [52].

1.6.3. Efecto de los elementos de aleación en la microestructura y las propiedades de los aceros 9-12 %Cr

La adición de elementos de aleación es realizada con diferentes propósitos. Muchos son usados con el fin de estabilizar algunas fases que proporcionan buena resistencia al creep, tales como M_2X y MX .

- **Cromo:** el cromo es un elemento que se emplea como estabilizador de la ferrita y a su vez, puede formar diferentes tipos de carburos. El aumento en el contenido de cromo en el acero, incrementa la propensión a la formación de ferrita δ . Por otra parte, grandes adiciones de cromo le confieren al acero dureza y resistencia a la corrosión, sin embargo, contenidos de cromo por encima del 12,5% son indeseables ya que pueden conducir a fragilización del acero a temperaturas del orden de los 475 °C [26]. Esto se debe a la formación de una fase α' cúbica centrada en el cuerpo rica en cromo.
- **Molibdeno:** el molibdeno es un elemento estabilizador de la ferrita y formador de carburos al igual que el cromo. Al adicionar molibdeno al acero, se estabiliza la fase M_2X . Un contenido de molibdeno mayor que el 1,5% conduce a la formación de ferrita δ . Además, si la relación entre el molibdeno y el carbono es mayor que 5, se favorece la formación de la fase de Laves (Fe_2Mo), generalmente indeseable. Parte del molibdeno puede también quedar en la ferrita, contribuyendo de esta manera al endurecimiento por solución sólida.

- **Níquel:** es un elemento estabilizador de la austenita que por lo general no forma carburos. El níquel contrarresta el efecto de las adiciones de elementos estabilizadores de ferrita, por lo tanto, suprime la formación de ferrita δ . Esto tiende a conducir a una disminución en la resistencia a la ruptura por creep de los aceros 9-12 %Cr; ésta disminución en la resistencia al creep ha sido atribuida a la acelerada cinética de precipitación de la fase de Laves cuando el níquel está presente.
- **Tungsteno:** es un elemento estabilizador de la ferrita. Se suele incorporar a la composición del acero en reemplazo total o parcial del molibdeno. Estabiliza la fase M_2X , pero es menos efectivo que el molibdeno. Al aumentar la cantidad de tungsteno, también se incrementa la cantidad de fase de Laves formada. El tungsteno contribuye al endurecimiento por solución sólida pero su contribución disminuye con el tiempo de revenido del acero.
- **Vanadio:** el vanadio es un elemento estabilizador de la ferrita y un fuerte formador de carburos. Al igual que el tungsteno y el molibdeno, el vanadio estabiliza la fase M_2X . Puede combinarse con el carbono y el nitrógeno y formar carburos y carbonitruros ricos en vanadio. La afinidad del vanadio por el carbono es mayor que la del molibdeno.
- **Niobio:** el niobio es un elemento estabilizador de la ferrita que forma precipitados estables del tipo MX con el carbono y/o con el nitrógeno. El efecto del niobio en el acero depende de la temperatura de austenización ya que ésta regula la cantidad de precipitados MX que se disuelven.
- **Silicio:** el silicio es un estabilizador de la ferrita que tiene influencia en la cinética de precipitación de los carburos. Las adiciones de silicio superiores al 1% llevan a la formación en exceso de ferrita δ al igual que a la formación de complejos intermetálicos indeseables en el acero.

1.7. Interacción del hidrógeno con aceros 9-12 %Cr

En las secciones anteriores se ha presentado una breve descripción con los fundamentos teóricos y las generalidades de los pilares de esta tesis: la difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros y los aceros 9-12 %Cr.

Como se mencionó, actualmente las plantas de generación de energía eléctrica por ciclos termodinámicos convencionales requieren aumentar la eficiencia térmica, lo que se consigue incrementando la temperatura y presión de vapor de operación. Para estas aplicaciones, se

requieren materiales que presenten alta resistencia a la oxidación, buena resistencia a la corrosión y a la corrosión bajo tensión, así como buena resistencia al creep; los aceros 9-12 %Cr cumplen con estos requerimientos. También es importante considerar los potenciales problemas de fragilización por hidrógeno en estos aceros, de particular importancia durante las paradas de planta cuando los componentes se enfrían desde la temperatura de operación hasta la temperatura ambiente.

Para entender el comportamiento del hidrógeno en estos aceros, se ha estudiado la difusión y atrapamiento de hidrógeno en ellos [53]. El atrapamiento de hidrógeno en los defectos de la red tales como bordes de grano, dislocaciones e interfases matriz-precipitado contribuye directamente a todos los mecanismos de fragilización. Se cree que la fragilización resulta de la reducción de la decohesión entre las partículas precipitadas (M_6C , M_2X , $M_{23}C_6$, MX) y la matriz, así como de la acumulación de hidrógeno en las interfases. Además, pequeñas variaciones en la composición química y tratamientos termo-mecánicos en estos aceros pueden causar considerables diferencias en la concentración de trampas y por tanto en la difusividad del hidrógeno. Así, por ejemplo, dependiendo de la solubilidad de los precipitados, después de un tratamiento térmico se obtienen diferentes: tamaño de precipitados, concentración de precipitados y densidad de dislocaciones. La difusividad aparente del hidrógeno disminuye con el incremento de la densidad tanto de precipitados como de dislocaciones, así como con la disminución del tamaño de estos precipitados [54].

Varios autores [55, 56, 57, 58], han reportado también la gran influencia que tienen la composición química y los tratamientos térmicos en la difusividad del hidrógeno en estos aceros; sus estudios se centran principalmente en la presencia de diferentes tipos de partículas precipitadas de acuerdo a los tratamientos térmicos efectuados y la influencia de éstos en el comportamiento frente al hidrógeno. Así, por ejemplo, se encontró que la presencia de carburos del tipo M_2X en un acero 2,25Cr - 1Mo revenido a 650 °C reduce la difusividad del hidrógeno [55].

Por otra parte, Parvathavarthini y colaboradores [57] reportaron para un acero 9 %Cr – 1 %Mo templado y revenido a 750 °C durante 15 minutos el incremento de la densidad y tamaño de las partículas precipitadas, en relación con el mismo material en los estados iniciales del tratamiento de revenido (revenido a 750 °C durante 5 minutos). La distorsión local introducida en la matriz como resultado del gran número de precipitados dentro de los listones, hace que las interfases actúen como fuertes sitios de atrapamiento para el hidrógeno. Cuando se incrementa el tiempo de revenido a 60 minutos, se da el engrosamiento y esferoidización de los precipitados perdiendo su coherencia con la matriz. En esta última condición metalúrgica priman los precipitados del tipo $M_{23}C_6$ que se

ubican principalmente en bordes de grano o en los bordes de listón, estos precipitados son más grandes en comparación con los observados a menores tiempos de revenido y se encuentran en menor cantidad, por esta razón, la deformación inducida en la matriz disminuye y asimismo disminuye el número de sitios de atrapamiento.

1.8. Cálculos de primeros principios (Ab-Initio)

Los cálculos ab-initio se basan en las leyes de la mecánica cuántica y emplean los valores de las constantes físicas fundamentales, tales como velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, constante de Planck entre otras a fin de resolver la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas; para tal fin, es necesario contar con una gran cantidad de recursos computacionales. Se dividen en dos grandes grupos: a) métodos basados en la resolución de la función de onda; b) métodos DFT (Teoría del funcional de la densidad). En esta tesis, se ha empleado el segundo grupo, por tanto se dará una breve descripción de éste.

1.8.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La DFT es un procedimiento variacional alternativo para encontrar soluciones a la ecuación fundamental que describe el comportamiento cuántico de los átomos y las moléculas, la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema [59]. Los cálculos DFT constituyen una gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones, arrojando resultados bastante precisos.

Los cálculos DFT se basan en los teoremas de Hohenberg-Kohn [60] desarrollados en 1964, según los cuales:

1) la energía del estado electrónico fundamental (estado de mínima energía) de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$. Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa como:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (1.31)$$

Donde:

$T(\rho)$: es la energía cinética.

$E_{en}(\rho)$: es la energía de interacción electrón-núcleo.

$E_{ee}(\rho)$: es la energía de interacción electrón-electrón.

2) la densidad de electrones que minimiza la energía del funcional global es la verdadera densidad de electrones correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger [59].

Otra forma de explicar el resultado obtenido por Hohenberg y Kohn, es que la densidad electrónica del estado fundamental determina de forma única todas las propiedades incluyendo la energía y la función de onda del estado fundamental. Lo anterior indica que la ecuación de Schrödinger puede resolverse mediante la búsqueda de una función de tres variables espaciales, la densidad de electrones, en lugar de la función de onda, que es una función de $3N$ variables. Por lo tanto, resolver en este caso la ecuación de Schrödinger, significa buscar la energía del estado fundamental. Sin embargo, estos teoremas no dicen cuál es la forma exacta del funcional ni cómo construirlo.

1.8.1.1. Ecuaciones de Kohn y Sham

Kohn y Sham [61], propusieron en 1965 un método práctico para obtener el funcional y la energía a partir de éste. Este método consiste en considerar un sistema de N electrones no interactuantes, descritos por los orbitales ψ_i de manera que la densidad electrónica de este sistema, $\rho_s(\vec{r})$, coincidiera con la del sistema real, $\rho(\vec{r})$ en el que sí hay interacciones.

De acuerdo a lo anterior, la Ecuación (1.31) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (1.32)$$

Donde:

$T_s(\rho)$: es una aproximación a la energía cinética real $T(\rho)$, ya que corresponde a un sistema de N electrones no interactuantes.

$E_{en}(\rho)$: es la energía de interacción electrón-núcleo.

$E_H(\rho)$: es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón.

$E_{xc}(\rho)$: es el término de intercambio y correlación. Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y la segunda debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana.

El término $E_{xc}(\rho)$, da cuenta de las correlaciones de todos los electrones del sólido entre sí y, en principio, es una función no local de la densidad, por tanto, la expresión exacta es desconocida. Entonces, la dificultad fundamental reside en encontrar expresiones adecuadas para el término $E_{xc}(\rho)$. Sin embargo, si se conoce la expresión para el funcional $E_{xc}(\rho)$ en alguna aproximación, Kohn y Sham transformaron el problema de muchos cuerpos en el de un solo cuerpo, escribiendo la densidad como una suma de densidades de una sola partícula e introduciendo la base de orbitales auxiliares usaron el principio variacional para determinar la energía y la densidad electrónica del estado fundamental. En particular, mostraron que la densidad está dada por la solución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger de una sola partícula, conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham [61].

$$[T_s + V_H(r) + V_{xc}(r)] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.33)$$

Con una densidad dada por la suma sobre todos los orbitales i ocupados,

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (1.34)$$

Donde:

ψ_i : son los orbitales de Kohn y Sham de una partícula con energía ϵ_i .

T : es el operador de energía cinética.

V_H : es el potencial de Hartree, dependiente de ρ .

V_{xc} : es el potencial de cambio y correlación, dependiente de ρ .

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (1.35)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.36)$$

El potencial de Hartree incluye la llamada contribución de auto-interacción, debido a que el electrón que se está considerando forma parte de la densidad electrónica total, por lo cual parte del potencial de Hartree envuelve la interacción de Coulomb entre el electrón y el mismo.

Para resolver las ecuaciones (1.33) y (1.34) el problema debe tratarse de forma iterativa, de manera que la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham sea autoconsistente. Lo anterior indica, que la densidad electrónica encontrada debe ser tal que el potencial que se derive de ésta dé lugar en una nueva iteración a orbitales que reproduzcan una densidad electrónica igual a la anterior, hasta que el

sistema converge. Entonces, el potencial de entrada depende de la densidad de salida; tal como se indica en el esquema de la Figura 1.11.

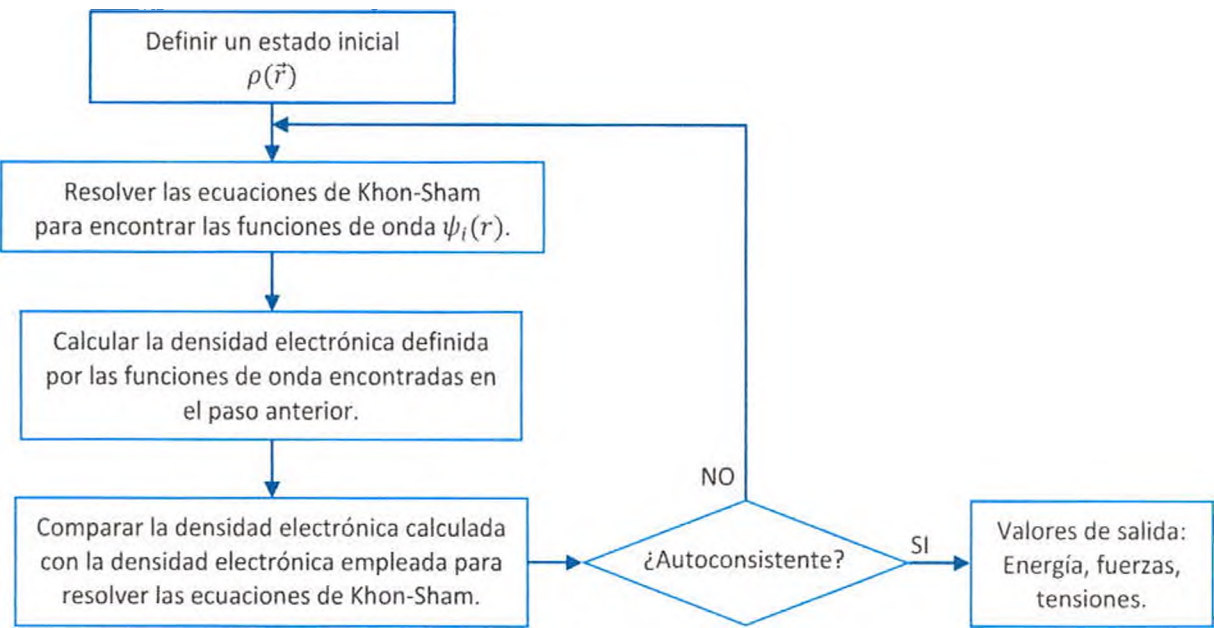


Figura 1.11. Esquema del ciclo de autoconsistencia.

1.8.1.2. Funcional de intercambio y correlación

Se han desarrollado diferentes tipos de funcionales, los cuales pueden ser agrupados en tres grupos, de acuerdo a las aproximaciones que se realizan para estimar el término $E_{xc}(\rho)$ [62].

- 1. Aproximación de la Densidad Local (LDA): En la aproximación LDA se asume que el funcional sólo depende de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones. La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \tag{1.37}$$

El modelo del gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para emplearse en un sistema molecular. Para corregir las deficiencias de la aproximación local de la densidad (LDA), el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}(\rho)$ debe determinarse considerando un sistema de referencias más completo, lo que da pie a la segunda aproximación, que se describe a continuación.

2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA): Una mejora respecto a la aproximación local de la densidad se obtiene haciendo que las energías de intercambio y correlación dependan no sólo de la densidad, ρ , sino también del módulo del gradiente de la densidad, $|\nabla\rho|$. La incorporación de estas correcciones da lugar a los métodos de gradiente generalizado o métodos GGA. En general, estos métodos parten del funcional LDA y van añadiendo términos de corrección de gradiente.
3. Funcionales híbridos.

La teoría del funcional de la densidad ha sido de gran utilidad para la descripción de la estructura electrónica de moléculas de tamaño considerable, incluyendo propiedades tales como energías de enlace, geometrías, estructura vibracional y distribución de cargas atómicas de equilibrio. Sin embargo, en su formulación original la teoría DFT está limitada a las propiedades del estado fundamental y a la respuesta de éste a perturbaciones estáticas externas, tales como campos eléctricos. No obstante, la teoría ha sido generalizada para incluir los defectos de las perturbaciones dependientes del tiempo, llevando a la formulación que actualmente se conoce como teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) que permite describir los tránsitos electrónicos permitidos entre el estado fundamental y los estados excitados de menor energía.

1.8.2. SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)

SIESTA [63] es un programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar cómo se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. Con este programa se calcula la energía y la densidad electrónica en configuraciones nucleares fijas dentro de una celda unidad mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) cuya característica principal es el uso de los orbitales atómicos numéricos. Variando las posiciones de los átomos y mediante las técnicas de minimización analíticas y numéricas se llega a obtener una configuración de átomos y/o moléculas en la celda unidad de mínima energía. Así, SIESTA desarrolla cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular ab-initio para moléculas y sólidos. El programa puede describirse citando sus principales características:

- ✓ Es un programa que realiza los cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación del gradiente generalizado (GGA).
- ✓ Utiliza la aproximación de los pseudopotenciales.
- ✓ Emplea una combinación lineal de orbitales atómicos.
- ✓ Los cálculos realizados en SIESTA pueden ser paralelizados, esto significa que el mismo cálculo puede ser ejecutado en varias computadoras a la vez, haciendo que el tiempo de cálculo sea menor.

Con SIESTA se pueden realizar los siguientes cálculos de un sistema determinado:

- ✓ Energías parciales y totales.
- ✓ Fuerzas atómicas.
- ✓ Tensor de tensiones.
- ✓ Momento dipolar eléctrico.
- ✓ Cargas de Mulliken.
- ✓ Densidad electrónica.
- ✓ Bandas electrónicas.
- ✓ Frecuencias de vibración.
- ✓ Geometría de relajación en celda fija o variable.
- ✓ Transporte electrónico.

1.8.3. Método del monómero

El método del monómero [64] es una técnica de estática molecular basada en el método del Dímero [65], empleada para buscar estados de transición en condiciones de ambientes atómicos relativamente complejos. Este método se basa sólo en la evaluación de fuerzas y es capaz de encontrar la configuración del punto de ensilladura ("saddle point") sin conocimiento previo del estado de equilibrio; la curvatura local es determinada con sólo la evaluación de la fuerza en cada iteración.

El método busca encontrar la menor curvatura local de la superficie de energía potencial, C , y a partir del correspondiente autovector, v , definir la fuerza efectiva, F_{eff} , capaz de llevar el sistema hacia una configuración de punto de ensilladura.

$$F_{eff} = F_0 - 2 \frac{F_0 \cdot v}{|v|^2} v \quad \text{para } C < 0 \quad (1.38)$$

Donde F_0 , es la fuerza en el punto actual R_0 .

Esto equivale a invertir la componente de la fuerza a lo largo de la curvatura del autovector mientras se mantiene sin cambios todo lo demás.

Empleando el método del monómero acoplado al código SIESTA, se pueden calcular las barreras de migración de un átomo en una red. La singularidad del método del Monómero reside en la relativa facilidad para evaluar la curvatura C del mínimo local. Operacionalmente el cálculo se inicia desde una configuración de equilibrio local representada por el defecto. Las posiciones atómicas en los alrededores del defecto son aleatoriamente perturbadas, por lo que se define una dirección a lo largo de la cual el sistema va hasta encontrar la condición $C < 0$.

A partir de esto, la Ecuación (1.38) se emplea dentro de un esquema de gradiente conjugado, donde F_0 se recalcula, pero v se mantiene fija durante la línea de búsqueda que conecta una configuración con la siguiente en el proceso de iteración. Las iteraciones terminan cuando se ha encontrado una configuración de ensilladura donde todas las fuerzas están por debajo del valor umbral. Una vez encontrado este punto, el sistema es perturbado a lo largo de v para llevar a cabo una minimización de la energía que permite encontrar otro mínimo local a través del punto de ensilladura.

1.9. Referencias

- [1] C.G. Interrante, "Basic aspects of the problems of hydrogen in steels"; Ed. C.G. Interrante and G.M. Pressouyre, ASM (1982), p. 3-17.
- [2] W.M. Robertson and A.W. Thompson, "Permeation measurements of hydrogen trapping in 1045 steel"; Metallurgical Transactions A, Vol. 11A (1980), p. 553-557.
- [3] R.K. Dayal and N. Parvathavarthini, "Hydrogen embrittlement in power plant steels"; Sadhana, Vol. 28 (2003), p. 431-451.
- [4] M.I. Luppo, "Influencia de los defectos microestructurales sobre el fenómeno de la fragilización por hidrógeno en aceros"; Tesis Doctoral, UBA (1997), Capítulo 2.

- [5] G.M. Pressouyre, "Current solutions to hydrogen problems in steel"; ASM, Ohio (1982), p. 18-34.
- [6] R.P. Ganglof, "Critical issues in hydrogen assisted cracking of structural alloys", in: Environment induced cracking of metals (EICM-2), Sergei Shipilov ed., Elsevier Science, Oxford (2006).
- [7] P. Kedzierzawski, "Hydrogen trapping in iron and iron alloys"; in: Hydrogen degradation of ferrous alloys, Noyes Publications, USA, chapter 16 (1985), p. 271-288.
- [8] A.W. Thompson and I M. Bernstein, "Advanced in Corrosion Science and Technology"; Vol. 7, R.W. Staehle and M. Fontana eds., Plenum Publising, New York (1980), p.53.
- [9] L. Darken and R. Smith, "Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid"; NACE, Vol. 5 (1948), p. 1-16.
- [10] G.M. Pressouyre, "Communications: A classification if hydrogen traps in steel"; Metallurgical Transactions A, Vol. 10A (1979), p. 1571-1573.
- [11] M.J. Cancio, "Efecto de la microestructura en la fisuración por hidrógeno de aceros de baja aleación"; Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, Capítulo 2, 1999.
- [12] G. M. Pressouyre, "Trap theory of hydrogen embrittlement"; Acta Metallurgica, Vol. 28 (1980), p. 895-911.
- [13] A. McNabb and P.K. Foster, "A new analysis of the diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels"; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 227 (1963), p. 618-626.
- [14] R.A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel"; Acta Metallurgica, Vol. 18 (1970), p. 147-157.
- [15] P. Bruzzoni, "Permeación de hidrógeno en aceros"; HYFUSEN 2005, San Carlos de Bariloche (2005), p. 1-15.
- [16] N. Boes and H. Züchner, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals"; Journal of the Less-Common Metals, Vol. 49 (1976), p. 223-240.
- [17] M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski; J. Electrochem Society, Vol. 883 (1963) p. 110.
- [18] M.J. Cancio, "Fragilización por hidrógeno en hierro y aceros de alta resistencia. Estudio de los mecanismos de descarga y transporte de hidrógeno"; Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato (2011), Capítulo 1.
- [19] M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium"; Proc. Royal Society, Vol. A270 (1962), p. 90-102.

- [20] A.M. Pérez Ceballos, "Influencia de la microestructura sobre la difusión de hidrógeno en un acero alto carbono"; Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato (2006), Capítulo 1.
- [21] Klueh R.L. and Harries D.R., "High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications"; ASTM, Bridgeport, N.J (2001), Chapter 2.
- [22] D.R. Bush, "An introduction to the 9Cr-1Mo-V Alloys"; Winter 2001, Valve Magazine, Vol. 13 (2001), p. 1-8.
- [23] J. Hald, "Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels"; Steel Research, Vol. 67 (1996), p. 369-374.
- [24] P.J. Ennis, A. Zieliska-Lipiec, O. Wachter and A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant"; Acta Materialia, Vol. 45 (1997), p. 4901-4907.
- [25] N. Parvathavarthini, R.K. Dayal and J.B. Gnanamoorthy, "Effect of microstructure on corrosion behavior of 9% chromium – 1% molybdenum steel"; Corrosion Science, Vol. 52 (1996), p. 540-551.
- [26] J.D. Robson, "Modelling of carbides and Laves phase precipitation in 9-12 wt% chromium steels"; PhD Thesis, University of Cambridge (1996), Chapter 2.
- [27] R.W.H. Honeycombe and H.K.D.H. Bhadeshia, "Steels: Microstructure and Properties". Edward Arnold, London (1995), Chapter 4.
- [28] K.W. Andrews, "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures"; Journal Iron and Steel Institute, Vol. 183 (1965), p. 721-727.
- [29] H. Finkler and M. Schirra, "Transformation behaviour of the high temperature martensitic steels with 8 - 14% chromium"; Steel Research, Vol. 67 (1996), p. 328-342.
- [30] C.S. Roberts, "Technical Note: Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite"; Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 197 (1953), p. 203-204.
- [31] R.E. Reed-Hill, "Principios de Metalurgia Física"; Compañía Editorial Continental S.A., México D.F. (1979), capítulo 18.
- [32] R.W.K. Honeycombe and H.K.D.H. Bhadeshia, *op.cit.*, Chapter 7.
- [33] A. Valencia, "Tecnología del tratamiento térmico de los metales"; Ed. Universidad de Antioquia, Medellín (1992), Capítulo 8.

- [34] D.F. Lionello, "Comportamiento en calentamiento continuo de aceros ASTM A213 grados T9 y T91"; Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato (2010), Capítulo 2.
- [35] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki and X. Huang, "Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 438 (2006), p. 237-240.
- [36] J.M. Vitek and R.L. Klueh, "Precipitation reactions during the heat treatment of ferritic steels"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 14A (1983), p. 1047-1055.
- [37] M. Vijayalakshmi and B. Raj, "Phase evolution diagrams, a new approach to mean metal temperatura of ferritic components". Published by Universities Press, India (2006), Chapter 4.
- [38] H.K.D.H. Bhadeshia, "Design of ferritic creep-resistant steels"; *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), p. 626-640.
- [39] N.K. Ballinger, R.W.K. Honeycombe, "Coarsening of vanadium carbide, carbonitride, and nitride in low-alloy steels"; *Metal Science* (1980), p. 121-133
- [40] R.C. Thomson and H.K.D.H. Bhadeshia, "Carbide precipitation in 12Cr1MoV power plant steel"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A (1992), p. 1171-1179.
- [41] K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W.-J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura and Y. Tomokiyo, "Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 374 (2004), p. 82-89.
- [42] M. Taneike, K. Sawada and F. Abe, "Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment"; *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35A (2004), p. 1255-1262.
- [43] S. Saroja, M. Vijayalaksmi and V.S. Raghunathan, "Effect of prolonged exposures of 9Cr-1Mo-0,07C steel to elevated temperatures"; *Materials Transactions, JIM*, Vol. 34 (1993), p. 901-906.
- [44] Wendell B. Jones, C.R. Hills and D.H. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel"; *Metallurgical Transactions*, Vol. 22A (1991), p. 1049-1058.
- [45] J. Janovec, B. Richarz and H.J Grabke, "Phase transformations and microstructure changes in a 12%Cr-steel during tempering at 1053 K"; *Steel Research*, Vol. 65 (1994), p. 438-443.
- [46] J.K. Yi, B.W. Lee and H.C. Kim, "Micromagnetic nondestructive evaluation of isochronally tempered 12% Cr Mo V steel "; *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30 (1994), p. 313-318.

- [47] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima and K. Sawada, "Phase equilibrium between austenite and MX carbonitride in a 9Cr-1Mo-V-Nb steel"; *ISIJ International*, Vol. 45 (2005), p. 107-115.
- [48] F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9%Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants"; *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9 (2008), p. 1-15.
- [49] J. Pešička, R. Kužel, A. Dronhofer and G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels"; *Acta Materialia*, Vol. 51 (2003), p. 4847-4862.
- [50] G.K. Williamson and W.H. Hall, "X-ray line broadening from filed Aluminium and Wolfram"; *Acta Metallurgica*, Vol. 1 (1953), p. 22-31.
- [51] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész and A. Borbély, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice"; *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 32 (1999), p. 992-1002.
- [52] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wacter and A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant"; *Acta Materialia*, Vol. 45 (1997), p. 4901-4907.
- [53] H. Hänninen, Y. Yagodzinskyy, O. Tarasenko, P. Castello and J.-P. Schosger, "Hydrogen interactions with 2,25Cr and 9Cr steels"; *Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions*, TMS (2003), p. 137-151.
- [54] F. Gehrman, H.J. Grabke and E. Riecke, "The effects of the nitrides and carbides of V, Nb and Ti on the diffusion and dissolution of hydrogen in iron"; in: *Hydrogen transport and cracking in metals*, Edited by Alan Turnbull, 1994, p. 216-226.
- [55] L. Coudreuse and P. Bocquet, "Hydrogen diffusion and trapping in Cr-Mo steels for hydrotreating reactors"; in: *Hydrogen transport and cracking in metals*, Edited by Alan Turnbull, 1994, p. 227-239.
- [56] C.P. de Oliveira, M. Aucouturier and P. Lacombe, "Hydrogen trapping in BCC Fe-Cr alloys (7~9,4 Wt %Cr) as studied by microautoradiography – contribution of carbon – hydrogen interaction – consequences on hydrogen cracking"; *Corrosion – NACE*, Vol. 36 (1980), p.53-59.
- [57] N. Parvathavarthini, S. Saroja and R.K. Dayal, "Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 264 (1999), p. 35-47.

- [58] K.S. Forcey, I. Iordanova and M. Yaneva, "The diffusivity and solubility of deuterium in a high chromium martensitic steel"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 240 (1997), p. 118-123.
- [59] D.S. Sholl and J.A. Steckel, "Density Functional Theory: A Practical Introduction"; Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA (2009), Chapter 1.
- [60] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas"; *Physical Review B*, Vol. 13B (1964), p. B864-B871.
- [61] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects"; *Physical Review*, Vol. 140 (1965), p. A1133-A1138.
- [62] O. Reyes Malavé, "Acenos y heteroacenos para electrónica orgánica: estudio espectroscópico, electroquímico y teórico"; Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (2009), Capítulo 22009.
- [63] E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal and J.M. Soler, "The SIESTA method; developments and applicability"; *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20 (2008), p. 64208.
- [64] V.P. Ramunni, M.A. Alurralde and R.C. Pasianot, "Search of point defect transition states in hcp twin boundaries: The monomer method"; *Physical Review B*, Vol. 74 (2006), p. 054113.
- [65] G. Henkelman and H. Jónsson, "A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives"; *Journal of Chemical Physics*, Vol. 111 (1999), p. 7010-7022.

2. Procedimiento Experimental y Cálculos Teóricos

2.1. Materiales empleados y preparación de probetas

Para el desarrollo de este trabajo se emplearon dos aceros de uso comercial, correspondientes a ASTM A213 T9 (tube) y P91 (pipe), suministrados por la firma Vallourec & Mannesmann y el grupo Techint respectivamente y una aleación Fe – 9 %Cr fabricada en laboratorio. La norma ASTM A213 establece los estándares de composición química que deben cumplirse para los aceros de la familia T9 y P91; los valores establecidos por la norma se informan en la Tabla 2.1 y la composición química de los tres materiales mencionados es reportada en la Tabla 2.2. La composición química fue determinada por la técnica de Emisión Atómica (ASTM E415).

Tabla 2.1. Límites de Composición Química para los aceros T9 y P91 establecidos por la norma ASTM A213.

COMPOSICIÓN (%)	GRADO T9	GRADO P91
C (máximo)	0,15	0,07 – 0,14
Cr	8,00 - 10,00	8,00 – 9,50
V	-	0,18 – 0,25
Nb	-	0,06 – 0,10
Mo	0,90 – 1,10	0,85 – 1,05
Mn	0,30 – 0,60	0,30 – 0,60
Si	0,25 – 1,00	0,20 – 0,50
P (máximo)	0,025	0,02
S (máximo)	0,025	0,01
N	-	0,03 – 0,07
Al	-	0,02

Tabla 2.2. Composición química de los materiales estudiados (%p/p) balance Fe.

MATERIAL	ELEMENTOS %										
	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Cu	Sn	Ni	Al	Nb
Acero T9	0,13	0,53	0,30	8,06	0,91	0,068	0,08	-	0,11	-	0,009
Acero P91	0,11	0,36	0,26	8,21	0,90	0,213	0,15	0,009	0,15	0,011	0,085
Aleación Fe-9 %Cr	0,02	-	0,02	8,75	-	0,009	0,02	-	-	-	0,009

Los dos aceros comerciales fueron recibidos en la condición de servicio, que consiste en un tratamiento de normalizado seguido de un tratamiento de revenido de acuerdo a la siguiente información y bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Acero T9: tubo con un espesor de pared de 5,08 mm y 48,30 mm de diámetro externo. Normalizado a 925 °C durante 10 minutos y revenido a 790 °C durante 60 minutos (enfriamiento al aire).
- ✓ Acero P91: tubería sin costura con un espesor de pared de 32 mm aproximadamente y 219 mm de diámetro externo. Tratamiento de normalizado a 1060 °C y posterior tratamiento de revenido a 780 °C durante 40 min (enfriamiento al aire).

La aleación Fe – 9 %Cr fue fabricada fundiendo Fe y Cr de alta pureza en un horno eléctrico de arco bajo atmósfera de argón. Estos elementos se llevaron al crisol en las cantidades necesarias para obtener un botón de 30 g. Con el fin de mejorar la homogeneidad de la aleación fabricada, el material fue fundido 4 veces. Finalmente, se obtuvo un botón de 27 mm de diámetro y 8,80 mm de espesor aproximadamente. Para controlar la homogeneidad de esta aleación, el botón fue cortado en un extremo aproximadamente a ¼ del centro. Se pulieron las caras de los trozos procedentes del corte y se observaron en un microscopio óptico.

Para realizar los ensayos de permeación de hidrógeno, se fabricaron las probetas de los 3 materiales mencionados siguiendo un procedimiento particular para cada caso. Los espesores finales de todas las membranas estaban comprendidos entre 150 y 500 µm.

- ✓ Acero T9: las membranas de permeación se fabricaron a partir de un tramo de una tubería, este fue cortado longitudinalmente en dos secciones que posteriormente fueron laminadas en frío en la dirección axial hasta obtener una lámina de 2 mm de espesor. A partir de esta lámina se

mecanizaron probetas cilíndricas de 30 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor que luego fueron pulidas por ambas caras con papel de SiC para uso metalográfico desde N°80 hasta N°600.

- ✓ Acero P91: partiendo del tramo de tubería suministrado por el fabricante, se obtuvieron cilindros de 35 mm de diámetro y 7 mm de alto con su eje en la dirección radial del tubo. A partir de estos cilindros se cortaron las membranas de permeación empleando una cortadora marca Struers Minitom con disco diamantado de 0,3 mm de espesor. Las membranas fueron frenteadas en torno a fin de emparejar las superficies y reducir el espesor hasta 0,25 mm, luego fueron pulidas por ambas caras con papel para uso metalográfico desde N°80 hasta N°600.
- ✓ Aleación Fe – 9 %Cr: el botón fabricado fue encapsulado en tubo de cuarzo bajo atmósfera de argón a fin de someterlo a un tratamiento de recocido a 950 °C durante 4 horas para homogenizar su estructura. Seguido a esto fue laminado empleando el proceso de laminación en frío y realizando recocidos de recuperación a 950 °C durante 4 horas entre las diferentes etapas de laminación, encapsulando previamente el material en tubo de cuarzo bajo atmósfera de argón. El proceso de laminación se realizó hasta obtener un espesor final de 0,5 mm. Del material laminado se cortaron las membranas de permeación con un diámetro aproximado de 30 mm. A estas membranas se les realizó un tratamiento térmico final de recocido a 950 °C durante 4 horas para aliviar las tensiones introducidas durante la etapa de laminación y recrystalizar la estructura del material.

2.2. Tratamientos térmicos

Con el fin de modificar la microestructura de los materiales empleados, se realizaron diferentes tipos de tratamientos térmicos a las muestras elaboradas previamente. Para realizar cada tratamiento térmico, las respectivas muestras fueron encapsuladas en tubos de cuarzo bajo atmósfera de argón. Los tratamientos se realizaron en un horno eléctrico.

El acero P91 se estudió, entre otras, en la condición “As Received” (AR), es decir con el tratamiento final que recibió en planta para su uso comercial. Para fines comparativos, el acero T9 se sometió a un tratamiento similar al AR del P91 de acuerdo a la información del fabricante, este tratamiento corresponde al identificado como R780.

En la Tabla 2.3 se enuncian los tratamientos realizados y en la Tabla 2.4 se especifican las condiciones metalúrgicas en que fue estudiado cada uno de los materiales descritos.

Tabla 2.3. Tratamientos térmicos realizados e identificación.

TRATAMIENTO TÉRMICO	IDENTIFICACIÓN
1050 °C, 30 min; enfriamiento al aire	AC
AC + revenido a 300 °C, 1 hora	R300
AC + revenido a 400 °C, 1 hora	R400
AC + revenido a 500 °C, 1 hora	R500
AC + revenido a 600 °C, 1 hora	R600
AC + revenido a 780 °C, 40 minutos	R780
970°C, 40 min (disminución de T en horno hasta 775 °C) + 775 °C, 4 horas; enfriamiento en horno	FC
FC + 50% deformación (laminación en frío)	FCD
950 °C, 4 horas; enfriado en horno	AFC

AC: "air cooled" FC: "furnace cooled"

Tabla 2.4. Condiciones Metalúrgicas finales en que fue estudiado cada material.

MATERIAL	TRATAMIENTOS TÉRMICOS									
	AC	R300	R400	R500	R600	R780	AR	FC	FCD	AFC
Acero T9	X	X	X	X	X	X	-	X	X	-
Acero P91	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-
AleaciónFe-9Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X

X: Indica que el material presenta el tratamiento correspondiente

Muestras de los dos aceros comerciales con el tratamiento FC fueron deformadas plásticamente empleando la técnica de laminación en frío. Estas muestras se laminaron hasta obtener una reducción de espesor del 50%, esta disminución fue calculada empleando la Ecuación (2.1), donde L_i es el espesor de las probetas antes de iniciar la deformación y L_f es el espesor final luego de realizada la laminación.

$$e = \frac{L_i - L_f}{L_i}$$

(2.1)

Una vez obtenido el material deformado, se cortaron probetas de permeación octagonales de 1,2 cm de lado empleando una cizalla manual, de manera tal que la membrana no excediera las dimensiones de un círculo de 35 mm de diámetro.

Se fabricaron 2 membranas de permeación para cada estado metalúrgico obtenido.

2.3. Caracterización de los materiales

Los materiales en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas fueron caracterizados empleando varias técnicas.

2.3.1. Microscopía óptica y electrónica

Inicialmente las muestras se prepararon siguiendo la técnica metalográfica convencional. Se pulió con papel metalográfico de SiC desde N°80 hasta N°1000, seguido de pulido mecánico en paño, usando como abrasivo pasta de diamante de 6 μm y 1 μm . Para revelar la microestructura de cada una de las muestras se empleó una mezcla consistente en 50% de nital al 4% (4 ml ácido nítrico en 96 ml de etanol) + 50% de vilella (1 gr de ácido pícrico por cada 100 ml de etanol), con un tiempo de ataque de 40 segundos aproximadamente.

Para la observación de la microestructura se emplearon las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido con cañón por emisión de campo (FEG-SEM). Esta última técnica fue empleada con el fin de obtener imágenes con buena resolución y a mayor magnificación que la alcanzada por SEM convencional. Las muestras fueron observadas en un microscopio óptico Olympus BX60M y en los microscopios electrónicos de barrido FEI Quanta (Gerencia de Materiales, CAC) y Zeiss Supra 40 (FEG-SEM, perteneciente al centro de microscopías avanzadas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA).

2.3.2. Microdureza

Se realizó una medición de microdureza a muestras en cada estado metalúrgico estudiado, empleando un microdurómetro marca Leitz. Esta medición se llevó a cabo con el fin de corroborar el resultado de los tratamientos térmicos realizados previamente. El tipo de dureza medida fue Vickers. Las mediciones se realizaron empleando una carga de 100 g durante 18 s sobre la muestra,

transcurrido este tiempo se retiró la carga y se procedió a medir las diagonales de la impronta. El valor de dureza se obtuvo por medio de tablas que relacionan el promedio de las diagonales de la impronta que deja el indentador sobre el material, la carga aplicada y el valor de dureza Vickers. Estas medidas se realizaron directamente sobre las membranas de permeación electropulidas; el procedimiento de electropulido se describe en la Sección 2.4.

2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Para identificar las fases presentes en cada una de las condiciones metalúrgicas estudiadas de cada material, se realizaron ensayos de difracción de rayos X (XRD) empleando dos métodos diferentes: difracción de rayos X convencional y difracción de rayos X con luz sincrotrón.

Los rayos X son una radiación electromagnética cuyo rango de energía se encuentra entre los rayos ultravioleta y los rayos γ . El rango utilizable para la difracción por cristales se encuentra entre 4,0 y 60,0 keV. Al igual que toda radiación electromagnética, los rayos X tienen naturaleza dual, lo que significa que pueden ser interpretados como ondas o como fotones. En la difracción se manifiesta su naturaleza ondulatoria, mientras que la producción del espectro característico solo puede ser interpretada en función de fotones.

La generación de rayos X convencional se produce al hacer circular corriente por un filamento (cátodo) y acelerar los electrones con un potencial V (kV) hacia el ánodo. El potencial y la corriente tienen controles independientes, pero lo que se mide no es la corriente que circula por el filamento sino la corriente electrónica de emisión i (mA). El restablecimiento energético del electrón anódico que se excitó, se lleva a cabo con emisión de rayos X con una frecuencia que corresponde exactamente al salto de energía concreto (cuántico) que necesita ese electrón para volver a su estado inicial. Estos rayos X tienen por tanto una longitud de onda concreta y se conocen con el nombre de radiación característica.

En un sincrotrón la generación de rayos X se produce en un anillo por el que se hacen circular electrones a muy alta velocidad en el interior de canales rectilíneos donde se les hace cambiar de dirección para pasar de un canal a otro adaptándose a la curvatura del anillo. Para realizar ese cambio de dirección se usan campos magnéticos de gran energía; en este cambio de dirección los electrones emiten una radiación muy energética denominada radiación sincrotrónica. Esta radiación está compuesta por un continuo de longitudes de onda que abarcan desde las microondas hasta los rayos X. Los rayos X obtenidos en un sincrotrón, presentan como ventaja frente a la difracción de

rayos X convencional que la longitud de onda se puede modular de acuerdo a las necesidades del usuario, la intensidad de la radiación es mucho más alta, permitiendo mejorar la relación señal-ruido e incrementar el límite de detección para fases minoritarias; además esta radiación es monocromática, por lo que no se observan los pares de picos $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ de las fuentes de rayos X convencionales.

Inicialmente, todas las muestras fueron analizadas empleando un difractómetro convencional. Estos difractogramas se realizaron a partir de la posición $2\theta = 38^\circ$ hasta $2\theta = 53^\circ$; con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de 10 s por paso, empleando radiación de Cu. Se emplearon estos parámetros iniciales a fin de observar el pico correspondiente a la reflexión (1 1 0) de la ferrita (Fe α) además de determinar, a partir de un pico secundario adyacente a éste, si las muestras contenían austenita retenida. El difractograma correspondiente a la muestra R500 del acero P91 se realizó empleando un tiempo de 60 s por paso a fin de dilucidar además la presencia de fases minoritarias tales como carbonitruros. Difractogramas adicionales de las muestras del material P91 en todas las condiciones metalúrgicas y de las muestras AC, R300 y R400 del material T9 fueron obtenidos empleando luz sincrotrón en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas (Brasil).

Las condiciones empleadas para obtener estos últimos difractogramas fueron: $E = 7,0$ keV, $\lambda = 1,771$ Å con analizador de grafito. La intensidad del haz de rayos X del sincrotrón decae levemente con el tiempo. Por lo tanto, el barrido angular se realizó en pasos de diferente duración, de manera tal de obtener una cantidad de fotones incidentes constante en cada posición 2θ . Esta cantidad de fotones incidentes fue diferente para cada uno de los barridos realizados. Las mediciones se realizaron partiendo de la posición $2\theta = 30^\circ$ hasta la posición $2\theta = 140^\circ$ para el difractograma general. En algunas muestras se realizaron barridos en intervalos de 2θ más estrechos y con mayor cantidad de fotones incidentes por paso, con el fin de obtener información de fases que pudieran estar presentes en baja proporción en volumen. Estos intervalos de 2θ fueron seleccionados de acuerdo a lo observado en el difractograma general y de acuerdo a las posiciones teóricas de los picos de las fases que podrían estar presentes en la muestra analizada.

2.4. Permeación de hidrógeno

La preparación de las membranas para los ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Pulido mecánico a ambas caras de la membrana con papel metalográfico de SiC desde N°80 hasta N°600.
2. Electropulido de la superficie de la membrana en una solución de HClO_4 10% en butil cellosolve a una temperatura inferior a 5 °C, con el fin de eliminar toda la deformación generada durante el pulido mecánico, ya que esta puede alterar los resultados de los ensayos de permeación. La disminución de espesor se estima que debe ser del orden de 10 μm en cada cara de la membrana, que equivalen al espesor de la capa deformada generada durante el proceso de pulido mecánico. El procedimiento se detalla a continuación:
 - La solución de HClO_4 10% en butil cellosolve se pone en un recipiente de acero inoxidable.
 - Este recipiente se sumerge en un baño de hielo con sal.
 - Se ubica el conjunto anterior sobre un agitador magnético y se introduce en la solución de HClO_4 una barra de agitación recubierta de teflón para agitar la solución.
 - Se conecta el circuito eléctrico de la siguiente manera: 1) se gradúa el voltaje de la fuente a 40 V a circuito abierto; 2) se conecta el borne positivo a la probeta y el borne negativo al recipiente de acero inoxidable.
 - Cuando la temperatura del baño está por debajo de 5 °C se sumerge la muestra en la solución.
 - Se enciende la fuente y se controla que la tensión se mantenga entre 32 V y 35 V.
 - Periódicamente se gira la probeta y se controla la disminución del espesor por pérdida de peso.
3. Electrodeposición de una fina película de paladio de aproximadamente 10 nm de espesor sobre ambas caras de la membrana a fin de permitir el ingreso de hidrógeno al material y la detección cuantitativa del mismo en la superficie de salida. Para realizar la deposición se usó una solución de $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{-2}$ que contiene 0,004 g/ml de Pd, una corriente de deposición de 100 μAcm^{-2} y un tiempo de deposición de 40 minutos. El procedimiento seguido para realizar el paladiado fue el siguiente [1]:
 - Preparar la celda con 200 ml de NaOH 0,1 M.

- Desgasar previamente el baño con nitrógeno, fijando un caudal de nitrógeno en $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para el inicio del procedimiento.
- Conectar la probeta al potenciostato como electrodo de trabajo. Conectar un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Pd/PdH.
- Encender el potenciostato y fijar la corriente catódica deseada, ésta es calculada de acuerdo al área expuesta de la probeta.
- Lavar, decapar y enjuagar la probeta. Para el decapado, se emplea una solución de HCl 1:1 y el enjuague posterior se realiza en agua destilada.
- Sumergir rápidamente la probeta en el baño.
- Agregar 7 ml de solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{-2}$ al baño una vez transcurridos 300 s desde que se cerró el circuito. Esta adición debe realizarse con rapidez y a través de un pequeño orificio ubicado en la tapa del baño con el fin de minimizar la entrada de oxígeno al sistema.
- Incrementar el caudal de nitrógeno a $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 30 segundos. Pasados los 30 segundos, llevar nuevamente el caudal de nitrógeno a $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

La solución acuosa de paladio $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{-2}]$ empleada para realizar el paladiado, es preparada de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Disolver 0,18 g de PdCl_2 en unas gotas de HCl concentrado y llevar a 90 ml con agua destilada.
- Agregar 0,4 g de NaNO_2 y calentar 10 minutos a ebullición.
- Agregar 0,2 g de NaCl luego de calentar.
- Llevar a 200 ml con agua destilada.

La solución así preparada, contiene 0,54 g/l de Pd.

Los ensayos de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa y detección electroquímica se realizaron empleando una celda de doble compartimiento similar a la empleada por Devanathan y Stachurski [2], consistente en una celda de carga y una celda de detección separadas por la membrana de permeación como se muestra en la Figura 2.1. En la celda de carga se hace circular hidrógeno gaseoso que será absorbido por el material y en la celda de detección se detecta el

hidrógeno que sale de la membrana por un método electroquímico. La celda de detección se llena con una solución acuosa de NaOH 0,1 M que está en contacto directo con la superficie de salida de la membrana de permeación y es empleada como electrolito para la detección de la corriente. Esta solución se desgasifica con un burbujeo constante de nitrógeno. Se emplea un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Pd/PdH; el potencial de este electrodo en la solución de NaOH 0,1 M es típicamente -0,970 V (ENH). Este potencial se verificó antes de cada experimento contra un electrodo de calomel saturado.

El potencial electroquímico en la celda de detección se mantiene a +0,200 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), a fin de oxidar cuantitativamente el hidrógeno que emerge [3] y medir la densidad de corriente i_H [A/cm²], como el equivalente faradaico del flujo de hidrógeno J_H [mol_Hcm⁻²s⁻¹] en la superficie de salida, de acuerdo a: $J_H = i_H F$, siendo F la constante de Faraday.

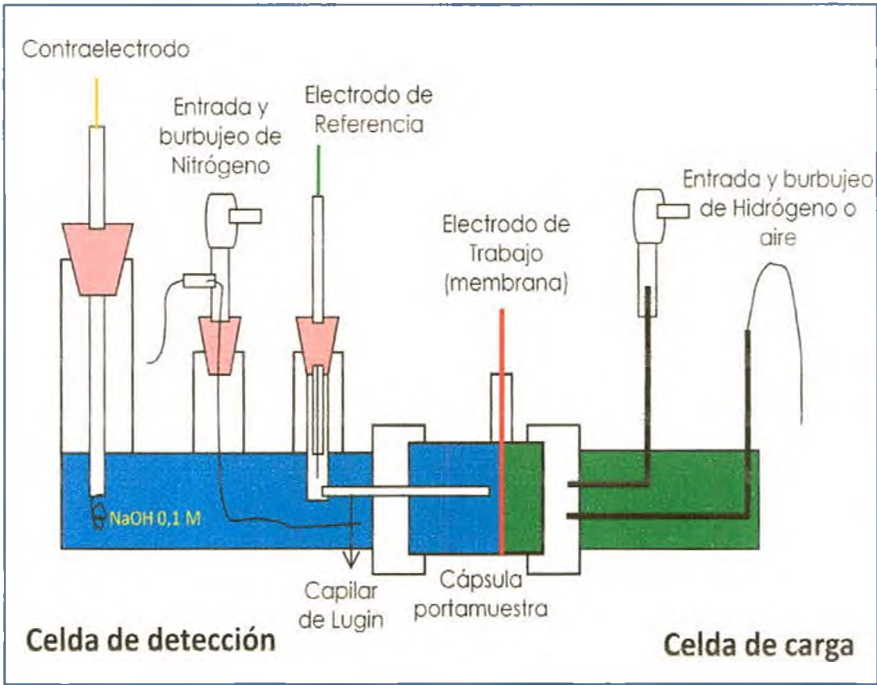


Figura 2.1. Esquema de la celda de permeación de hidrógeno empleada.

Una vez armada la celda y teniendo el conjunto en condiciones de trabajo: electrolito en celda de detección, electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia conectados correctamente a los potenciostatos, burbujeo constante de nitrógeno en la celda de detección, conjunto inmerso en baño de silicona termostatzado; se da inicio a los ensayos, realizando previo a la inyección de hidrógeno para el desarrollo del primer transitorio, un desgasado de la membrana a

70 °C durante 16 horas, hasta que la corriente de fondo alcance un valor estable. Este tratamiento a 70 °C se realiza con el fin de:

- a) Desgasar el hidrógeno que puede haber quedado en la probeta generalmente como remanente de la electrodeposición de paladio.
- b) Reducir la corriente de disolución anódica del metal en la superficie de salida.

Seguido a esto se estabiliza la temperatura del baño a la temperatura de ensayo y se continúa con el desgasado hasta que la nueva corriente de fondo sea otra vez estable. Paso seguido es realizar la carga de hidrógeno gaseoso para dar inicio al desarrollo del primer transitorio. Transcurrido un cierto periodo de tiempo (depende del material y del espesor de la membrana) el valor de la corriente de hidrógeno en la superficie de salida aumenta desde el valor de corriente de fondo hasta alcanzar un valor constante, llamado corriente estacionaria. Una vez alcanzado el valor estacionario en la corriente, se interrumpe la carga de hidrógeno y se inyecta aire, el aire desplaza el hidrógeno y la corriente de hidrógeno empieza a descender hasta llegar a un valor estacionario correspondiente a la corriente de fondo inicial. La densidad de corriente i_H , se obtiene a partir de la Ecuación (2.2). En la Figura 2.2 se esquematiza un ciclo completo permeación-desgasado.

$$i_H = i - i_{fondo} \quad (2.2)$$

Donde:

i_H : densidad de corriente de hidrógeno.

i : densidad de corriente medida.

i_{fondo} : densidad de corriente de fondo.

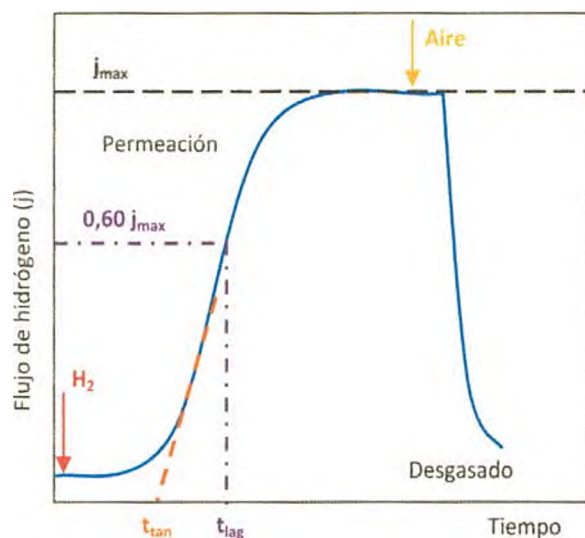


Figura 2.2. Esquema de transitorio crecimiento-decaimiento obtenido por permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa.

A partir de los transitorios obtenidos, puede calcularse el coeficiente de difusión aparente del material empleando bien sea el método del “time-lag” o el método del “tiempo tangente”, tanto con las curvas de crecimiento como de decaimiento. Las Ecuaciones (2.3) y (2.4) fueron las empleadas para realizar este cálculo.

$$D_{lag} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (2.3)$$

$$D_{tan} = \frac{L^2}{2\pi^2 t_{tan}} \quad (2.4)$$

Donde:

D_{lag} : coeficiente de difusión aparente calculado por el método del “time-lag”.

t_{lag} : tiempo en el cual la recta asíntota a la curva $\int_0^t j_H(t)dt$ intersecta el eje del tiempo t .

D_{tan} : coeficiente de difusión aparente calculado por el método del “tiempo tangente”.

t_{tan} : corresponde a la intersección en el eje del tiempo de la recta tangente en el punto de inflexión (Figura 2.2).

L : espesor de la membrana de permeación.

Los ensayos de permeación se realizaron a 30 °C, 50 °C y 70 °C, en este orden, para 2 membranas de cada material en cada uno de los estados metalúrgicos, obteniendo transitorios de crecimiento y de decaimiento para cada temperatura, realizando dos secuencias sucesivas crecimiento-decaimiento a 30 °C. Las diferentes temperaturas empleadas fueron mantenidas constantes durante el tiempo

necesario para que se desarrollen los transitorios de crecimiento y decaimiento. Este tiempo depende marcadamente de la condición metalúrgica del material.

2.5. Cálculos teóricos

2.5.1. Cálculo de transitorios teóricos de permeación y parámetros de difusión y atrapamiento

Partiendo de los transitorios de permeación obtenidos experimentalmente, es posible calcular los valores de los parámetros de atrapamiento D , N y ΔG involucrados en cada transitorio, siendo D [cm^2/s] el coeficiente de difusión, N la densidad de sitios trampa [mol/cm^3] y ΔG [kJmol^{-1}] la energía libre de atrapamiento. Para calcular estos parámetros se empleó el mismo software usado por Castaño y colaboradores [4] el cual se basa en el modelo de McNabb y Foster [5] de trampas saturables para el hidrógeno con leyes cinéticas simples de atrapamiento y desatrapamiento. Además, se considera el equilibrio local descrito por Oriani [6].

En este modelo se plantea que la fracción de sitios trampa ocupados por el hidrógeno (θ_x) no puede ser despreciada respecto a la unidad en caso de que se cuente con la presencia de trampas fuertes para el hidrógeno en la red del material, con esta consideración, la ecuación de la difusión correspondiente a la segunda Ley de Fick no tiene una solución analítica general, por lo que se hace necesario resolverla por medio de un método numérico. Para el caso de trampas débiles, la situación es diferente, ya que en este caso $\theta_x \ll 1$ y puede entonces encontrarse una solución analítica a la ecuación; esto implica a su vez que el efecto de las trampas débiles es sólo reflejado en el valor de D . Este modelo considera la presencia de un sólo tipo de trampas de moderada energía (fuertes).

El método propuesto [4] para resolver el problema es un método de diferencias finitas que presenta las siguientes características:

1. La membrana de permeación se considera como una placa plana infinita de espesor L y el problema de difusión es unidireccional, normal a la placa.
2. La placa se divide en m partes iguales de espesor L/m .
3. El proceso de difusión y atrapamiento se desarrolla desde una condición inicial definida en pasos de igual duración Δt . El valor de Δt es lo suficientemente pequeño para evitar la inestabilidad del sistema.

4. Durante cada paso se llevan a cabo diferentes operaciones: la cantidad de hidrógeno que se intercambia entre capas adyacentes es calculada empleando la ecuación de Fick, estimando para ello los gradientes de concentración por el método de diferencias finitas; la nueva concentración de hidrógeno en la red es calculada en cada elemento de volumen; el hidrógeno se acumula tanto en sitios trampa como en los sitios normales de la red (NILS); el flujo de permeación en el lado de salida, es calculado empleando la Ley de Fick. El gradiente de concentración de hidrógeno en la red es calculado por diferencias finitas.

5. El tiempo total se calcula como $n \Delta t$, donde n es el número total de pasos a realizar.

Los transitorios teóricos de permeación se calcularon considerando $m = 40$ y la presencia de trampas débiles y un tipo de trampas de alta o media energía.

En el software empleado, se ingresaron los valores de: espesor de la membrana de permeación L [cm], temperatura de desarrollo del transitorio T [K], densidad de corriente neta de hidrógeno en el estado estacionario i_{ee} [A/cm²]. Además se ingresaron los valores iniciales de los parámetros de difusión: D , N y ΔG ; siendo D [cm²/s] el coeficiente de difusión aparente, N la densidad de sitios trampa [mol/cm³] y ΔG es la energía libre de atrapamiento [kJ/mol]. Estos últimos se modificaban continuamente a partir de los sucesivos ajustes, a fin de obtener el menor error. Todos los valores ingresados al software, i_{ee} , D , N , ΔG , pueden elegirse como variables o fijos al momento de efectuar el ajuste. En cambio los parámetros L y T son fijos. El criterio de ajuste del software empleado es la reducción de la diferencia media cuadrática entre los puntos calculados y los experimentales [4].

Una vez obtenido el ajuste con el menor error se construyeron los gráficos i_H [A/cm²] vs t [s] del ajuste para compararlos con los gráficos obtenidos experimentalmente.

Los valores de ΔG entregados por el software fueron corregidos para referirlos a la red del Fe bcc puro libre de defectos usando la Ecuación (2.4).

$$\Delta G_{\text{corregido}} = \Delta G_{\text{ajuste}} + RT \ln \left[\frac{D_L}{D_{\text{ajuste}}} \right] \quad (2.4)$$

Donde:

D_L : coeficiente de difusión de hidrógeno en una red de hierro bcc puro recocido [7].

R : constante universal de los gases.

T : temperatura absoluta.

2.5.2. Cálculos de primeros principios (Ab-Initio)

Para calcular posibles configuraciones de equilibrio y las barreras de migración del hidrógeno a través de la red del sistema FeCr se realizaron cálculos de primeros principios sobre la base de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [8] conjuntamente con el método del monómero [9].

La DFT es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema [8]. Existen diversos códigos ab-initio DFT, entre los cuales se encuentra el código SIESTA [10] empleado para realizar los cálculos presentados en esta tesis. El Monómero permite hallar las configuraciones de transición en sistemas atomísticos generales; conocidas las energías y configuraciones del estado activado, es posible estudiar la difusión atómica en metales [9].

Los cálculos se realizaron empleando el código SIESTA [10], basado en la mecánica cuántica, calcula de manera exacta magnitudes relevantes al problema de interés. Esto permite no sólo obtener valores numéricos específicos sino también ganar comprensión sobre los mecanismos importantes a nivel atómico. Cuando se realizan simulaciones con el código SIESTA [10], es necesario contar con los siguientes archivos: 1) archivo de datos de entrada (*input data file*), es el archivo principal, contiene los datos físicos del sistema y los parámetros de la simulación; es escrito en un formato especial llamado .fdf, el cual permite que los datos estén dados en cualquier orden o sean omitidos a favor de valores por defecto; las etiquetas “número de especies”, “número de átomos” y “clasificación de especies químicas” son obligatorias dentro de este archivo; 2) pseudopotencial de los elementos involucrados en el sistema; 3) archivo de coordenadas atómicas, contiene las coordenadas atómicas de todos los átomos pertenecientes al sistema.

La técnica Monómero + SIESTA, es una moderna herramienta que permite estudiar los aspectos negativos del H en algunos aceros. Resumidamente, se emplea el código SIESTA bajo el control de la técnica del Monómero para: determinar estructuras de equilibrio y estados de transición de defectos puntuales asociados al átomo de H en la matriz de Fe (bcc), generar para el sistema FeH una base de datos de energías y fuerzas calculadas con los códigos SIESTA, que explore un amplio conjunto de configuraciones atómicas para calcular configuraciones de equilibrio y activadas del H intersticial, primero en una matriz de Fe (bcc) y luego agregando átomos de Cr y C.

Para efectuar los cálculos se diseñó una supercelda con 54 átomos de Fe con un parámetro de red $a = 2,885 \text{ \AA}$; este parámetro de red fue obtenido a partir de una relajación realizada previamente a un sistema conformado por dos átomos de Fe con un parámetro de red $a = 2,866 \text{ \AA}$ (experimental).

Luego de relajar el sistema, se obtiene el parámetro de red óptimo, $a = 2,885 \text{ \AA}$, el cual se emplea para la realización de los cálculos que se desarrollan en esta tesis. Después de obtener el parámetro de red, se calculó la celda de simulación de 54 átomos de Fe (coordenadas de los 54 átomos), seguido a esto se incorporó al sistema un átomo sustitucional de Cr y finalmente se agregó un átomo de H en un sitio intersticial geométrico, ocupando ya sea un intersticio tetraédrico u octaédrico; seguidamente se incorporó un segundo átomo intersticial de H. La configuración inicial se ilustra en la Figura 2.3, donde se muestran las posiciones en las cuales se ubica el átomo intersticial de hidrógeno.

Se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el término de intercambio y correlación, una energía de corte de 450 Ry y una grilla de $7 \times 7 \times 7$ puntos k en la Zona de Brillouin. Se consideró que el sistema alcanza la relajación cuando las fuerzas están por debajo de $4 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ y se usó el criterio de convergencia de $DM < 0,001$ para la matriz densidad. Se emplearon bases polarizadas (DZP) para el Cr y el H y otra optimizada para el Fe [11]. Todos los cálculos se realizaron a volumen constante.

Se calcularon las energías de unión de diferentes configuraciones atómicas del H intersticial en sitios octaédricos (O) y tetraédricos (T) en presencia de un átomo de Cr sustitucional para analizar la interacción del Hidrógeno con la red de Fe, como se muestra en la Figura 2.3. La diferencia de energía, $\Delta E = E_O - E_T$ de las diferentes configuraciones estudiadas, permitió identificar los sitios preferenciales para el hidrógeno. Las barreras de migración se calcularon con el Método del monómero [9] acoplado al código ab-initio SIESTA [10]. El Monómero es una técnica numérica que explora la superficie de energía potencial del cristalito en sus $3N$ coordenadas de posición, buscando un estado activado. Geométricamente, el estado activado corresponde a un punto de ensilladura en la curva de energía, es decir, un estado de fuerza nula en el que la coordenada de reacción tiene asociada una curvatura negativa [12]. Estos puntos de ensilladura corresponden a las barreras de energía por las que debe pasar el sistema para cambiar de una configuración de equilibrio a otra, en este caso en particular, para que el defecto cambie de configuración y/o se traslade de un punto del cristalito a otro. De aquí resultan tanto la altura de las barreras como el detalle de su estructura.

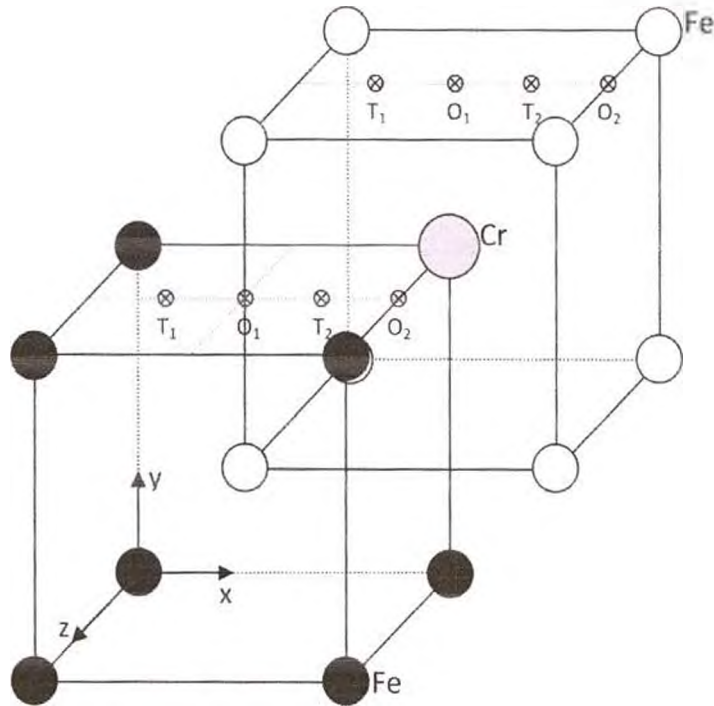


Figura 2.3. Sitios tetraedrales y octaedrales de la red de Fe en presencia de Cr.

2.6. Referencias

- [1] P. Bruzzoni, "Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas"; Tesis Doctoral, UBA (2003), Capítulo 4.
- [2] M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium"; Proc. Roy. Soc., Vol. A 270 (1962), p. 90–102.
- [3] P. Bruzzoni, "Permeación de hidrógeno en aceros"; HYFUSEN 2005, San Carlos de Bariloche (2005), p. 1-15.
- [4] P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni and P. Bruzzoni, "Hydrogen trapping in an API 5L X60 Steel"; Corrosion Science, Vol. 54 (2012), p. 106-118.
- [5] A. McNabb and P.K. Foster, "A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels"; Transactions of the metallurgical society of AIME, Vol. 227 (1963), p. 618-626.
- [6] R.A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel"; Acta Metallurgica, Vol. 18 (1970), p. 147-157.
- [7] E. Riecke und K. Bohnenkamp, "Über den Einfluß von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion"; Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 75 (1984), p. 76-81.

- [8] D.S. Sholl and J.A. Steckel, "Density Functional Theory: A Practical Introduction"; Ed. John Wiley & Sons, Inc., United States of America (2009), Chapter 1.
- [9] V.P. Ramunni, M.A. Alurralde and R.C. Pasianot, "Search of point defect transition states in hcp twin boundaries: The monomer method"; Physical Review B, Vol. 74 (2006), p. 054113.
- [10] E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal and J.M. Soler, "The Siesta method; developments and applicability"; Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 20 (2008), p.64208.
- [11] C.C. Fu and F. Willaime, "First principles calculations in iron: structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modeling"; Comptes Rendus Physique, Vol. 9 (2008), p. 335-342.
- [12] V.P. Ramunni, R.C. Pasianot and P. Bruzzoni, "Search of hydrogen transition states on α -Fe: the monomer adapted to first principles calculations"; Physica B: Condensed Matter, Vol. 404 (2009), p. 2880-2882.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Observaciones Microestructurales

A continuación se presentan las micrografías obtenidas de los diferentes materiales en cada una de las condiciones metalúrgicas estudiadas. En el caso del acero P91, la observación microestructural se realizó tanto por microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) como por microscopía electrónica de barrido con cañón por emisión de campo (FEG-SEM). Para el acero T9 y la aleación Fe – 9 %Cr las observaciones se realizaron sólo por microscopía electrónica de barrido convencional.

3.1.1. Acero P91

✓ **Estado metalúrgico de recepción (AR):** de acuerdo a las informaciones del fabricante, el tratamiento al que fue sometido este material en planta consistió en una austenización a 1060 °C con posterior enfriamiento al aire (normalizado), seguida de un revenido a 780 °C durante 40 minutos, con la intención de obtener martensita revenida. En efecto, la microestructura del material en su condición inicial (material “As Received”) consiste en una martensita revenida. La Figura 3.1a corresponde a una micrografía de FEG-SEM del material “As Received”, donde pueden apreciarse los bordes de los antiguos granos austeníticos -con tamaño de grano heterogéneo- decorados por partículas precipitadas. Las partículas alineadas a lo largo de los bordes de los antiguos granos austeníticos son globulares y alargadas y presentan tamaños de 100 a 500 nm. Dentro de los antiguos granos austeníticos también se observan partículas globulares similares a las observadas en los bordes de grano, de 100 a 200 nm de tamaño y partículas más alargadas de 100 a 300 nm de longitud. También pueden observarse precipitados de menor tamaño, entre 10 y 30 nm, con morfología tanto alargada como globular. La forma en que se alinean estas partículas dentro de los ex granos austeníticos permite presumir que se trata de una martensita en listones. Dentro de los antiguos granos austeníticos pueden apreciarse zonas con diferentes morfologías, una rugosa y una lisa, producto del ataque químico. En la Figura 3.1b se detalla esta diferencia.

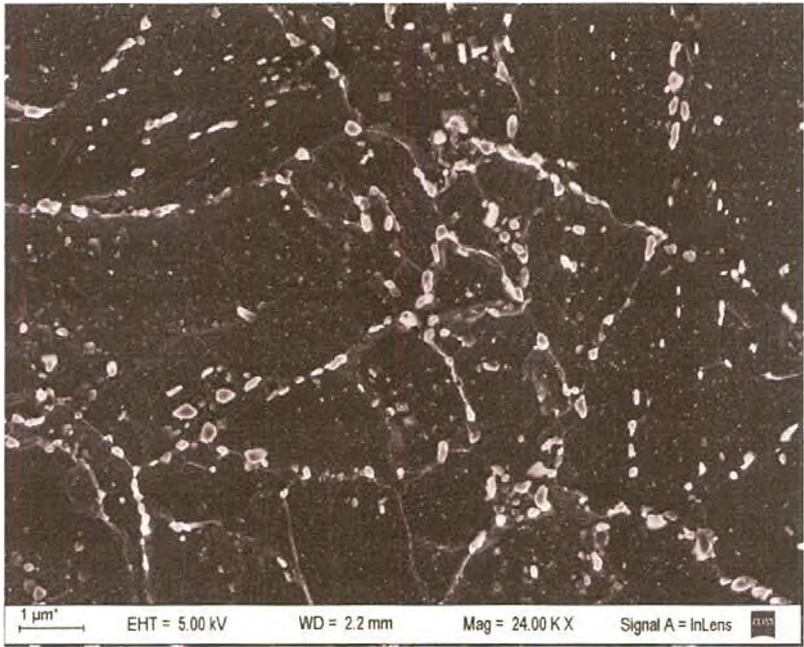


Figura 3.1a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición AR, FEG-SEM.

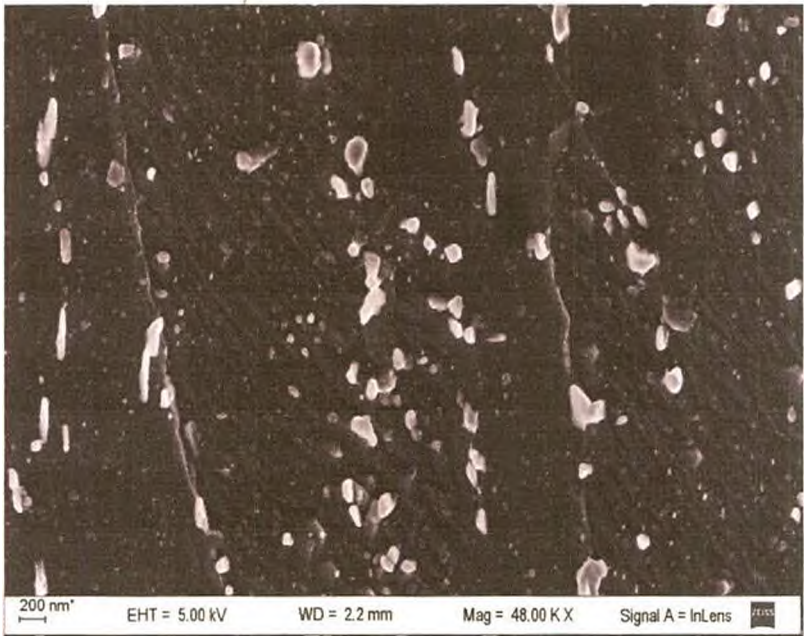


Figura 3.1b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición AR, FEG-SEM. Pueden apreciarse las regiones con morfología lisa y rugosa.

- ✓ **Estado metalúrgico normalizado (AC):** la microestructura del material en esta condición metalúrgica corresponde a una martensita en listones, tal como puede apreciarse en las Figuras 3.2a y 3.2b. En estas micrografías se observan grupos o paquetes de regiones alargadas y paralelas entre sí, de 5 μm a 30 μm de longitud y 0,5 μm a 5 μm de ancho. Estas regiones

presentan una morfología de agujas y están delimitadas por bordes que tienen un ancho entre 100 nm y 300 nm, los cuales son más resistentes al ataque metalográfico y aparecen sobre relieve respecto a la matriz. En el interior de esas regiones se observan partículas precipitadas, por lo general alargadas, de aproximadamente 100 nm de longitud. La mayoría de estos precipitados presentan una o dos orientaciones preferenciales dentro de cada región. Al observar las partículas alargadas con mayor magnificación (Figura 3.2b), se puede apreciar que su morfología es irregular. Asimismo, en la Figura 3.2c pueden observarse las diferentes orientaciones de los paquetes.

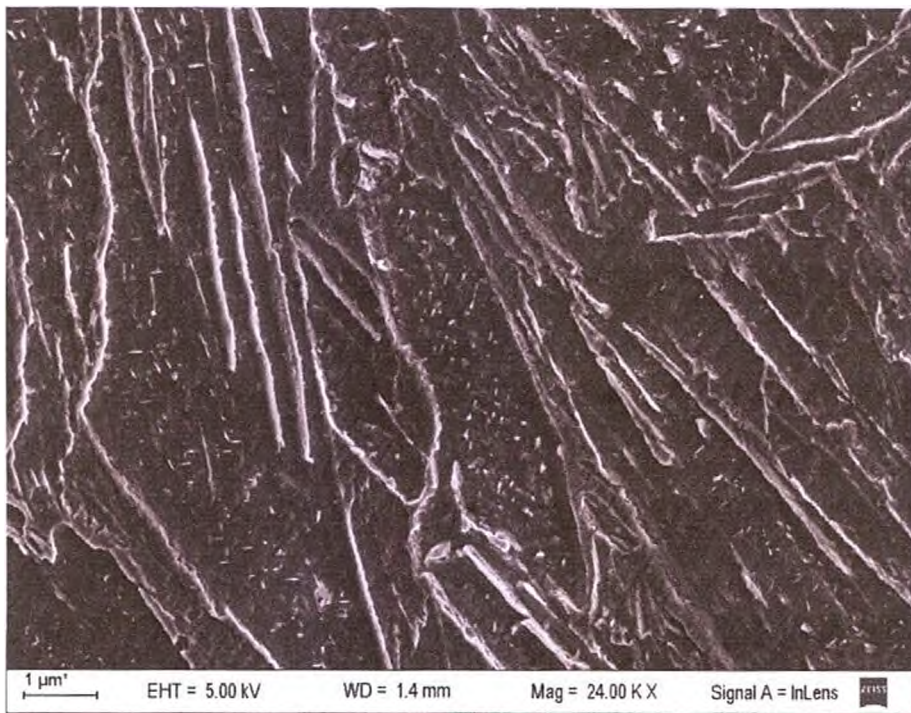


Figura 3.2a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición AC, FEG-SEM.

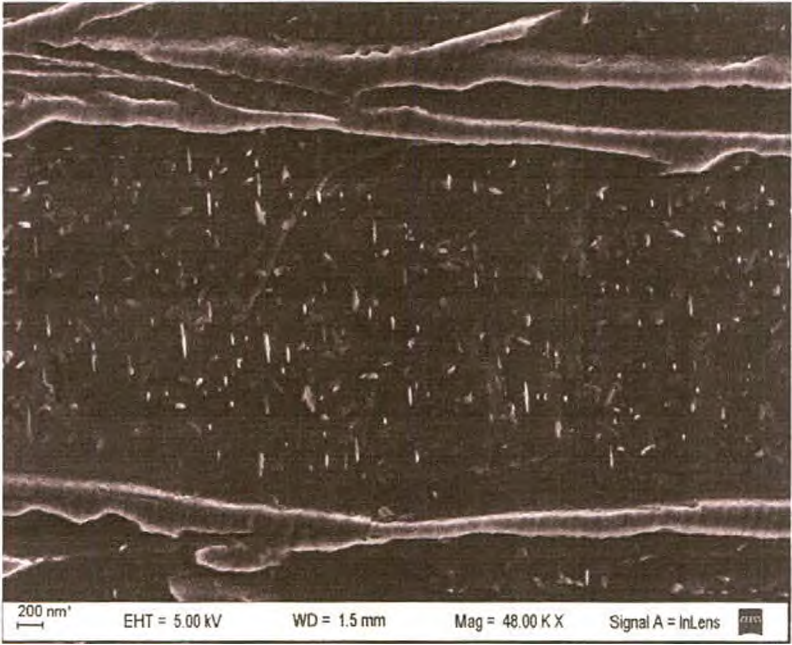


Figura 3.2b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición AC, FEG-SEM.

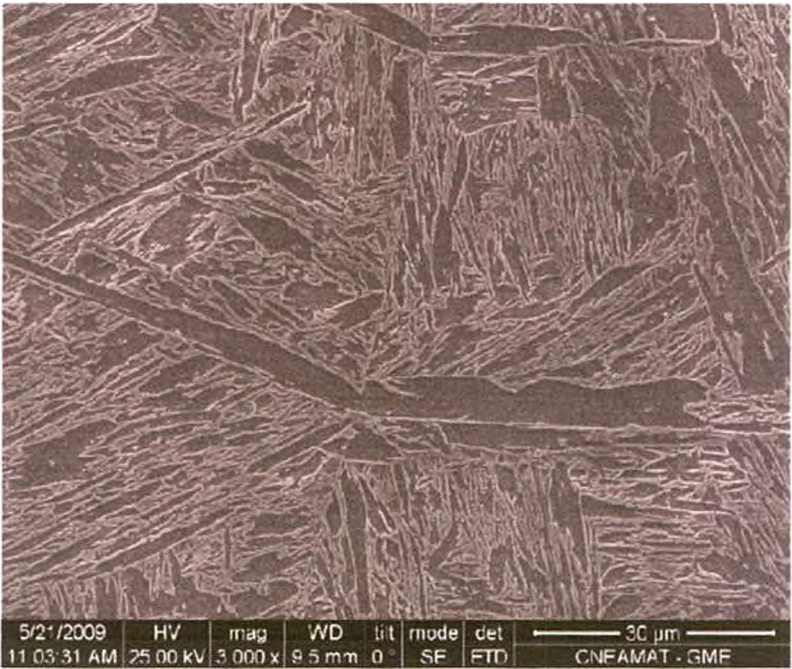


Figura 3.2c. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición AC, SEM.

- ✓ **Estado metalúrgico revenido:** A partir de la condición AC descrita anteriormente se obtuvieron nuevas condiciones metalúrgicas mediante tratamientos de revenido a las siguientes temperaturas: 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. Las microestructuras obtenidas son descritas a continuación.

Revenido a 300 °C y 400 °C (R300 y R400): una microestructura típica de martensita en listones puede observarse en las Figuras 3.3a y 3.3b, que corresponden al material en la condición R300. Se aprecian los bordes del antiguo grano austenítico, los bordes de paquetes y los bordes de bloques. Algunos bordes presentan una forma irregular con un ancho variable del orden de 0,1 a 0,5 μm . Estos bordes, también observados en la condición AC, podrían corresponder a austenita retenida. Además, esta condición metalúrgica presenta pequeños precipitados dentro de los listones de martensita; estos precipitados tienen tamaños y morfologías diversas siendo mayoritaria la de bastones, con una longitud del orden de 100 a 200 nm y un ancho de 20 a 30 nm. En la Figura 3.3c, pueden apreciarse hasta tres direcciones diferentes en la orientación de estos precipitados. Esta orientación cambia al pasar de un ex grano austenítico a otro y también cambia en diferentes regiones dentro de un mismo ex grano austenítico. De acuerdo a la morfología y a las zonas donde se encuentran, parecería que se trata de los mismos precipitados observados en la condición metalúrgica AC, observando crecimiento de los mismos respecto a la condición mencionada.

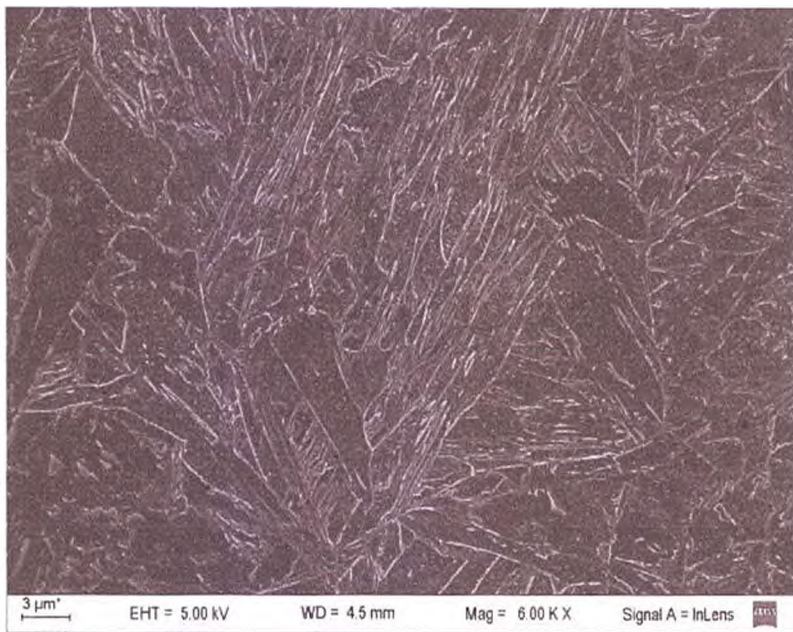


Figura 3.3a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R300, FEG-SEM.

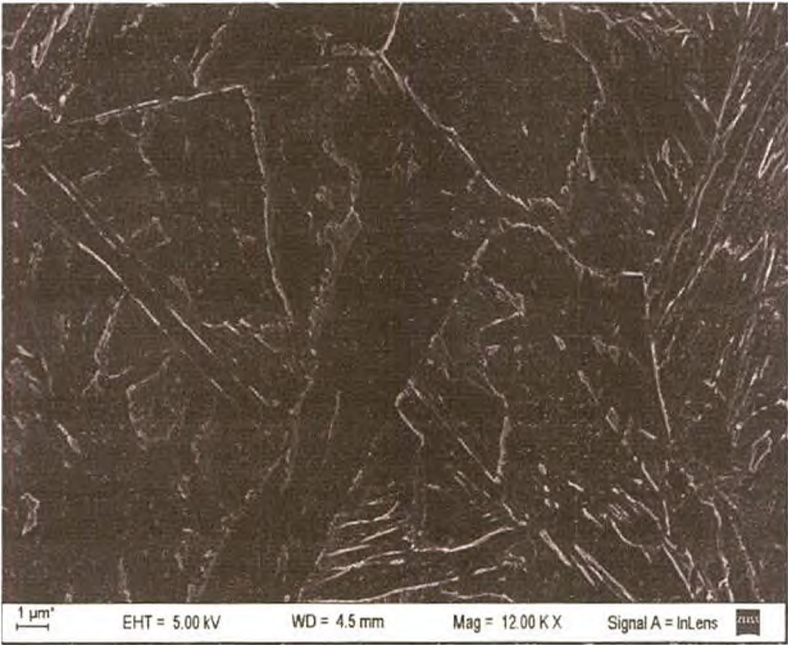


Figura 3.3b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R300, FEG-SEM.

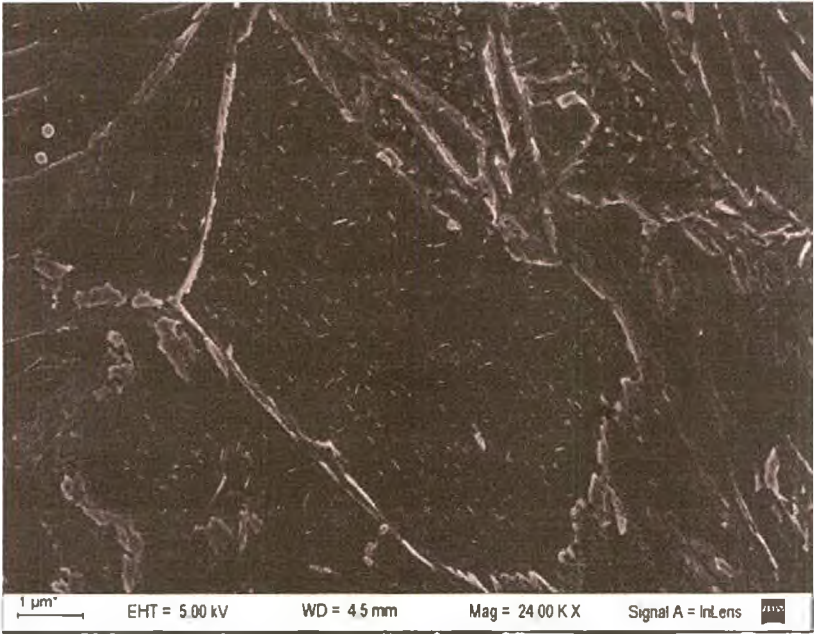


Figura 3.3c. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R300, FEG-SEM. Pueden observarse las diferentes orientaciones de las partículas precipitadas.

La microestructura del acero P91 en la condición R400, observada con el microscopio SEM, presenta características morfológicas similares a las de la condición R300 aunque con una proporción mucho mayor de partículas precipitadas. La microestructura de esta condición metalúrgica es ilustrada en las Figuras 3.4a y 3.4b.

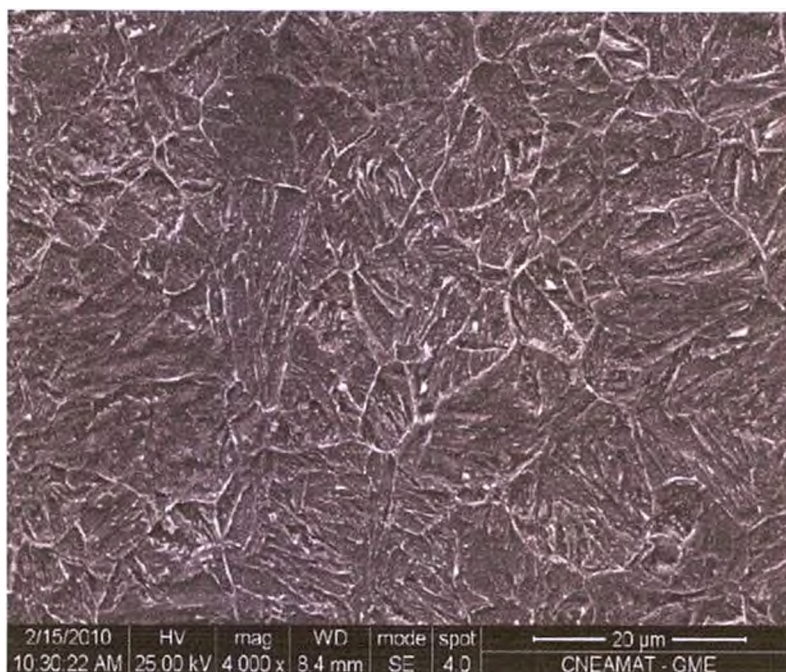


Figura 3.4a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R400, SEM.

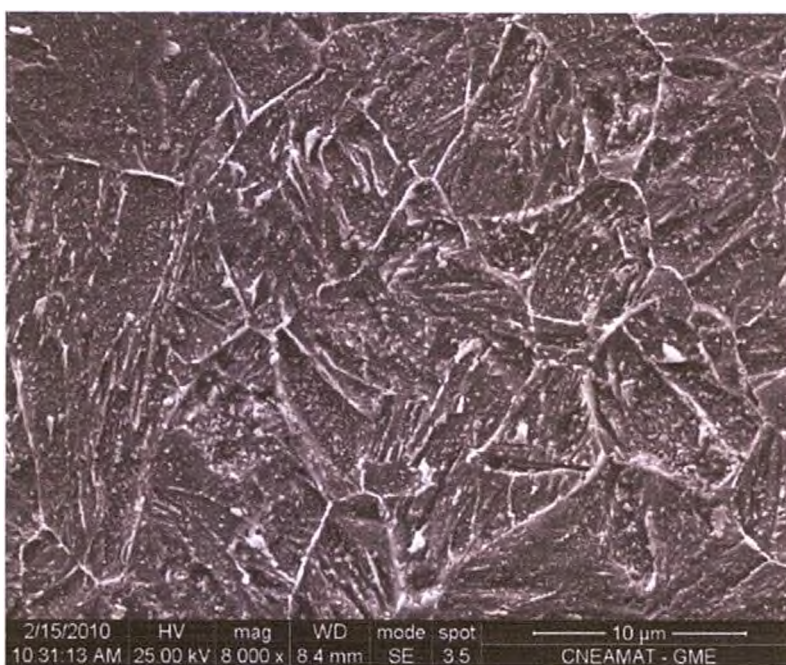


Figura 3.4b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R400, SEM.

Revenido a 500 °C (R500): en la Figura 3.5a, correspondiente a la muestra en la condición R500, se puede apreciar una microestructura en la que todavía se advierten los rasgos característicos de la condición AC: antiguos granos austeníticos de hasta 100 μm de tamaño y dentro de ellos paquetes que contienen bloques de orientación similar. Se observan precipitados de diferentes

tamaños y formas que decoran los bordes del antiguo grano austenítico y los límites de regiones dentro del grano, siendo predominantes los de forma globular alargada. En el interior de los granos y de dichas regiones se observa una alta cantidad de finos precipitados que presentan una morfología alargada, la cual permite diferenciar la disposición de éstos en orientaciones bien definidas; pueden reconocerse hasta tres orientaciones diferentes en cada región. La longitud de estas partículas es de 100 a 200 nm y su ancho de 10 a 20 nm. También se observan dentro de estas regiones pequeñas partículas globulares con tamaños iguales o menores a 50 nm. Por el aspecto de las micrografías, la condición R500 aparenta ser, entre todas las condiciones estudiadas, la que mayor cantidad de partículas precipitadas presenta. Las Figuras 3.5b y 3.5c permiten observar con mayor detalle estas apreciaciones

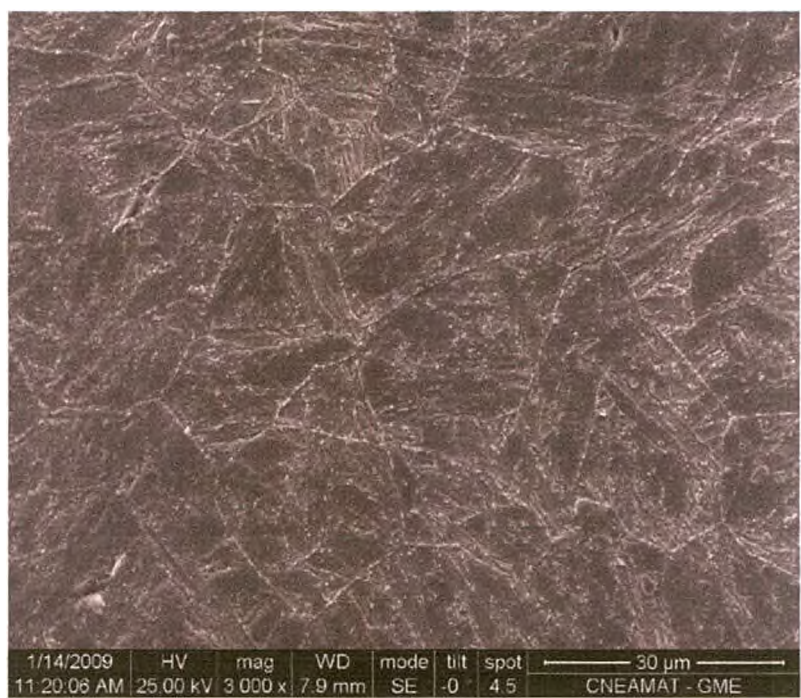


Figura 3.5a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R500, SEM.

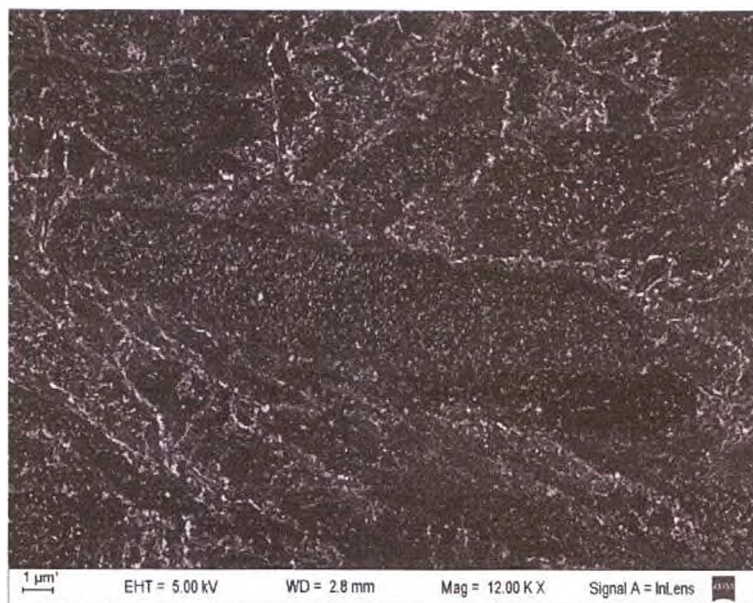


Figura 3.5b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R500, FEG-SEM. Se pueden apreciar las partículas precipitadas.

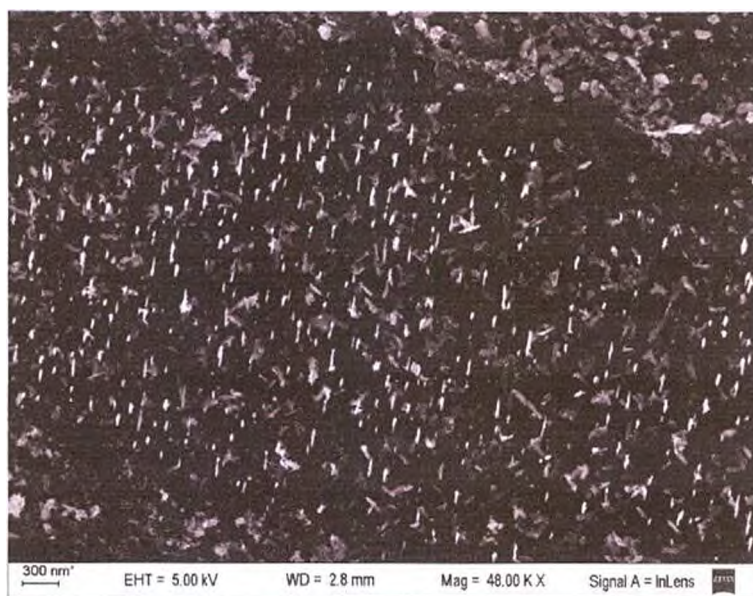


Figura 3.5c. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R500, FEG-SEM. Se pueden apreciar las diferentes orientaciones de las partículas precipitadas.

Revenido a 600 °C (R600): la microestructura de la muestra R600 reveló gran cantidad de precipitados en forma de bastones, de características similares en forma y tamaño a los encontrados en las muestras revenidas a menores temperaturas. Además, se observaron partículas de tipo globular y de tamaños del orden de 200 nm, que están ubicadas principalmente en los bordes del antiguo grano austenítico y en menor medida dentro de los

granos; en las Figuras 3.6a y 3.6b puede apreciarse muy bien la distribución de las partículas precipitadas. La cantidad de precipitados con el revenido a 600 °C, aunque inferior a los de la condición R500, es notoriamente mayor que la observada con los revenidos a 300 °C y 400 °C. Además, si bien existen orientaciones preferenciales, éstas no se definen tan bien como las observadas después de los revenidos a 300 °C y 400 °C.



Figura 3.6a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R600, FEG-SEM.

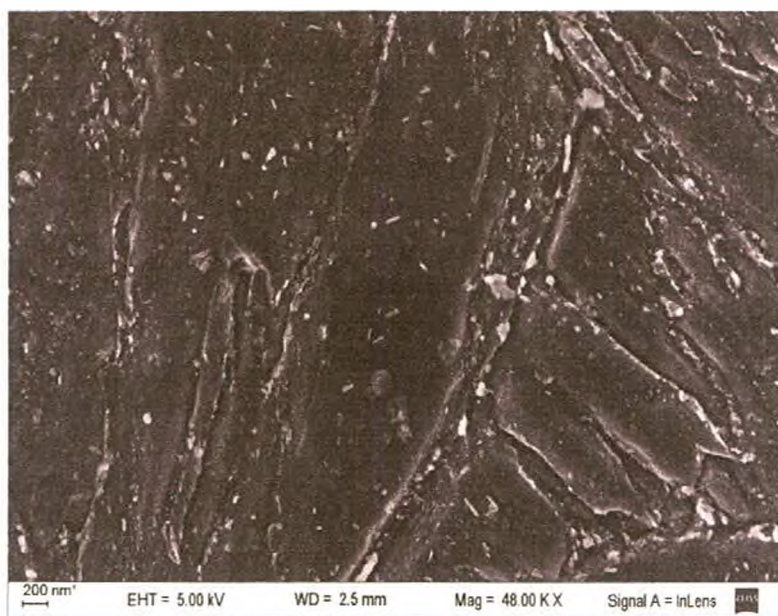


Figura 3.6b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición R600, FEG-SEM.

- ✓ **Estado metalúrgico transformado a ferrita (FC):** Las Figuras 3.7a y 3.7b corresponden a una matriz completamente ferrítica proveniente del tratamiento FC. En estas micrografías se observan granos ferríticos con un tamaño comprendido entre 5 y 50 μm aproximadamente. Se aprecia además, la presencia de gruesos carburos precipitados de forma irregular que decoran el borde de grano ferrítico y precipitados de igual y menor tamaño dentro de estos granos. La longitud de los precipitados más grandes varía desde 0,5 μm hasta 5 μm y el ancho varía entre 0,5 μm y 1 μm ; mientras que los precipitados más pequeños presentan forma globular con tamaños de 10 nm a 50 nm.

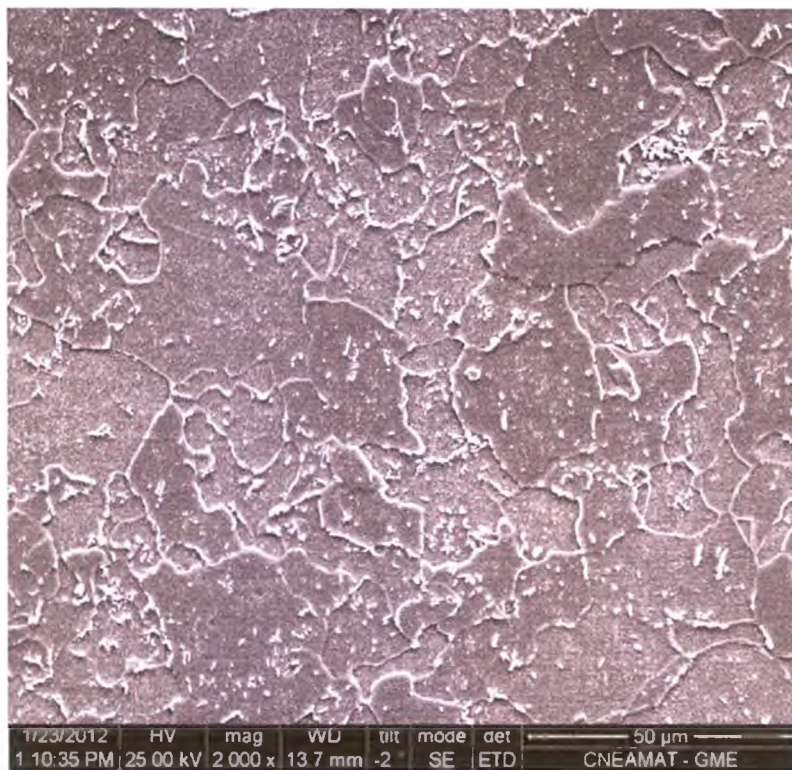


Figura 3.7a. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición FC, SEM.

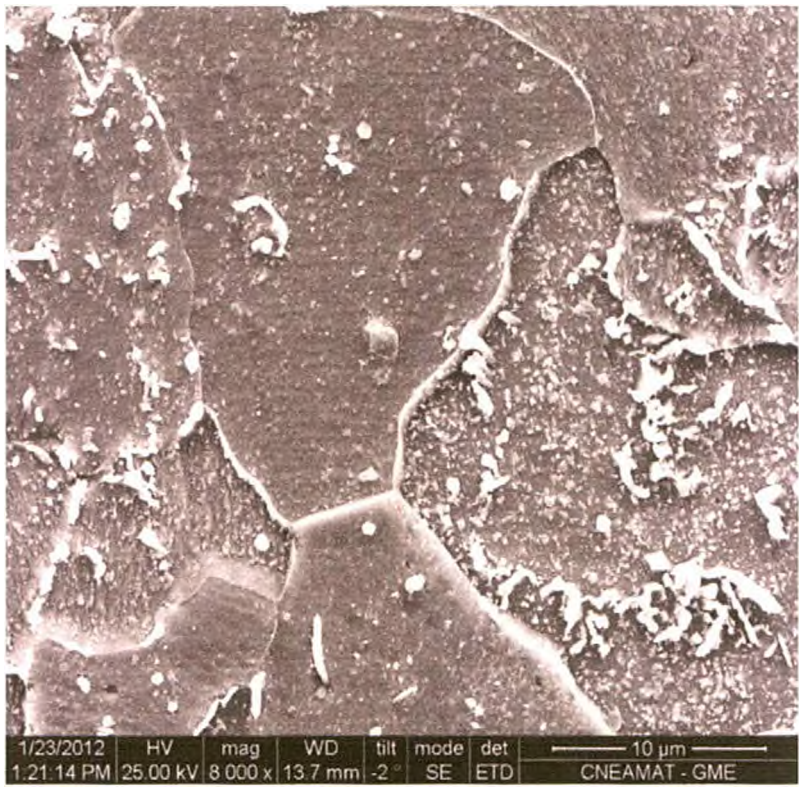


Figura 3.7b. Micrografía correspondiente al acero P91 en condición FC, SEM

3.1.2. Acero T9

✓ **Estado metalúrgico normalizado (AC):** la microestructura de esta muestra consiste en una martensita en listones, que es presentada en las Figuras 3.8a y 3.8b. En estas figuras pueden observarse paquetes de regiones alargadas con orientaciones diferentes dentro de cada paquete. Conjuntos de estas regiones están limitados por el borde del antiguo grano austenítico, que presenta un tamaño heterogéneo. En el interior de los paquetes, se observa la presencia de pequeñas partículas precipitadas. Esta microestructura es muy similar a la observada para el acero P91 en la misma condición metalúrgica. Las regiones alargadas presentan una longitud variable, que va desde 5 µm hasta 35 µm.



Figura 3.8a. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición AC, SEM.

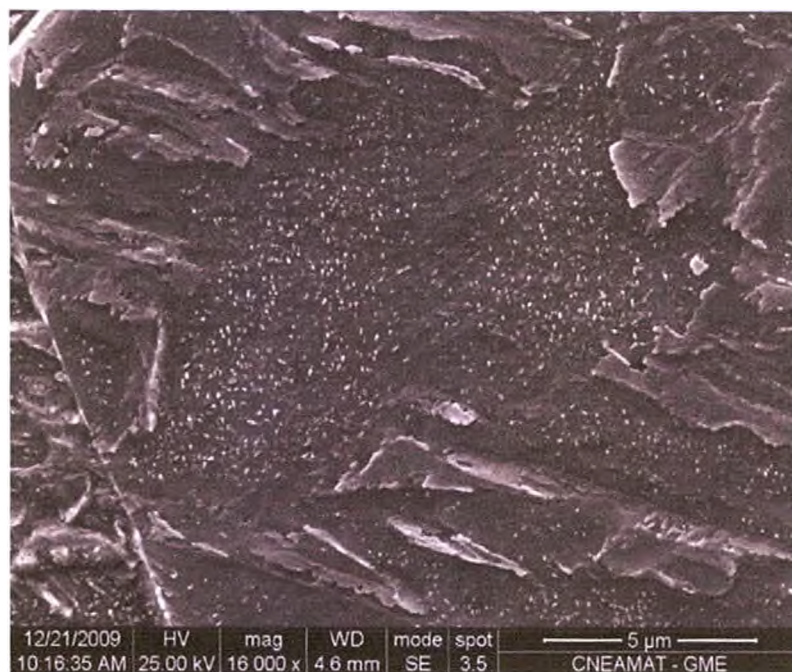


Figura 3.8b. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición AC, SEM.

- ✓ **Estado metalúrgico revenido:** Al igual que el acero P91, el acero T9 recibió tratamientos de revenido a las temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C a partir de la condición AC. Sobre el acero T9 en la condición AC se realizó además un tratamiento de revenido a 780 °C con el objeto

de contar con una condición semejante a la condición AR del acero P91. La microestructura de cada una de las condiciones metalúrgicas obtenidas es descrita a continuación.

Revenidos a 300 y 400 °C (R300 y R400): la Figura 3.9a corresponde a una micrografía del acero T9 en la condición R300, en la cual puede apreciarse una microestructura característica de martensita en listones. Pueden observarse los bordes del ex grano austenítico con un tamaño heterogéneo. Micrografías obtenidas a mayores aumentos evidenciaron la presencia de pequeñas partículas precipitadas decorando estos bordes y dentro de los granos, tal y como puede observarse en la Figura 3.9b. Las regiones alargadas observadas en la muestra AC persisten en esta condición metalúrgica y están contenidas dentro de los granos austeníticos anteriores presentándose con diferentes orientaciones.



Figura 3.9a. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R300, SEM.

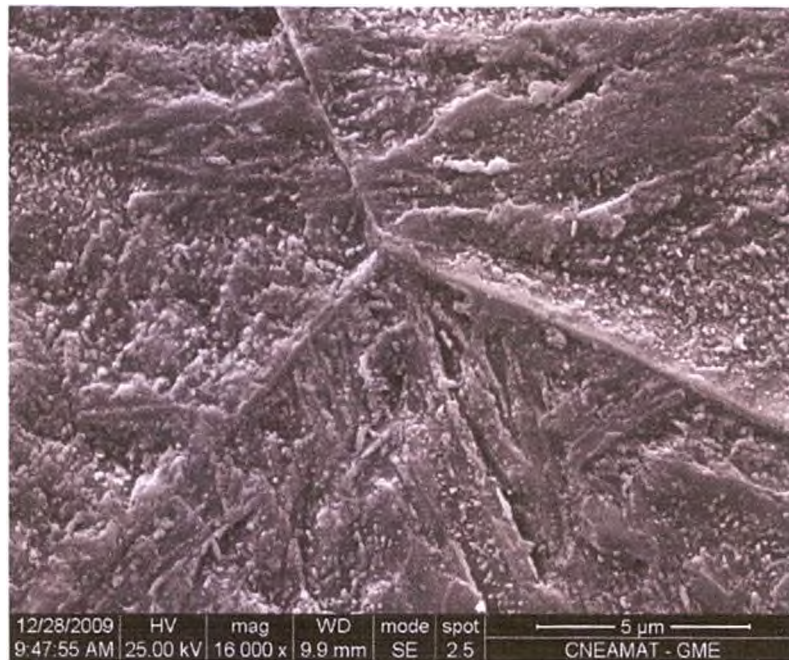


Figura 3.9b. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R300, SEM.

La microestructura del material en condición R400 es bastante similar a la observada en la muestra revenida a 300 °C. Las regiones alargadas mencionadas anteriormente se presentan de nuevo en esta condición metalúrgica al igual que las finas partículas precipitadas tal como se muestra en las Figuras 3.10a y 3.10b.

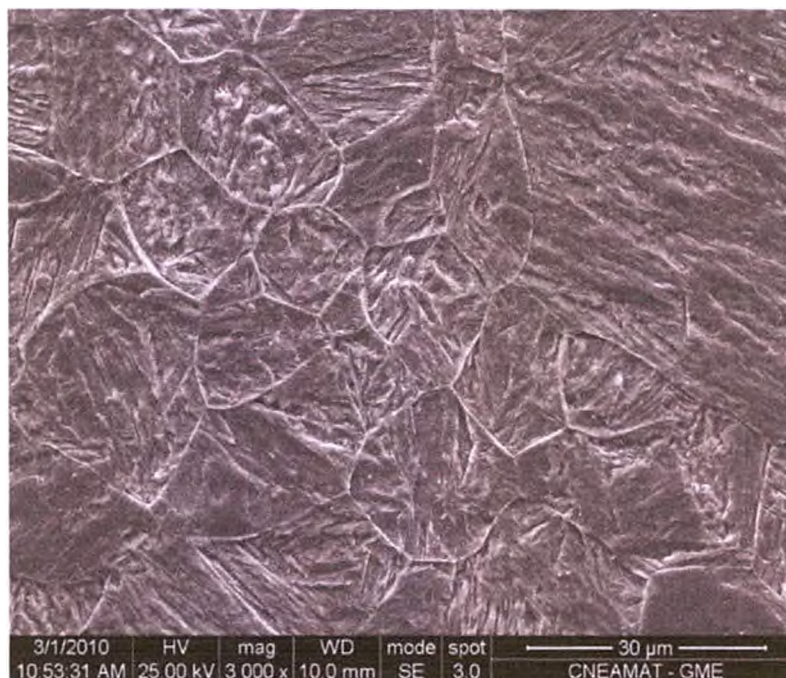


Figura 3.10a. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R400, SEM.

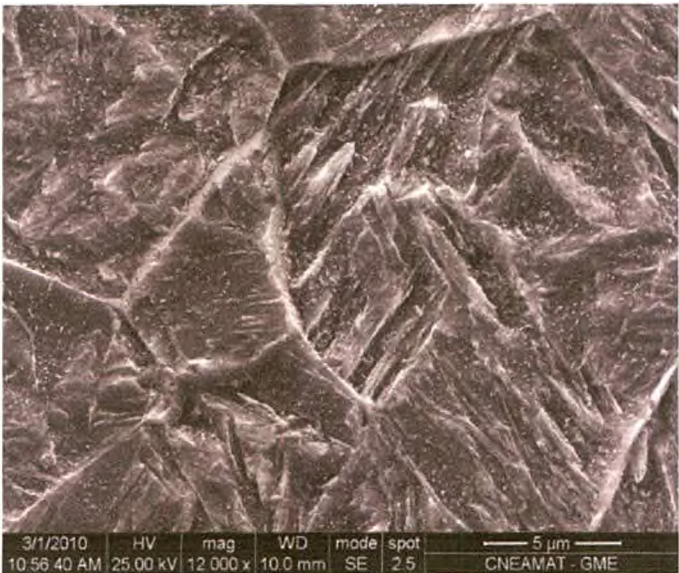


Figura 3.10b. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R400, SEM.

Revenido a 500 °C (R500): en esta condición metalúrgica, se obtuvo una microestructura que aún conserva características propias del material en condición AC. Se observan antiguos granos austeníticos y dentro de ellos, al igual que en el acero P91 paquetes que contienen bloques, en este caso orientados en diversas direcciones. La presencia de una gran cantidad de partículas precipitadas también puede observarse. Se advierten zonas en las que la transformación de la martensita fresca en martensita revenida ha sido mayor y es en estas zonas donde se aprecia mayor cantidad de finos precipitados. Lo anterior, puede observarse en las Figuras 3.11a y 3.11b.

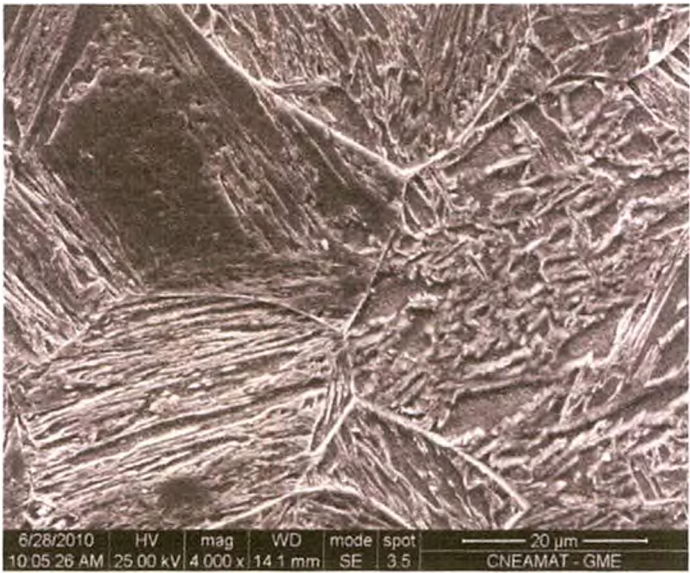


Figura 3.11a. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R500, SEM.

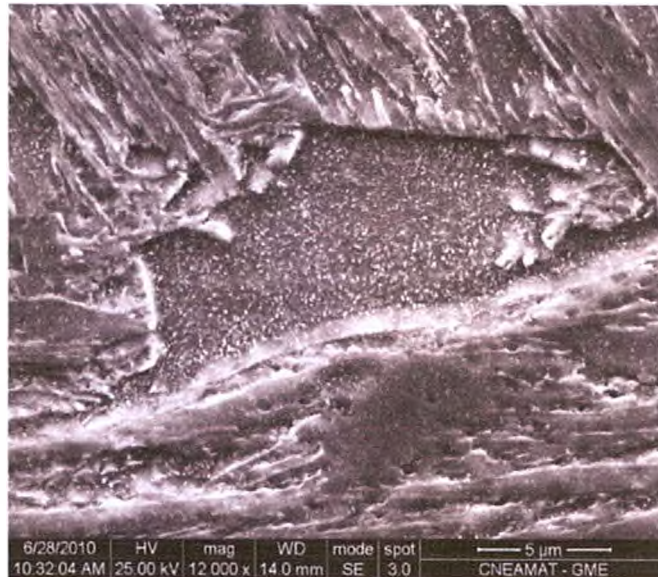


Figura 3.11b. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R500, SEM.

Revenido a 600 °C (R600): Al comparar la microestructura presentada en la Figura 3.12a con las descritas anteriormente, se observa que la transformación de la martensita ha ido avanzando, así, en esta micrografía se observa mayor cantidad de partículas precipitadas y las zonas paralelas de diversas orientaciones definidas como paquetes cada vez están presentes en menor proporción. Persiste además la presencia de partículas precipitadas que decoran los bordes del antiguo grano austenítico, tal como se observa en la Figura 3.12b. Estas partículas en su mayoría parecen tener una forma globular; sin embargo, esto no puede ser afirmado a cabalidad ya que no se cuenta con observaciones a mayores magnificaciones como en el caso del acero P91.

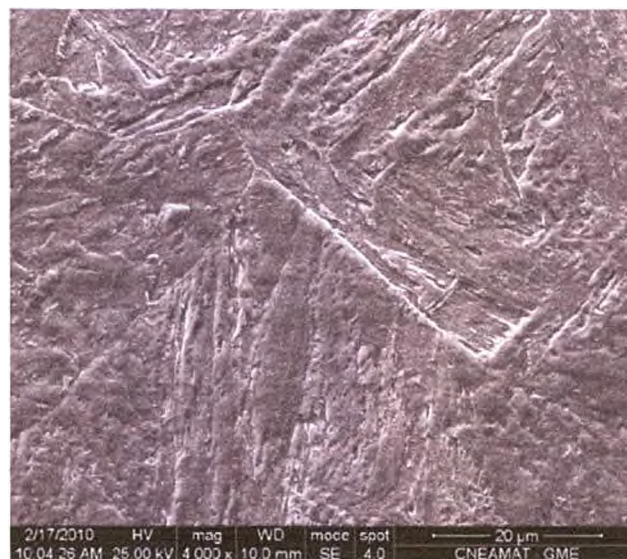


Figura 3.12a. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R600, SEM.

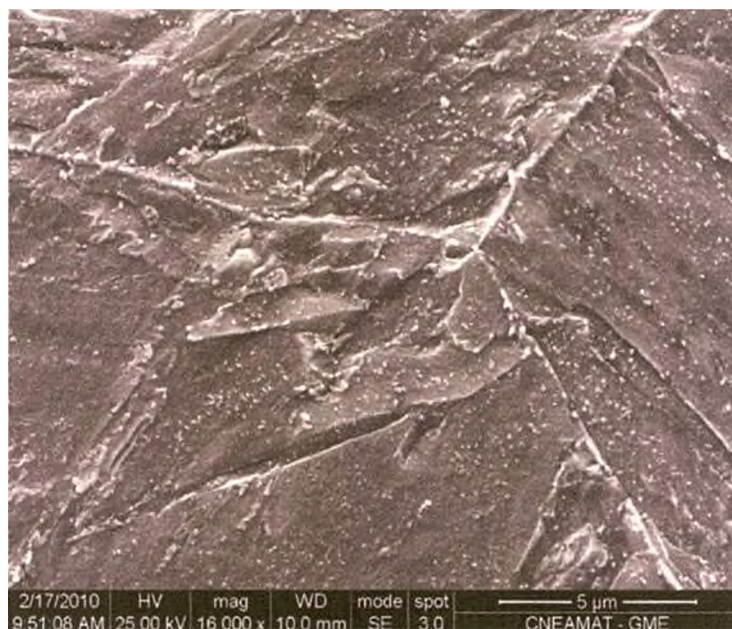


Figura 3.12b. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R600, SEM.

Revenido a 780 °C (R780): Este tratamiento se realizó a fin de obtener una condición metalúrgica similar a la de servicio y que correspondiera a la condición de recepción del acero P91 a fines de comparación. La Figura 3.13a corresponde a una micrografía del material en esta condición metalúrgica. Esta microestructura corresponde a la última etapa de la evolución de la transformación de la martensita obtenida en la muestra AC, ya que fue el último tratamiento realizado a partir de las muestras antes mencionadas y a la mayor temperatura de revenido empleada en esta tesis. De acuerdo a esto y a lo descrito en el estado de revenido a 600 °C, se observa una notoria disminución de las zonas alargadas características de la martensita en listones. La gran cantidad de partículas precipitadas que se observan, parecen haber precipitado en los bordes de estas zonas pre-existentes y como en las demás muestras en el borde del antiguo grano austenítico. Se observan precipitados con diversas morfologías, siendo predominante la globular y después de ésta la de precipitados alargados en forma de bastones. El detalle de estos últimos puede observarse en la Figura 3.13b.

En general, con los diferentes tratamientos de revenido se evidencia que al aumentar la temperatura de este tratamiento, aumenta la cantidad de carburos precipitados, se hacen más apreciables y definidos los bordes de listones y se favorece más la transformación de la martensita.

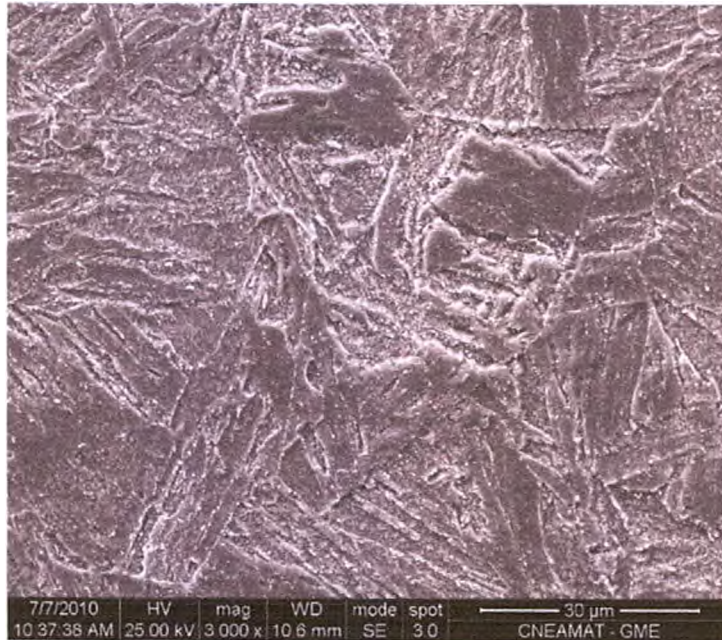


Figura 3.13a. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R780, SEM.

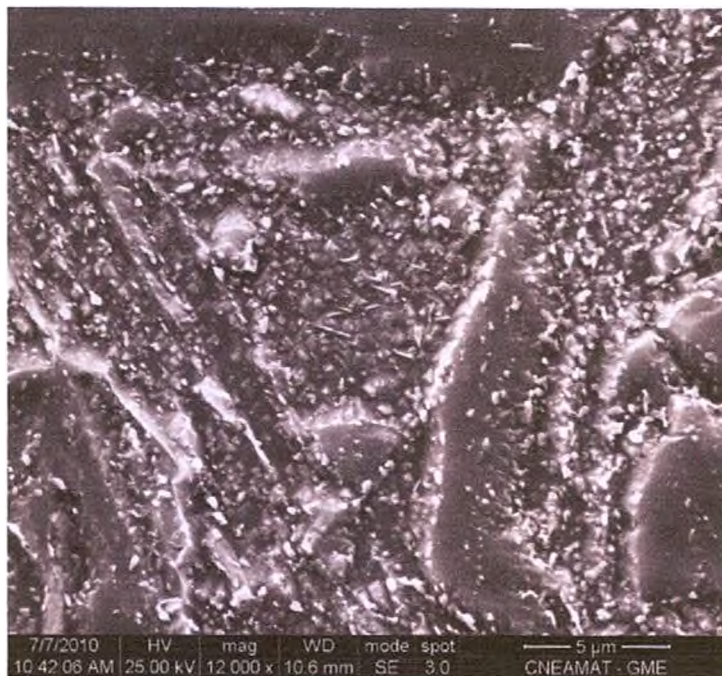


Figura 3.13b. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición R780, SEM. Se pueden apreciar diferentes morfologías de las partículas precipitadas.

- ✓ **Estado metalúrgico recocido (FC):** La Figura 3.14 corresponde a una micrografía del acero T9 después de haber sido sometido a un tratamiento de recocido a 775 °C durante 4 horas, previa austenización a 970 °C durante 40 minutos; el enfriamiento de 970 °C a 775 °C fue realizado en horno al igual que en enfriamiento final hasta temperatura ambiente. En esta figura pueden

observarse bordes del antiguo grano austenítico bien delimitados. Se observan granos grandes y la presencia de pequeños precipitados en el interior de estos. Las micrografías sugieren que la transformación a ferrita aún no se ha completado y revelan una microestructura muy similar a la obtenida para la condición AC, por lo tanto como se aprecia en las micrografías presentadas, la microestructura es muy similar a la de una martensita en listones. Este punto es importante ya que para efectos de comparación de los diferentes resultados con la muestra FC del acero P91 no podrá hacerse discusión, debido a la diferencia microestructural ya que en este caso no se tiene la microestructura de una matriz ferrítica con carburos precipitados como se esperaba.

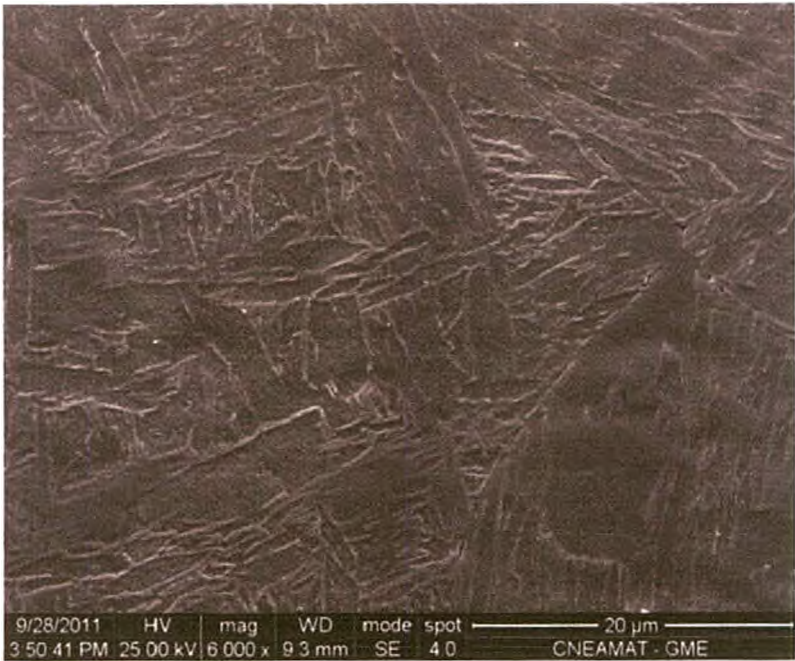


Figura 3.14. Micrografía correspondiente al acero T9 en condición FC, SEM.

3.1.3. Aleación Fe - 9 %Cr

- ✓ **Estado metalúrgico recocido (AFC):** La Figura 3.15a corresponde a una micrografía de la aleación Fe – 9 %Cr donde puede observarse una estructura ferrítica con un tamaño de grano heterogéneo y algunas partículas que decoran estos bordes. En la Figura 3.15b puede observarse con más detalle las partículas mencionadas.

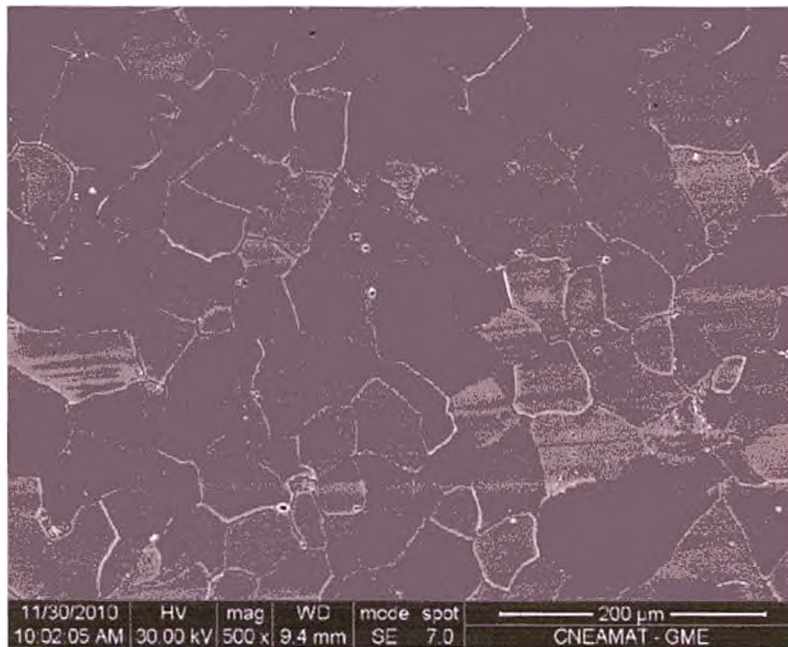


Figura 3.15a. Micrografía correspondiente a la aleación Fe-9%Cr en condición AFC, SEM

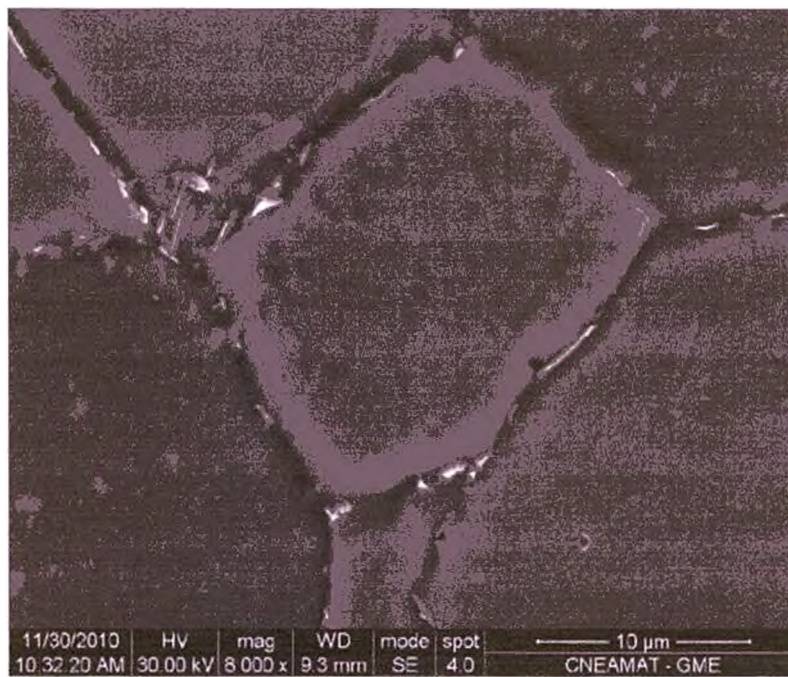


Figura 3.15b. Micrografía correspondiente a la aleación Fe-9%Cr en condición AFC, SEM.

3.2. Microdureza

Los valores de microdureza obtenidos para los tres materiales en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas son presentados en la Tabla 3.1. Los valores reportados en esta tabla corresponden al promedio de las mediciones realizadas. Se tomaron entre cuatro y seis valores de dureza a cada muestra. Estos resultados arrojaron una dispersión en los valores de dureza medidos para una misma probeta, esta dispersión, expresada como desviación estándar, se presenta como cotas de error en la Tabla 3.1 y se ilustra en la Figura 3.16.

Tabla 3.1. Valores de Dureza (HV).

CONDICIÓN METALÚRGICA	MATERIAL Y VALOR DE DUREZA (HV)		
	T9	P91	Aleación Fe-9 %Cr
AC	495,2 ± 10,2	505,0 ± 4,6	-
R300	481,0 ± 1,7	465,6 ± 11,2	-
R400	473,0 ± 14,8	506,5 ± 6,4	-
R500	512,3 ± 8,5	409,0 ± 12,6	-
R600	347,0 ± 8,6	404,3 ± 6,9	-
R780	245,5 ± 4,1	-	-
AR	-	270,0 ± 4,3	-
FC	446,0 ± 13,0	181,3 ± 2,9	-
FCD	541,5 ± 14,2	375,0 ± 11,4	-
AFC	-	-	108,7 ± 9,6

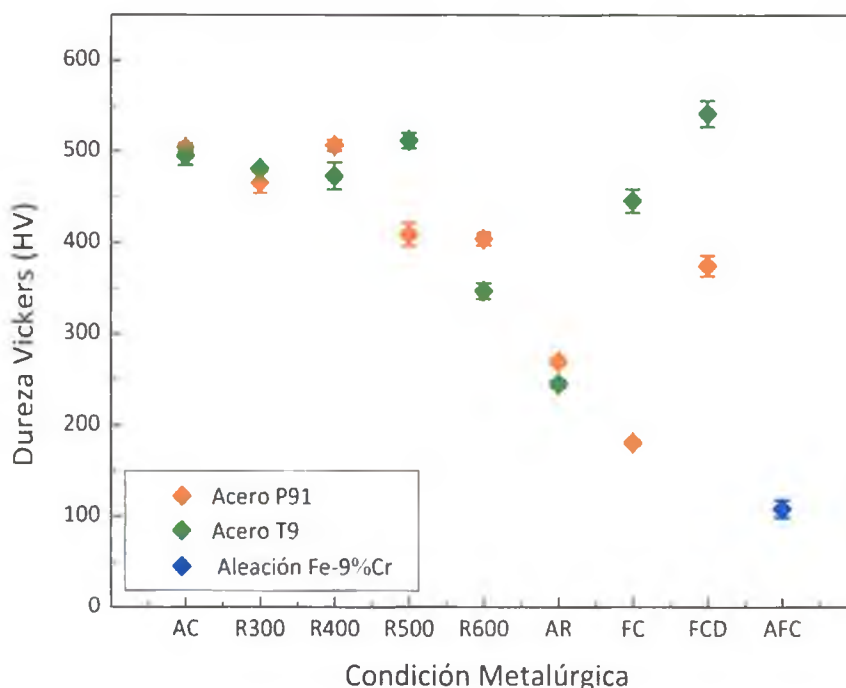


Figura 3.16. Valores de dureza y desviación estándar para los 3 materiales estudiados. El valor de abscisas “AR” debe interpretarse como “condición de recepción” para el acero P91 y como “revenido a 780 °C” para el acero T9.

En la Figura 3.16 se evidencia que los materiales en condición AC con estructura martensítica presentan un valor de dureza mayor que el que presentan las muestras en los demás estados metalúrgicos, atribuida a la alta densidad de dislocaciones propia del material templado sin revenir. Los valores mínimos de dureza fueron los medidos en las muestras recocidas que han transformado a ferrita en el acero P91 y en las muestras revenidas a 780 °C en el caso del acero T9. Para este último se esperaba el mínimo valor de dureza de todo el conjunto de muestras para la condición FC al igual que en el P91; el elevado valor de dureza presentado por estas muestras puede explicarse por la microestructura obtenida luego del tratamiento FC, la cual como ya se ha mencionado presenta la morfología típica de una martensita en listones. La dureza de las muestras en condición metalúrgica FCD, esto es, el material FC deformado en frío, es mayor que la de las muestras FC sin deformar. El valor de la dureza de la aleación Fe - 9 %Cr después de realizar el tratamiento de recocido, es mucho menor comparado con los valores mínimos obtenidos para los aceros comerciales T9 y P91.

Los valores de dureza obtenidos para los dos aceros comerciales muestran un comportamiento similar en relación con la temperatura de revenido, tal como se observa en la Figura 3.16. Para bajas temperaturas de revenido se observa una tendencia de la dureza a disminuir a medida que la temperatura de revenido aumenta. Sin embargo, este comportamiento cambia a temperaturas de

revenido intermedias, y se evidencia el fenómeno de endurecimiento secundario dando lugar a un pico en el valor de la dureza. Este fenómeno se presentó a la temperatura de 400 °C en el acero P91 y a la de 500 °C en el acero T9. Finalmente, en el dominio de las altas temperaturas de revenido se observa nuevamente una tendencia decreciente de la dureza cuando la temperatura de revenido aumenta.

El endurecimiento secundario consiste en la habilidad que tienen ciertos aceros para retener la dureza a temperaturas de revenido altas, a las cuales los aceros ordinarios se ablandan considerablemente [1]. La reacción de endurecimiento secundario en los aceros estudiados, se da gracias a la presencia de elementos formadores de carburos tales como el Cr, V y Mo y ocurre generalmente entre 500 y 600 °C llegando a alcanzar valores de dureza similares a los de la condición AC.

3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas obtenidos permitieron la identificación de diferentes fases minoritarias presentes en las muestras. Sin embargo, se debe tener presente que los picos principales de la fase mayoritaria, ferrita ($\text{Fe } \alpha$), enmascaran picos importantes de diversos carbonitruros candidatos a estar presentes tales como M_3C y M_7C_3 . Por lo tanto, la lista de precipitados identificados por difracción de rayos X no debe considerarse exhaustiva. Estos resultados ayudaron a dar una idea de la naturaleza de las partículas precipitadas observadas y descritas en las micrografías presentadas en la sección anterior.

Respecto de la denominación “ferrita” usada en los párrafos siguientes es necesario hacer una puntualización. Como se vio en la Sección 3.1 los tratamientos de normalizado y revenido (AC, R300, R400, etc) producen microestructuras en las que la fase mayoritaria es martensita. Cristalográficamente la martensita α' tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct) con una relación c/a que depende entre otras cosas del contenido de carbono del acero. En el caso de los aceros P91 y T9 del presente trabajo, la relación c/a es tan próxima a la unidad ($c/a = 1,0049$) que no ha podido resolverse en dos picos con las técnicas de difracción de rayos X usadas. Por lo tanto el difractograma aparenta ser el de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y no el de una estructura bct. De acuerdo a la literatura, la transición de la estructura bct a la estructura bcc es gradual a medida que se incrementa la temperatura de revenido. Sin embargo, esta transición no puede ser monitoreada mediante las presentes mediciones de XRD, ya que no se pueden resolver los dos picos de la martensita y en caso de que pudieran resolverse, hay una superposición con los picos

de la ferrita (matriz). Por este motivo, en lo que concierne a las mediciones de XRD se usa la palabra “ferrita” para identificar a la estructura de la matriz en todas las condiciones estudiadas.

En general la posición de los picos de la ferrita en los difractogramas obtenidos para las diferentes muestras, se encuentra un poco desplazada hacia ángulos menores que los correspondientes a los valores teóricos del Fe (α) reportado en las fichas cristalográficas. Este comportamiento está regido por una variación en el espaciado cristalino. Esto implica un aumento del parámetro de red de la ferrita de estos materiales con respecto a la ferrita del hierro puro recocido, lo cual es ocasionado por la presencia de Cr.

3.3.1. Acero P91

Los picos observados en cada difractograma fueron identificados por comparación de sus posiciones angulares con las correspondientes a las informadas en tablas internacionales de cristalografía [2]. La ferrita (Fe α) con un parámetro de red $a = 2,873 \text{ \AA}$, fue identificada como la fase mayoritaria en el acero P91 en todos los estados metalúrgicos estudiados. Esta fase presentó picos bien definidos y de alta intensidad. Diferentes fases minoritarias fueron también identificadas y serán detalladas a continuación.

Picos correspondientes a la fase γ (austenita) con un parámetro de red $a = 3,608 \text{ \AA}$ fueron detectados en los difractogramas de las muestras AC, R300 y R400. La identificación de esta fase, indica la presencia de austenita retenida como consecuencia de la transformación incompleta de la austenita en martensita durante el tratamiento de normalizado (condición AC). La presencia de austenita retenida persiste a las bajas temperaturas de revenido. La Figura 3.17 corresponde a un difractograma del acero P91 en condición AC obtenido con una fuente de luz sincrotrón. En esta figura se pueden diferenciar muy bien los picos de la fase α (ferrita) de los de la fase γ (austenita retenida). El detalle mostrado en la parte superior izquierda del gráfico corresponde al pico principal de la fase α ubicado en la posición $2\theta = 51,60^\circ$ y a su izquierda sobresale un pequeño hombro que corresponde al pico principal de la fase γ ubicado en la posición $2\theta = 50,55^\circ$. En la figura se señalan los picos correspondientes a cada fase.

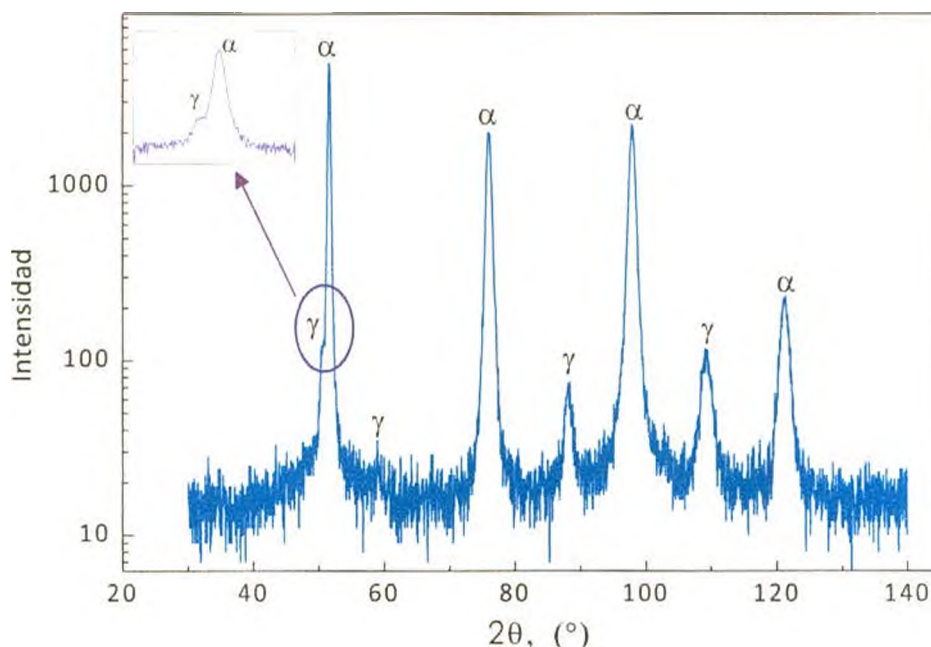


Figura 3.17. Difractograma general del acero P91 en condición AC obtenido por difracción de rayos X con luz sincrotrón.

En las muestras revenidas a 300 y 400 °C se encontró, además de las fases α y γ ya mencionadas, la presencia de una fase adicional correspondiente a un carbonitruro cúbico del tipo MX. El parámetro de red de esta fase coincide con el de los compuestos MX que contienen Nb, particularmente con NbN. Los picos correspondientes a esta fase aparecen muy débiles en el difractograma general; sin embargo, pudieron resolverse mediante barridos realizados en intervalos de 2θ pequeños con un tiempo de conteo elevado empleando luz sincrotrón. Se observaron cuatro picos de esta fase en la muestra revenida a 300 °C y solamente dos en la muestra revenida a 400 °C. El difractograma general y los detalles de los picos de la fase MX de la muestra revenida a 300 °C son ilustrados en las Figuras 3.18a y 3.18b. Los picos correspondientes a la fase MX se encuentran en las siguientes posiciones de 2θ : 40,95°; 47,60°; 69,55°; 84,00°. En el difractograma presentado en la Figura 3.18a, el pico principal de la fase γ se resuelve mejor que en el correspondiente a la muestra AC. La Figura 3.19 corresponde al difractograma general obtenido para la muestra en condición metalúrgica R400 y el detalle de los picos de la fase MX detectada.

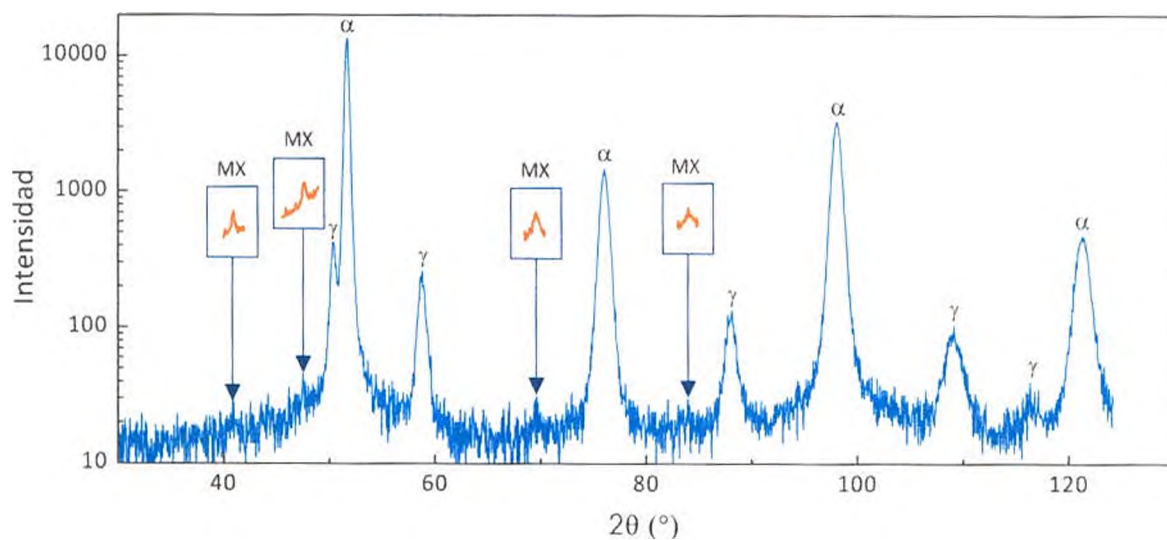


Figura 3.18a. Difractograma general del acero P91 en condición R300 obtenido por difracción de rayos X con luz sincrotrón en el LNLS.

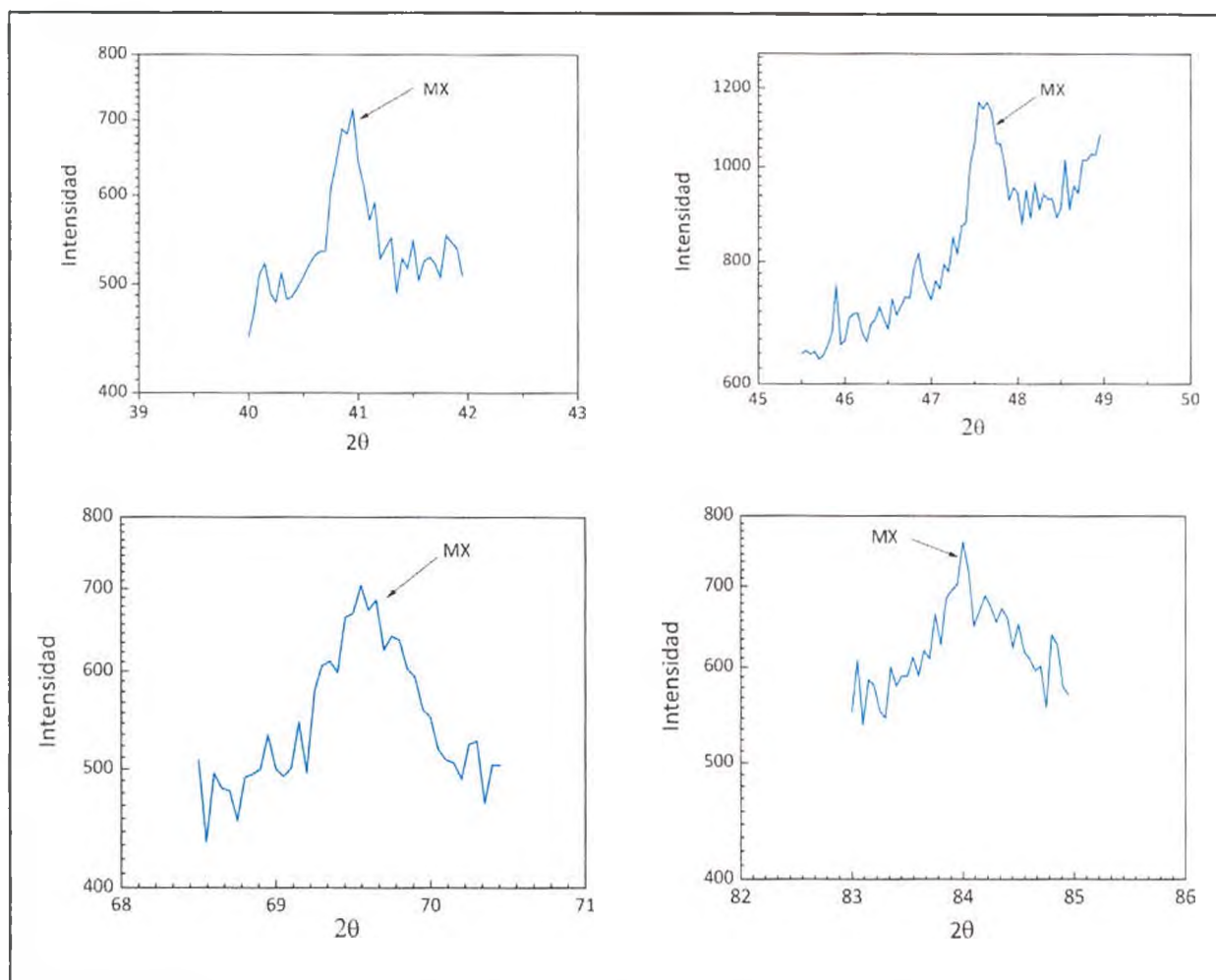


Figura 3.18b. Difractogramas detallados correspondientes a los picos de la fase MX detectados en el acero P91 en condición R300, obtenidos por difracción de rayos X con luz sincrotrón en el LNLS.

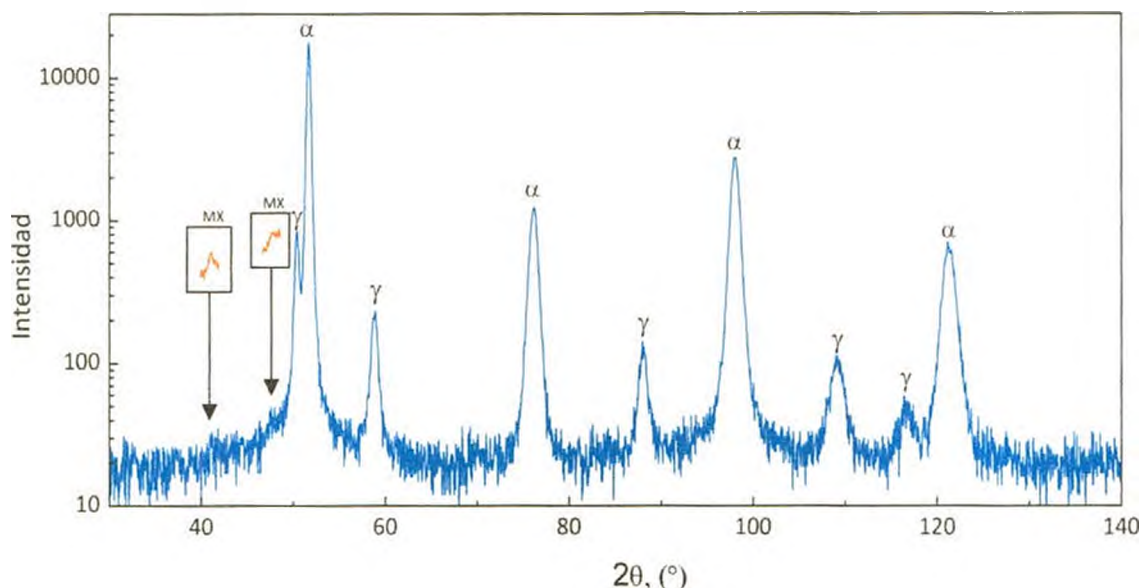


Figura 3.19. Difractograma general del acero P91 en condición R400 obtenido por difracción de rayos X con luz sincrotrón en el LNLS.

En la muestra revenida a 500 °C no se evidenció la presencia de carbonitruros cúbicos del tipo MX por difracción de rayos X con luz sincrotrón, sin embargo, picos correspondientes a carburos cúbicos del tipo $M_{23}C_6$ y carburos hexagonales del tipo M_2X fueron identificados en esta muestra, al igual que en las muestras en condición metalúrgica FC y R600; el parámetro de red de la fase M_2X detectada, $a = 2,816 \text{ \AA}$ y $c = 4,458 \text{ \AA}$, presenta muy buena concordancia con la de los compuestos M_2X ricos en Cr. Picos correspondientes a carburos cúbicos del tipo $M_{23}C_6$ ricos en Cr, $a = 10,632 \text{ \AA}$, se detectaron en la muestra del material en estado metalúrgico de recepción (AR). Los difractogramas generales obtenidos en el LNLS para las muestras revenidas a 500 °C y 600 °C son presentados en las Figuras 3.20a y 3.21 respectivamente. En la Figura 3.20b se muestran los difractogramas realizados en pequeños intervalos de 2θ para observar con mejor detalle los picos correspondientes a la fase $M_{23}C_6$ para la condición metalúrgica R500.

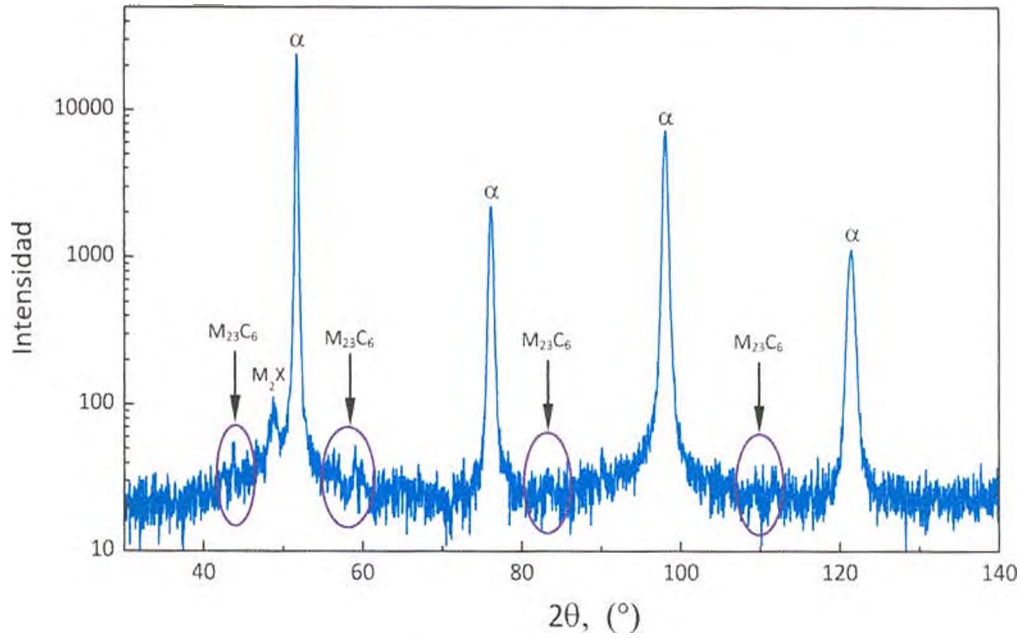


Figura 3.20a. Difractograma general del acero P91 en condición R500 obtenido por difracción de rayos X con luz sincrotrón en el LNLS.

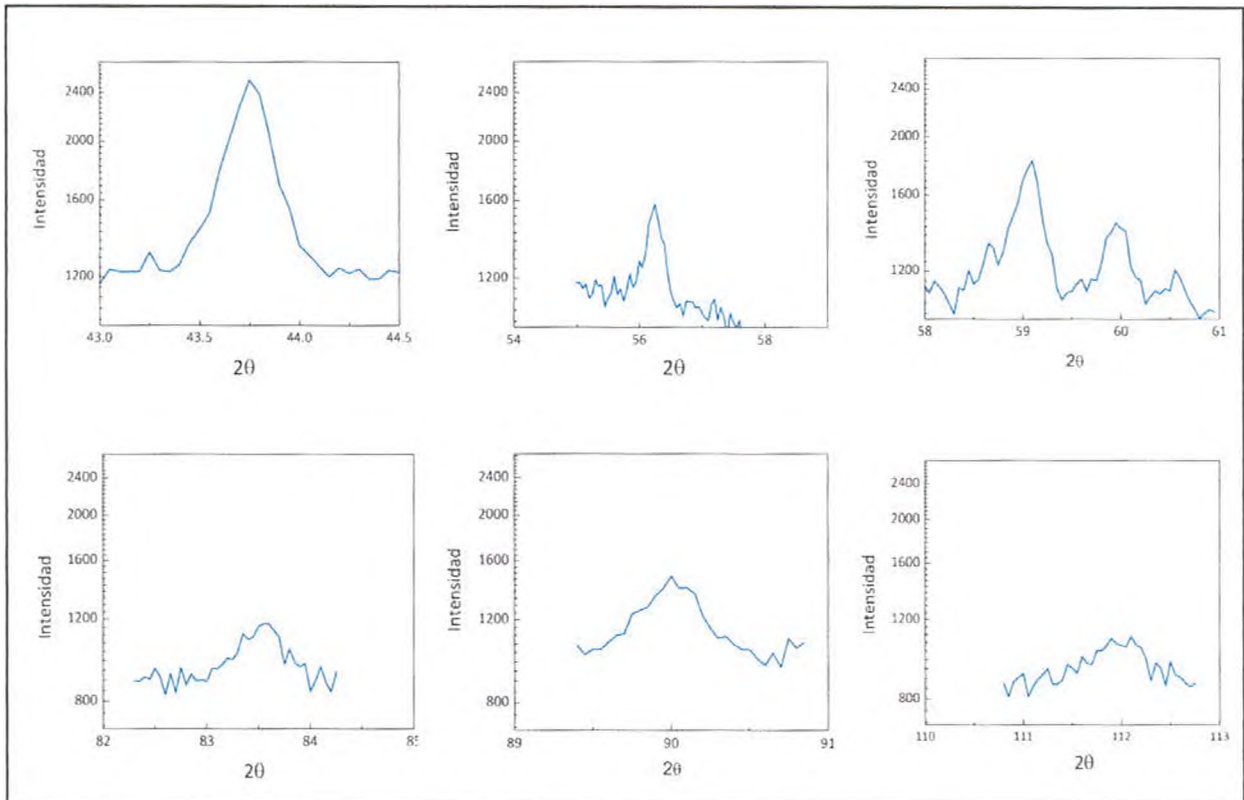


Figura 3.20b. Difractogramas detallados correspondientes a los picos de la fase $M_{23}C_6$ detectados en el acero P91 en condición R500, obtenidos por difracción de rayos X con luz sincrotrón en el LNLS.

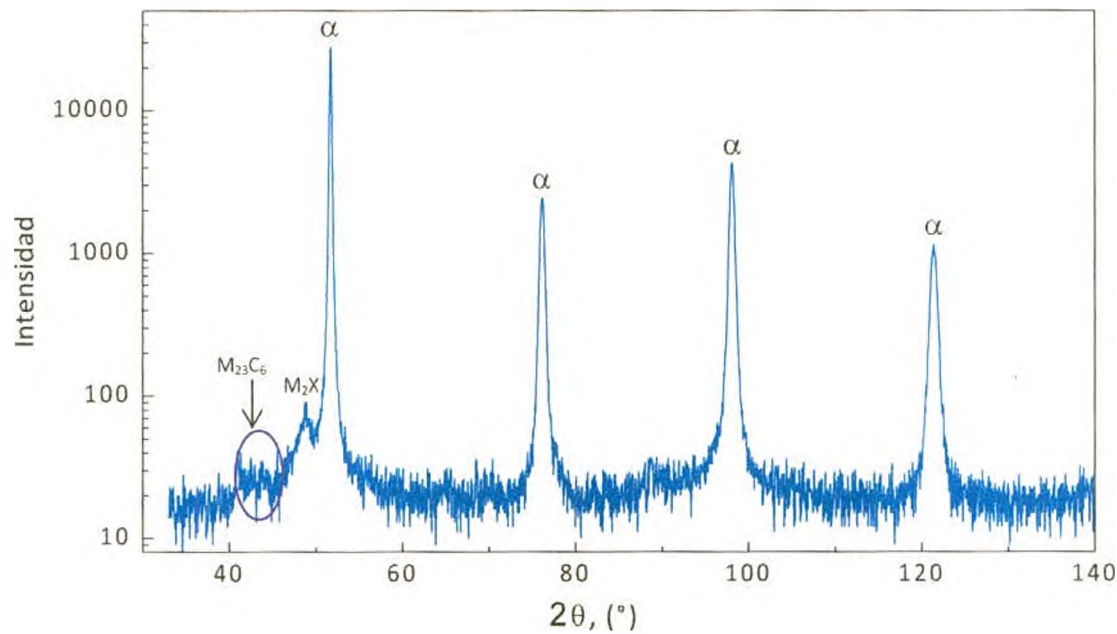


Figura 3.21. Difractograma general del acero P91 en condición R600 obtenido por difracción de rayos X con luz sincrotrón en el LNLS.

La presencia de la fase martensita, con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct), debería manifestarse por la aparición de dobletes ubicados aproximadamente en las mismas posiciones de los picos correspondientes a ferrita bcc. Estos dobletes no se detectaron en ninguna de las muestras estudiadas. Como se expuso anteriormente, para aceros con un porcentaje de carbono inferior a 0,25%, la tetragonalidad de la fase martensita es baja, ya que la relación c/a es cercana a 1, lo que hace que sea difícil de detectar por XRD.

En la Tabla 3.2 se presentan las diferentes fases identificadas en cada una de las condiciones metalúrgicas estudiadas del acero P91, así como las posiciones de cada uno de los picos detectados para cada fase.

En la Tabla 3.3 se presentan los valores del ancho a media altura (FWHM) del pico correspondiente a la reflexión (1 1 0) de la fase α . Estos valores se determinaron a partir de mediciones de XRD con un difractómetro convencional y no ha sido deducido el ancho instrumental. Al observar estos resultados se evidencia que la tendencia general es una disminución del ancho a media altura a medida que aumenta la temperatura de revenido. Sin embargo, a bajas temperaturas de revenido (condiciones R300 y R400) se observa un leve aumento del ancho a media altura con el incremento de la temperatura de revenido. Este comportamiento general concuerda con que el ensanchamiento de los picos en un diagrama de difracción se debe a la presencia de microdeformaciones en el material, y que la densidad y magnitud de éstas disminuye a medida que el material es revenido a

mayores temperaturas. Por otra parte se observa que la deformación en frío del material transformado a ferrita (condición FCD) causa un aumento del ancho de media altura en comparación con el material sin deformar (condición FC). Esto también es consistente con el incremento de las microdeformaciones causado por la deformación en frío.

Es bien conocido que existen dos factores que causan un ensanchamiento del pico de difracción de rayos X. El primero es la disminución del tamaño de los dominios cristalinos, que causa un ensanchamiento independiente del ángulo 2θ y el segundo es el aumento de las microdeformaciones, que causa un ensanchamiento dependiente del ángulo 2θ . La magnitud de las microdeformaciones está estrechamente relacionada con la densidad de dislocaciones.

Tabla 3.2. Posiciones de los picos observados en los difractogramas obtenidos para el acero P91 en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas.

CONDICIÓN METALÚRGICA	FASES	POSICIÓN 2 θ DE LOS PICOS IDENTIFICADOS								
AC	Fe α	51,60	75,90	97,90	121,25	-	-	-	-	-
	Fe γ	-	58,90	88,10	109,20	-	-	-	-	-
R300	Fe α	51,70	76,05	98,05	121,30	-	-	-	-	-
	Fe γ	50,40	58,70	88,05	109,10	116,70	-	-	-	-
	MX	40,95	47,60	69,55	84,00	-	-	-	-	-
R400	Fe α	51,65	76,10	98,00	121,15	-	-	-	-	-
	Fe γ	50,40	58,80	88,05	109,15	116,55	-	-	-	-
	MX	41,00	47,75	-	-	-	-	-	-	-
R500	Fe α	51,70	76,15	98,05	121,45	-	-	-	-	-
	M ₂₃ C ₆	43,75	56,25	59,10	59,95	83,55	90,00	112,00	-	-
	M ₂ X	48,85	-	-	-	-	-	-	-	-
R600	Fe α	51,70	76,15	98,10	121,40	-	-	-	-	-
	M ₂₃ C ₆	43,70	89,90	-	-	-	-	-	-	-
	M ₂ X	48,75	-	-	-	-	-	-	-	-
AR	Fe α	51,70	76,15	98,10	121,40	-	-	-	-	-
	M ₂₃ C ₆	43,76	48,16	56,25	59,00	67,10	83,55	89,95	109,4	111,9
FC	Fe α	51,70	76,15	98,05	121,45	-	-	-	-	-
	M ₂₃ C ₆	43,80	48,20	51,35	56,30	59,10	60,05	67,15	86,95	90,05
	M ₂ X	48,93	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 3.3. Valores de ancho a media altura del pico (1 1 0) Fe α en el acero P91.

Condición Metalúrgica	FWHM Fe α (1 1 0) en unidades de 2θ [°]
AC	0,348
R300	0,361
R400	0,413
R500	0,265
R600	0,249
AR	0,139
FC	0,128
FCD	0,393

3.3.2. Acero T9

Los difractogramas de las muestras en condición metalúrgica AC, R300 y R400 se obtuvieron empleando luz sincrotrón. En estos difractogramas se resuelven picos correspondientes a las fases α y γ . Los picos de estas fases al igual que sus correspondientes en los difractogramas obtenidos para el acero P91 son de alta intensidad y bien definidos. La ferrita es también en este caso la fase mayoritaria y corresponde a la matriz martensítica, mientras que la fase γ detectada corresponde a austenita retenida. No se detectaron picos de fases minoritarias presentes en las muestras con estos tratamientos térmicos.

Para las muestras R500, R600, R780, FC y FCD se obtuvieron difractogramas empleando difracción de rayos X convencional.

En la Tabla 3.4a se presentan las diferentes fases identificadas y las posiciones de los picos detectados de estas fases en cada una de las condiciones metalúrgicas estudiadas del acero T9, en tanto que en la Tabla 3.4b se presentan los espaciados cristalinos (d) correspondientes para cada una de estas posiciones, estos espaciados fueron calculados a partir de la Ley de Bragg: $m\lambda = 2d\sin\theta$.

En la Tabla 3.5 se presentan los valores del ancho a media altura (FWHM) de la reflexión (1 1 0) de la fase α , para el acero T9 en las diferentes condiciones metalúrgicas. La diferencia existente entre las posiciones de la fase α , se debe a que en las muestras AC, R300 y R400, los difractogramas fueron obtenidos por luz sincrotrón con $\lambda = 1,771 \text{ \AA}$ en tanto que para las demás muestras se empleó un difractómetro convencional, utilizando radiación de Cu. Las posiciones teóricas de los picos de Fe (α)

en una red de Fe puro, corresponden en unidades de 2θ [°] a: 1) 44,67 – 65,02 – 82,34 – 98,95 si el ánodo empleado es Cu, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 2) 51,81 – 76,32 – 98,35 – 121,80 empleando una radiación con $\lambda = 1,771 \text{ \AA}$.

Los valores obtenidos para FWHM indican un pequeño incremento al aumentar la temperatura de revenido de 300 a 400 °C tanto en el acero P91 como en el T9. Este resultado difiere de lo esperado, ya que como sucede con los valores obtenidos a partir del incremento de la temperatura de revenido desde 400 °C (disminución del valor de FWHM a medida que se continua aumentando la temperatura de revenido), lo que se esperaba era que el valor de FWHM disminuyera a partir del revenido realizado a 300 °C debido a la disminución de las microdeformaciones presentes en el material.

Tabla 3.4a. Posiciones de los picos observados en los difractogramas obtenidos para el acero T9 en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas.

CONDICIÓN METALÚRGICA	FASES	POSICIÓN 2θ DE LOS PICOS IDENTIFICADOS				TÉCNICA USADA
AC	Fe α	51,70	76,10	98,00	121,30	Luz Sincrotrón
	Fe γ	50,50	58,85	88,20	109,15	
R300	Fe α	51,65	76,10	98,00	121,30	Luz Sincrotrón
	Fe γ	50,45	58,80	88,25	109,00	
R400	Fe α	51,70	76,15	98,05	121,35	Luz Sincrotrón
	Fe γ	50,40	58,80	88,00	109,10	
R500	Fe α	44,45	64,82	-	-	Difractómetro convencional
R600	Fe α	44,57	64,90	-	-	Difractómetro convencional
R780	Fe α	44,50	64,80	-	-	Difractómetro convencional
FC	Fe α	44,54	64,90	-	-	Difractómetro convencional

Tabla 3.4b. Espaciados cristalinos para las posiciones de los picos observados en los difractogramas obtenidos para el acero T9 en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas.

CONDICIÓN METALÚRGICA	FASES	ESPACIADO CRISTALINO (<i>d</i>)			
AC	Fe α	2,031	1,437	1,173	1,016
	Fe γ	2,076	1,802	1,272	1,087
R300	Fe α	2,033	1,437	1,173	1,016
	Fe γ	2,078	1,804	1,272	1,088
R400	Fe α	2,031	1,436	1,173	1,016
	Fe γ	2,079	1,804	1,275	1,087
R500	Fe α	2,036	1,437	-	-
R600	Fe α	2,031	1,435	-	-
R780	Fe α	2,034	1,437	-	-
FC	Fe α	2,033	1,436	-	-

Tabla 3.5. Valores de ancho a media altura del pico (1 1 0) Fe α en el acero T9.

Condición Metalúrgica	FWHM Fe α (1 1 0)
AC	0,368
R300	0,392
R400	0,413
R500	0,350
R600	0,210
AR	0,190
FC	0,350
FCD	0,400

3.3.3. Aleación Fe-9 %Cr

Empleando difracción de rayos X convencional con Cu como ánodo, se obtuvo el difractograma para la aleación Fe-9 %Cr, que se presenta en la Figura 3.22.

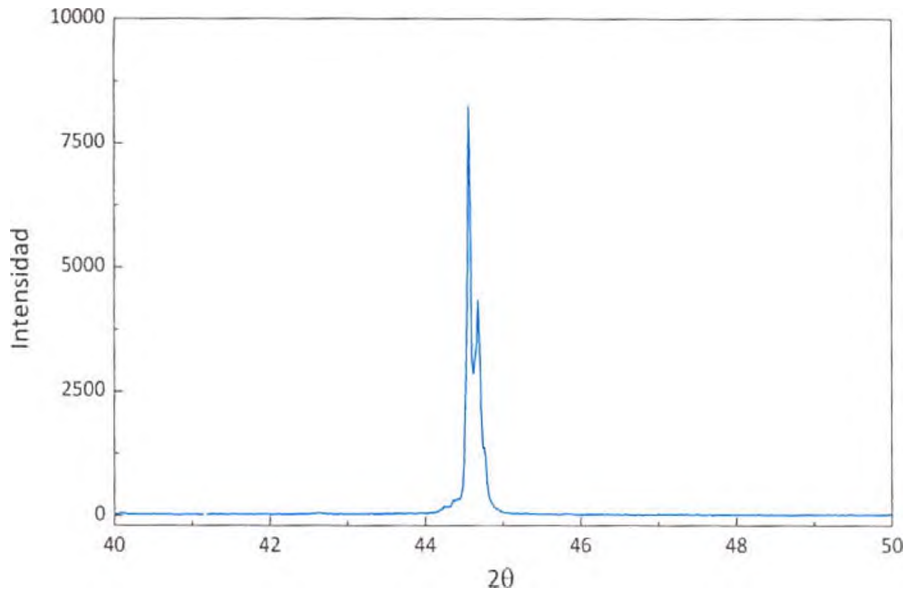


Figura 3.22. Difractograma parcial de la aleación Fe – 9 %Cr.

A partir de este difractograma se identificó la presencia de fase α en la aleación Fe – 9 %Cr, siendo esta la única fase detectada. Los dos picos que se observan en la Figura 3.22 corresponden muy bien con el pico principal de esta fase, siendo el de mayor intensidad el correspondiente a la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu y el de menor intensidad a la $K_{\alpha 2}$. La separación del doblete se resuelve por la condición metalúrgica de la aleación. En efecto, los sucesivos tratamientos practicados sobre el botón fundido, incluyendo el último recocido, llevan a una estructura recristalizada con escasa magnitud de microdeformaciones. Esto determina que el ancho a media altura de los picos de ferrita sea bajo, posibilitando la resolución del doblete $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$. En particular el ancho a media altura (FWHM) del pico (1 1 0) de la ferrita resultó ser 0,10 medido en unidades de 2θ [°] y determinado como en los casos anteriores sin deducir el ancho instrumental.

En el intervalo de valores de 2θ estudiado no se observaron picos de fases minoritarias, esto es ni austenita ni los diferentes carburos tales como M_2X , MX o $M_{23}C_6$.

3.4. Permeación de hidrógeno

A partir de los ensayos de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa, se obtuvieron transitorios de crecimiento y decaimiento. Estos transitorios consistieron en registros de la densidad de corriente neta de hidrógeno (i_H) en función del tiempo y a partir de ellos se calculó el coeficiente

de difusión aparente (D_{ap}) de cada uno de los materiales en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas.

3.4.1. Acero P91

Las Figuras 3.23 – 3.30, corresponden a los transitorios de crecimiento y decaimiento (i_H vs. tiempo) obtenidos para el acero P91 en cada condición metalúrgica estudiada. Tanto la densidad de corriente de hidrógeno i_H como el tiempo t fueron normalizados respecto al espesor de cada membrana de permeación (L). De esta manera, las magnitudes finalmente representadas son $i_H \cdot L$ y $t \cdot L^2$. Los gráficos presentados corresponden a una sola de las dos membranas ensayadas en cada condición metalúrgica.

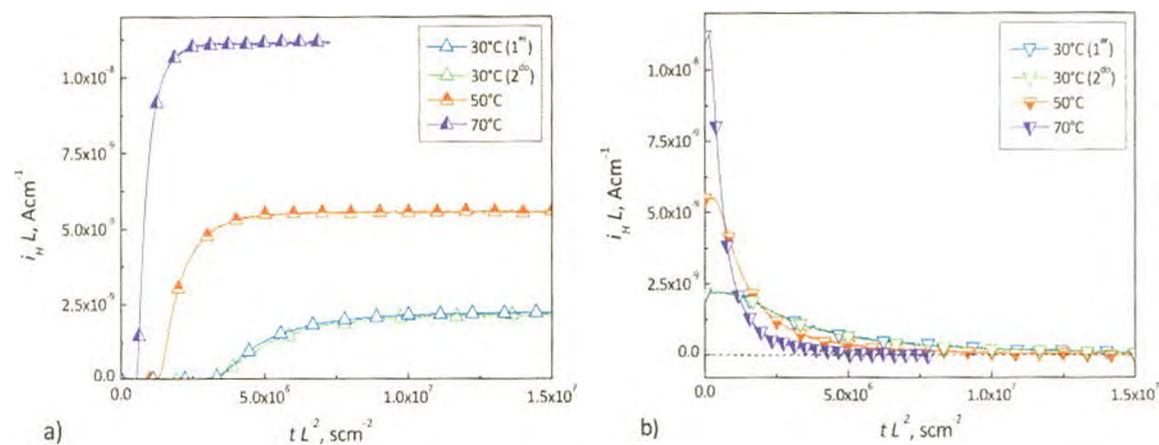


Figura 3.23. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica AC a diferentes temperaturas de ensayo.

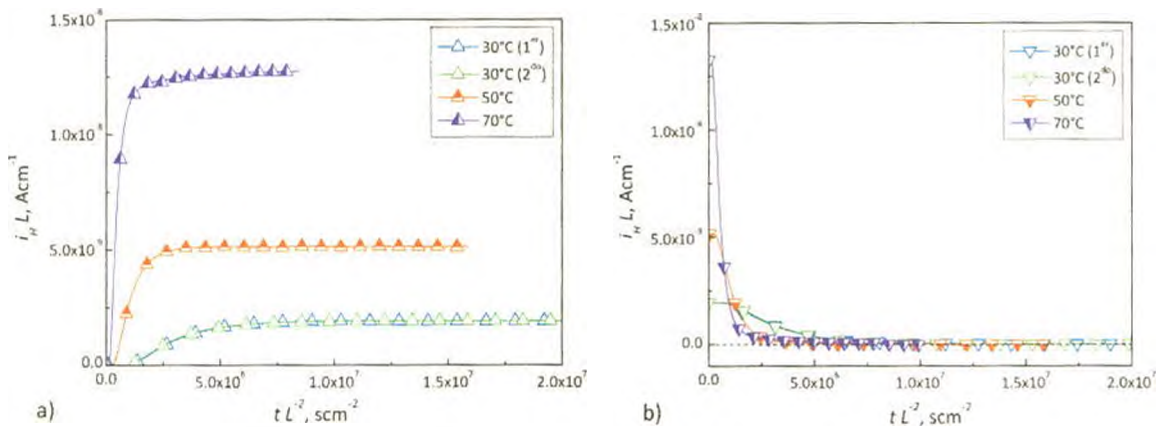


Figura 3.24. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica R300 a diferentes temperaturas de ensayo.

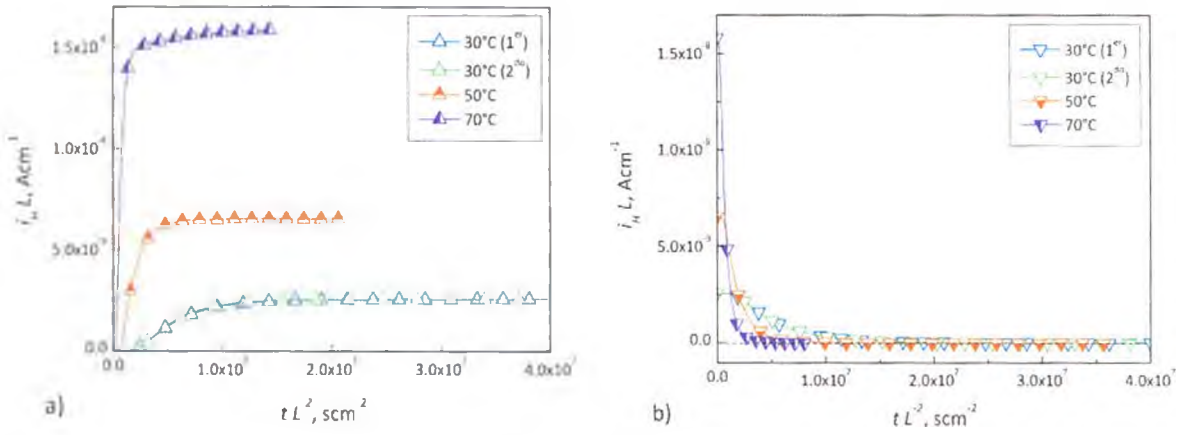


Figura 3.25. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica R400 a diferentes temperaturas de ensayo.

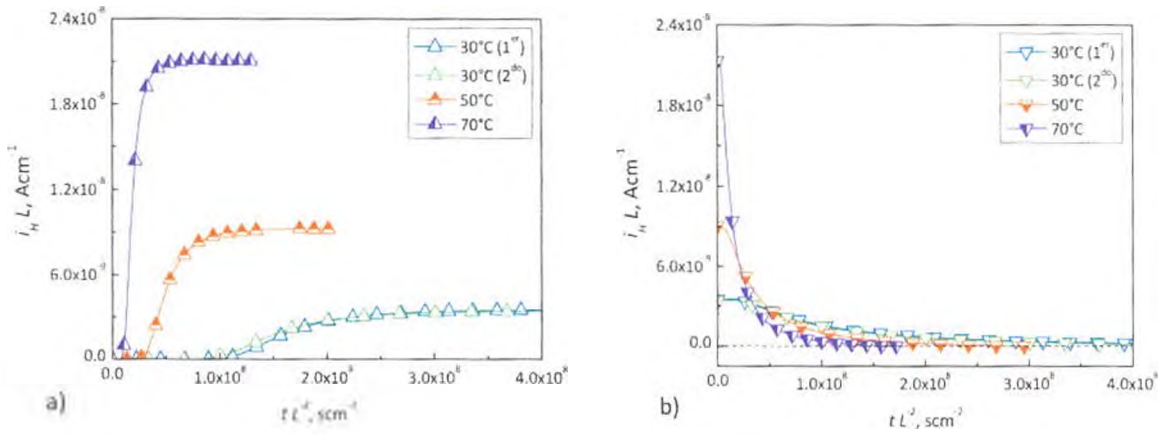


Figura 3.26. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica R500 a diferentes temperaturas de ensayo.

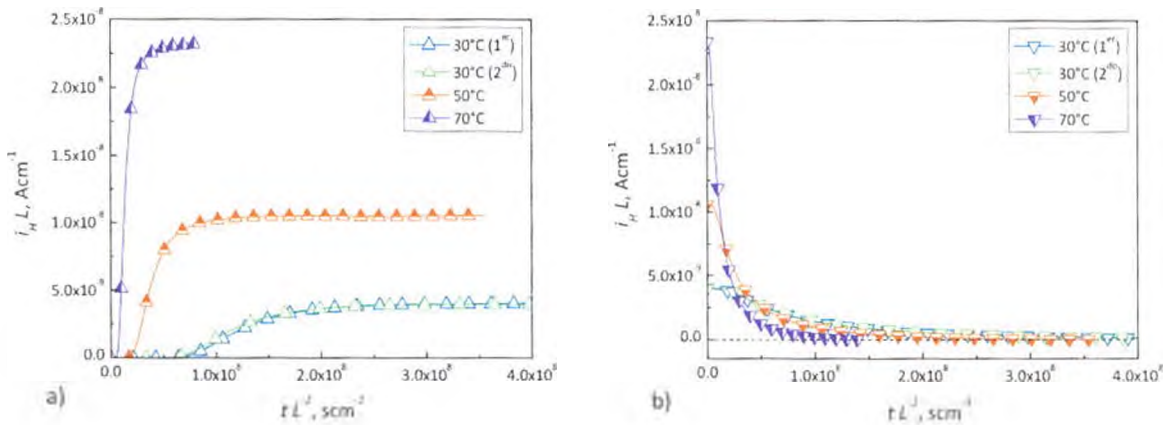


Figura 3.27. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica R600 a diferentes temperaturas de ensayo.

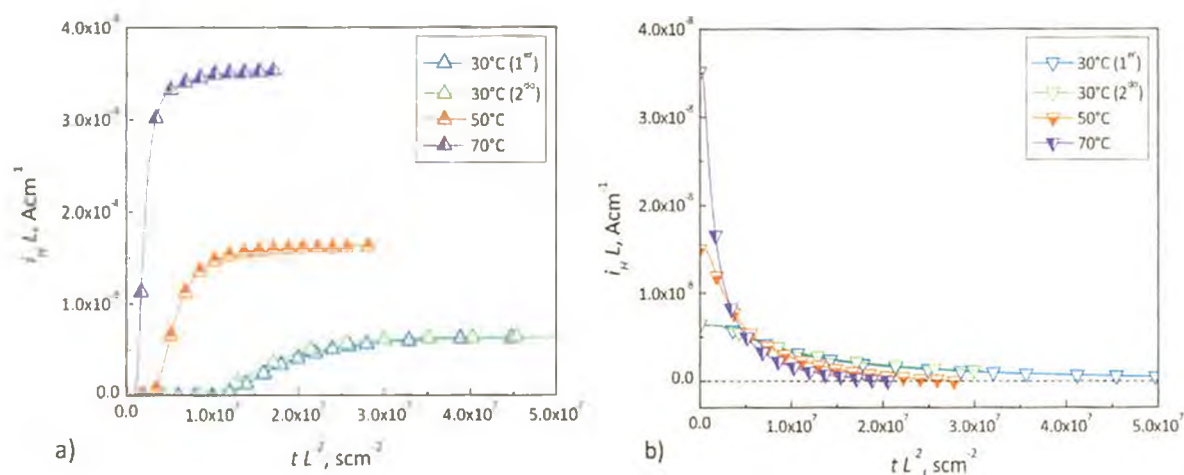


Figura 3.28. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica AR a diferentes temperaturas de ensayo.

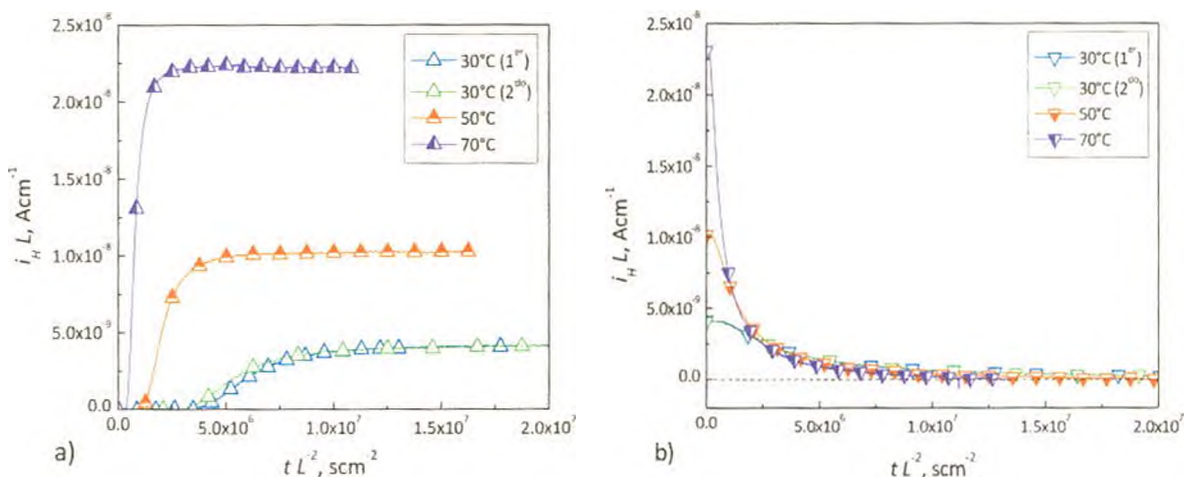


Figura 3.29. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica FC a diferentes temperaturas de ensayo.

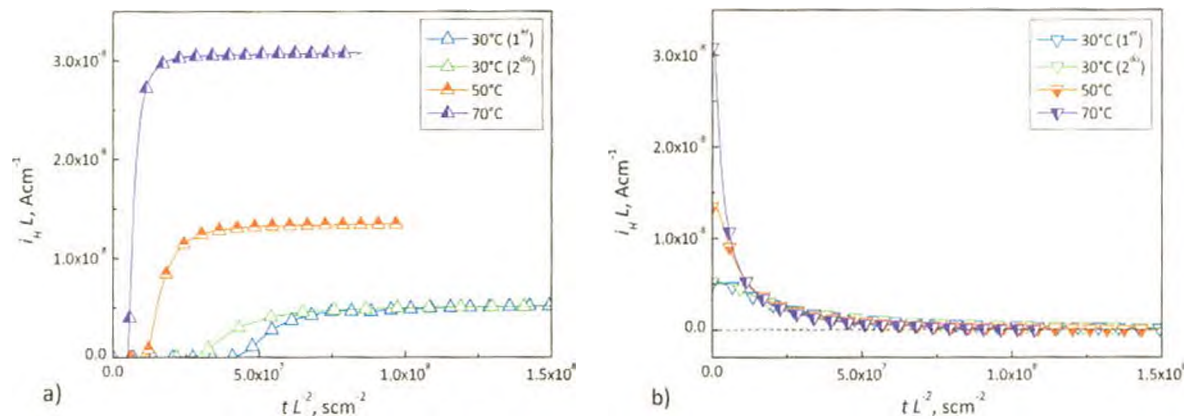


Figura 3.30. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero P91 en condición metalúrgica FCD a diferentes temperaturas de ensayo.

En los gráficos anteriores se observa que para los diferentes estados metalúrgicos estudiados, a excepción de la muestra FCD, no se presentan diferencias entre el primer y segundo transitorio de crecimiento a 30 °C. La igualdad entre estos transitorios indica que la cantidad de trampas que permanecen ocupadas después de realizar el primer transitorio de crecimiento, seguido por el transitorio de decaimiento durante el cual se produce el desgasado de la membrana, es poco significativa. En cambio, en la muestra FCD se evidencia un retraso del primer transitorio respecto al segundo. Este resultado pone de manifiesto la existencia o presencia de trampas fuertes generadas por la deformación plástica impartida a esta muestra; estas trampas no alcanzan a desocuparse durante el transitorio de decaimiento y por lo tanto no retienen hidrógeno en el segundo transitorio de crecimiento. Por este motivo el desarrollo de este segundo transitorio es más rápido.

Asimismo, se observa que el valor del flujo estacionario de hidrógeno (i_{H_2}) aumenta con el incremento de la temperatura de ensayo en los transitorios de crecimiento. Otro aspecto marcado por el efecto de la temperatura es que el tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio de permeación de hidrógeno tanto de crecimiento como de decaimiento disminuye conforme aumenta la temperatura de ensayo.

El valor del flujo estacionario de hidrógeno (i_{H_2}) varía para cada condición metalúrgica a igual temperatura. Este valor está directamente relacionado con el coeficiente de permeación de hidrógeno en el material (Φ), de acuerdo a la ecuación 3.1. Los valores calculados del coeficiente de permeación se presentan en la Tabla 3.6.

$$\Phi = \frac{(i_{H_2} L)}{(p_{H_2}^{1/2} F)} \quad (3.1)$$

Donde:

L : espesor de la membrana de permeación.

$p_{H_2} = 1$ bar, presión parcial de hidrógeno en contacto con la superficie de entrada de la membrana de permeación.

$F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$: constante de Faraday (producto de la carga del electrón por el número de Avogadro).

Los coeficientes de difusión aparente (D_{ap}) fueron obtenidos empleando tanto el método del “time - lag” como el método del “tiempo tangente” haciendo uso de las ecuaciones informadas en el capítulo *procedimiento experimental*. De esta manera, se obtuvieron cuatro valores de D_{ap} para cada secuencia crecimiento-decaimiento obtenida experimentalmente. Los valores informados en la Tabla 3.6, corresponden al promedio obtenido al considerar las dos probetas ensayadas en cada estado metalúrgico.

Tabla 3.6. Coeficiente de permeación [$\text{mol}_\text{H} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$] y coeficiente de difusión aparente [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$] del acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas. Estos valores corresponden al promedio de las dos probetas ensayadas para cada condición metalúrgica.

CONDICIÓN	TEMPERATURA	Φ	$D_{\text{tan},p}$	$D_{\text{lag},p}$	$D_{\text{tan},d}$	$D_{\text{lag},d}$
AC	30 °C, 1 ^{er}	2,49E-14	1,74E-08	2,99E-08	4,22E-08	3,26E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,54E-14	1,66E-08	2,63E-08	4,36E-08	3,06E-08
	50 °C	6,45E-14	4,67E-08	7,20E-08	1,19E-07	7,95E-08
	70 °C	1,46E-13	1,15E-07	1,55E-07	2,37E-07	1,59E-07
R300	30 °C, 1 ^{er}	2,28E-14	3,83E-08	4,87E-08	4,58E-08	3,56E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,29E-14	4,10E-08	4,61E-08	4,91E-08	3,75E-08
	50 °C	6,04E-14	1,26E-07	1,28E-07	1,27E-07	1,07E-07
	70 °C	1,48E-13	2,97E-07	2,43E-07	2,60E-07	2,32E-07
R400	30 °C, 1 ^{er}	2,56E-14	2,36E-08	2,55E-08	3,13E-08	2,45E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,57E-14	2,37E-08	2,65E-08	3,16E-08	2,50E-08
	50 °C	6,49E-14	7,21E-08	7,94E-08	8,85E-08	6,72E-08
	70 °C	1,54E-13	1,81E-07	1,63E-07	2,14E-07	1,81E-07
R500	30 °C, 1 ^{er}	4,24E-14	4,80E-10	1,12E-09	2,33E-09	1,26E-09
	30 °C, 2 ^{do}	3,98E-14	5,41E-10	1,08E-09	2,58E-09	1,39E-09
	50 °C	1,04E-13	1,74E-09	3,31E-09	7,36E-09	3,61E-09
	70 °C	2,38E-13	4,99E-09	8,61E-09	1,78E-08	8,56E-09
R600	30 °C, 1 ^{er}	4,79E-14	1,20E-09	1,42E-09	5,15E-09	1,68E-09
	30 °C, 2 ^{do}	4,69E-14	1,25E-09	1,50E-09	4,70E-09	1,63E-09
	50 °C	1,17E-13	4,08E-09	4,63E-09	1,26E-08	4,37E-09
	70 °C	2,69E-13	1,49E-08	1,33E-08	4,07E-08	1,25E-08
AR	30 °C, 1 ^{er}	5,07E-14	4,42E-09	9,12E-09	2,10E-08	8,91E-09
	30 °C, 2 ^{do}	5,11E-14	4,87E-09	9,95E-09	1,85E-08	9,80E-09
	50 °C	1,29E-13	1,50E-08	2,65E-08	5,96E-08	2,81E-08
	70 °C	2,88E-13	4,34E-08	7,30E-08	1,30E-07	6,09E-08
FC	30 °C, 1 ^{er}	5,14E-14	1,26E-08	2,50E-08	6,35E-08	2,90E-08
	30 °C, 2 ^{do}	5,06E-14	1,48E-08	2,54E-08	6,76E-08	2,92E-08
	50 °C	1,27E-13	4,01E-08	6,86E-08	1,70E-07	6,71E-08
	70 °C	2,79E-13	1,17E-07	1,74E-07	3,67E-07	1,49E-07
FCD	30 °C, 1 ^{er}	4,93E-14	1,26E-09	3,09E-09	8,71E-09	4,46E-09
	30 °C, 2 ^{do}	4,85E-14	1,69E-09	3,93E-09	9,58E-09	4,33E-09
	50 °C	1,25E-13	4,26E-09	1,04E-08	2,72E-08	1,05E-08
	70 °C	2,84E-13	1,01E-08	2,91E-08	6,39E-08	2,09E-08

La Figura 3.31 corresponde a un gráfico tipo Arrhenius en el que se presenta el coeficiente de permeación de hidrógeno en escala logarítmica como una función de la inversa de la temperatura para las diferentes condiciones metalúrgicas del acero P91. La primera y clara observación que surge de este gráfico es que en todos los casos el coeficiente de permeación aumenta con la temperatura y que existe una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de permeación y la inversa de la temperatura absoluta. Además, se observa que existe un solapamiento en los valores de Φ de diferentes muestras, permitiendo diferenciar dos grupos de valores. El primer grupo presenta los menores valores de Φ ; en este grupo se encuentran las muestras revenidas a baja temperatura, R300 y R400, combinándolas con las muestras AC, dejando en el segundo grupo las muestras con revenidos realizados a temperaturas de 500 °C y superiores y las muestras recocidas. Las muestras del segundo grupo presentan valores de Φ mayores que los de las muestras del primer grupo. Esta observación indica que existe una relación entre el valor del coeficiente de permeación y la temperatura de revenido del material; así, el valor de Φ aumenta conforme se incrementa la temperatura de revenido. Los valores más altos de Φ se reportan para la muestra AR y los menores para corresponden a la muestra R300.

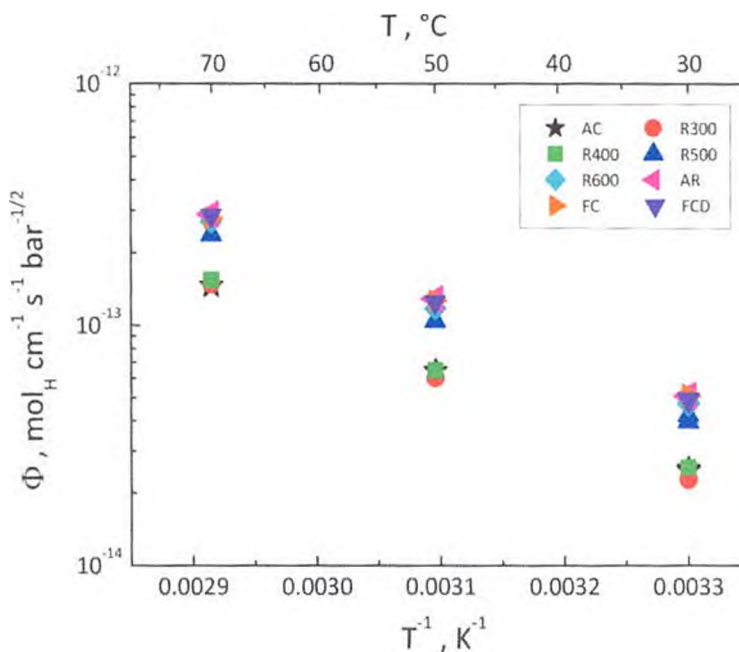


Figura 3.31. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas.

Las Figuras 3.32, 3.33, 3.34 permiten observar claramente la diferencia en el valor de Φ para las condiciones metalúrgicas estudiadas a cada temperatura. En los tres gráficos pueden observarse claramente dos grupos: para las condiciones AC, R300 y R400 se tienen los menores valores de Φ a las diferentes temperaturas, en tanto que los mayores valores corresponden en todos los casos a las muestras revenidas a alta temperatura y a las condiciones FC y FCD.

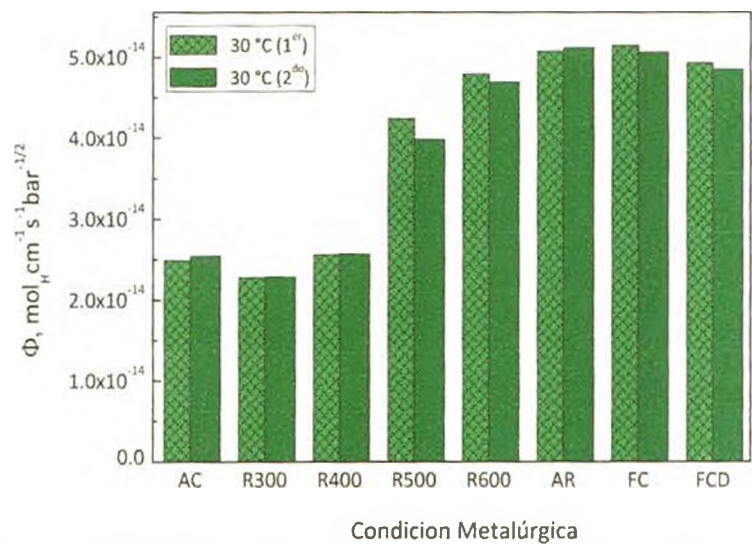


Figura 3.32. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas a 30 °C.

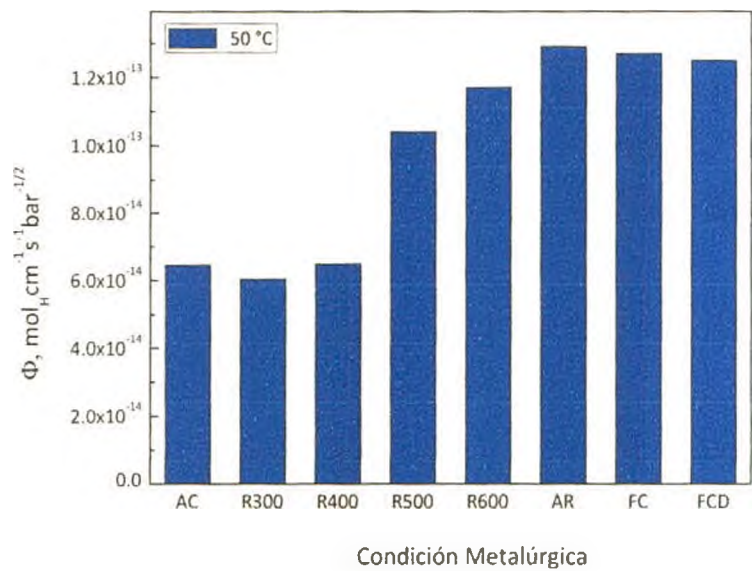


Figura 3.33. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas a 50 °C.

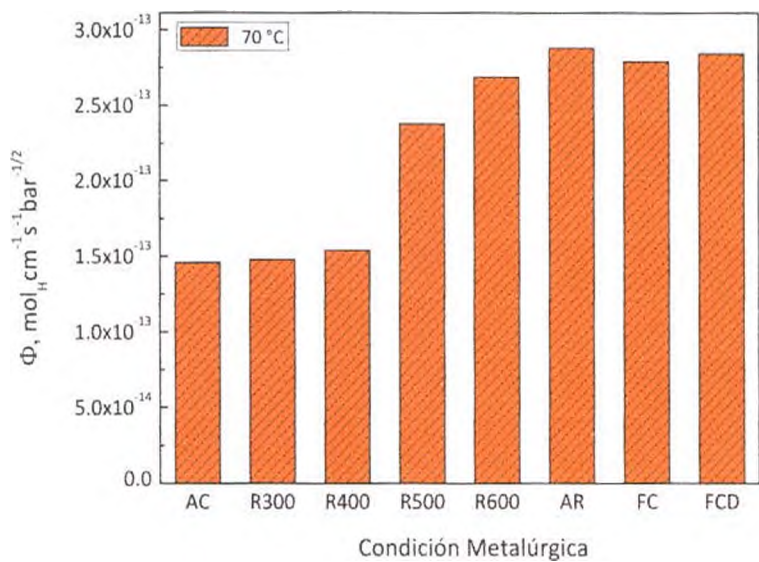


Figura 3.34. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas a 70 °C.

Los valores presentados en la Tabla 3.6, permiten observar que para una misma condición metalúrgica y a la misma temperatura, el valor de D_{ap} obtenido depende del método de cálculo empleado. Los menores valores se obtienen siempre a partir del método del “*tiempo tangente*” para los transitorios de crecimiento, en tanto que los valores más altos son los que se obtienen empleando este mismo método, pero para los transitorios de decaimiento. Empleando el método del “*time-lag*”, se obtienen valores de D_{ap} intermedios dentro del grupo de los cuatro valores calculados para cada caso. Este comportamiento se ilustra en la Figura 3.35, la cual corresponde a un gráfico tipo Arrhenius del coeficiente de difusión aparente D_{ap} para la condición R500 del acero P91 estudiado.

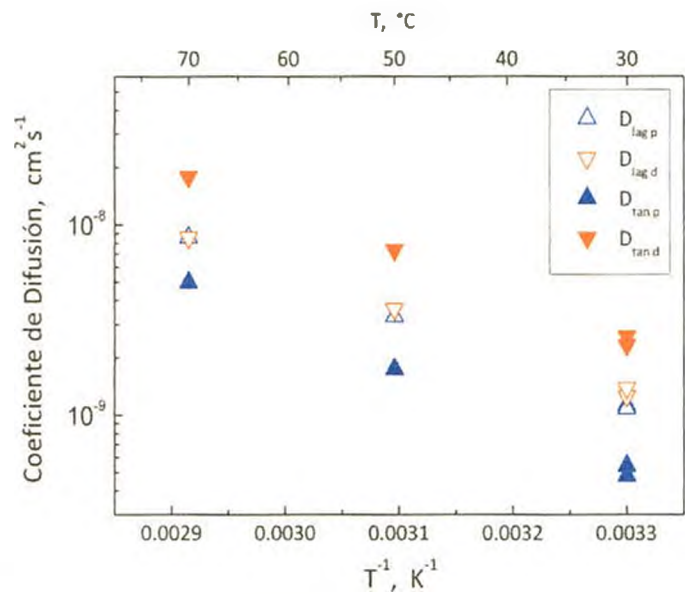


Figura 3.35. Coeficiente de difusión de hidrógeno determinado por diferentes métodos para la condición R500 del acero P91.

Los valores reportados indican también que existe una marcada influencia del estado microestructural sobre el coeficiente de difusión aparente del material. El gráfico tipo Arrhenius presentado en la Figura 3.36 permite observar este comportamiento. Los valores de D_{ap} empleados para la construcción de este gráfico corresponden al promedio de los valores calculados por el método del “time-lag” para los transitorios de crecimiento ($D_{\text{lag p}}$) de las dos probetas ensayadas que han sido reportados en la Tabla 3.6.

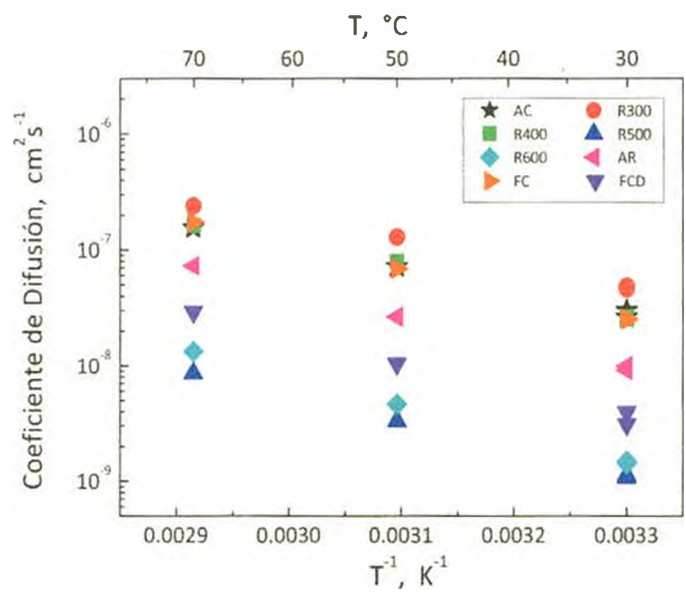


Figura 3.36. Relación entre el coeficiente de difusión de hidrógeno ($D_{\text{lag p}}$) y la condición metalúrgica en el acero P91.

Es un hecho destacable que el coeficiente de difusión aparente presenta un muy amplio intervalo de variación de aproximadamente dos órdenes de magnitud para las distintas condiciones metalúrgicas del acero P91 estudiadas en esta tesis. Los valores más altos del coeficiente de difusión se obtuvieron para las muestras en condición metalúrgica R300, seguidos de los calculados para las muestras AC y FC. Las muestras en estado metalúrgico R500 fueron las que arrojaron el menor valor de D_{ap} .

En la Figura 3.36, puede verse que el valor del coeficiente de difusión aumenta ligeramente al pasar de la condición AC a la condición R300; se observa también una disminución de D_{ap} a medida que aumenta la temperatura de revenido, encontrando un valor mínimo de D_{ap} para las muestras revenidas a 500 °C. Para temperaturas de revenido superiores a 500 °C, se observa un cambio en el comportamiento descrito, de manera que el valor del coeficiente de difusión empieza a incrementarse obteniendo de esta forma valores de D_{ap} mayores a los de la muestra R500 para las condiciones R600 y AR. A su vez, al considerar los resultados obtenidos para las muestras FC y FCD, se observa una gran disminución en el valor del coeficiente de difusión de las muestras en condición FCD respecto a las FC. Esta disminución equivale a un valor de D_{ap} 8 veces menor para las muestras FCD. También puede observarse que el valor de D_{ap} obtenido para las muestras FC y AC es muy similar a pesar de la diferencia microestructural existente entre ambos materiales y de los diferentes valores obtenidos para FWHM. Esta similitud en los valores de D_{ap} será retomada en el capítulo de discusión.

A partir del gráfico tipo Arrhenius ilustrado en la Figura 3.36 se obtuvo el valor de la energía de activación de las trampas presentes en el material para cada estado metalúrgico con el cálculo de la pendiente de las líneas de tendencia. Los valores de las energías de activación son mostrados en la Tabla 3.7.

Debe destacarse que la energía de activación calculada de esta manera es un valor promedio y aproximado. Es un valor promedio porque *a priori* puede considerarse la existencia de diferentes tipos de trampas con diferentes energías de activación. Es un valor aproximado porque el cálculo se basa en la validez de la ecuación de Oriani [3], $D_{ap} = D_L / (1 + KN)$, o bien $D_{ap} \approx D_L / KN$ si $D_{ap} \ll D_L$, donde N es la densidad de trampas y K es la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento $(H - L) + X \rightarrow L + (H - X)$. En esta reacción X representa un sitio trampa y L un intersticio normal de la red. La ecuación de Oriani es válida si: 1) las trampas están en equilibrio local; 2) las trampas son relativamente débiles tal que su fracción ocupada es despreciable frente a la unidad. Si se supone además que: a) la barrera de energía para ingresar a una trampa E_{barr} es igual a la barrera de energía para la difusión entre intersticios normales E_{DL} y b) las respectivas dependencias con la temperatura

del coeficiente de difusión en una red libre de defectos y de la constante de equilibrio son:
 $D_L = D_{L0} e^{-\frac{E_{DL}}{RT}}$ y $K = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}}$ respectivamente, donde ΔS^0 es el cambio de entropía estándar de la reacción de atrapamiento (el cual se supone independiente de la temperatura) y ΔH^0 es el cambio de entalpía estándar de la reacción de atrapamiento o bien la energía de unión E de la trampa cambiada de signo, entonces se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{d \ln D_{ap}}{d (1/T)} = \frac{-E_{DL}}{R} - \frac{-\Delta H^0}{R} = -\frac{(E_{DL}+E_B)}{R} = -\frac{E_{act}}{R} \tag{3.2}$$

Donde E_{act} es la energía de activación para la liberación de hidrógeno desde una trampa hacia un intersticio normal de la red y puede obtenerse a partir de la pendiente del gráfico tipo Arrhenius de la Figura 3.36.

Tabla 3.7. Estimación de la energía de activación promedio (E_{act}) para la liberación de hidrógeno desde una trampa hasta un intersticio normal de la red del acero P91 en diferentes condiciones metalúrgicas.

E_{act} (kJ/mol)	Condición Metalúrgica							
	AC	R300	R400	R500	R600	AR	FC	FCD
	37,10	35,95	40,32	44,45	47,76	43,75	41,63	45,72

3.4.2. Acero T9

Las Figuras 3.37-3.44, corresponden a los transitorios de crecimiento y decaimiento (i_H vs tiempo) obtenidos para el acero T9 en cada estado metalúrgico estudiado, normalizados respecto al espesor de cada membrana de permeación. Al igual que en el caso del acero P91, se presentan sólo los gráficos de una de las dos membranas ensayadas en cada condición metalúrgica.

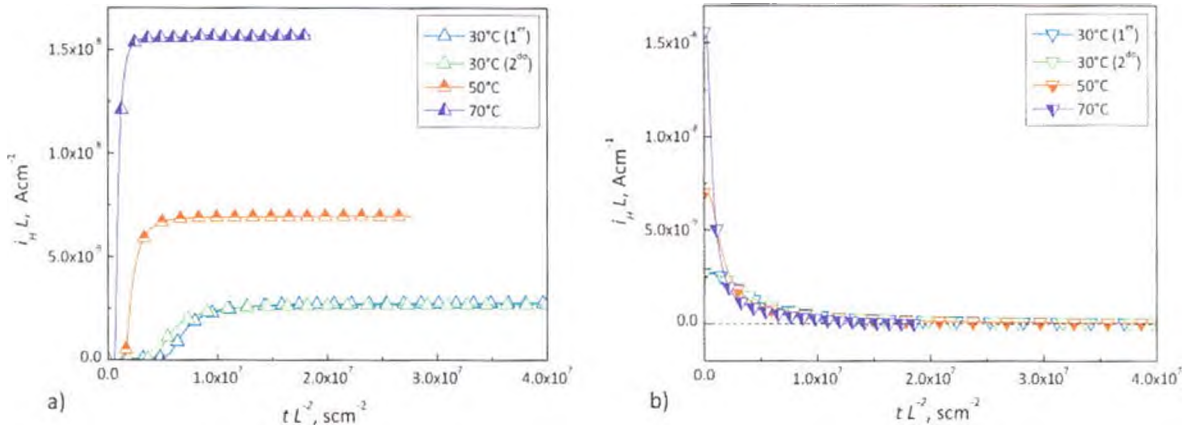


Figura 3.37. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica AC a diferentes temperaturas de ensayo.

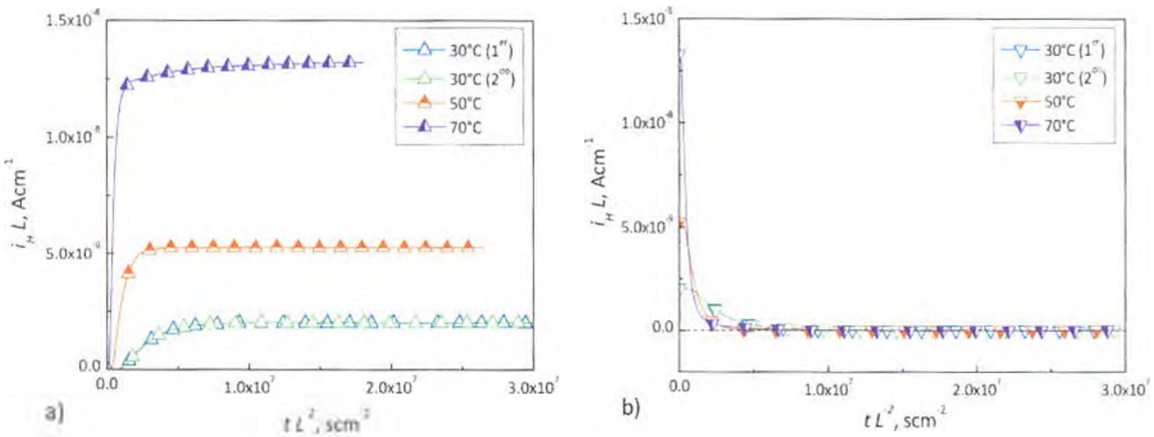


Figura 3.38. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica R300 a diferentes temperaturas de ensayo.

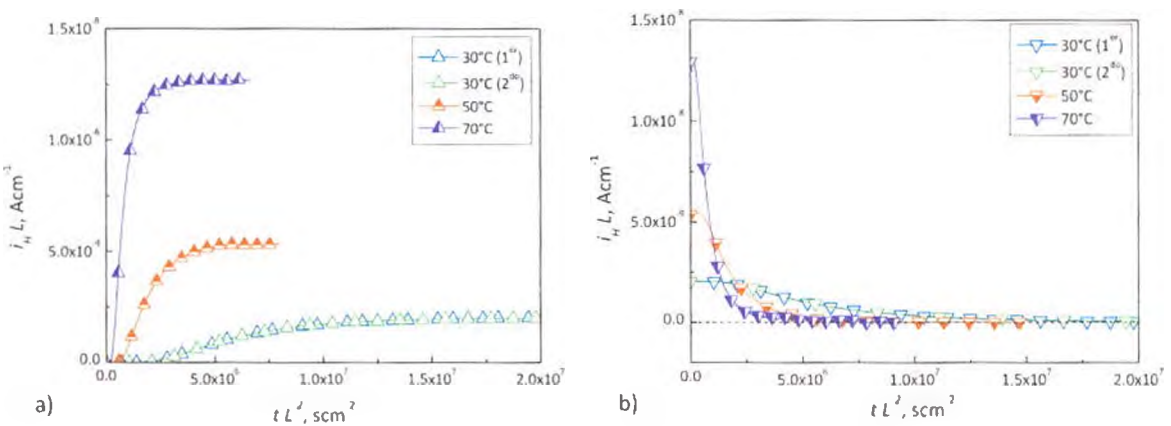


Figura 3.39. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica R400 a diferentes temperaturas de ensayo.

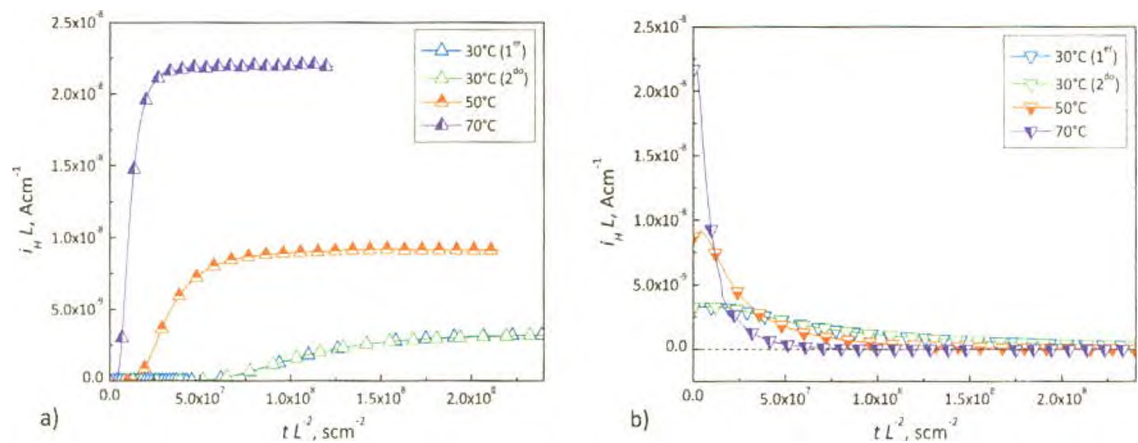


Figura 3.40. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica R500 a diferentes temperaturas de ensayo.

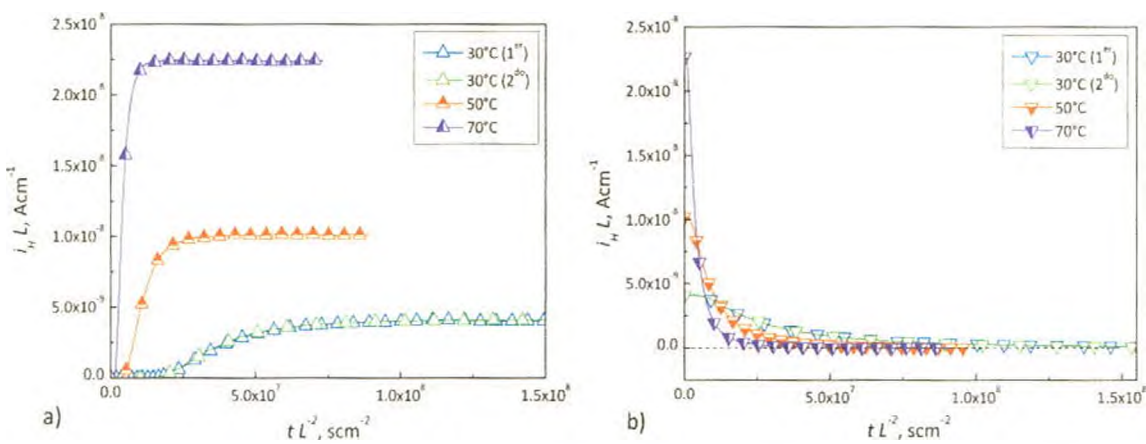


Figura 3.41. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica R600 a diferentes temperaturas de ensayo.

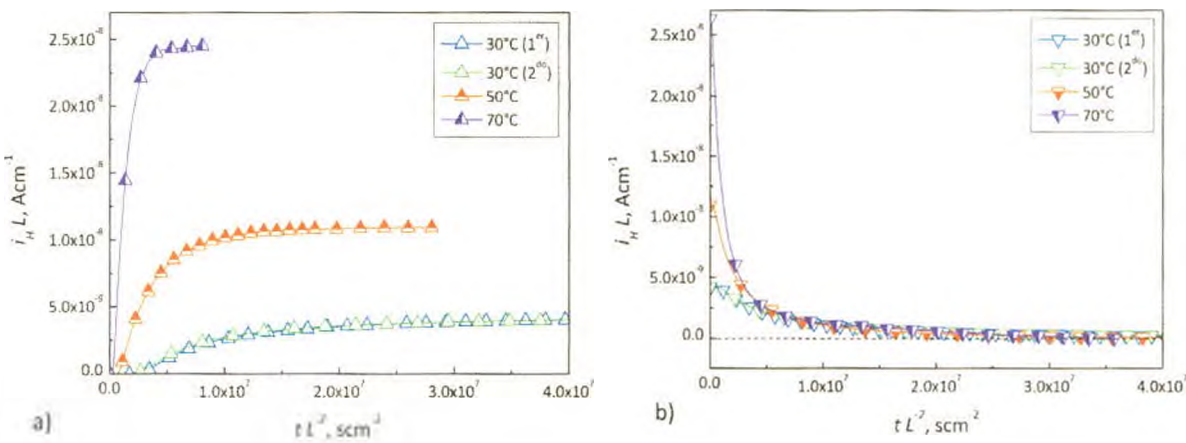


Figura 3.42. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica R780 a diferentes temperaturas de ensayo.

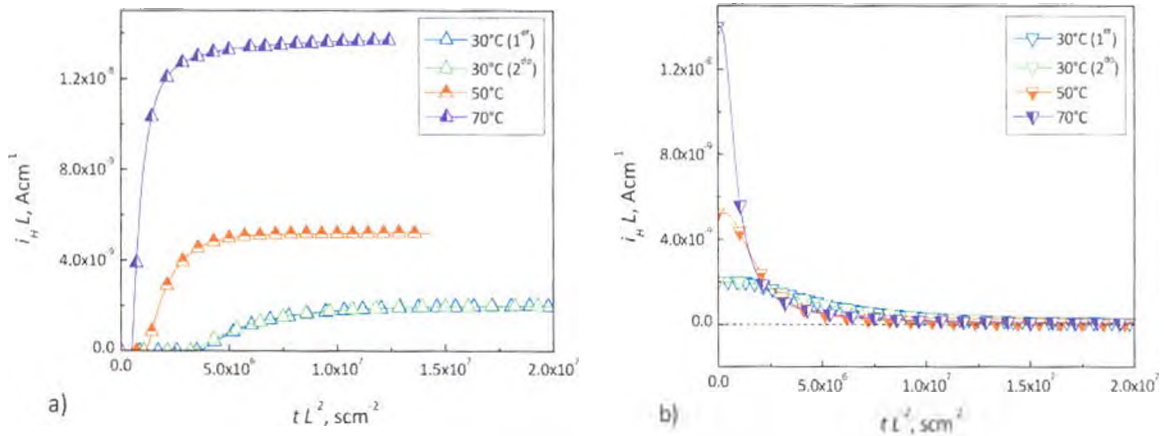


Figura 3.43. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica FC a diferentes temperaturas de ensayo.

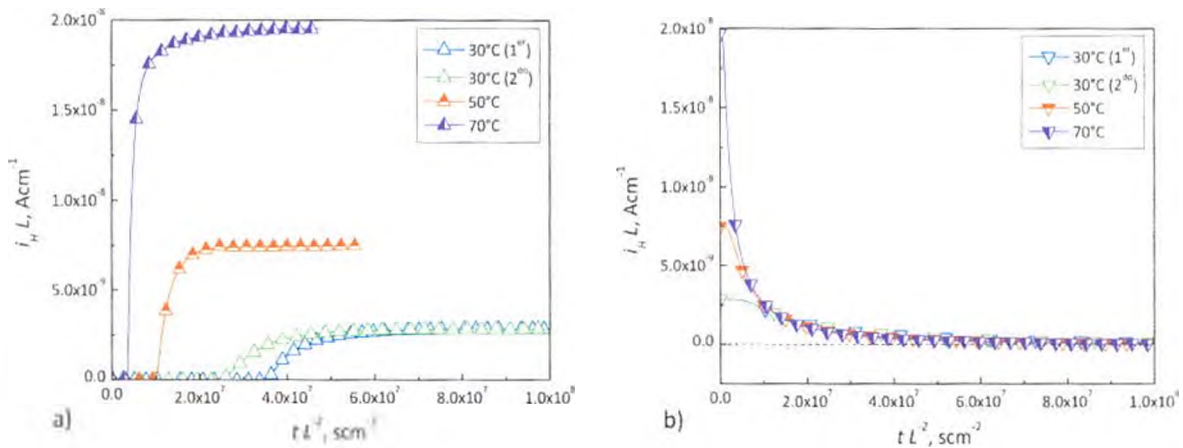


Figura 3.44. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para el acero T9 en condición metalúrgica FCD a diferentes temperaturas de ensayo.

Las Figuras 3.37-3.44 muestran un comportamiento para el acero T9 frente al hidrógeno, igual al que presentan sus equivalentes para el acero P91.

Las muestras FCD presentaron una evidente diferencia entre el primer y segundo transitorio a 30 °C. Esta diferencia consiste en un retraso en el primer transitorio respecto al segundo, de la misma forma que en el acero P91. Para las demás muestras, no se observa diferencia entre los dos transitorios de crecimiento a 30 °C.

En la Tabla 3.8 se informan los valores de los coeficientes de permeación (Φ) y coeficientes de difusión aparentes (D_{ap}) para cada muestra, calculados por los métodos ya expuestos para el acero P91. Estos resultados permiten hacer una comparación entre ambos aceros haciendo referencia al

comportamiento frente al hidrógeno. Las Figuras 3.45 y 3.49 corresponden a dos gráficos tipo Arrhenius donde se exponen de forma más clara los valores reportados en la Tabla 3.8 a fin de facilitar la comparación. Los valores reportados corresponden al promedio de las dos probetas ensayadas.

El gráfico tipo Arrhenius presentado en la Figura 3.45 relaciona el coeficiente de permeación aparente del acero T9 con la inversa de la temperatura absoluta. Además, los dos grupos de valores bien definidos en el caso del acero P91 para las diferentes condiciones metalúrgicas no se hacen tan evidentes en este acero.

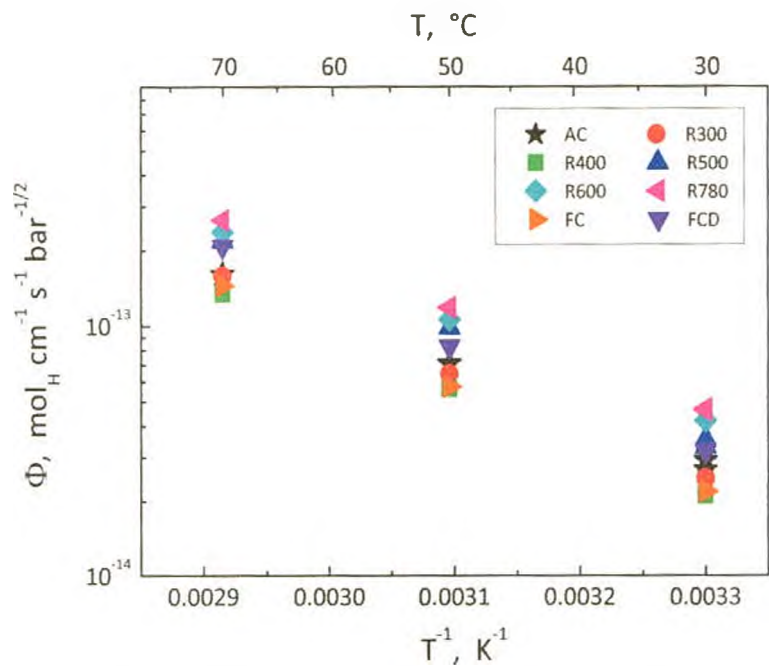


Figura 3.45. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero T9 en diferentes condiciones metalúrgicas.

Tabla 3.8. Coeficiente de permeación [$\text{mol}_\text{H} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$] y coeficiente de difusión aparente [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$] del acero T9 en diferentes condiciones metalúrgicas. Estos valores corresponden al promedio de las dos probetas ensayadas para cada condición metalúrgica.

CONDICIÓN	TEMPERATURA	Φ	$D_{\text{tan},p}$	$D_{\text{lag},p}$	$D_{\text{tan},d}$	$D_{\text{lag},d}$
AC	30 °C, 1 ^{er}	2,91E-14	1,06E-08	2,47E-08	4,27E-08	2,78E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,67E-14	1,41E-08	3,50E-08	3,87E-08	2,77E-08
	50 °C	7,07E-14	3,66E-08	6,95E-08	9,68E-08	6,21E-08
	70 °C	1,61E-13	8,02E-08	1,61E-07	2,15E-07	1,48E-07
R300	30 °C, 1 ^{er}	2,44E-14	4,77E-08	5,55E-08	5,78E-08	5,46E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,48E-14	4,92E-08	5,66E-08	5,69E-08	5,67E-08
	50 °C	6,46E-14	1,32E-07	1,51E-07	1,56E-07	1,45E-07
	70 °C	1,58E-13	2,98E-07	2,73E-07	3,51E-07	2,80E-07
R400	30 °C, 1 ^{er}	2,10E-14	2,25E-08	2,80E-08	3,02E-08	2,79E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,11E-14	2,19E-08	2,74E-08	3,14E-08	2,61E-08
	50 °C	5,62E-14	7,31E-08	8,71E-08	9,00E-08	8,46E-08
	70 °C	1,35E-13	1,75E-07	1,66E-07	2,26E-07	1,85E-07
R500	30 °C, 1 ^{er}	3,29E-14	7,08E-10	1,42E-09	2,87E-09	1,62E-09
	30 °C, 2 ^{do}	3,53E-14	8,07E-10	1,36E-09	2,45E-09	1,55E-09
	50 °C	9,85E-14	2,85E-09	4,40E-09	7,12E-09	4,44E-09
	70 °C	2,19E-13	9,24E-09	1,32E-08	2,03E-08	1,33E-08
R600	30 °C, 1 ^{er}	4,18E-14	2,64E-09	4,16E-09	8,48E-09	4,74E-09
	30 °C, 2 ^{do}	4,20E-14	2,92E-09	4,45E-09	7,42E-09	4,76E-09
	50 °C	1,06E-13	9,54E-09	1,45E-08	1,89E-08	1,47E-08
	70 °C	2,37E-13	2,84E-08	4,05E-08	5,26E-08	3,65E-08
R780	30 °C, 1 ^{er}	4,66E-14	2,17E-08	1,54E-08	6,70E-08	1,91E-08
	30 °C, 2 ^{do}	4,60E-14	2,37E-08	1,69E-08	6,62E-08	1,74E-08
	50 °C	1,18E-13	7,22E-08	4,90E-08	1,89E-07	4,35E-08
	70 °C	2,65E-13	2,11E-07	1,34E-07	5,13E-07	9,58E-08
FC	30 °C, 1 ^{er}	2,19E-14	1,50E-08	2,69E-08	3,39E-08	2,51E-08
	30 °C, 2 ^{do}	2,20E-14	1,69E-08	2,79E-08	3,49E-08	2,59E-08
	50 °C	5,72E-14	4,73E-08	7,45E-08	8,82E-08	5,93E-08
	70 °C	1,45E-13	1,05E-07	1,41E-07	1,76E-07	9,76E-08
FCD	30 °C, 1 ^{er}	3,21E-14	1,43E-09	3,89E-09	9,76E-09	5,46E-09
	30 °C, 2 ^{do}	3,14E-14	2,00E-09	4,92E-09	1,02E-08	5,40E-09
	50 °C	8,28E-14	4,95E-09	1,27E-08	2,81E-08	1,35E-08
	70 °C	2,08E-13	1,40E-08	3,03E-08	7,78E-08	2,85E-08

Los gráficos de barras ilustrados en las Figuras 3.46, 3.47 y 3.48 permiten observar claramente que existe una pequeña disminución en el valor de Φ al pasar sucesivamente de la condición AC a R300 y R400, comportamiento que difiere al que se observa en el acero P91. Al continuar incrementando la temperatura de revenido, se puede observar que hay un aumento continuo en el valor de Φ al pasar de la condición R400 a R500, R600 y R780. Este comportamiento es similar al presentado por el acero P91. Para las muestras FC y FCD, puede observarse que los valores de Φ son comparables con los presentados por las muestras AC y las muestras revenidas a baja temperatura (R300 y R400). En cuanto al intervalo de valores de Φ observados en el acero T9, éste es similar al observado en el acero P91. Las muestras en condición R400 presentan el menor valor de Φ y el mayor valor es el obtenido para las muestras R780. Las muestras con tratamientos de revenido a temperaturas intermedias presentan valores de Φ intermedios. Los presentes resultados, muestran de nuevo la dependencia del valor de Φ con la temperatura de revenido.

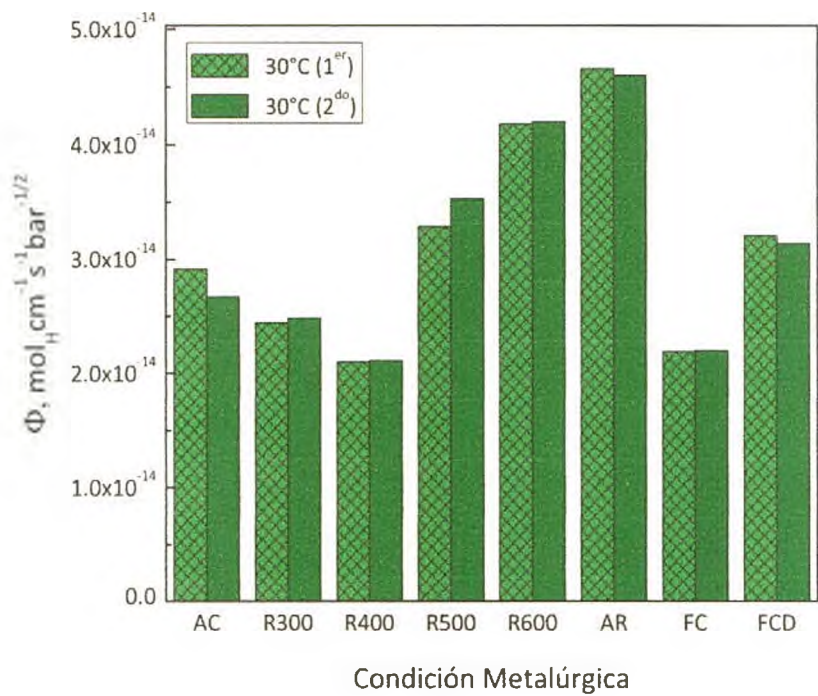


Figura 3.46. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero T9 en diferentes condiciones metalúrgicas a 30 °C.

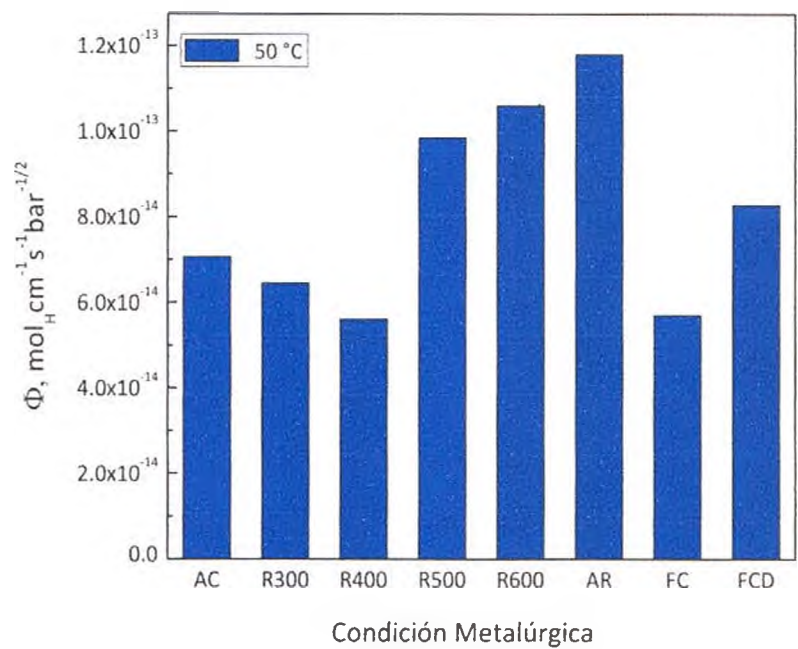


Figura 3.47. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero T9 en diferentes condiciones metalúrgicas a 50 °C.

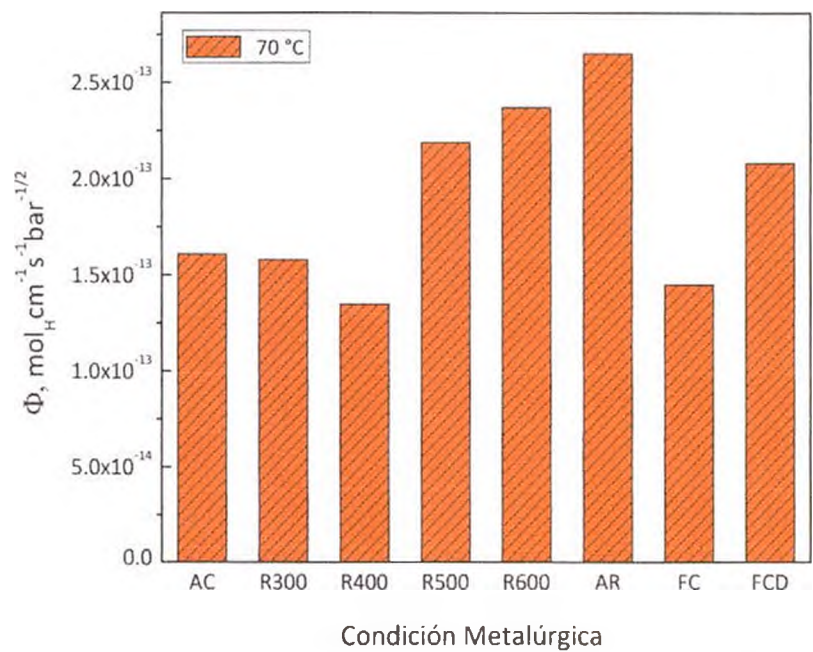


Figura 3.48. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero T9 en diferentes condiciones metalúrgicas a 70 °C.

El acero T9 presenta un comportamiento similar al del acero P91 en lo que se refiere al coeficiente difusión de hidrógeno y su dependencia con la condición metalúrgica. En la Figura 3.49 pueden observarse los valores de D_{ap} del acero T9 representados en un gráfico tipo Arrhenius. Al igual que en el caso del acero P91, el intervalo de variación de D_{ap} en las distintas condiciones metalúrgicas del acero T9 es muy amplio, del orden de aproximadamente dos órdenes de magnitud. Además se observa la misma variación en el valor de D_{ap} en función de la temperatura de revenido, así pues, considerando las muestras que presentan este tratamiento y partiendo de la condición AC, el valor de D_{ap} se incrementa al aumentar la temperatura de revenido alcanzando un máximo para las muestras revenidas a 300 °C. Al continuar aumentando la temperatura de revenido el valor de D_{ap} disminuye a partir de esta condición hasta encontrar un valor mínimo en las muestras revenidas a 500 °C. A partir de 500 °C, el valor de D_{ap} se incrementa nuevamente a medida que la temperatura de revenido es mayor. Sin embargo, el valor de D_{ap} alcanzado para las muestras revenidas a 780 °C es inferior al de las muestras revenidas a 300 °C. También puede observarse, que al igual que en el acero P91, el coeficiente de difusión para la condición FC es similar al de la condición AC en el acero T9 a pesar de la diferencia en la densidad de dislocaciones. Al comparar los valores de D_{ap} obtenidos para las condiciones FC y FCD, se observa que para esta última condición, el D_{ap} es un orden de magnitud menor que el de la condición FC.

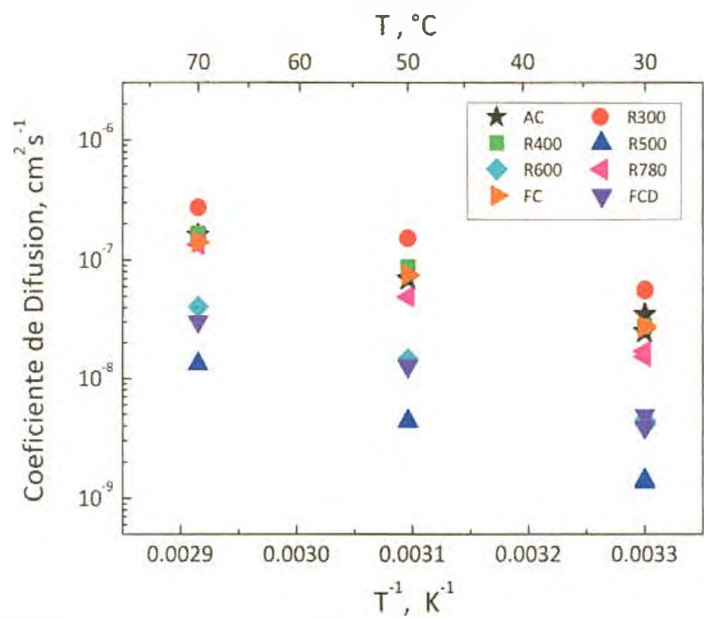


Figura 3.49. Relación entre el coeficiente de difusión de hidrógeno ($D_{log,p}$) y la condición metalúrgica en el acero T9.

Si bien, los resultados muestran un comportamiento igual en ambos aceros en cuanto a la difusión de hidrógeno, los valores medidos de esta propiedad para tratamientos térmicos homólogos, no son iguales. En todas las muestras revenidas, el acero T9 presenta valores de D_{ap} mayores que los del P91, mostrando este material un evidente retraso en la difusión de hidrógeno respecto al T9. Este retraso no es equivalente en todos los casos y puede ser causado por la combinación de varios factores, tales como: la composición química del material sumada al tipo de tratamiento, que en conjunto le confieren al material una microestructura especial y específica en cada caso, haciendo que el comportamiento frente al hidrógeno sea diferente. En la Tabla 3.9 se presenta la relación existente entre $D_{ap, T9} : D_{ap, P91}$ considerando sólo los valores D_{ap} obtenidos por el método del “time-lag” tanto para los transitorios de crecimiento como para los de decaimiento, en tanto que en la Figura 3.50 se ilustran los transitorios de crecimiento del flujo de hidrógeno adimensional $i_H L / i_{H, \infty}$ obtenidos a 70 °C, en función del tiempo normalizado tL^{-2} para las muestras revenidas a 500 °C de ambos materiales. $i_H L$ es la densidad de corriente del hidrógeno normalizada e $i_{H, \infty}$ es la densidad de corriente del hidrógeno normalizada en el estado estacionario. Esta diferencia entre los dos materiales se acentúa en las condiciones R600 y AR (P91) ó R780 (T9). En el caso de la condición R600 el acero T9 presenta un coeficiente de difusión aparente tres veces más alto que el correspondiente al acero P91, esto indica que el efecto de los aleantes V y especialmente Nb es máximo a la temperatura de revenido de 600 °C. Como una excepción a esta regla, las muestras AC y FC presentan un valor de D_{ap} mayor para el acero P91 en comparación con sus equivalentes del acero T9. El comportamiento anómalo del acero T9 en la condición FC está relacionado con la microestructura que resultó del tratamiento térmico realizado, la cual es diferente a la esperada. Esto será analizado con más detalle en el capítulo 5.

Tabla 3.9. Valores de D_{ap} (método del “time lag”, promedio de transitorios creciente y decreciente), para las muestras de Acero T9 y P91 en condición metalúrgica de revenido.

Condición Metalúrgica	Temperatura	Promedio $D_{ap,c}$ y $D_{ap,d}$ [$10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]		Relación $D_{ap,T9} : D_{ap,P91}$
		T9	P91	
AC	30 °C (1 ^{er})	2,63	3,13	0,84
	30 °C (2 ^{do})	3,13	2,84	1,10
	50 °C	6,58	7,57	0,87
	70 °C	15,4	15,7	0,98
R300	30 °C (1 ^{er})	5,51	4,22	1,31
	30 °C (2 ^{do})	5,67	4,18	1,36
	50 °C	14,80	11,80	1,25
	70 °C	27,70	23,80	1,16
R400	30 °C (1 ^{er})	2,79	2,50	1,12
	30 °C (2 ^{do})	2,67	2,58	1,03
	50 °C	8,58	7,33	1,17
	70 °C	17,50	17,20	1,02
R500	30 °C (1 ^{er})	0,15	0,12	1,28
	30 °C (2 ^{do})	0,15	0,12	1,18
	50 °C	0,44	0,35	1,28
	70 °C	1,33	0,86	1,55
R600	30 °C (1 ^{er})	0,45	0,16	2,87
	30 °C (2 ^{do})	0,46	0,16	2,96
	50 °C	1,46	0,45	3,24
	70 °C	3,85	1,29	2,98
R780 (AR)	30 °C (1 ^{er})	1,72	0,90	1,91
	30 °C (2 ^{do})	1,72	0,99	1,74
	50 °C	4,63	2,73	1,70
	70 °C	11,50	6,70	1,72
FC	30 °C (1 ^{er})	2,60	2,70	0,96
	30 °C (2 ^{do})	2,69	2,73	0,99
	50 °C	6,69	6,79	0,99
	70 °C	11,90	16,20	0,73
FCD	30 °C (1 ^{er})	0,47	0,38	1,24
	30 °C (2 ^{do})	0,52	0,41	1,25
	50 °C	1,31	1,05	1,25
	70 °C	2,94	2,50	1,18

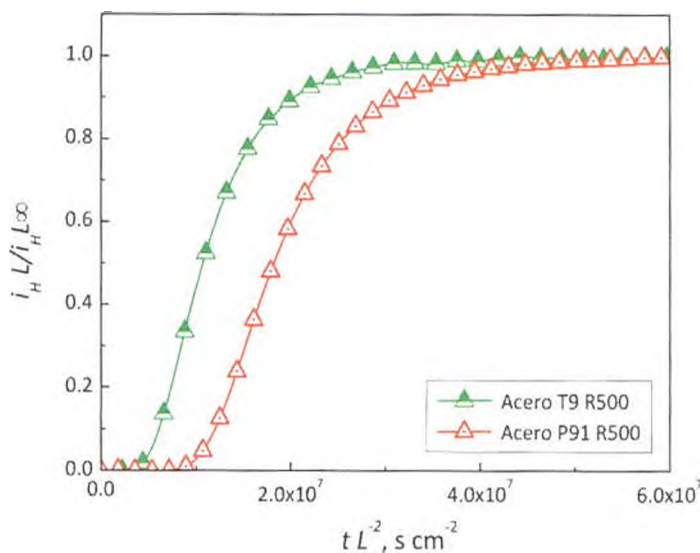


Figura 3.50. Transitorios de crecimiento del flujo de Hidrógeno adimensional $i_H L / i_H L_\infty$ a 70 °C para los aceros T9 y P91 en condición metalúrgica R500.

A partir de las regresiones lineales realizadas en el gráfico 3.49, se calcularon las energías de activación para la liberación de hidrógeno del acero T9 en las diferentes condiciones metalúrgicas obtenidas en el desarrollo de esta tesis. Los valores de energía obtenidos son informados en la Tabla 3.10. Se recuerda acá que se trata de valores promedio y aproximados de acuerdo a las consideraciones hechas en la Sección 3.4.1.

Tabla 3.10. Estimación de la energía de activación promedio (E_{act}) para la liberación de hidrógeno desde una trampa hasta un intersticio normal del acero T9 en diferentes condiciones metalúrgicas.

E_{act} (kJ/mol)	Condición Metalúrgica							
	AC	R300	R400	R500	R600	R780	FC	FCD
	36,56	34,96	39,61	48,51	48,60	45,76	35,94	42,02

Tanto en el acero T9 como en el P91, no se presentó una diferencia notable entre el primer y el segundo transitorio de crecimiento a 30 °C para las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas a excepción de las muestras en condición FCD. Este resultado indica que la cantidad de trampas que permanecen ocupadas después del primer transitorio de crecimiento es poco significativa, por tanto, puede descartarse en principio la presencia de trampas de alta energía, esto es energías de unión mayores que aproximadamente 70 kJ/mol [4].

3.4.3. Aleación Fe-9 %Cr

La difusión de hidrógeno en la aleación Fe - 9 %Cr fabricada fue estudiada en muestras con una única condición metalúrgica (AFC), tal como fue descrito en el capítulo *procedimiento experimental*. La Figura 3.51 corresponde a los transitorios de crecimiento y decaimiento ($i_H L$ vs tiempo) obtenidos para esta aleación en condición AFC, normalizados respecto al espesor de cada membrana de permeación. Los gráficos corresponden a una de las dos membranas ensayadas.

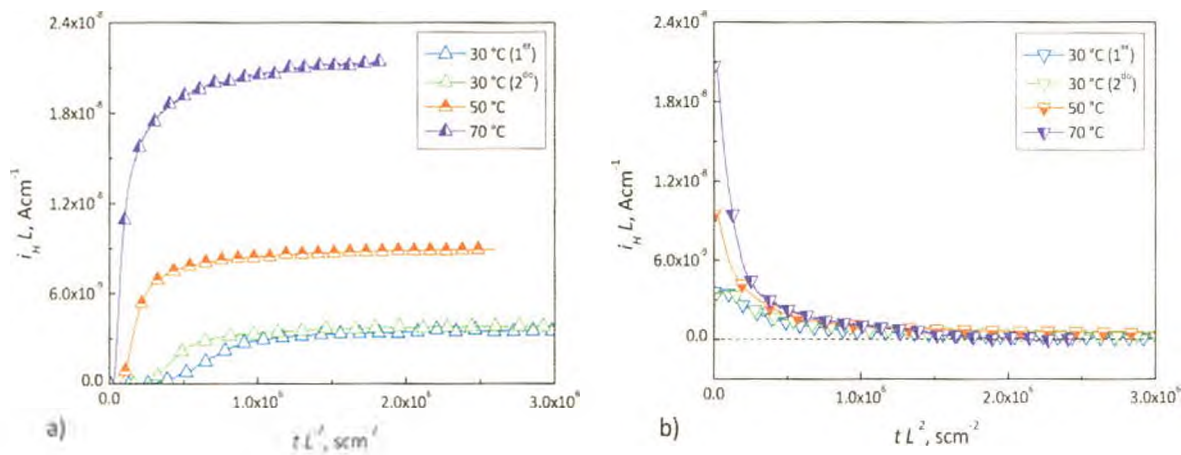


Figura 3.51. Transitorios de permeación de hidrógeno de a) crecimiento y b) decaimiento para la aleación Fe - 9 %Cr en condición metalúrgica AFC a diferentes temperaturas de ensayo.

En la Figura 3.51 a) puede observarse que existe una diferencia entre los transitorios de crecimiento realizados a 30 °C. Esta diferencia puede expresarse como un retraso en el desarrollo del primer transitorio respecto al segundo que se refleja en los valores de D_{ap} calculados. Estos valores son reportados en la Tabla 3.11 así como los valores del coeficiente de permeación (Φ) para las diferentes temperaturas de ensayo.

Estos resultados, sugieren que existe un pequeño porcentaje de trampas de alta energía que quedan ocupadas por los átomos de hidrógeno durante el desarrollo del primer transitorio.

Tabla 3.11. Coeficiente de permeación [$\text{mol}_\text{H} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{1/2}$] y coeficiente de difusión aparente [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$] de la aleación Fe - 9 %Cr en condición metalúrgica AFC.

CONDICIÓN	TEMPERATURA	Φ	$D_{\text{tan},p}$	$D_{\text{lag},p}$	$D_{\text{tan},d}$	$D_{\text{lag},d}$
AFC	30 °C, 1 ^{er}	3,76E-14	1,23E-07	1,98E-07	5,89E-07	2,61E-07
	30 °C, 2 ^{do}	4,07E-14	1,82E-07	2,53E-07	3,79E-07	1,48E-07
	50 °C	9,29E-14	5,31E-07	5,61E-07	1,85E-06	2,48E-07
	70 °C	2,23E-13	1,47E-06	7,80E-07	2,16E-06	7,33E-07

Los valores del coeficiente de permeación (Φ) obtenidos para la aleación Fe – 9 %Cr son semejante a los de los aceros T9 y P91 sometidos a altas temperaturas de revenido, es decir cuando la martensita transformó completamente a ferrita. A fin de comparar los resultados de Φ obtenidos para la aleación Fe – 9 %Cr con los de la red de Fe puro recocido, se calcularon los valores de Φ para este último empleando la ecuación (3.3), reportada por Chaudhary und Riecke [5]. Los valores de Φ para la red de Fe puro recocido obtenidos son informados en la Tabla 3.12.

$$\Phi = 2,57 \times 10^{-7} e^{(-34300 \text{ kJ/mol})/RT}$$

(3.3)

Los valores de Φ reportados para la aleación y los dos aceros comerciales T9 y P91 resultan ser aproximadamente un orden de magnitud menor que los obtenidos para la red de Fe puro recocido. Este efecto puede ser atribuido a la presencia de Cr como soluto sustitucional en la red bcc del Fe.

Los valores de D_{op} obtenidos para la aleación Fe – 9 %Cr muestran un evidente retraso en el proceso difusivo comparado con la red del Fe puro recocido [6]. Asimismo, si se comparan estos valores con los obtenidos para los dos aceros comerciales T9 y P91 en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas, se observa que existe un marcado retraso en el proceso difusivo en estos aceros respecto a la aleación Fe – 9 %Cr. En la Figura 3.52 puede observarse la diferencia entre los valores de D_{op} calculados para los cuatro materiales donde se evidencia este retraso. Los valores de D para la red de Fe puro recocido empleados para la elaboración del gráfico son informados en la Tabla 3.12. Estos valores, fueron calculados empleando la ecuación reportada por Riecke und Bohnenkamp [6]. La ecuación usada para el cálculo del coeficiente de difusión del hierro puro recocido es la siguiente:

$$D = D_0 e^{\frac{-E_D}{RT}}$$

(3.4)

Donde:

$D_0 = 5,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$E_D = 4150 \text{ Jmol}^{-1}$

Para la aleación Fe – 9 %Cr y los aceros T9 y P91 se emplearon los valores de D_{op} calculados por el método del “time-lag” ($D_{lag,p}$) para los transitorios de crecimiento.

Tabla 3.12. Coeficiente de permeación [$\text{mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$] y coeficiente de difusión aparente [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$] calculados para la red del Fe puro recocido [5, 6].

MATERIAL	TEMPERATURA	Φ	D
Fe puro recocido	30 °C	3,14E-13	9,86E-05
	50 °C	7,30E-13	1,09E-04
	70 °C	1,54E-12	1,19E-04

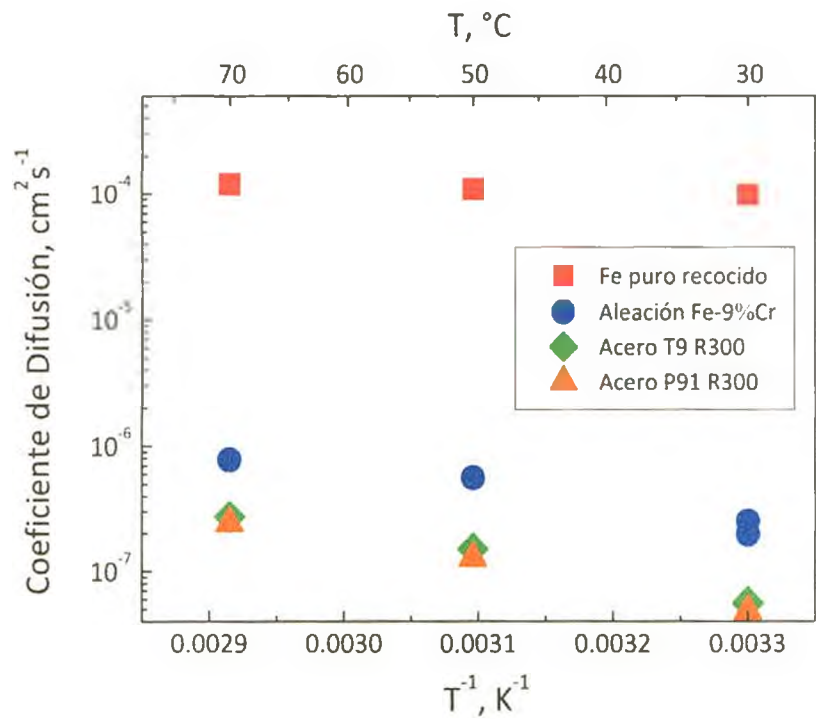


Figura 3.52. Coeficiente de difusión de hidrógeno para la red de Fe puro recocido, la aleación Fe - 9 %Cr y los dos aceros comerciales T9 y P91 en condición metalúrgica R300.

Estos resultados muestran que el coeficiente de difusión de la aleación Fe-9 %Cr es 500 veces menor que el del Fe puro recocido, lo cual es ocasionado por la presencia de Cr en la red del Fe, ya que las adiciones de este elemento producen fuertes trampas para el hidrógeno [7].

La energía de activación promedio (E_{act}) para la liberación de hidrógeno desde una trampa hasta un intersticio normal de la red de la aleación Fe – 9 %Cr se obtuvo a partir del cálculo de la pendiente de la recta correspondiente a la aleación Fe – 9 %Cr en la Figura 3.52, siendo este valor $E_{act} = 28,17$ kJ/mol.

3.5. Referencias

- [1] A. Valencia, "Tecnología del tratamiento térmico de los metales"; Ed. Universidad de Antioquia, Medellín (1992), Capítulo 8.
- [2] P. Villars and L.D. Clavert, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases"; 2nd ed., ASM International, The Materials Information Society, Ohio, USA (1991).
- [3] R.A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel"; Acta Metallurgica, Vol. 18 (1970), p. 147-157.
- [4] P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni and P. Bruzzoni, "Hydrogen trapping in an API 5L X60 Steel"; Corrosion Science, Vol 54 (2011), p. 106-118.
- [5] R.S. Chaudhary und E. Riecke, "Untersuchungen zum Einfluß des stahlgefüges auf die instationäre wasserstoffpermeation"; Werkstoffe und Korrosion, Vol. 32 (1981), p. 73-78.
- [6] E. Riecke und K. Bohnenkamp, "Über den einfluß von gitterstörstellen in eisen auf die wasserstoffdiffusion"; Z. Metallkde, Vol. 75 (1984), p. 76-81.
- [7] E. Riecke, B. Johnen und H.J. Grabke, "Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme vor Eisen in Schwefelsäure – Teil I: Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen"; Werkstoffe und Korrosion, Vol. 36 (1985), p. 435-441.

4. RESULTADOS DE CÁLCULOS TEÓRICOS

4.1. Cálculo de transitorios teóricos de permeación y parámetros de difusión

La presencia de trampas en un metal provoca un retraso en el proceso difusivo del hidrógeno en el material, lo que lleva a observar un coeficiente de difusión aparente $D_{a,p}$ menor que el coeficiente de difusión D_L correspondiente a la red bcc del Fe puro recocido. La magnitud de este retraso dependerá tanto de la densidad de sitios trampa, N , como de la energía libre de atrapamiento, ΔG .

Los parámetros de difusión y atrapamiento ΔG , N y D se calcularon mediante el ajuste de curvas teóricas o ajustadas i_H [A/cm^2] vs. t [s] a las correspondientes curvas obtenidas experimentalmente para las muestras revenidas a 500 °C (R500) de ambos aceros y para las muestras AC, FC y FCD del acero P91. Los parámetros se han determinado por el procedimiento de ajuste descrito en la Sección 2.5.1 [1], el cual consiste resumidamente en: 1) calcular un transitorio de permeación (crecimiento o decaimiento) teórico a partir de ciertos parámetros iniciales (D_1 , ΔG_1 , N_1); 2) comparar el transitorio calculado con el transitorio experimental; 3) cambiar los parámetros (D , ΔG , N) y repetir los pasos 1 y 2 hasta obtener el mejor ajuste.

Los transitorios teóricos o simulados, se calcularon empleando el modelo de equilibrio local. El modelo propuesto [1] asume que los sitios trampa en el elemento de volumen son saturables, es decir, cada sitio acepta sólo un átomo de hidrógeno y el hidrógeno atrapado está en equilibrio local con el hidrógeno que se encuentra en los sitios intersticiales normales de la red.

Los transitorios simulados se ajustaron a partir de los transitorios experimentales y el mejor ajuste obtenido arrojó los parámetros óptimos que caracterizan las trampas presentes en el material. Como indicador del mejor ajuste se empleó la desviación cuadrática media entre los puntos calculados y los obtenidos experimentalmente. Este indicador por lo general, osciló entre 0,17% y 1,50% con respecto al flujo en estado estacionario de hidrógeno.

4.1.1. Condición metalúrgica R500

Los parámetros obtenidos para los aceros T9 y P91 en condición metalúrgica R500, son reportados en las Tablas 4.1 y 4.2. Se realizaron ajustes para dos probetas de cada uno de los materiales en las condiciones metalúrgicas mencionadas.

Tabla 4.1. Parámetros de difusión y atrapamiento para el acero P91 en condición R500.

T (°C)	TRANSITORIOS CRECIENTES P91			TRANSITORIOS DECRECIENTES P91		
	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	N (mol/cm ³)
30 (1 ^{er})	3,13E-09	-34,50	1,20E-05	1,50E-08	-36,34	1,95E-05
	1,79E-09	-34,70	7,84E-06	2,79E-09	-33,33	9,81E-06
30 (2 ^{do})	2,56E-09	-34,42	8,84E-06	1,01E-08	-35,11	1,63E-05
	1,79E-09	-34,34	6,88E-06	2,39E-09	-33,38	6,72E-06
50	6,80E-09	-36,44	6,93E-06	1,59E-08	-37,16	1,22E-05
	5,56E-09	-36,43	6,39E-06	1,98E-08	-36,43	1,60E-05
70	1,27E-08	-39,46	3,18E-06	4,47E-08	-39,80	1,33E-05
	1,41E-08	-38,29	5,42E-06	2,35E-08	-38,51	9,50E-06

Tabla 4.2. Parámetros de difusión y atrapamiento para el acero T9 en condición R500.

T (°C)	TRANSITORIOS CRECIENTES T9			TRANSITORIOS DECRECIENTES T9		
	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	N (mol/cm ³)
30 (1 ^{er})	3,32E-09	-33,59	7,42E-06	4,13E-09	-33,97	8,05E-06
	4,69E-09	-34,34	9,80E-06	4,85E-09	-33,16	1,16E-05
30 (2 ^{do})	2,53E-09	-33,80	5,12E-06	4,04E-09	-34,16	7,78E-06
	1,95E-09	-33,11	4,62E-06	4,91E-09	-33,02	1,14E-05
50	5,52E-09	-36,99	1,78E-06	9,96E-09	-36,16	5,82E-06
	5,28E-09	-35,37	2,82E-06	9,86E-09	-35,48	8,66E-06
70	2,01E-08	-37,19	3,23E-06	3,02E-08	-38,11	5,51E-06
	1,91E-08	-37,72	2,99E-06	3,39E-08	-38,14	7,10E-06

La Figura 4.1 corresponde a un gráfico tipo Arrhenius del parámetro *D* obtenido a partir de los ajustes realizados. Para la construcción de este gráfico se emplearon los valores de *D* tanto de los transitorios de crecimiento como de decaimiento resultantes del ajuste que arrojó el menor error. Estos valores de *D* para los aceros T9 y P91 en condición metalúrgica R500 también son reportados en las Tablas 4.1 y 4.2.

Cabe mencionar que el parámetro D da cuenta del efecto del proceso de difusión en si mismo más el efecto de los sitios de atrapamiento de baja energía; la fracción ocupada θ de estos sitios de atrapamiento es baja [2] y se espera que estos no causen una distorsión en la forma del transitorio de permeación con respecto al sistema de difusión simple que obedece a la ley de Fick [1].

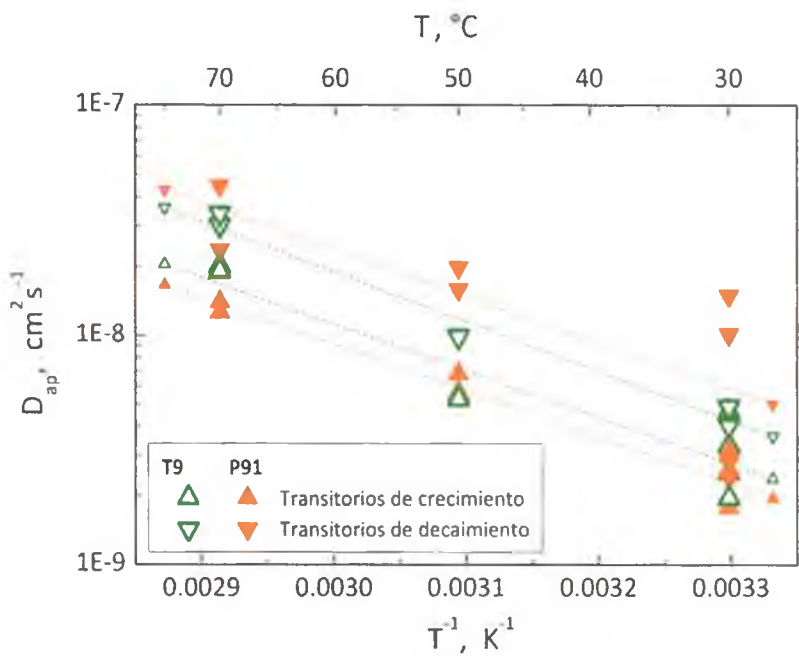


Figura 4.1. Gráfico tipo Arrhenius del coeficiente de difusión aparente obtenido como parámetro de ajuste a partir de los ensayos de permeación de hidrógeno para los aceros T9 y P91 en condición metalúrgica R500. Líneas punteadas: rectas de regresión.

Los valores de D representados presentan una gran dispersión. Esta dispersión se observa entre probetas correspondientes al mismo material y aún entre los datos correspondientes a la misma probeta. Se concluye entonces que la dispersión en el D y en los demás parámetros obtenidos por el procedimiento de ajuste es inherente a la técnica experimental empleada. Sin embargo puede observarse que los transitorios de decaimiento presentan valores mayores de D que los correspondientes transitorios de crecimiento, tanto para el acero T9 como para el acero P91.

Por otra parte, las líneas de regresión que corresponden a cada material para cada tipo de transitorio, indican que no hay una marcada diferencia entre los valores de D de ambos aceros. En efecto, el D correspondiente a los transitorios de crecimiento es levemente mayor en el acero T9 que en el acero P91 y esa relación se invierte en el caso de los transitorios de decaimiento. En otras palabras, el parámetro D obtenido por el procedimiento de ajuste no presenta una diferencia significativa entre los aceros T9 y P91 para esta condición metalúrgica. A pesar de la gran dispersión,

las pendientes de las líneas de regresión son muy similares. Los valores de las energías de activación para la difusión, calculados a partir de esas pendientes oscilan entre 39 y 41 kJ mol⁻¹.

El cálculo del transitorio teórico se realiza considerando que el hidrógeno difunde en un medio con un coeficiente de difusión D y es retenido en trampas que presentan una densidad N y una energía libre de atrapamiento ΔG , y que se verifica el equilibrio local entre el hidrógeno que difunde y el hidrógeno atrapado. Como ya se ha mencionado, debe tenerse presente que el coeficiente de difusión resultante del ajuste no es el verdadero coeficiente de difusión entre sitios intersticiales normales de la red (NILS) sino que -de acuerdo a la teoría de Oriani, ver Sección 1.3.2.2- está afectado por trampas débiles, es decir trampas que por su baja energía de atrapamiento presentan una fracción ocupada despreciable respecto a la unidad. Un material con trampas débiles de este tipo cumple estrictamente con la ley de Fick y presenta macroscópicamente un coeficiente de difusión aparente D_{ap} dado por la Ecuación (1.18). Esta ecuación de acuerdo a Turnbull y colaboradores, quienes definen la constante de equilibrio en función de la concentración molar de hidrógeno en los NILS, c_H (mol/cm³) [3], puede ser escrita como:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1+KN} \quad (4.1)$$

Donde:

D_{ap} : coeficiente de difusión aparente (en este caso coeficiente de difusión D resultante del ajuste).

K : constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento (en este caso de las trampas débiles).

N : densidad de trampas (en este caso de trampas débiles).

Por lo tanto, el valor D obtenido por el procedimiento de ajuste contiene información sobre las trampas débiles o de baja energía de unión. En cambio, las trampas fuertes o de alta energía de unión que tienen una fracción ocupada θ no despreciable respecto a la unidad, están explícitamente caracterizadas con los parámetros N y ΔG . El valor de ΔG que arroja el procedimiento de ajuste ha sido obtenido a partir de una constante de equilibrio definida en función de la concentración de hidrógeno en trampas débiles más NILS, la cual es superior a la concentración de hidrógeno en NILS. Para obtener el valor de ΔG referido a los NILS, es necesario realizar una corrección tal como se describe en [1]. Esta corrección se calcula a partir de la Ecuación (4.2).

$$\Delta G_{corregido} = \Delta G_{ajuste} - RT \ln \left[\frac{D_L}{D_{ajuste}} \right] \quad (4.2)$$

Donde:

D_L : coeficiente de difusión de hidrógeno en una red bcc de hierro puro recocido [4].

R: constante universal de los gases.

T: temperatura absoluta.

$\Delta G_{\text{corregido}}$: energía libre de atrapamiento referida a los sitios intersticiales normales de la red.

La Ecuación (4.2) utiliza el coeficiente de difusión de hidrógeno en una red de hierro puro recocido, el cual se aproxima al de una red bcc ideal de hierro sin defectos. Esto significa que los sitios intersticiales considerados normales son aquellos que están rodeados exclusivamente por átomos de hierro. Los materiales estudiados en esta tesis tienen un alto contenido de elementos de aleación (9% de Cr y 1% Mo en peso), de manera que los sitios “normales” descritos más arriba pueden ser más hipotéticos que reales. En cualquier caso, la Ecuación (4.2) proporciona un estado de referencia definido que puede servir para hacer comparaciones entre diferentes materiales.

En la Tabla 4.3 se reportan los valores del parámetros $\Delta G_{\text{corregido}}$ obtenido a partir del mejor ajuste, tanto del acero T9 como del acero P91, ambos en la condición metalúrgica R500.

Tabla 4.3. Valores del parámetro $\Delta G_{\text{corregido}}$, calculado a partir del valor de ΔG obtenido del ajuste que arrojó el menor error. Valores correspondientes a las muestras de los aceros T9 y P91 en condición metalúrgica R500.

T (°C)	TRANSITORIOS CRECIENTES		TRANSITORIOS DECRECIENTES	
	T9	P91	T9	P91
	$\Delta G_{\text{corregido}}$ (kJ/mol)		$\Delta G_{\text{corregido}}$ (kJ/mol)	
30 (1 ^{er})	-59,55	-60,60	-59,43	-62,21
	-59,38	-58,50	-58,17	-59,73
30 (2 ^{do})	-60,45	-61,03	-60,41	-61,85
	-59,63	-58,27	-57,99	-60,17
50	-63,29	-62,46	-61,79	-62,99
	-60,88	-60,89	-60,22	-59,58
70	-61,73	-65,57	-62,12	-64,10
	-61,20	-62,31	-60,89	-62,86

Los valores de D_L usados en la Ecuación (4.2) fueron calculados a partir de la Ecuación (4.3) [4] y son presentados en la Tabla 4.4.

$$D_L = 5,1 \times 10^{-4} \exp\{(-4,15 \text{ kJ/mol})/RT\} \tag{4.3}$$

Tabla 4.4. Coeficiente de difusión de la red de Fe puro recocido. Valores calculados a partir de la Ecuación 4.2 [4].

T (°C)	D _L
30	9,867E-05
50	1,093E-04
70	1,196E-04

En las Figuras 4.2 y 4.3 se representan respectivamente los valores de N (Tablas 4.1 y 4.2) y $\Delta G_{\text{corregido}}$ (Tabla 4.3) para los dos aceros en la condición metalúrgica mencionada en función de la temperatura absoluta del ensayo de permeación.

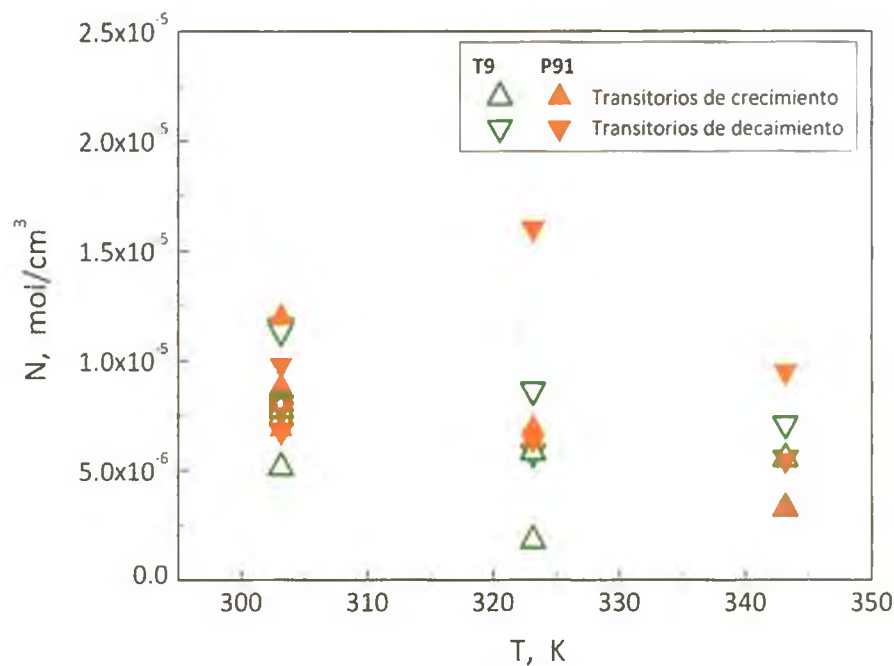


Figura 4.2. Gráfico N vs. T . Parámetro de ajuste N (densidad de trampas) en los aceros P9 y T91 en la condición R500 en función la temperatura del ensayo de permeación.

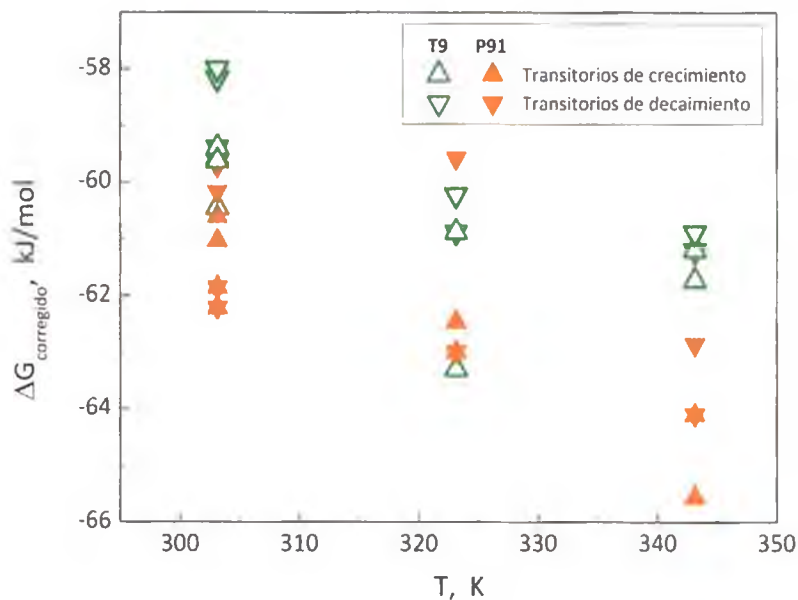


Figura 4.3. Gráfico $\Delta G_{\text{corregido}}$ vs. T . Energía libre de atrapamiento (parámetro de ajuste) de los aceros P9 y T91 en la condición R500 en función de la temperatura del ensayo de permeación.

Los aceros T9 y P91 no presentan cambios microestructurales a las temperaturas a las que se realizan los ensayos de permeación de hidrógeno; por tanto se esperaría que no hubiese variación en los valores de ΔG y N a las diferentes temperaturas de ensayo. Los valores de ΔG y N tampoco deberían ser influenciados por el tipo de transitorio obtenido (crecimiento o decaimiento) siempre y cuando el modelo de equilibrio local empleado sea válido.

Sin embargo, las Figuras 4.2 y 4.3 muestran una dispersión en los valores de N y $\Delta G_{\text{corregido}}$ obtenidos para un dado material a partir de diferentes probetas, diferentes temperaturas de ensayo y diferentes tipos de transitorio. En los párrafos siguientes se analizará esa variabilidad y se discutirán las razones que pueden originarla.

La Figura 4.2 muestra la dependencia de la densidad de trampas N con las condiciones de los ensayos. La dispersión es alta: los valores de N están comprendidos entre $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ y $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Por otra parte, los valores de N no presentan una tendencia definida en función de la temperatura, pero si presentan una dependencia con el tipo de transitorio. Para el acero T9, los valores de N a partir de las diferentes temperaturas de ensayo dan un promedio de $(4,7 \pm 2,7) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ en el caso de los transitorios de crecimiento y de $(8,2 \pm 2,3) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ en el caso de los transitorios de decaimiento. Esta diferencia parece bastante clara a pesar de que, en rigor, los intervalos de error se solapan marginalmente. Para el acero P91, los correspondientes valores promedio de N son: $(7,2 \pm 2,6) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ (transitorios de crecimiento) y

$(13 \pm 4) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ (transitorios de decaimiento). Es decir que los transitorios de decaimiento arrojan sistemáticamente valores de densidad de trampas más altos. Posibles causas para este comportamiento pueden ser: 1) el modelo de un solo tipo de trampas saturables y equilibrio local, no describe al sistema real con suficiente exactitud; 2) las condiciones de contorno para la ecuación diferencial no se pueden reproducir estrictamente en el experimento; 3) hay una incerteza en la determinación experimental de la corriente de fondo.

Respecto de la dependencia de N con el tipo de material, los datos de los transitorios de crecimiento indican una mayor densidad de trampas en el acero P91, $(7,2 \pm 2,6) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, que en el acero T9, $(4,7 \pm 2,7) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$. Los datos de los transitorios de decaimiento, $(13 \pm 4) \times 10^{-6}$ y $(8,2 \pm 2,3) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ respectivamente, también confirman esa tendencia. Puede concluirse entonces que la densidad de trampas es un 50-60% mayor en el acero P91 que en el acero T9, al estar ambos en la condición metalúrgica R500. Sin embargo esta conclusión está en parte relativizada dado que nuevamente los intervalos de error se solapan marginalmente.

La Tabla 4.3 y la Figura 4.3 muestran que $|\Delta G_{\text{corregido}}|$ oscila entre 58 y 65 kJ mol^{-1} . El valor de $|\Delta G_{\text{corregido}}|$ se incrementa ligera pero sistemáticamente con el aumento de la temperatura. Esta dependencia del parámetro de ajuste $\Delta G_{\text{corregido}}$ con la temperatura del ensayo de permeación podría deberse a las mismas razones que fueron expuestas en el párrafo anterior para explicar la dependencia de N con el tipo de transitorio. Los valores promedio de todas las condiciones de ensayo para los aceros T9 y P91 son $(60,4 \pm 1,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ y $(61,4 \pm 2,0) \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. Esta diferencia no se considera significativa debido a la dispersión de los valores obtenidos.

4.1.2. Condición metalúrgica AC

Para esta condición metalúrgica se realizaron ajustes únicamente en el caso del acero P91. En la Tabla 4.5 se presentan los valores de los parámetros ΔG , N y D obtenidos a partir de estos ajustes y que corresponden al conjunto de parámetros que arrojaron el menor error posible. También se presentan los valores de $\Delta G_{\text{corregido}}$ calculados a partir de la Ecuación (4.2).

Los transitorios de permeación obtenidos de la simulación, presentan muy buena coincidencia con sus correspondientes experimentales tal como puede observarse en la Figura 4.4.

Tabla 4.5. Parámetros de difusión y atrapamiento para el acero P91 en condición AC.

T (°C)	TRANSITORIOS CRECIENTES P91 AC				TRANSITORIOS DECRECIENTES P91 AC			
	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	ΔG _{corregido} (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	ΔG _{corregido} (kJ/mol)	N (mol/cm ³)
30 (1 ^{er})	4,61E-08	-46,24	-65,57	9,09E-08	5,13E-08	-43,46	-62,52	9,38E-08
30 (2 ^{do})	4,50E-08	-45,49	-64,88	9,59E-08	5,89E-08	-42,20	-60,91	1,49E-07
50	1,12E-07	-49,24	-67,75	9,12E-08	1,33E-07	-46,53	-64,55	1,12E-07
70	2,37E-07	-52,47	-70,22	6,78E-08	2,26E-07	-50,91	-68,80	6,19E-07

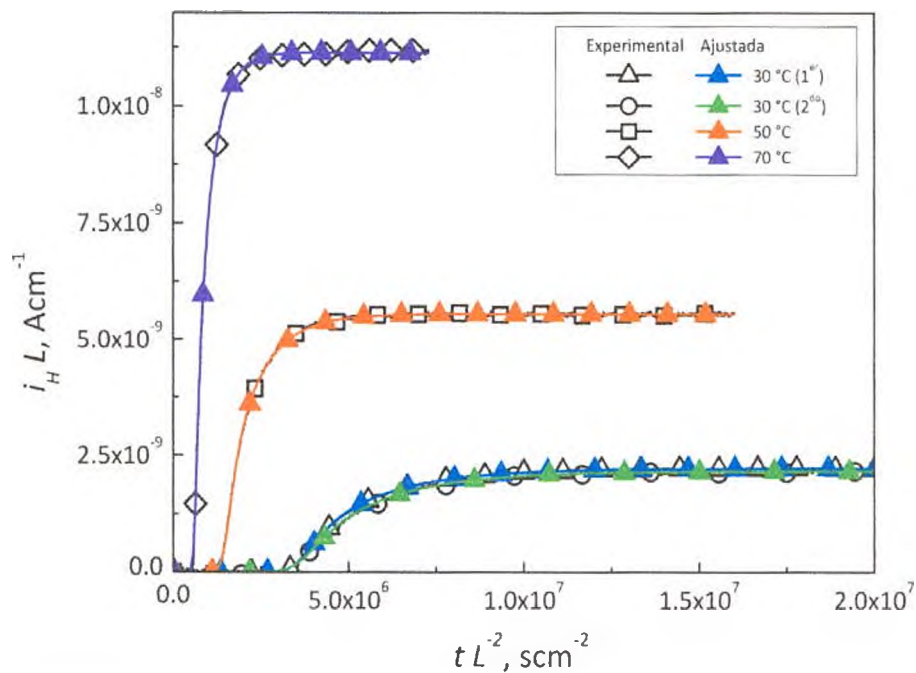


Figura 4.4. Transitorios de crecimiento experimentales y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica AC.

Los valores reportados en la Tabla 4.5 indican, al igual que para la condición metalúrgica R500, que el parámetro N cambia en función de la temperatura del ensayo de permeación. Sin embargo la disminución de este parámetro con el incremento de la temperatura es pequeña. Asimismo, el valor absoluto de la energía libre de atrapamiento, $|\Delta G|$, aumenta con el incremento de la temperatura. Este aumento es del orden de 6 kJ/mol para un incremento de 40 °C en la temperatura del ensayo de permeación.

La densidad de trampas obtenida promediando los resultados de los ajustes de todos los transitorios es $(9 \pm 3) \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. Tal densidad resulta ser dos órdenes de magnitud menor que la observada para el material P91 en el estado R500.

La energía libre de atrapamiento resultante de promediar los resultados de los ajustes de los distintos transitorios resultó ser de $(66 \pm 3) \text{ kJ/mol}$. Este valor es ligeramente superior al encontrado en el caso de la condición R500 del acero P91.

El coeficiente de difusión resultante del ajuste para la condición AC del acero P91 resulta ser un orden de magnitud mayor que para la condición R500 del acero P91.

4.1.3. Condiciones metalúrgicas FC y FCD

Al igual que para las muestras revenidas a 500 °C (R500) y para las muestras austenizadas y normalizadas (AC), se adoptó como hipótesis de trabajo la existencia de un único tipo de trampas de media o alta energía. Asimismo el criterio empleado para determinar los parámetros fue elegir el conjunto que permitiera alcanzar el ajuste óptimo (menor error) en cada uno de los transitorios. Este procedimiento, como se vio más arriba, lleva a una dispersión de los parámetros de ajuste en función del tipo de transitorio y de la temperatura del ensayo. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se obtuvieron los parámetros de difusión y atrapamiento que se reportan en las Tablas 4.6 y 4.7.

Para estas condiciones al igual que para la condición AC, los transitorios de permeación obtenidos de la simulación, presentan muy buena coincidencia con sus correspondientes experimentales. Esto puede ser observado en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 para la condición FC y en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 para la condición FCD.

Tabla 4.6. Parámetros de difusión y atrapamiento para el acero P91 en condición FC.

T (°C)	TRANSITORIOS CRECIENTES P91 FC				TRANSITORIOS DECRECIENTES P91 FC			
	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	ΔG _{corregido} (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	ΔG _{corregido} (kJ/mol)	N (mol/cm ³)
30 (1 ^{er})	3,60E-08	-42,67	-62,62	2,38E-07	1,31E-07	-42,96	-59,66	6,41E-07
30 (2 ^{do})	3,48E-08	-43,49	-63,52	1,51E-07	2,02E-07	-43,56	-59,17	7,47E-07
50	1,12E-07	-45,07	-63,56	2,16E-07	2,21E-07	-45,31	-61,98	5,59E-07
70	2,64E-07	-47,76	-65,21	1,45E-07	4,31E-07	-49,14	-65,20	5,21E-07

Tabla 4.7. Parámetros de difusión y atrapamiento para el acero P91 en condición FCD.

T (°C)	TRANSITORIOS CRECIENTES P91 FCD				TRANSITORIOS DECRECIENTES P91 FCD			
	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	ΔG _{corregido} (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	D (cm ² /s)	ΔG (kJ/mol)	ΔG _{corregido} (kJ/mol)	N (mol/cm ³)
30 (1 ^{er})	4,90E-09	-39,53	-64,51	3,04E-06	5,76E-08	-38,73	-57,50	7,03E-06
30 (2 ^{do})	5,76E-09	-37,92	-62,49	2,17E-06	6,25E-08	-39,18	-57,74	7,31E-06
50	1,40E-08	-41,03	-65,11	2,09E-06	9,74E-08	-41,42	-60,29	6,56E-06
70	3,18E-08	-44,18	-67,66	1,99E-06	1,25E-07	-44,47	-64,05	5,75E-06

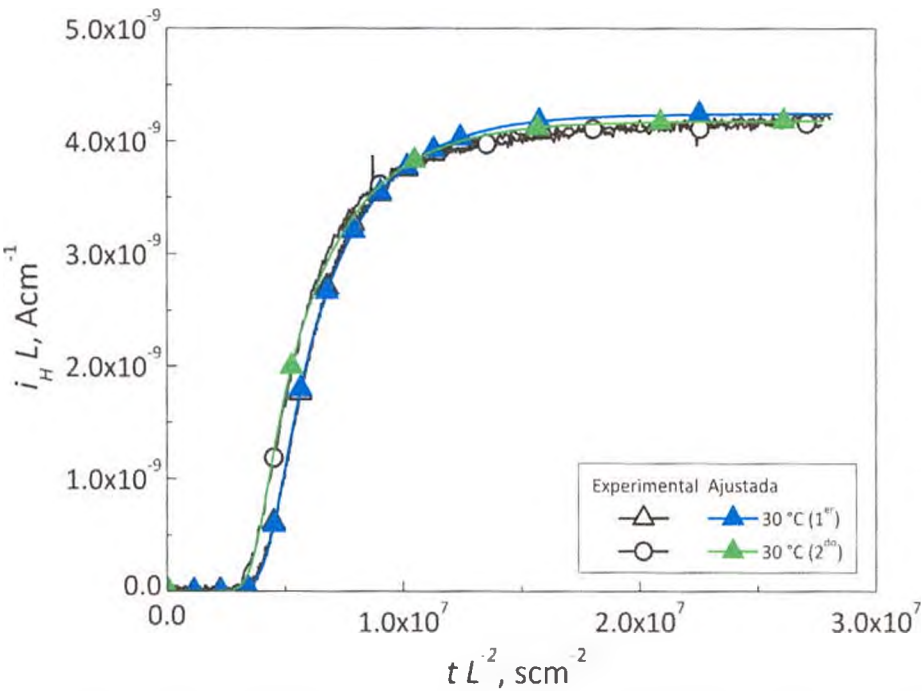


Figura 4.5. Transitorios de crecimiento experimentales y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica FC a 30 °C.

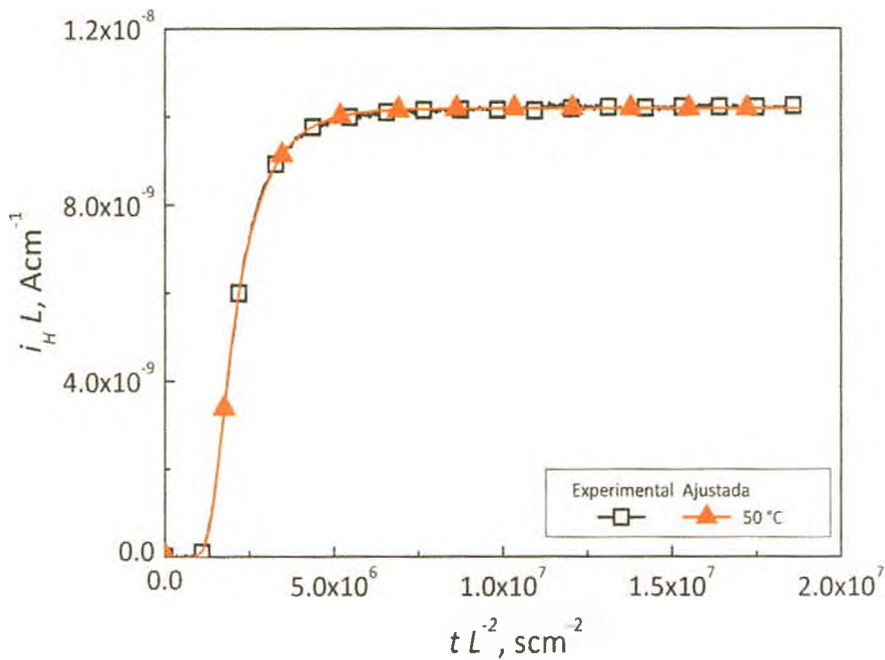


Figura 4.6. Transitorios de crecimiento experimentales y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica FC a 50 °C.

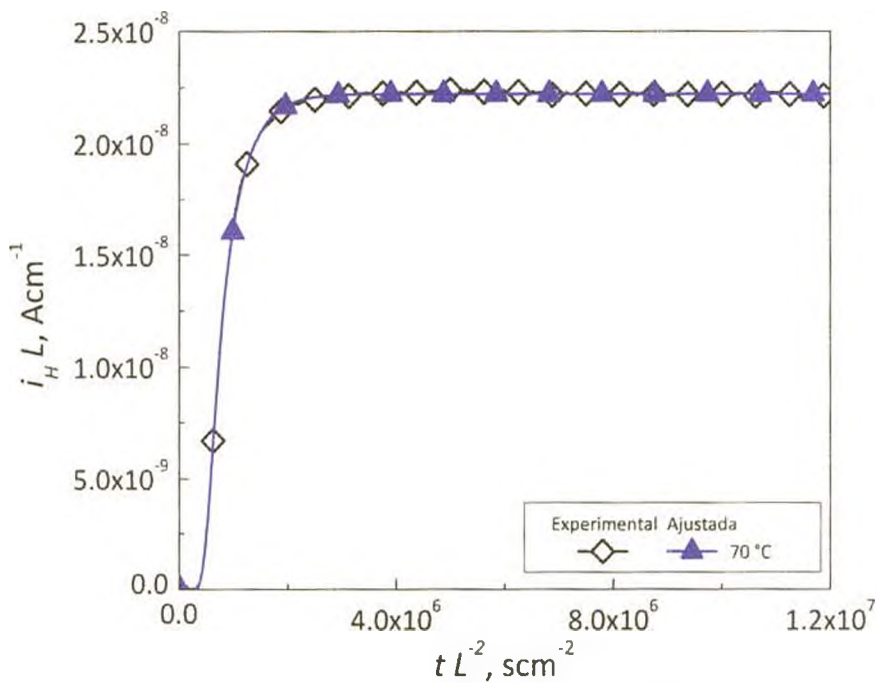


Figura 4.7. Transitorios de crecimiento experimentales y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica FC a 70 °C.

La condición FC presenta dos transitorios de crecimiento sucesivos a 30 °C muy similares. El primero de ellos fue realizado con una membrana libre de hidrógeno y el segundo con una membrana que

eventualmente contenía el hidrógeno remanente después del desgasado en la celda a 30 °C. Esto indica que la presencia de trampas de muy alta energía (en el sentido de ser trampas capaces de retener el hidrógeno después del desgasado a 30 °C) no es significativa.

En el caso de la condición FC (Tabla 4.6) la energía libre de atrapamiento toma valores entre 60 y 65 kJ/mol y muestra una ligera tendencia creciente cuando aumenta la temperatura del ensayo. Estos valores y este comportamiento son similares a los observados para las condiciones estudiadas anteriormente, R500 y AC. Además, los valores de $|\Delta G|$ son por lo general superiores cuando provienen de los transitorios de crecimiento.

El coeficiente de difusión del ajuste para la condición FC (que contiene el efecto de las trampas débiles) presenta valores ligeramente mayores que los de la condición AC y un orden de magnitud mayores que los de la condición R500. Es importante destacar que, para la condición FC, los valores de D correspondientes a los transitorios de decaimiento son marcadamente superiores a los de los transitorios de crecimiento.

Finalmente, la densidad de trampas de alta energía obtenida para la condición FC toma valores del orden de 2×10^{-7} mol/cm³ cuando se analizan los transitorios de crecimiento y valores comprendidos entre 5 y 7×10^{-7} mol/cm³ cuando se analizan los transitorios de decaimiento. Tales valores son entre 2 y 7 veces superiores a los de la condición AC, pero inferiores entre 20 y 50 veces a los de la condición R500.

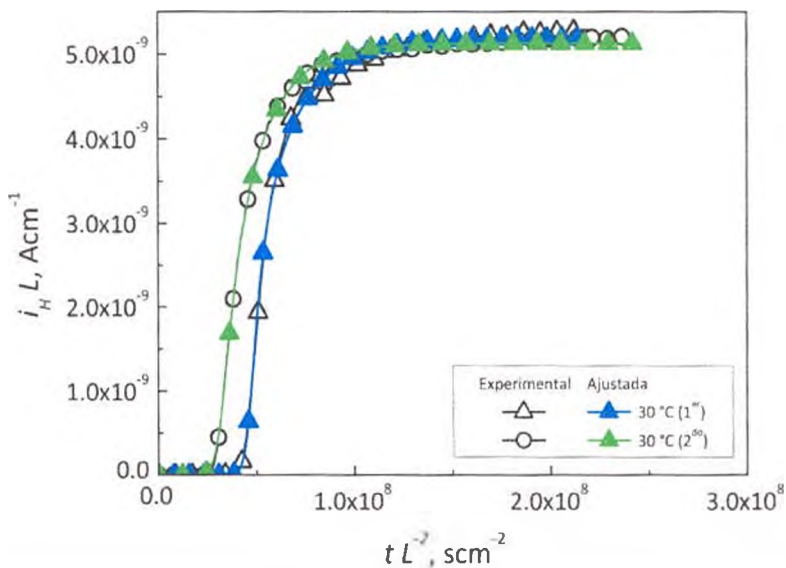


Figura 4.8. Transitorios de crecimiento experimental y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica FCD a 30 °C.

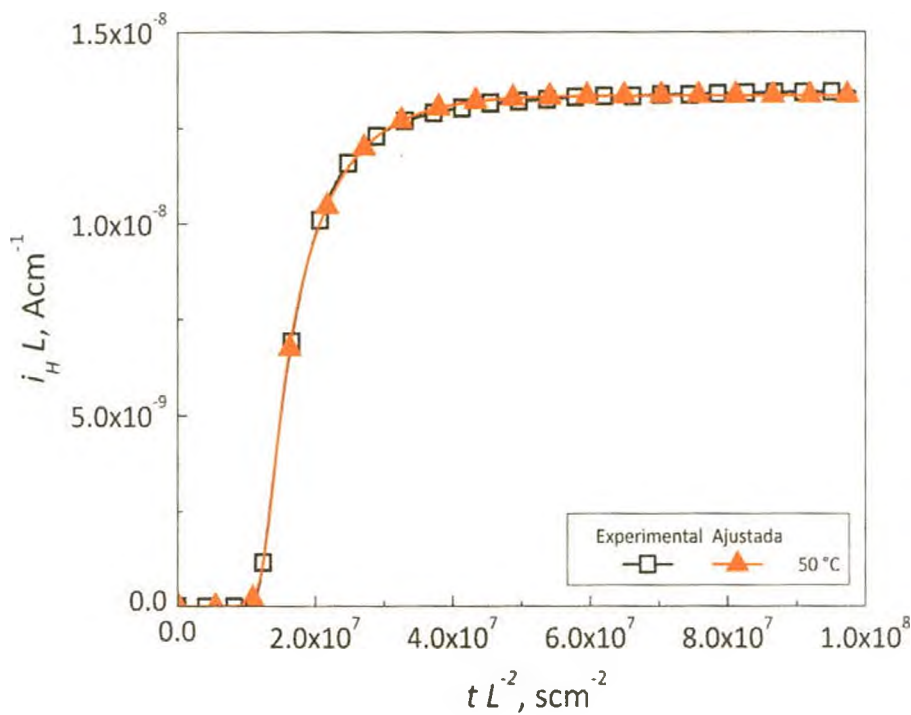


Figura 4.9. Transitorios de crecimiento experimentales y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica FCD a 50 °C.

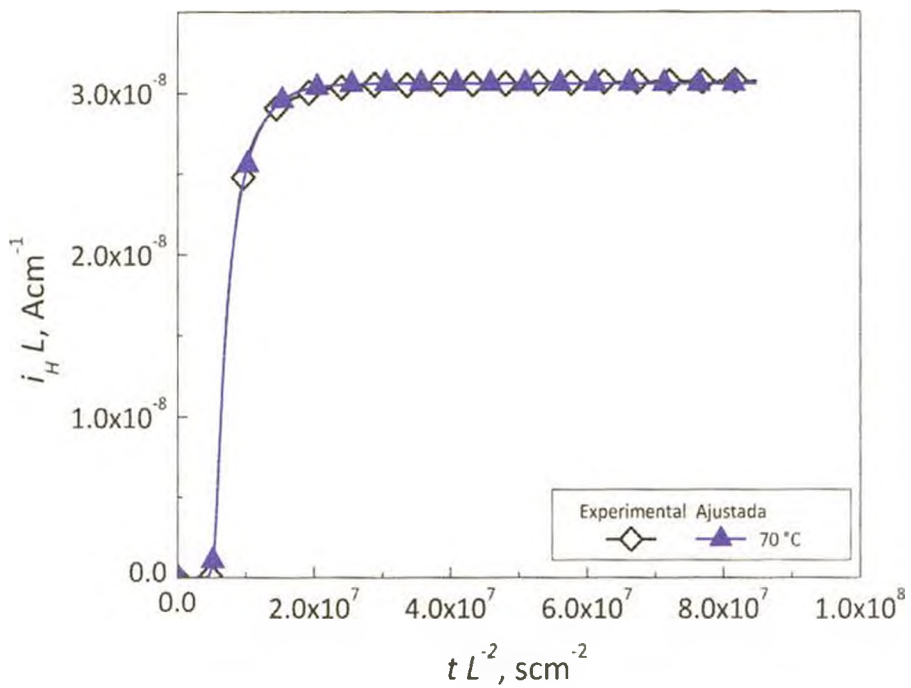


Figura 4.10. Transitorios de crecimiento experimentales y ajustados para el acero P91 en condición metalúrgica FCD a 70 °C.

Los transitorios de permeación en la condición metalúrgica FCD (acero P91 transformado a ferrita y posteriormente deformado en frío) y los ajustes correspondientes presentan las características que se describen a continuación.

En primer lugar, el comportamiento de los transitorios de crecimiento a 30 °C de la condición FCD presenta una gran diferencia en comparación con la condición FC. En efecto, el primer transitorio de la condición FCD se desarrolla en un tiempo mayor que el segundo (Figura 4.8). Esto indica la presencia de trampas de alta energía que se llenan durante el primer transitorio, y que no son liberadas durante el desgasado previo al segundo transitorio. Así, la cantidad de trampas a ocupar en el segundo transitorio es menor y la evolución de dicho transitorio es más rápida.

La Tabla 4.7 muestra, para el coeficiente de difusión en la condición FCD, valores extremadamente bajos, comparables o ligeramente superiores a los de la condición R500. Una característica saliente de la condición FCD (también observada en menor medida en la condición FC) es que el coeficiente de difusión D obtenido por el ajuste es muy dependiente del tipo de transitorio. Así, para el transitorio de decaimiento se obtienen valores de D hasta un orden de magnitud mayores que para el transitorio de crecimiento.

Al igual que en las demás condiciones, se presenta una alta dispersión en la densidad de trampas de alta energía N . Los valores de ese parámetro para la condición FCD están comprendidos entre 2 y 3×10^{-6} mol/cm³ (transitorios de crecimiento) y entre 6 y 7×10^{-6} mol/cm³ (transitorios de decaimiento). Estos valores son un orden de magnitud mayores que los correspondientes a la condición FC y reflejan el efecto de la deformación en frío. En comparación con la condición R500, la densidad de trampas de alta energía de la condición FCD resulta ser inferior. La densidad de trampas de alta energía resulta mayor en el caso del primer transitorio de crecimiento a 30 °C que en el segundo, en concordancia con la diferencia observada en los gráficos de ambos transitorios, tal como se describió más arriba (Figura 4.8).

La energía libre de atrapamiento, $|\Delta G|$, en el caso de la condición FCD presenta valores (57 a 67 kJ/mol) ligeramente superiores a los de la condición FC; sin embargo esta diferencia no puede considerarse significativa teniendo en cuenta la dispersión de los resultados. Por otra parte, la tendencia de $|\Delta G|$ en función de la temperatura del ensayo es creciente, tal como se observa en las otras condiciones analizadas. Al comparar en función del tipo de transitorio, los valores de $|\Delta G|$ para la condición FCD son mayores en el caso de los transitorios de crecimiento.

4.1.4. Evaluación de las trampas débiles

Un método para profundizar más en las características de las trampas débiles es analizar la dependencia del coeficiente de difusión resultante del ajuste con la temperatura. La Ecuación (4.1) muestra que existe un término de atrapamiento KN que determina cuán diferente es el coeficiente de difusión observado respecto del coeficiente de difusión de una red de hierro bcc libre de defectos. Si el efecto de las trampas débiles es importante, entonces el parámetro de atrapamiento KN es mucho mayor que 1. Como se verá más adelante, este es el caso de los materiales estudiados en esta tesis. De tal manera es posible escribir a partir de la Ecuación (4.1), tomando $1 + KN \approx KN$:

$$\ln D = \ln D_L - \ln N_w - \ln K_w \quad (4.4)$$

Donde:

D : coeficiente de difusión obtenido del ajuste.

D_L : coeficiente de difusión de una red sin defectos de hierro bcc.

N_w : densidad de trampas débiles.

K_w : constante de equilibrio de las trampas débiles.

El subíndice w proviene de la palabra inglesa *weak* (débil) y se emplea en lugar de la letra d , la cual podría dar lugar a confusiones.

Tanto D_L como K_w pueden reemplazarse por las siguientes expresiones en función de la temperatura:

$D_L = D_{L0} \exp\left(-\frac{E_{DL}}{RT}\right)$ [4] y la relación termodinámica $K_w = \exp\left(\frac{-\Delta G_w}{RT}\right)$, donde ΔG_w es la energía libre de atrapamiento de las trampas débiles.

De esta manera:

$$\ln D = \ln \frac{D_{L0}}{N_w} + \frac{\Delta G_w - E_{DL}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.5)$$

Donde $D_{L0} = 5,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $E_{DL} = 4150 \text{ J/mol}$ [4]. Es decir que una representación del coeficiente de difusión del ajuste en un gráfico tipo Arrhenius permite en principio obtener el ΔG_w y N_w a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente.

Las pendientes obtenidas a partir de tales gráficos presentan una gran dispersión, tomando valores entre -2000 y -5000 K . A partir de estas pendientes tan diferentes pueden obtenerse valores de N_w ,

pero éstos presentan una dispersión tan alta que no es posible la comparación entre las distintas condiciones metalúrgicas.

Por lo anterior, se optó por obtener una única pendiente representativa de todas las condiciones metalúrgicas, representando en un gráfico tipo Arrhenius la totalidad de los valores de D . De esta manera se obtuvo una pendiente de $\frac{\Delta G_w - E_{DL}}{R} = -4690 \text{ K}$ y una energía de atrapamiento promedio $\Delta G_w = -34,0 \text{ kJ/mol}$.

Es posible demostrar que el valor de N_w que minimiza las desviaciones cuadráticas de $\ln D$ cuando la pendiente $\frac{\Delta G_w - E_{DL}}{R}$ se mantiene fija es:

$$N_w = \frac{D_{L,0}}{\exp\left(\ln D - \frac{\Delta G_w - E_{DL}}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right)} \tag{4.6}$$

Donde el operador $\diamond$ indica promedio aritmético. Las rectas obtenidas por el procedimiento descrito, junto con los valores de D resultantes de los ajustes para cada condición del material P91, se encuentran representados en la Figura 4.11.

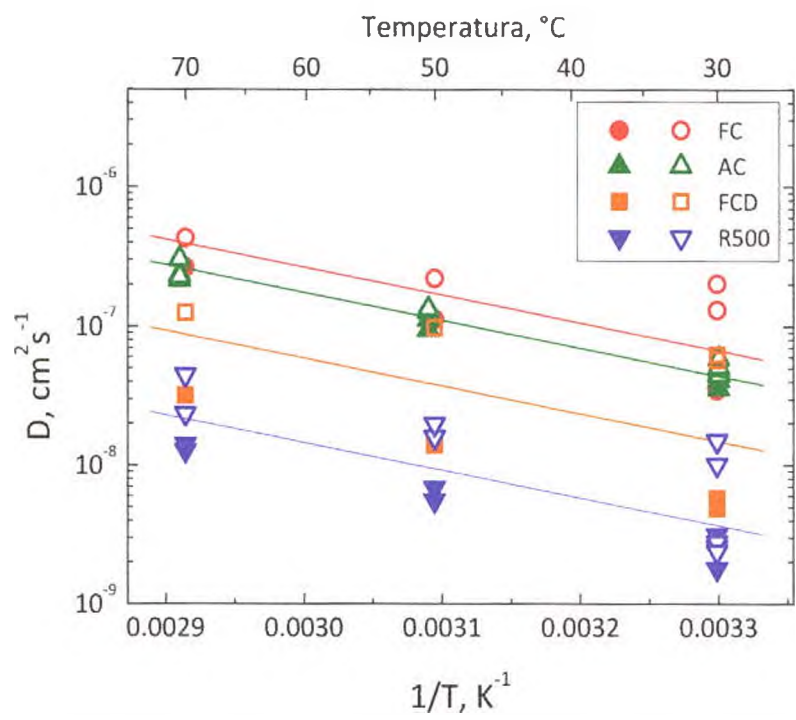


Figura 4.11. Representación tipo Arrhenius del coeficiente de difusión obtenido por ajuste de los transitorios de permeación para las condiciones metalúrgicas FC, AC, FCD y R500 del material P91. Símbolos llenos: transitorios de crecimiento; vacíos: de decaimiento. En el texto se expone el criterio usado para trazar las rectas representativas de cada condición.

De esta manera, mediante la Ecuación (4.6) se obtuvieron valores indicativos de la densidad de trampas débiles N_w para las distintas condiciones metalúrgicas analizadas. Estos valores se presentan en la Tabla 4.8. La densidad de trampas débiles obtenida es relativamente alta en todas las condiciones. En efecto, si se comparan estas cifras con la densidad de sitios intersticiales normales (intersticios tetraédricos) en una red bcc de hierro, $N_t = 0,85 \text{ mol/cm}^3$, (última columna de la Tabla 4.8) se aprecia que, en el caso de mayor abundancia de trampas débiles, éstas se encuentran a razón de 1 por cada 23 sitios normales.

Al comparar las distintas condiciones se observa que la densidad de trampas débiles es mínima en la condición FC, ligeramente mayor en la condición AC, algo mayor en la condición FCD y máxima (un orden de magnitud por encima de todas las demás) en la condición R500. Asimismo, cuando se compara N_w para los dos materiales en la condición metalúrgica R500, el acero P91 y el acero T9 presentan valores similares para la densidad de trampas débiles.

Tabla 4.8. Valores indicativos de la densidad de trampas débiles N_w para las distintas condiciones metalúrgicas analizadas.

Material	Condición	$N_w \text{ (mol/cm}^3\text{)}$	Relación $N_t:N_w$
T9	R500	0,038	23
P91	R500	0,036	23
	AC	0,003	280
	FC	0,002	430
	FCD	0,009	94

4.1.5. Resumen

Como resultado de los procedimientos de ajuste de los transitorios de permeación se obtuvieron los parámetros D (coeficiente de difusión que contiene el efecto de las trampas débiles), ΔG (energía libre de atrapamiento) y N (densidad de trampas de alta energía).

El intervalo de variación del parámetro D para las diferentes condiciones metalúrgicas es de aproximadamente un orden de magnitud. D es máximo en el caso de la condición FC, $D_{30^\circ\text{C}} \approx 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ y mínimo en el caso de la condición R500, $D_{30^\circ\text{C}} \approx 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Por lo tanto la mayor densidad de trampas débiles se observa en la condición R500. La densidad de trampas débiles

presenta esta secuencia: $FC < AC < FCD \ll R500$ (Tabla 4.8). Por otra parte, como se discutió en la Sección 4.1.4, de la comparación del parámetro D surge que la densidad de trampas débiles toma valores similares tanto en el acero P91 como en el acero T9, ambos en la condición R500.

En la Figura 4.12 se representa el valor absoluto de la energía libre de atrapamiento del hidrógeno para las distintas condiciones metalúrgicas y materiales analizados. Como se describió más arriba, puede verse que no hay una diferencia sustancial entre la energía libre para las distintas condiciones del acero P91, ni tampoco hay diferencias significativas entre los dos aceros P91 y T9 en la condición metalúrgica de revenido a 500 °C. La mayoría de los valores de $|\Delta G|$ están comprendidos entre 60 y 65 kJ/mol.

En la Figura 4.12 se aprecia la tendencia creciente de $|\Delta G|$ cuando aumenta la temperatura del ensayo de permeación. Una característica que se destaca en esta figura, es el comportamiento de $|\Delta G|$ en el caso de las condiciones FC y FCD: $|\Delta G|$ correspondiente a los transitorios de crecimiento es mayor que $|\Delta G|$ correspondiente a los transitorios de decaimiento.

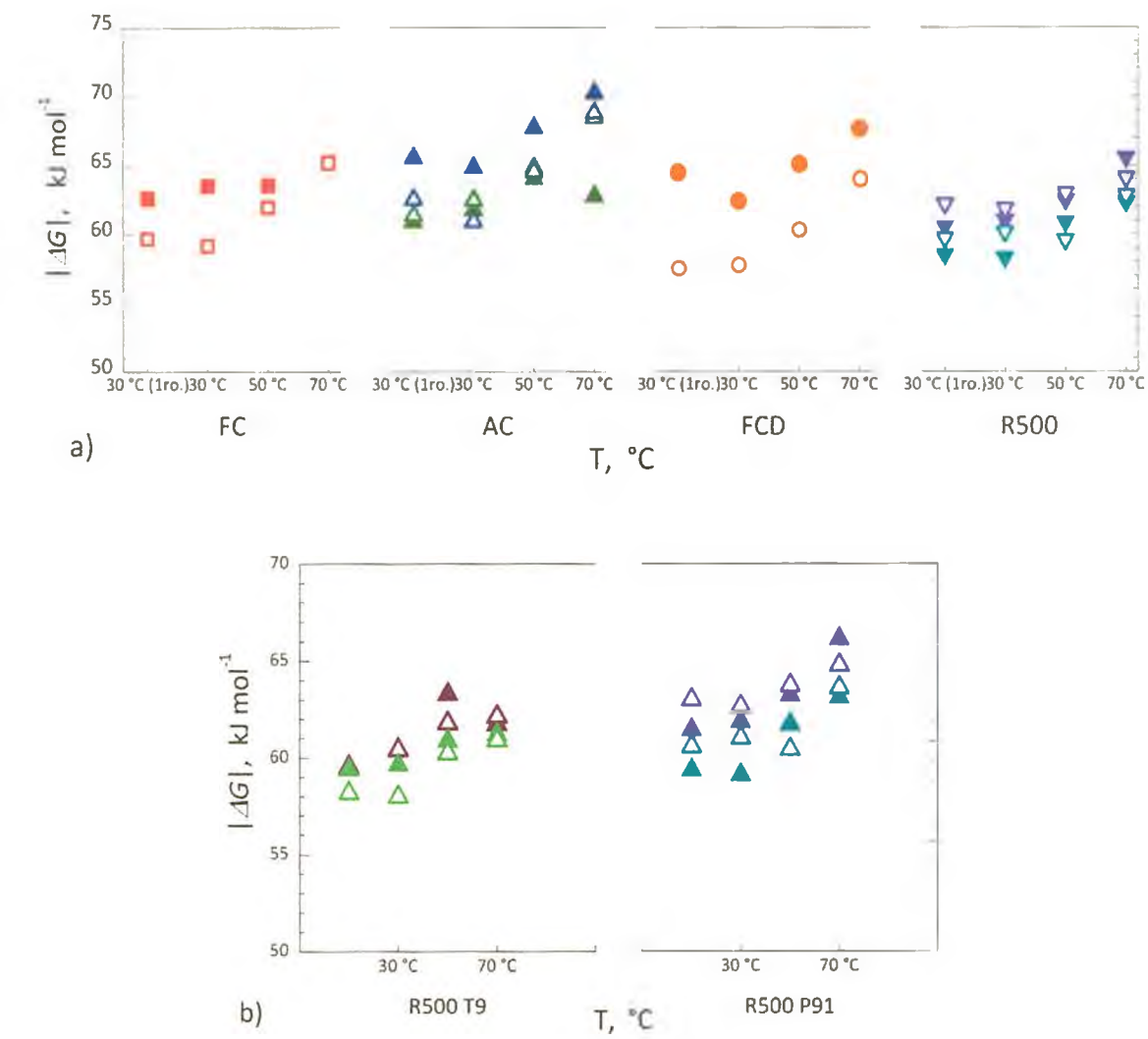


Figura 4.12. Energía libre de atrapamiento (ΔG) obtenida como parámetro de ajuste de los transitorios de permeación. a) Comparación entre distintas condiciones metalúrgicas del acero P91. b) Comparación entre los aceros T9 y P91, ambos en la condición R500. Símbolos llenos: transitorios de crecimiento; símbolos vacíos: transitorios de decaimiento.

En la Figura 4.13 aparece representada la densidad de trampas de alta energía N , en escala logarítmica, para las distintas condiciones y materiales estudiados. Los símbolos llenos corresponden a transitorios de crecimiento y los símbolos vacíos a transitorios de decaimiento.

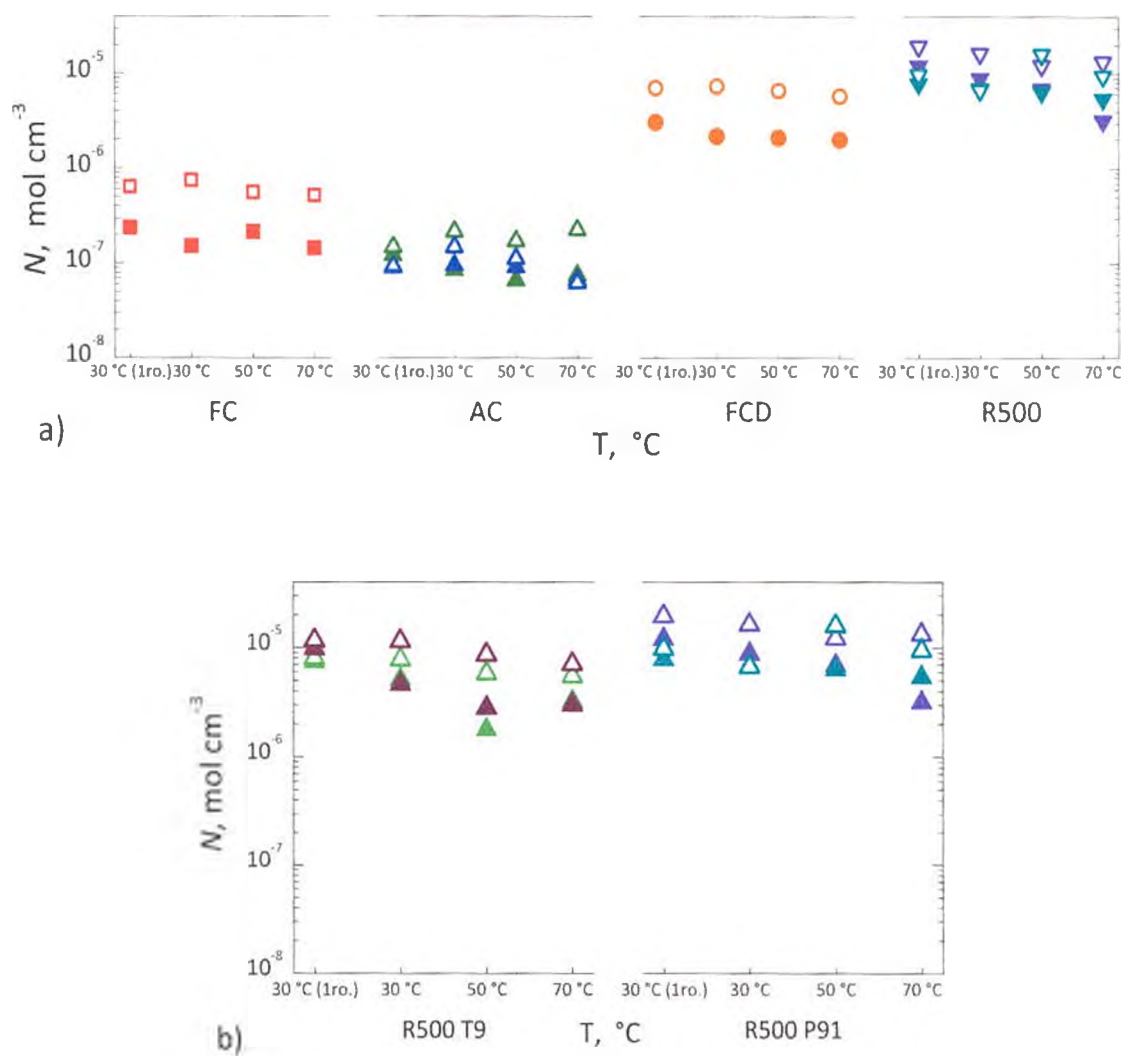


Figura 4.13. Densidad de trampas de alta energía (N) obtenida como parámetro de ajuste de los transitorios de permeación. a) diferentes condiciones metalúrgicas del acero P91. b) comparación entre el acero T9 y el acero P91 en la condición R500. Símbolos llenos: transitorios de crecimiento. Símbolos vacíos: transitorios de decaimiento.

Como puede apreciarse en la Figura 4.13, el parámetro N presenta importantes variaciones en función de la condición metalúrgica; esta gama de valores abarca aproximadamente 2 órdenes de magnitud. Los menores valores de N ($\approx 10^{-7}$ mol/cm^3) se observan en la condición AC. Los mayores valores de N ($\approx 10^{-5}$ mol/cm^3) se observan en la condición R500.

Con respecto a la comparación entre los dos aceros, el parámetro N resulta ser un 50-60% mayor para el acero P91 en la condición R500 que para el acero T9 en la misma condición.

4.2. Cálculos de primeros principios (*Ab-Initio*)

4.2.1. Relajación

A partir de los cálculos *ab-initio* realizados con el código SIESTA [5] se obtuvieron las configuraciones de equilibrio del sistema $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}$ estudiado para los diferentes casos propuestos. Estas configuraciones de equilibrio corresponden a la configuración final del sistema cuando éste se ha relajado, por lo tanto se ha encontrado su estado o configuración de mínima energía. Los resultados así obtenidos, permitieron calcular la diferencia en energía de unión del H intersticial entre las diferentes configuraciones estudiadas, lo que lleva a encontrar cuál de ellas es la más estable o de menor energía.

Para fines comparativos, se han realizado también cálculos del sistema $\text{Fe}_{54}\text{-H}$, a fin de observar la influencia que tiene la presencia de cromo en el sistema.

En la Tabla 4.9 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para estos sistemas, donde el Cr está presente como átomo sustitucional en la red de Fe y el H como átomo intersticial. Los valores reportados corresponden a sistemas donde se ha introducido un solo átomo de Cr en una red de 54 átomos de Fe y un solo átomo intersticial de H. En la Figura 4.14 puede observarse la ubicación del Cr respecto a los sitios intersticiales donde el H ha sido ubicado inicialmente.

Estos resultados, sugieren que el valor de la energía no solo depende de la naturaleza del sitio intersticial en el que se ubica el hidrógeno sino también de la ubicación de éste respecto al átomo sustitucional de cromo. Además, puede observarse que en presencia de Cr, el sitio octaédrico O_1 se convierte en un mínimo real $\tilde{O}_1$ de menor energía que el sitio tetraédrico T_1 una vez que el sistema ha sido relajado. Así, el intersticial de H se ha movido de la posición octaédrica geométrica O_1 a la posición octaédrica desplazada $\tilde{O}_1$.

En ausencia de cromo, se evidencia que son los sitios intersticiales tetraédricos los que presentan la configuración de mínima energía, no encontrándose un sitio de tan baja energía que sea homólogo al sitio $\tilde{O}_1$ encontrado en el sistema $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}$, por lo tanto la difusión de H por la red bcc del Fe ocurre vía sitios intersticiales tetraédricos ya que son los sitios en los que naturalmente se ubica el hidrógeno en una red sin defectos de Fe bcc.

Tabla 4.9. Diferencia en las energías de unión de diferentes sitios intersticiales ocupados con H en los sistemas Fe₅₃-Cr-H y Fe₅₄-H.

SISTEMA	CONFIGURACIONES	ΔE (eV)
Fe ₅₃ -Cr-H	E _{O1} -E _{T1}	-0,94
	E _{O1} -E _{T2}	-1,18
	E _{O2} -E _{T1}	0,34
	E _{O2} -E _{T2}	0,10
	E _{O1} -E _{O2}	-1,28
	E _{T1} -E _{T2}	-0,24
Fe ₅₄ -H	E _{O1} -E _{T1}	0,15
	E _{O1} -E _{T2}	0,15
	E _{O2} -E _{T1}	0,15
	E _{O2} -E _{T2}	0,15
	E _{O1} -E _{O2}	-0,0008
	E _{T1} -E _{T2}	0,0001

Los resultados presentados en la Tabla 4.9 para el sistema Fe₅₄-H indican que todos los sitios octaédricos son equivalentes para el hidrógeno, al igual que los sitios tetraédricos; esta afirmación puede observarse claramente en la diferencia de energía presentada entre los sitios O₁-O₂ y T₁-T₂ respectivamente, las cuales son prácticamente despreciables; en tanto que para el sistema Fe₅₃-Cr-H, se encuentra una marcada diferencia entre los sitios O₁-O₂, dada por el carácter del sitio $\tilde{O}_1$ de mínima energía encontrado en la relajación cuando el hidrógeno ha sido ubicado inicialmente en O₁; este nuevo sitio representa la configuración de equilibrio del sistema, con una energía de ~1 eV menor que la de los sitios tetraédricos.

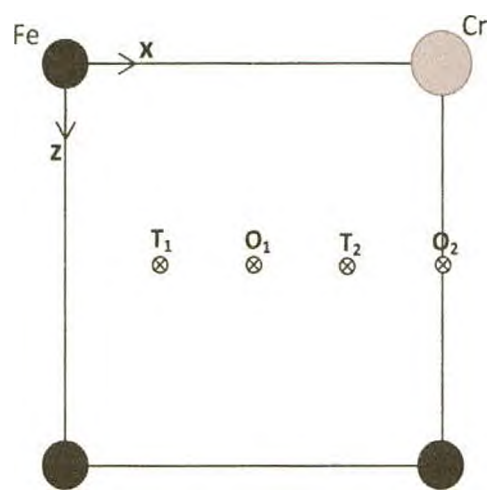


Figura 4.14. Esquema de las diferentes configuraciones estudiadas. Ubicación de los átomos intersticiales de H respecto al átomo sustitucional de Cr.

En la Figura 4.15 se ilustra la configuración inicial y la configuración final a la que el sistema llega luego de la relajación cuando el H se ubica inicialmente en la posición octaédrica O_1 . En esta figura se evidencia el desplazamiento de la posición intersticial geométrica inicial O_1 del intersticial de H a la posición intersticial final $\tilde{O}_1$.

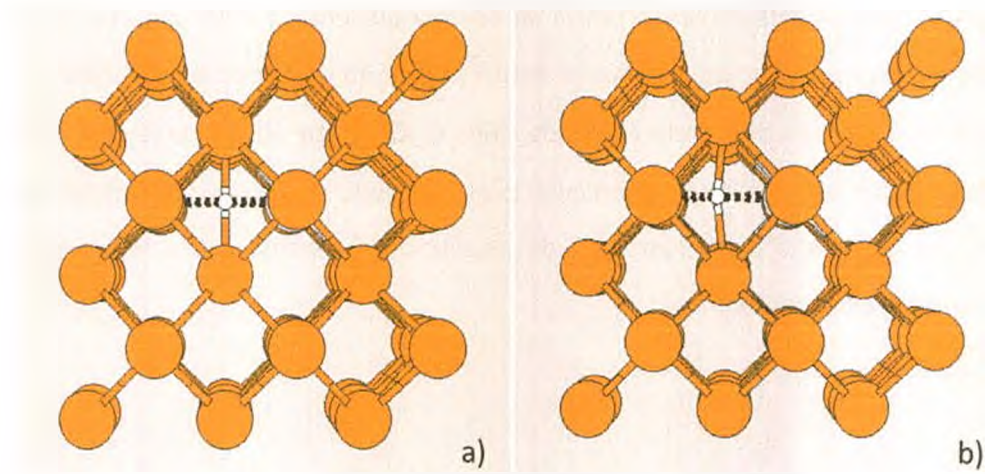


Figura 4.15. Sitio octaédrico O_1 de la red de Fe en presencia de Cr donde se ubica el H.
a) configuración de partida y b) configuración de llegada.

Para validar y constatar que los presentes resultados son debidos a la presencia de Cr como átomo sustitucional en la red de hierro, se realizaron relajaciones a sistemas en los que se cambió el sustitucional de Cr por un sustitucional de V en el primer caso y por uno de Mo en el segundo caso.

Con el V, podía estudiarse si el efecto dado por el cromo se relacionaba con la configuración electrónica. Por otro lado, se realizaron cálculos cambiando el intersticial de H por un intersticial de C en el mismo entorno inicial Fe₅₃-Cr. Este conjunto de resultados es reportado en la Tabla 4.10, donde puede apreciarse que en ninguno de estos sistemas se encuentra luego de la relajación el sitio $\tilde{O}_1$ de mínima energía hallado en el sistema Fe₅₃-Cr-H, o un sitio equivalente que corresponda a un mínimo real. Lo anterior indica que si bien el sitio $\tilde{O}_1$ aparece por efecto de la presencia de Cr, éste es influenciado también por la presencia del intersticial de H, o sea que es un sitio característico del sistema Fe₅₃-Cr-H estudiado.

Tabla 4.10. Diferencia en las energías de unión de diferentes sitios intersticiales ocupados con H en los sistemas Fe₅₃-V-H, Fe₅₃-Mo-H y ocupados con C en el sistema Fe₅₃-Cr-C.

SISTEMA	CONFIGURACIONES	ΔE (eV)
Fe ₅₃ -V-H	E _{O1} -E _{T1}	0,089
	E _{O1} -E _{T2}	0,089
	E _{T1} -E _{T2}	-0,0004
Fe ₅₃ -Mo-H	E _{O1} -E _{T1}	0,094
	E _{O1} -E _{T2}	0,093
	E _{T1} -E _{T2}	-0,0008
Fe ₅₃ -Cr-C	E _{O1} -E _{T1}	0,598
	E _{O1} -E _{T2}	1,438
	E _{T1} -E _{T2}	0,839

Los resultados obtenidos para el sistema Fe₅₃-Cr-C indican que los sitios tetraédricos corresponden a las configuraciones de equilibrio si se los compara con los sitios intersticiales octaédricos. Esto indica, que la presencia de Cr en este sistema también tiene una gran influencia sobre las configuraciones de equilibrio, haciendo que haya un cambio en los sitios de mayor estabilidad para el átomo intersticial, tal y como sucede con el sistema Fe₅₃-Cr-H; ya que cuando el C entra a la red bcc de Fe, se ubica preferencialmente en los sitios intersticiales octaédricos ya que resultan ser más estables [6], a diferencia del H cuyas configuraciones de equilibrio corresponden a los sitios tetraédricos; pero estos resultados indican que en presencia de Cr, las configuraciones en que el C se ubica en los sitios intersticiales octaédricos son inestables.

Los resultados ya expuestos abren muchos caminos orientados a buscar otro tipo de respuestas y/o resultados en torno al sistema Fe-Cr-H. Por ese motivo, se realizaron cálculos considerando diferentes entornos de H y Cr en el sistema, estos casos son presentados a continuación.

- 1) En la celda inicial de 54 átomos de Fe se ingresaron 5 átomos sustitucionales de Cr a fin de obtener un entorno Fe-Cr adecuado que simulara un 9% de Cr presente en el sistema. En la Figura 4.16 puede observarse la ubicación de los átomos de Cr respecto al Fe en la supercelda. Estas posiciones fueron elegidas de manera tal que un mismo átomo de Fe no interactuara directamente o dicho de otra manera no tuviera como primer vecino a más de un átomo de Cr, así, se beneficiaba además que fueran más los átomos de Fe con un Cr como primer vecino; se intentó a la vez dar una distribución lo más uniforme posible de los átomos de Cr dentro de la supercelda.

Los resultados obtenidos con esta configuración en presencia de un intersticial de hidrógeno, no evidencian la presencia del sitio O_1 de mínima energía tal como en el caso del sistema Fe_{53} -Cr-H. Cuando el H es ubicado en posición intersticial O_1 , el sistema relaja hacia T_1 como puede observarse en la Figura 4.17. El sitio T_1 representa en este caso la configuración de equilibrio. Los resultados obtenidos para este sistema se reportan en la Tabla 4.11.

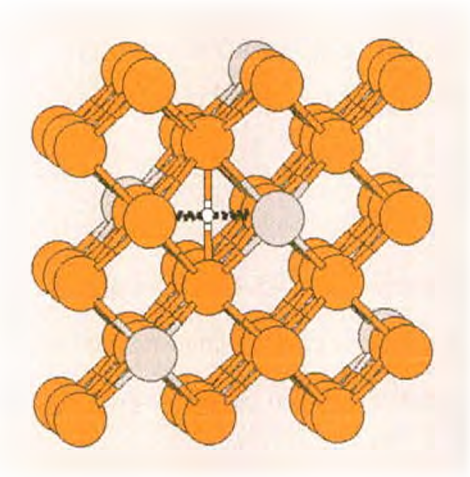


Figura 4.16. Sistema Fe-5Cr-H. Ubicación de átomos de Cr respecto a los átomos de Fe. Los círculos grises corresponden al Cr y los naranja al Fe.

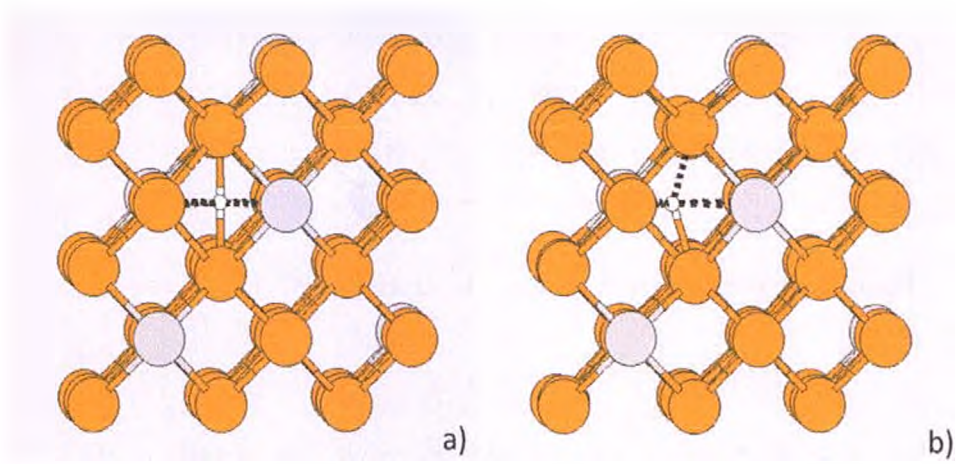


Figura 4.17. Ubicación del intersticial de H en el sistema $\text{Fe}_{49}\text{-Cr}_5\text{-H}$.
a) configuración de partida (H en O_1) y b) configuración de llegada (H en T_1).

Tabla 4.11. Diferencia en las energías de unión de diferentes sitios intersticiales ocupados con H en el sistema $\text{Fe}_{49}\text{-Cr}_5\text{-H}$.

SISTEMA	CONFIGURACIONES	ΔE (eV)
$\text{Fe}_{49}\text{-Cr}_5\text{-H}$	$E_{\text{O1}}\text{-}E_{\text{T1}}$	0,001
	$E_{\text{O1}}\text{-}E_{\text{T2}}$	-0,074
	$E_{\text{O2}}\text{-}E_{\text{T1}}$	0,078
	$E_{\text{O2}}\text{-}E_{\text{T2}}$	0,003
	$E_{\text{O1}}\text{-}E_{\text{O2}}$	-0,075
	$E_{\text{T1}}\text{-}E_{\text{T2}}$	-0,075

2) El otro caso abordado fue el sistema inicial $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$ con la presencia de un segundo átomo intersticial de hidrógeno ($\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$). Al igual que con el sistema inicial para fines comparativos se estudió el sistema $\text{Fe}_{54}\text{-H}_2$. Los resultados de la relajación para estas configuraciones se comparan con las del sistema inicial $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}$, a fin de observar si en presencia de un segundo átomo de H, prevalece la existencia de un sitio de tan baja energía como el sitio $\tilde{\text{O}}_1$ ya mencionado. En las nuevas configuraciones ubicamos los átomos de H de la siguiente manera:

a) Se ubicó el primer hidrógeno en el sitio T_1 y el segundo en el sitio T_2 . La Figura 4.18 corresponde a un esquema de esta configuración inicial.

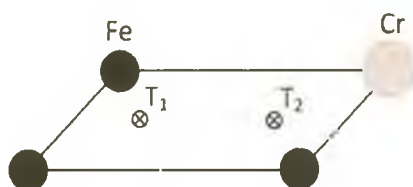


Figura 4.18. Hidrógenos ubicados en la posición T_1 y T_2 para la relajación.

- b) Se ubicó un H en el sitio O_1 y el segundo en una posición opuesta a este (O_{1op}), tal como puede observarse en el esquema de la Figura 4.19.

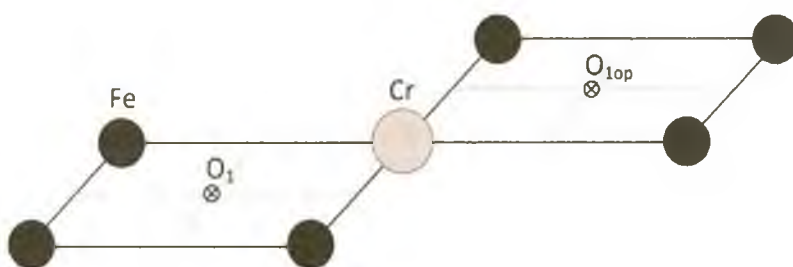


Figura 4.19. Hidrógenos ubicados en la posición O_1 y O_{1op} para la relajación.

- c) Se ubicó un hidrógeno en el sitio T_2 y el otro en el sitio T_{2op} que corresponde a una posición opuesta, equivalente en cuanto a su ubicación respecto al átomo sustitucional de cromo. Esta configuración es ilustrada en la Figura 4.20.

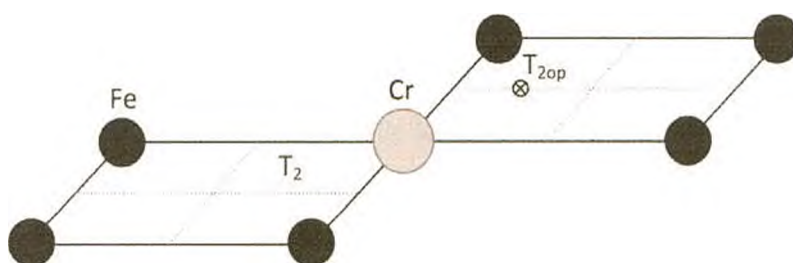


Figura 4.20. Hidrógenos ubicados en la posición T_2 y T_{2op} equivalente para la relajación.

- d) Se ubicó el primer hidrógeno en el sitio O_1 y el segundo en el sitio O_2 . Esta configuración puede observarse en la Figura 4.21.

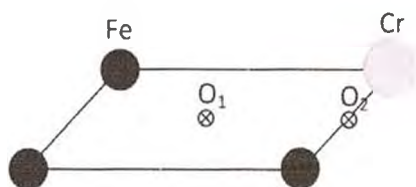


Figura 4.21. Hidrógenos ubicados en las posiciones O_1 y O_2 para la relajación.

- e) En este caso, los dos átomos de hidrógeno fueron ubicados en los sitios intersticiales geométricos O_1 y T_2 respectivamente tal como se ilustra en la Figura 4.22.

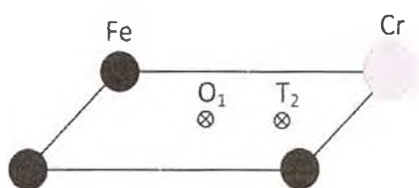


Figura 4.22. Hidrógenos ubicados en las posiciones O_1 y T_2 para la relajación.

- f) En la última configuración estudiada para el caso de dos intersticiales de hidrógeno, los átomos de este elemento fueron ubicados en las posiciones O_1 y T_1 . La Figura 4.23 corresponde a un esquema de esta configuración.

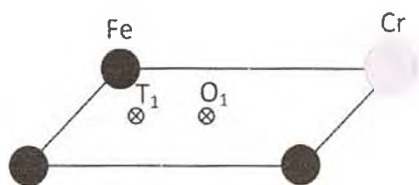


Figura 4.23. Hidrógenos ubicados en las posiciones O_1 y T_1 para la relajación.

En la Tabla 4.12 se resumen los resultados obtenidos de estas configuraciones para los dos sistemas, en cuanto a las diferencias de energía se refiere. La nomenclatura de las configuraciones, corresponde a las posiciones intersticiales donde se ubicaron los átomos de hidrógeno antes de realizar la relajación, en tanto que los valores de ΔE reportados corresponden a la diferencia de energía del sistema ya relajado a partir de esas posiciones iniciales informadas.

Tabla 4.12. Diferencia en las energías de unión de diferentes sitios intersticiales ocupados con H en los sistemas $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$ y $\text{Fe}_{54}\text{-H}_2$.

SISTEMA	CONFIGURACIONES	ΔE (eV)
$\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$	$E_{T2-T2op}-E_{O1-O2}$	-3,180
	$E_{T2-T2op}-E_{O1-O1op}$	-3,134
	$E_{T2-T2op}-E_{O1-T2}$	-2,038
	$E_{T1-T2}-E_{O1-O2}$	0,269
	$E_{T1-T2}-E_{O1-O1op}$	0,046
	$E_{O1-T2}-E_{T1-T2}$	-1,142
$\text{Fe}_{54}\text{-H}_2$	$E_{T1-T2}-E_{O1-O1op}$	-0,185
	$E_{T2-T2op}-E_{O1-O2}$	0,060
	$E_{T1-T2}-E_{O1-O2}$	-0,143
	$E_{O1-T2}-E_{T1-T2}$	0,007
	$E_{T1-T2}-E_{O1-T1}$	-0,007
	$E_{T2-T2op}-E_{O1-O1op}$	-0,268
	$E_{T2-T2op}-E_{O1-T2}$	-0,090

Estos resultados indican que al igual que en el caso de $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}$, para el sistema $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$ existen configuraciones inestables del defecto. Es el caso del sistema $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$ ($T_2\text{-}T_{2op}$) que relaja a las posiciones ilustradas en la Figura 4.24; en tanto que la configuración $O_1\text{-}T_2$ relaja a $T_1\text{-}T_2$. Esta última configuración es ilustrada en la Figura 4.25. Si se comparan estos resultados con los del sistema $\text{Fe}_{54}\text{-H}_2$, se puede observar que estas configuraciones de equilibrio son características del sistema $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_2$. Dicho de otra manera, si bien los sitios $T_2\text{-}T_{2op}$ y $O_1\text{-}T_2$ son sitios intersticiales posibles para el H, cuando estas configuraciones iniciales son relajadas, decaen a los sitios estables ilustrados en las Figuras 4.24 y 4.25.

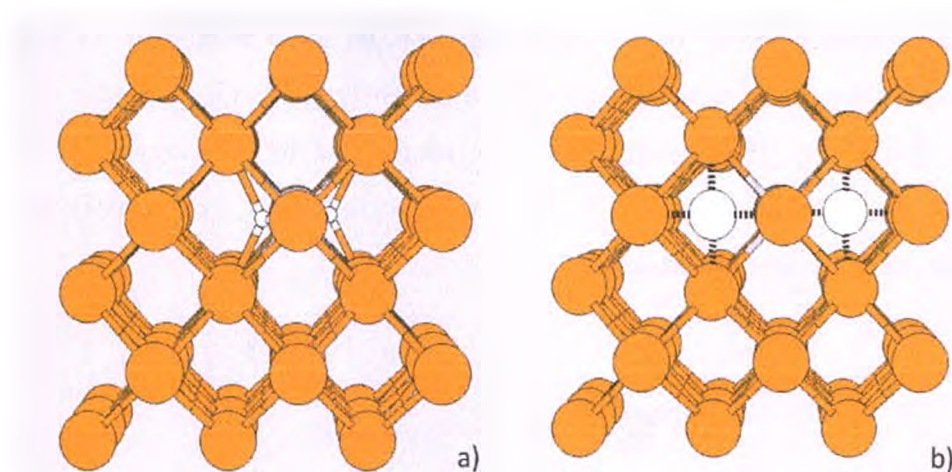


Figura 4.24. Sitios tetraédricos para el H a partir de la posiciones T_2 - T_{2op} en presencia de Cr.

a) Configuración inicial b) configuración final

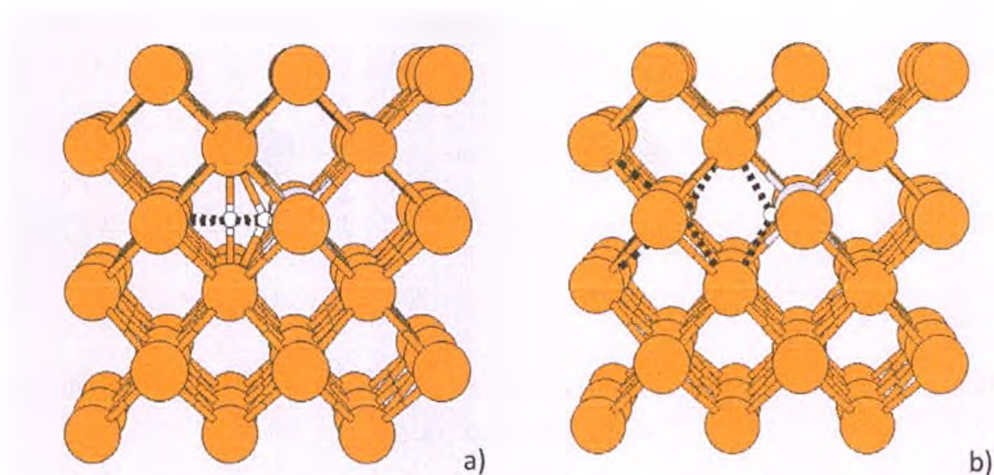


Figura 4.25. Sitios tetraédricos para el H a partir de las posiciones O_1 - T_2 en presencia de Cr.

a) Configuración inicial b) configuración final

Los resultados presentados, indican que la presencia de cromo en la red de Fe, modifica la superficie de energía potencial de forma considerable. La aparición de un sitio octaédrico de menor energía que el tetraédrico (sitio de menor energía en el caso del Fe-bcc puro) es una manifestación clara de los efectos del cromo sustitucional.

4.2.2. Migración

Se calcularon las energías de las barreras de migración para diferentes saltos de un átomo de H intersticial ubicado inicialmente en la posición T_1 hacia dos sitios tetraédricos T' , T'' y el sitio

octaédrico $\tilde{O}_1$ de menor energía hallado en la relajación, tal como se muestra en la Figura 4.26, donde las flechas indican la dirección del salto. Estas energías fueron calculadas empleando el método del Monómero [7] y corresponden más concretamente a las energías del punto de ensilladura de los saltos $T_1 \rightarrow X$; ($X = T', \tilde{O}_1, T''$) del H en la red de $Fe_{54}Cr$ sustitucional. Los valores obtenidos son reportados en la Tabla 4.13.

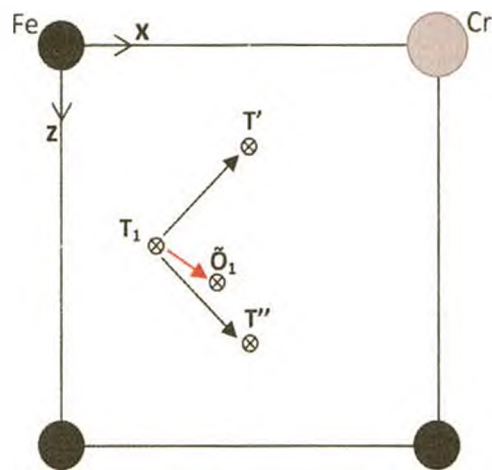


Figura 4.26. Direcciones de salto del intersticial de H a partir del sitio tetraédrico T_1 .

Tabla 4.13. Energías de migración de H en la red de $Fe \alpha - Cr$ calculadas con el método del Monómero [7].

TIPO DE SALTO	ΔE (eV)
$T_1 \rightarrow T'$	0,236
$T_1 \rightarrow T''$	0,184
$T_1 \rightarrow \tilde{O}_1$	0,163

Los valores de la Tabla 4.13 muestran que en las vecindades del Cr, la barrera de menor energía corresponde al salto $T_1 - \tilde{O}_1$. Así, el Cr modifica sustancialmente la migración con respecto al caso del Fe puro donde puede decirse que la difusión ocurre entre sitios intersticiales tetraédricos. En presencia del Cr, surge este sitio $\tilde{O}_1$ que hace que el salto $T_1 - \tilde{O}_1$ sea energéticamente más favorable que la migración a otros sitios tetraédricos próximos a T_1 , por ser el que posee la menor barrera de migración. Sin embargo, este sitio $\tilde{O}_1$ es muy profundo, por lo que el H puede quedar retenido en este sitio, explicando de esta manera el aumento de solubilidad de H en presencia de Cr.

4.3. Referencias

- [1] P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni and P. Bruzzoni, "Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel"; Corrosion Science Vol. 54 (2012), p. 106-118.
- [2] R.A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel"; Acta Metallurgica, Vol. 18 (1970), p. 147-157.
- [3] D.H. Ferris and A. Turnbull, "Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals"; NPL Report DMA (A) Vol. 154 (1988).
- [4] E. Riecke und K. Bohnenkamp, "Über den Einfluß von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion"; Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 75 (1984), p. 76-81.
- [5] E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal and J.M. Soler, "The Siesta method; developments and applicability"; Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 20 (2008), p. 64208.
- [6] R.W.H. Honeycombe and H.K.D.H. Bhadeshia, "Steels: Microstructure and Properties". Edward Arnold, London (1995), Chapter 1.
- [7] V.P. Ramunni, M.A. Alurralde and R.C. Pasianot, "Search of point defect transition states in hcp twin boundaries: The monomer method"; Physical Review B, Vol. 74 (2006), p. 054113, 1-7.

5. DISCUSIÓN

A continuación se presenta un análisis de los resultados presentados en los dos capítulos anteriores, comparándolos con datos publicados en la bibliografía y dándole un enfoque basado principalmente en establecer y explicar la influencia de la microestructura en el comportamiento de estos materiales frente al hidrógeno. Así, en el desarrollo de este trabajo hay dos parámetros claves que marcan fuertemente los resultados obtenidos: difusión de hidrógeno y microestructura del material. Teniendo en cuenta ambos, se desarrolla la siguiente discusión reuniendo los resultados obtenidos con las diferentes técnicas experimentales y de caracterización empleadas. Se inicia discutiendo los resultados obtenidos para el acero P91 y a partir de aquí se introducen y comparan los resultados obtenidos para el acero T9 y la aleación Fe – 9 %Cr.

5.1. Caracterización de los materiales

Los resultados obtenidos con las técnicas experimentales SEM, FEG-SEM y XRD, la composición del acero P91 y la literatura previa [1, 2], sugieren que los carburos del tipo $M_{23}C_6$ corresponden a carburos ricos en cromo y son aquellos precipitados gruesos que se observan principalmente decorando los bordes del antiguo grano austenítico, algunos bordes de paquetes de listones y los bordes de grano ferrítico para el caso de las muestras FC. Esta asignación es consistente con lo observado por Kaneko y colaboradores [1] para un acero 9Cr, donde informan que carburos del tipo $M_{23}C_6$ ricos en Cr precipitan tanto en los bordes de grano austenítico como en los bordes de listón de la martensita, así como que este tipo de carburos presentan generalmente un tamaño mucho mayor al que presentan carburos del tipo MX y M_2X . En cuanto a los finos precipitados, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X con luz sincrotrón, las fases del tipo M_2X pueden corresponder a Cr_2C [2] o bien Cr_2N [3, 4]; mientras que las fases del tipo MX pueden corresponder a NbN y/o (NbV)C; para identificar una fase u otra sería necesario recurrir a una tercera técnica tal como microscopía electrónica de transmisión, la cual no fue empleada en el desarrollo de este trabajo.

Los resultados de difracción de rayos X obtenidos para el acero P91 indican la presencia de la fase del tipo MX en muestras revenidas a temperaturas inferiores a 500 °C (condiciones R300 y R400), pero a temperaturas de revenido mayores a 500 °C, esta fase no fue detectada. Sin embargo, observando la similitud en la morfología de los finos precipitados de las diferentes muestras, se evidencia que la información obtenida con estas técnicas no permite descartar la presencia de los carbonitruros del tipo MX (NNb y/o NbVCN) en muestras revenidas a mayor temperatura (R500, R600 y AR) y en las

muestras normalizadas (AC) sólo porque la técnica de difracción de rayos X no haya detectado dicha fase.

En adición a lo anterior, este resultado es aparentemente contradictorio ya que la literatura indica que los carbonitruros del tipo MX comienzan a precipitar a temperaturas de revenido cercanas a 600 °C [5]. Una explicación a esto, es que parte de estas partículas no se hayan disuelto completamente durante el tratamiento de austenización, ya que necesitan altas temperaturas (> 1100 °C) [5] para disolverse. Debe tenerse presente que los carburos y nitruros de Niobio son los menos solubles dentro de la familia de los compuestos MX (M = Ti, V, Nb) [3].

Por otra parte, al relacionar los resultados obtenidos con la secuencia de revenido realizada desde temperaturas menores hacia temperaturas mayores, puede apreciarse que los primeros precipitados en detectarse en el acero P91 son los correspondientes a la fase MX con alto contenido de Nb. La presencia de precipitados de este tipo en muestras revenidas a baja temperatura se debe como ya se mencionó a que estas partículas no se han disuelto en su totalidad durante el tratamiento de austenización, debido a que es una fase estable a 1050 °C, por tanto quedan como remanentes en el material luego del tratamiento de normalizado efectuado. Además, estas partículas se forman a temperaturas de revenido relativamente altas (~600 °C) [5]. Lo anterior indica, que los primeros precipitados en formarse son los correspondientes a la fase M_2X mencionada, estas partículas se forman a temperaturas $450\text{ °C} \leq T \leq 500\text{ °C}$ y aparecen inicialmente como finas agujas que nuclean principalmente sobre las dislocaciones dentro de los listones de martensita, retardando el ablandamiento del acero [4, 5]. Las bajas temperaturas a las que se forma esta fase, y el hecho de que sea el primer carburo de aleación formado, se debe a la alta concentración de Cr y la mayor difusividad de este elemento si se lo compara con otros elementos de aleación presentes en este tipo de aceros tales como Mo, Nb o V [2]. Por lo general, la fase Mo_2C es favorecida en aceros con bajo contenido de Cr, en tanto que Cr_2X (X = C ó N) es favorecida en aceros de alto Cr, debido a la alta concentración de este elemento [6].

La asignación de Cr_2X a los precipitados del tipo M_2X identificados por difracción de rayos, está en concordancia con la información reportada en [6] donde se informa que para aceros 9Cr-1Mo sometidos a tratamientos de revenido a temperaturas $400\text{ °C} \leq T \leq 750\text{ °C}$ previo tratamiento de normalizado, la precipitación de partículas coherentes del tipo M_2X puede darse en cortos tiempos de revenido y generalmente éstas son ricas en Cr. Por su parte Jones y colaboradores [2] reportan que en un acero 9Cr-1Mo modificado la formación de la fase $M_{23}C_6$ es precedida por la formación de la fase Cr_2C , la cual se agota a medida que la fase $M_{23}C_6$ continua creciendo. A partir de 500 °C se

inicia el engrosamiento de los precipitados M_2X y cerca de 550 °C estos son reemplazados por precipitados del tipo $M_{23}C_6$ ricos en Cr que nuclean principalmente en los bordes de listón de la martensita y en los antiguos granos austeníticos [5]. Asimismo, Vitek y colaboradores [7] reportan para un acero 9Cr-1Mo-V-Nb la presencia de precipitados ricos en Cr después de efectuar tratamientos de revenido entre 400 y 780 °C, estos precipitados fueron identificados como Cr_2N , también reportan la presencia de carburos del tipo MC ricos en Nb y V. En tanto que Kaneko y colaboradores [1] informan la presencia de M_2X ricos en Mo. La presencia de carbonitruros de Nb en aceros 9 %Cr – 1 %Mo ha sido informada por varios autores para aceros revenidos a temperaturas superiores a 500 °C [2, 7, 8], pero no se ha encontrado información de estudios realizados a temperaturas inferiores a la indicada.

La secuencia de precipitación de carburos para aceros que contienen cerca del 7 %Cr, donde el Cr es un fuerte formador de carburos, es informada [3] como: $Matriz \rightarrow (Fe, Cr)_3C \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$; cuando el contenido de Cr se incrementa, la fase $Cr_{23}C_6$ puede nuclear al mismo tiempo que la fase Cr_7C_3 ; ya que la nucleación de la fase $Cr_{23}C_6$ es favorecida por la disponibilidad de sitios de nucleación heterogéneos tales como interfases y bordes de listón. El crecimiento de las partículas $Cr_{23}C_6$ es entonces acompañado por la eliminación de la fase Cr_7C_3 . La fase Cr_7C_3 no ha sido detectada para ninguna de las condiciones metalúrgicas estudiadas en la presente tesis, sin embargo los resultados obtenidos muestran que la formación de la fase $M_{23}C_6$ es precedida por la fase M_2X , y el crecimiento de la fase $M_{23}C_6$ se da a expensas de la fase M_2X detectada. Lo anterior está en concordancia con lo observado en [2] para un acero 9 %Cr – 1 %Mo modificado.

En cuanto a la presencia de austenita retenida, esta fase fue claramente identificada en las muestras AC, R300 y R400 a partir de los resultados de XRD. La austenita retenida podría asociarse a la estructura visible en bordes de paquete o listón, con ancho definido, que separa distintas regiones y que sólo se observa en dichas muestras. Los bordes parecen ser más anchos y mejor definidos en la condición AC; por otra parte, la intensidad de los picos de XRD correspondientes a la austenita no disminuye significativamente cuando aumenta la temperatura de revenido de 300 a 400 °C, pero sí desaparecen una vez que la temperatura de revenido está por encima de 400 °C.

Ahora, si se consideran los resultados obtenidos para el acero T9, no puede descartarse la presencia de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ ni del tipo M_2X en las muestras revenidas a alta temperatura, ya que como se ha mencionado en capítulos anteriores, estos difractogramas se realizaron en su mayoría en un difractómetro convencional, en un rango de 2θ entre 38 y 78° y con pocas cuentas por paso, en

tanto que para las muestras homólogas del acero P91, estas fases fueron detectadas en los difractogramas obtenidos con luz sincrotrón.

Al igual que en el acero P91 y de acuerdo a la secuencia de revenido, la primera fase en precipitar sería la fase M_2X , que en este caso sería rica en Cr debido al alto porcentaje presente de este elemento en el acero T9. En este acero no se espera que esté presente la fase MX rica en Nb debido al bajo contenido de este elemento en la composición química, sin embargo si es posible que se formen precipitados del tipo MX ricos en V, ya que hay una concentración suficiente de V para que estas partículas puedan precipitar, no obstante, la precipitación del vanadio es mucho más lenta que la del niobio [8] y puede darse en ambos aceros.

Parvathavarthini y colaboradores [9] han observado que a temperaturas de revenido superiores a 500 °C y hasta 780 °C se da el engrosamiento de los carburos existentes o la aparición de nuevos carburos gruesos en un acero 9 %Cr – 1 %Mo similar al acero T9 estudiado; en tanto que otros autores reportan que el engrosamiento de los precipitados del tipo $M_{23}C_6$ a expensas de la fase metaestable Cr_2X empieza a temperaturas inferiores a 600 °C, mientras que los carbonitruros submicrónicos del tipo MX (M = Nb, V) son formados coherentemente a temperaturas cercanas a 600 °C y su engrosamiento se da a temperaturas superiores a 700 °C [2, 10].

Para el caso de la aleación Fe – 9 %Cr, no se detectaron por difracción de rayos X fases diferentes a la de la matriz (Fe α); además, no se espera encontrar en este material fases correspondientes a las ya mencionadas debido al mínimo porcentaje de C presente en la composición química (0,02%). Cabe mencionar que el propósito de fabricar esta aleación fue precisamente contar con un material libre de carburos y/o carbonitruros y poder determinar la influencia que tiene la presencia de estas fases en el comportamiento de los aceros 9 %Cr frente al H.

Resumiendo lo anterior, las fases identificadas en estos materiales en las diferentes condiciones metalúrgicas a partir de los resultados de XRD son reportadas en la Tabla 5.1.

Tabla 1. Fases identificadas en los aceros T9 y P91 en las diferentes condiciones metalúrgicas.

FASES	MATERIAL	CONDICIÓN METALÚRGICA						
		AC	R300	R400	R500	R600	AR (R780)*	FC
	T9	α, γ	α, γ	α, γ	α	α	α	α
	P91	α, γ	α, γ, MX (rica en Nb)	α, γ, MX (rica en Nb)	$\alpha, M_2X,$ $M_{23}C_6$	$\alpha, M_2X,$ $M_{23}C_6$	$\alpha, M_{23}C_6$	$\alpha, M_2X,$ $M_{23}C_6$

*La condición R780 corresponde al acero T9 y sería equivalente a la condición AR del acero P91.

Los resultados de las mediciones de dureza evidencian que las muestras en condición metalúrgica AC, presentan los valores más altos de esta propiedad. Este valor disminuye cuando el material es revenido a partir de esta condición (AC); a su vez al incrementar la temperatura de revenido, el valor de la dureza disminuye. Asimismo, se evidencia la presencia de un pico de endurecimiento secundario tanto en el acero P91 como en el T9, a temperaturas de revenido de 400 °C y 500 °C respectivamente; este endurecimiento está relacionado con la precipitación de segundas fases gracias a los elementos de aleación presentes en la composición de ambos aceros. Por último se observa que las muestras con estructura ferrítica (FC) son las que presentan los valores de dureza más bajos en el caso del acero P91 en tanto que para el acero T9 son las muestras revenidas a 780 °C las que presentan los valores más bajos. Las muestras FC del acero T9 presentan un alto valor de dureza, éste está relacionado con la microestructura obtenida a partir de este tratamiento, que como se mencionó es típica de martensita en listones, muy similar a la de la muestra en condición AC; confirmando lo expuesto en el capítulo resultados experimentales a partir de las observaciones microscópicas, de que no se dio la correspondiente transformación a ferrita como se esperaba con este tipo de tratamiento.

Hay varios factores que influyen en el incremento de dureza en los aceros, tales como: alta densidad de dislocaciones, tamaño de grano pequeño, alta densidad de finos precipitados, alta concentración de solutos intersticiales tales como C o N. Cuando la temperatura de revenido aumenta, la formación de precipitados del tipo M_2X tales como $Cr_2(C, N)$ y/o M_7C_3 pueden causar endurecimiento por precipitación en los aceros estudiados, sin embargo, al mismo tiempo el agotamiento del C y el N en los sitios intersticiales causa una disminución en el valor de dureza.

El endurecimiento secundario que presentaron ambos aceros, está en concordancia con lo reportado por otros autores. Así, por ejemplo, Vitek y Klueh [7] encontraron un pico de endurecimiento secundario en un acero 9 %Cr – 1 %MoVNb después de realizar un tratamiento de normalizado a 1040 °C/0,5 h/enfriamiento al aire (AC) y posteriores tratamientos de revenido a temperaturas entre 400 y 780 °C; el pico de dureza reportado por estos autores corresponde a una muestra cuyo tratamiento de revenido fue realizado a 500 °C durante 15 h. Asimismo, Michaud y colaboradores [11] reportan un pico de endurecimiento secundario en un acero martensítico 5%Cr que ha sido revenido a 530 °C, en tanto que Jones y colaboradores [2] encuentran un pequeño aumento en la dureza en un acero 9 %Cr – 1 %Mo (Nb, V) modificado después de haber realizado un revenido a 550 °C.

La Figura 5.1 presenta los valores de dureza en función del tratamiento térmico para los aceros P91 y T9 estudiados y el valor obtenido para la aleación Fe – 9 %Cr; en este gráfico puede observarse la evolución en esta propiedad en función del tratamiento de revenido. En la Figura 5.2, se ha empleado un parámetro de Holloman-Jaffe [12] para combinar el tiempo y la temperatura de revenido en un solo parámetro a fin de comparar el gráfico de los presentes resultados con los obtenidos por Vitek y Klueh [7]. En estos gráficos puede observarse el pico de dureza mencionado para los aceros T9 y P91. La Figura 5.2 muestra que el valor de dureza para los tres casos presentados es similar y superior a 500 HV. Sin embargo, en los aceros estudiados el pico se produce con un parámetro de revenido menor que el informado por Vitek y Klueh [7].

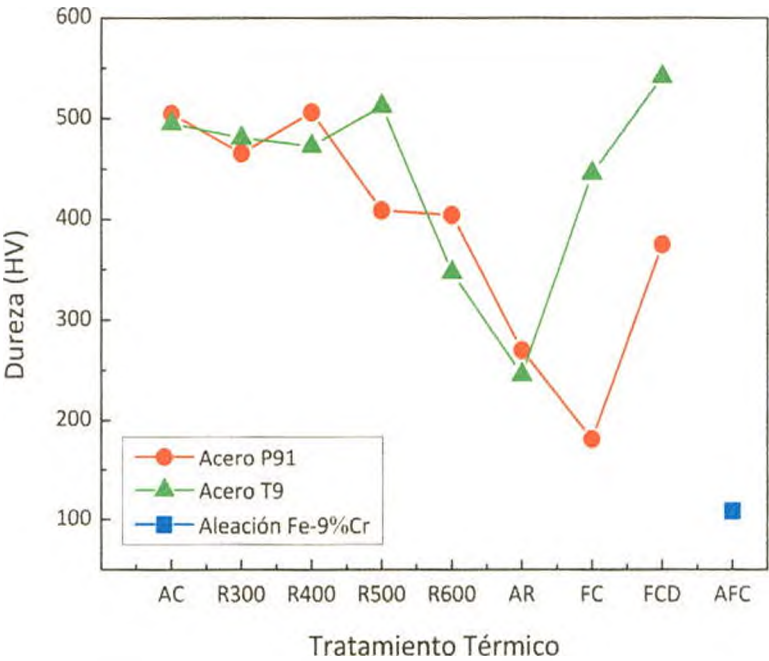


Figura 5.1. Dureza en función del tratamiento térmico para los aceros P91 y T9 y para la aleación Fe - 9 %Cr. Los tiempos de revenido son 1 h para T = 300, 400, 500, 600 °C y 40 min para T = 780 °C. La condición AR para el acero P91 corresponde al revenido a 780 °C para el acero T9.

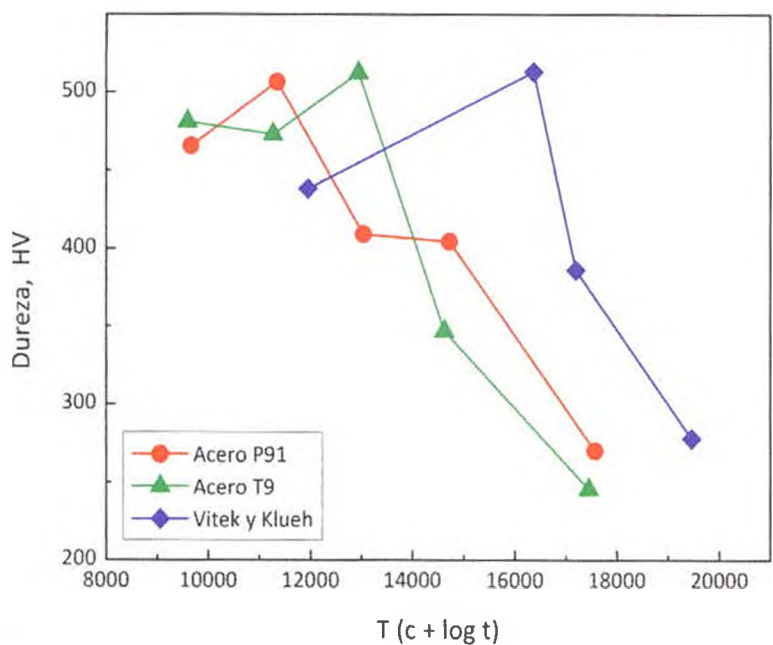


Figura 5.2. Dureza en función del parámetro Holloman-Jaffe para los aceros P91 y T9. Comparación con los valores reportados por Vitek y Klueh [7]. T es la temperatura de revenido en K, t el tiempo de revenido en horas y c una constante. $P = T(c + \log t)$, $c = 17,5 - 5,8(\%C)$.

En los gráficos 5.1 y 5.2 puede observarse que para muestras revenidas, a excepción de aquellas en las que se detectó el endurecimiento secundario, el acero P91 presenta valores por encima de los medidos para el acero T9 en igual condición metalúrgica. Hay muy buena concordancia en los valores registrados para el pico de dureza en los tres materiales que se presentan.

Los resultados presentados en la Figura 5.1 para los dos aceros comerciales, muestran una pequeña disminución en el valor de la dureza entre las muestras en condición metalúrgica AC y las muestras en condición R300, lo que podría indicar que el revenido a 300 °C sólo causa pequeños cambios en el material. El resultado obtenido para los aceros estudiados a temperaturas de revenido superiores a 500 °C muestra una reducción en el valor de la dureza, la cual indica que el efecto dado por el agotamiento de solutos intersticiales tales como C y/o N prevalece sobre el efecto de endurecimiento por precipitación mencionado, ya que el efecto de este último va siendo compensado por el engrosamiento de los precipitados a medida que se aumenta la temperatura de revenido, además de la disminución de la densidad de dislocaciones.

Los altos valores de dureza registrados para las condiciones FC y FCD en el acero T9 son debidos a la microestructura obtenida con este tratamiento, que presenta la morfología típica de una martensita en listones, muy semejante a la presentada en la condición AC. Estos valores confirman que la transformación a ferrita no se ha completado; el incremento dado en el valor de dureza entre las

muestras FC y FCD es debido a la presencia de una alta densidad de dislocaciones introducidas al material por la deformación inducida mediante el proceso de laminación en frío.

Los resultados presentados revelan en síntesis, el siguiente comportamiento: 1) para los aceros comerciales P91 y T9 el valor de dureza disminuye al aumentar la temperatura de revenido, por pérdida de carbono como soluto intersticial en la matriz martensítica y aniquilación parcial de dislocaciones; 2) para los aceros comerciales mencionados se produce un endurecimiento secundario entre 400 y 500 °C como consecuencia de la presencia de una dispersión de finos carburos aleados precipitados; 3) la aleación Fe – 9 %Cr presenta valores de dureza muy inferiores a los de los dos aceros comerciales a razón de la baja concentración de carbono en la composición química.

5.2. Permeación, difusión y atrapamiento de hidrógeno

Los resultados obtenidos de los ensayos de permeación de hidrógeno reportados para el acero P91, evidencian una marcada influencia de la condición metalúrgica o bien de la microestructura del material sobre la difusión del hidrógeno.

Para todas las condiciones metalúrgicas estudiadas, se observa que el flujo de hidrógeno en estado estacionario se incrementa con el aumento de la temperatura de ensayo desde 30 °C hasta 70 °C y el tiempo necesario para el desarrollo del transitorio de permeación disminuye con el incremento en la temperatura del ensayo. La densidad de corriente de permeación de hidrógeno en el estado estacionario i_{H_s} muestra una pequeña diferencia entre las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas a igual temperatura de ensayo. La Figura 5.3 corresponde a un gráfico de barras donde se representa el coeficiente de permeación de hidrógeno (Φ) calculado a partir de los valores de i_{H_s} normalizados respecto al espesor de cada membrana en función de la temperatura para las diferentes condiciones metalúrgicas del acero P91 estudiadas.

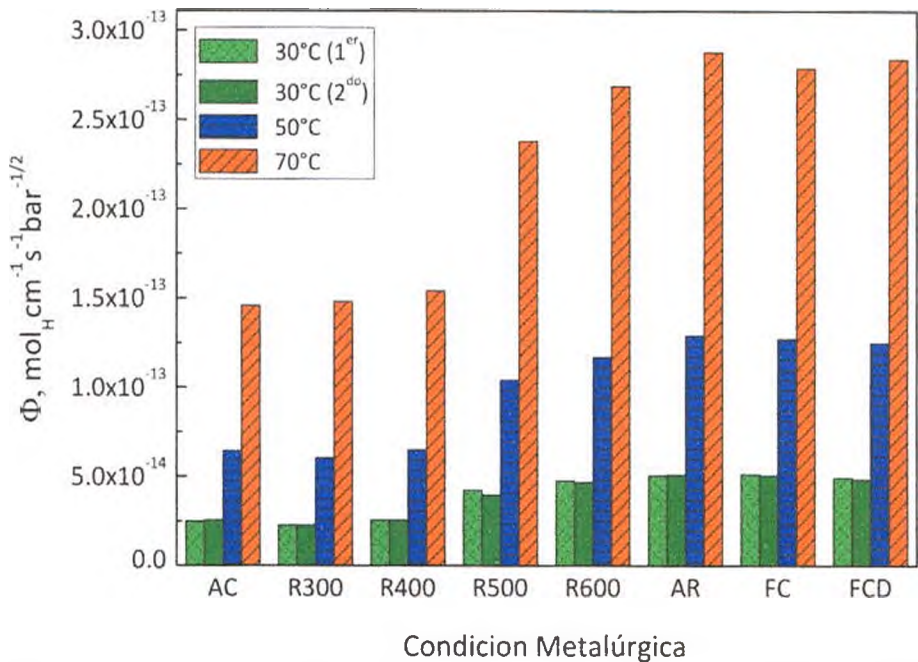


Figura 5.3. Coeficiente de permeación de hidrógeno (Φ) en función de la condición metalúrgica para el acero P91.

En la Figura 5.3 puede observarse claramente que las muestras que presentan los tratamientos AC, R300 y R400 presentan los valores de Φ menores en todo el conjunto de muestras y que a medida que se incrementa la temperatura de revenido desde 400 °C, el valor de Φ se va incrementando. Si se relaciona este comportamiento con la microestructura del material y con el ancho (FWHM) de los picos de XRD, puede establecerse una relación entre estos parámetros. Las muestras con menores valores de Φ son aquellas cuya microestructura está conformada básicamente por martensita. A medida que va avanzando el proceso de transformación de la martensita fresca a martensita revenida, hay una reducción en el ancho del pico de XRD por disminución de las microtensiones presentes en el material; además, los valores de Φ aumentan hasta alcanzar un máximo en la muestra revenida a mayor temperatura (AR), donde ya no quedan rastros de la martensita fresca. Los valores de la muestra AR son muy cercanos a los obtenidos para la muestra FC cuya microestructura está conformada por una matriz ferrítica con carburos precipitados. La muestra FCD que presenta una alta densidad de dislocaciones (como queda claro a partir del FWHM) y estructura ferrítica, presenta valores de Φ comparables a los de las muestras revenidas a temperaturas mayores a 500 °C y a la muestra FC.

De lo anterior, la evolución de los valores de Φ se relaciona con la microestructura y no con la densidad de dislocaciones, ya que si bien la martensita fresca presenta una alta densidad de dislocaciones, la muestra FCD también presenta esta característica, pero en este caso la

microestructura no es martensítica y los valores de Φ son mayores a los que presentan la muestra AC y las muestras revenidas a bajas temperaturas, y cercanos a los valores medidos para las muestras FC y AR.

Si se consideran los valores de Φ obtenidos para el acero T9, se observa que al igual que en el acero P91, las muestras en condición AC, R300, R400 son las que presentan los valores más bajos. Se presenta también una marcada diferencia entre los valores de estas muestras y el correspondiente a la muestra R500. La variación en el valor de Φ en las muestras revenidas a alta temperatura, se incrementa levemente con el aumento de la temperatura de revenido. Este comportamiento es similar al ya expuesto para el acero P91, por tanto la causa de estas variaciones en el valor del coeficiente de permeación, puede ser también relacionada con la microestructura del material, de manera tal, que los valores más bajos de Φ son los obtenidos para las muestras que presentan una microestructura típica de martensita en listones. Por otro lado, el valor Φ calculado para las muestras FC (T9), es tan bajo como los valores de las muestras revenidas a baja temperatura y como se expuso en el capítulo de resultados experimentales, la microestructura de esta muestra sugiere que la transformación a ferrita no se ha completado y advierte la presencia de la fase martensita; la microestructura mostrada en las micrografías para esta condición es muy similar a la de la muestra AC. La relación del valor de Φ para los diferentes estados metalúrgicos del acero T9, puede observarse con mayor claridad en la Figura 5.4.

Para un acero 9 %Cr – 1 %Mo en diferentes condiciones metalúrgicas, Parvathavarthini y colaboradores [9] reportan un incremento en el valor del coeficiente de permeación de hidrógeno (Φ) al comparar el acero en condición AC con estructura totalmente martensítica, con el mismo acero en estado templado y revenido a 750 °C, durante diferentes tiempos. Así, a medida que se incrementa el tiempo de revenido desde 5 hasta 60 minutos a igual temperatura, el valor de Φ aumenta a medida que se avanza en la transformación de la martensita fresca a martensita revenida. Los valores reportados en [9] difieren con los medidos en la presente tesis para el acero T9 debido al tipo de carga empleada (carga catódica [9]), sin embargo el comportamiento observado en cuanto a la variación de los valores de Φ es comparable.

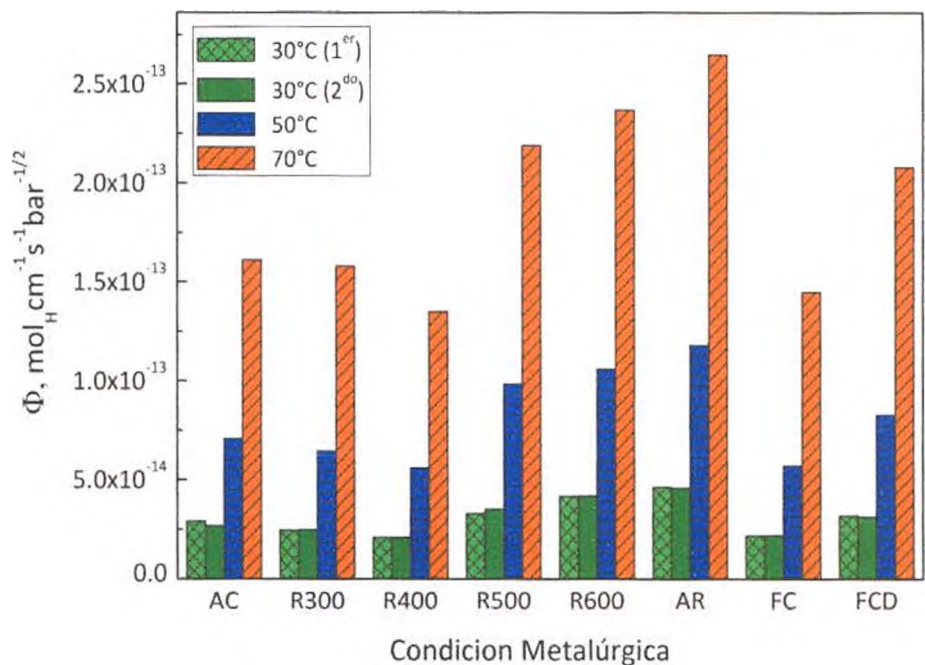


Figura 5.4. Coeficiente de permeación de hidrógeno (Φ) en función de la condición metalúrgica para el acero T9.

En la Figura 5.5 se ilustran los valores de Φ calculados a 70 °C para las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas de los dos aceros comerciales T9 y P91, para la aleación Fe - 9 %Cr y para el Fe puro recocido [13]. El valor de este último fue calculado a partir de la Ecuación (5.1) informada por Chaudhary y Riecke [13].

$$\Phi = 2,57 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{-34300 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \tag{5.1}$$

En este gráfico puede observarse que el coeficiente de permeación del Fe puro es aproximadamente un orden de magnitud mayor que el calculado para los tres materiales estudiados en cada una de sus condiciones metalúrgicas. El valor registrado para la aleación Fe - 9%Cr es cercano a los valores registrados para las muestras revenidas a alta temperatura de los dos aceros comerciales.

Lo anterior, indica que el comportamiento de Φ no está influenciado por la presencia de dislocaciones y de partículas precipitadas en el material, sino que éste está relacionado principalmente con la naturaleza de la red metálica. En tanto, que la marcada disminución observada si se le compara con la red del Fe puro, puede ser ocasionada por la presencia de Cr como soluto sustitucional en la red bcc del Fe.

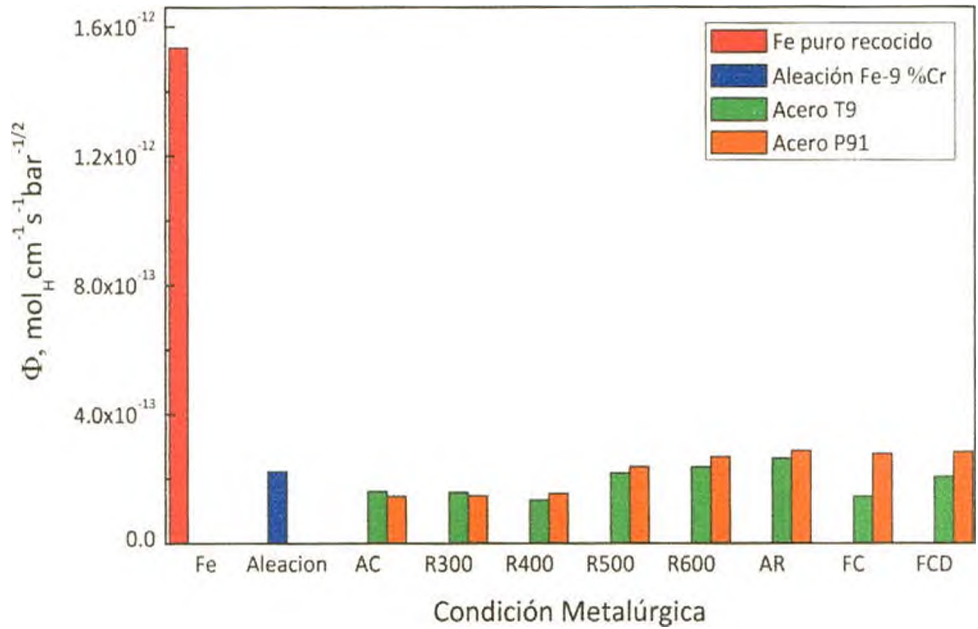


Figura 5.5. Coeficiente de permeación de permeación de hidrógeno en función de la condición metalúrgica para los aceros T9 y P91, la aleación Fe-9 %Cr y el Fe puro. Valores calculados a 70 °C.

Los resultados experimentales presentados respecto a la difusión de hidrógeno en los tres materiales trabajados, confirman la presencia de trampas para el hidrógeno en las diferentes condiciones metalúrgicas estudiadas. La presencia de estos sitios trampa puede ser demostrada comparando los valores del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno (D_{ap}) obtenidos a partir de los ensayos de permeación de hidrógeno en fase gaseosa tanto de los aceros T9 y P91 como de la aleación Fe - 9 %Cr con el coeficiente de difusión del Fe puro recocido, que fue calculado a partir de la Ecuación (5.2) [14].

$$D = D_0 e^{\frac{-E_D}{RT}} \quad (5.2)$$

Donde:

$$D_0 = 5,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$E_D = 4150 \text{ Jmol}^{-1}$$

En la Figura 5.6 puede apreciarse la diferencia existente en el valor del coeficiente de difusión aparente de los tres materiales estudiados en condición metalúrgica R780 para el acero T9, AR para el acero P91 y AFC para la aleación Fe – 9 %Cr y, el del Fe puro recocido calculado para las diferentes temperaturas empleadas en los ensayos experimentales de permeación de hidrógeno. El valor de D_{ap}

empleado para la construcción del gráfico, es el correspondiente al calculado por el método del “time-lag” para los transitorios de crecimiento de los tres materiales estudiados.

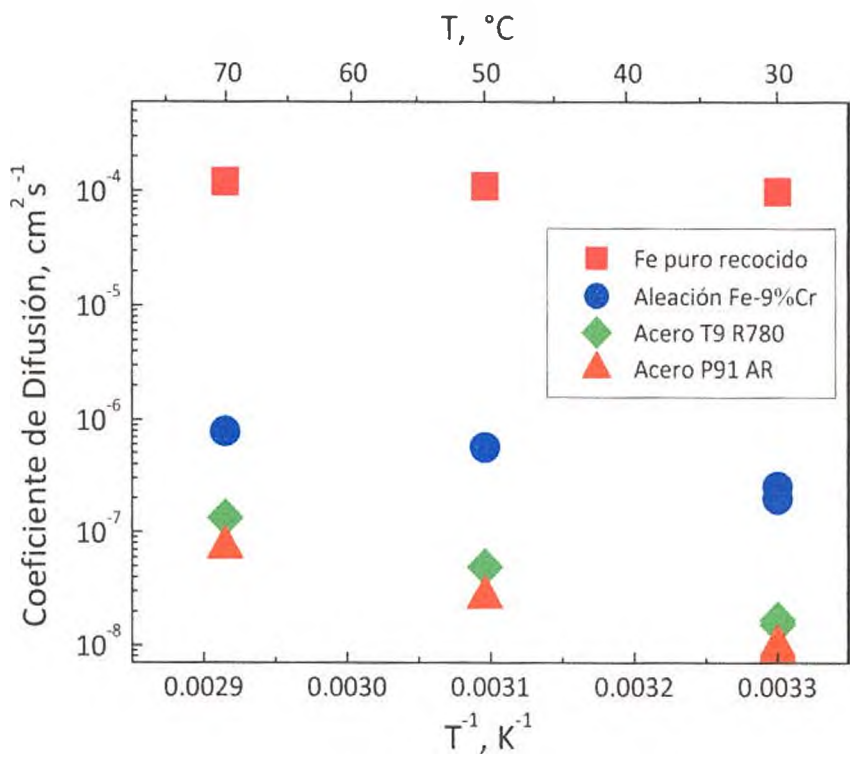


Figura 5.6. Coeficiente de difusión de hidrógeno para la red de Fe puro recocido, la aleación Fe - 9 %Cr y los dos aceros comerciales T9 y P91 en condición metalúrgica R780 y AR respectivamente. Gráfico tipo Arrhenius.

En la Figura 5.6 puede observarse que el coeficiente de difusión aparente para los tres materiales estudiados es varios órdenes de magnitud menor que el correspondiente al hierro puro recocido. Esto indica que la difusión no está determinada únicamente por los saltos de hidrógeno entre los sitios intersticiales normales de la red (NILS), sino que está influenciada también por la presencia de trampas que entorpecen el proceso difusivo en estos materiales. También se observa claramente que existe una marcada diferencia en los valores de D_{ap} de los tres materiales estudiados.

Para esclarecer los motivos del retraso en el proceso difusivo de los tres materiales entre sí y respecto a la red de hierro puro, se irá discutiendo el comportamiento de cada material en las diferentes condiciones metalúrgicas, para luego retomar el presente análisis haciendo uso de los resultados obtenidos a partir de los cálculos ab-initio.

Los resultados presentados para el acero P91 muestran un comportamiento bastante particular en cuanto a los valores del coeficiente de difusión se refiere. A bajas temperaturas de revenido (desde

300 °C hasta 500 °C), el valor de D_{ap} disminuye al aumentar esta temperatura, en tanto que a altas temperaturas de revenido (de 500 °C en adelante), el valor de D_{ap} aumenta conforme aumenta la temperatura de revenido. De esta forma, a 500 °C se encuentra un mínimo en el valor del coeficiente de difusión aparente. La Figura 5.7 permite visualizar la relación existente entre la condición metalúrgica del material y el coeficiente de difusión aparente. Para construir el gráfico se han empleado los valores de D_{ap} calculados por el método del “time-lag” para los transitorios de crecimiento del acero P91. Este gráfico muestra que la condición metalúrgica del material influye marcadamente en el valor del coeficiente de difusión y esquematiza claramente el comportamiento expuesto en relación al tratamiento de revenido, exponiendo la presencia del mínimo mencionado para la condición R500.

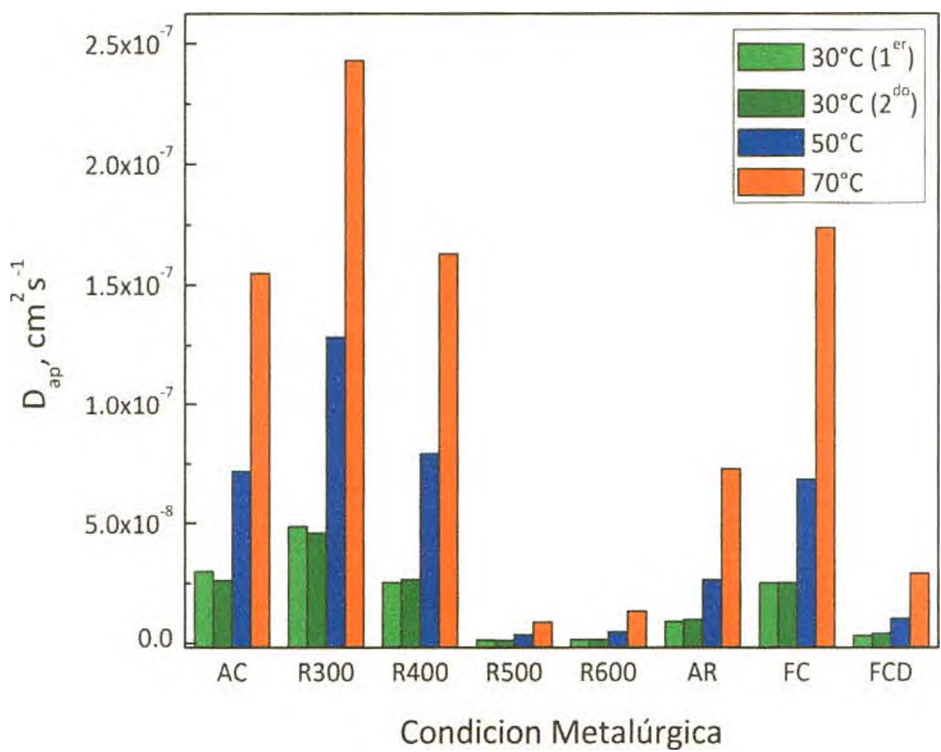


Figura 5.7. Variación del valor de D_{ap} con la condición metalúrgica en el acero P91.

Los resultados obtenidos de la caracterización del material en cada una de las condiciones metalúrgicas estudiadas, permiten plantear hipótesis que expliquen este comportamiento. Así, las fases presentes en cada estado metalúrgico juegan un papel primordial impartiendo al material diferentes características y propiedades que se ven reflejadas en el valor de D_{ap} , el cual está directamente relacionado con la densidad de trampas presentes en el material.

Partiendo de un acero templado (condición AC), los sucesivos tratamientos de revenido (R300, R400, etc.) influyen habitualmente sobre la velocidad de difusión del hidrógeno ya que se van aniquilando parte de las dislocaciones formadas durante el temple, lo que lleva a una disminución de los sitios que actúan como posibles trampas para el hidrógeno en el material, acelerando de esta forma la difusión. Sin embargo, a la par de este proceso se da la precipitación de carburos y/o carbonitruros asociada al proceso de revenido que también actúan como trampas y retardan el proceso difusivo del hidrógeno en el material, conjuntamente, se encuentran las partículas que han quedado como remanentes al no disolverse durante el proceso de austenización, como es el caso de precipitados del tipo MX. Los resultados obtenidos a partir de XRD, evidenciaron la presencia de precipitados en las muestras revenidas a diferentes temperaturas.

Al iniciar el proceso de revenido desde la condición AC hasta la condición R300, se observa un incremento en el valor del coeficiente de difusión aparente del material. Cuando el acero es revenido a 300 °C, tienen lugar las primeras etapas del revenido, donde ocurre la descomposición de la austenita retenida y la aparición de una fina dispersión de precipitados de M_3C (Fe_3C) que crecen con una morfología dendrítica [5]. La austenita puede comportarse como trampa ya que al tener una estructura cristalina fcc, presenta intersticios octaédricos con mucho espacio disponible para el hidrógeno. La aparición de la cementita (Fe_3C) da lugar a un aumento en la densidad de trampas, sin embargo estas partículas pueden estar presentes también en el material AC y corresponder a precipitados finos observados en esta muestra, como producto de un auto-revenido durante el templado al aire, por lo que la precipitación adicional de cementita al realizar el revenido a 300 °C puede ser incipiente. Así, el incremento en el valor de D_{ap} entre las condiciones AC y R300 puede ser atribuido a la disminución de trampas ocasionada por la aniquilación parcial de dislocaciones. La presencia de partículas del tipo M_3C no pudo detectarse por XRD, ya que el espaciado d de las líneas más intensas coincide con las líneas de $Fe \alpha$.

Para el conjunto de muestras revenidas, se observa una disminución en el valor de D_{ap} cuando se incrementa la temperatura de revenido desde 300 °C hasta 500 °C. La disminución observada entre las condiciones R300 y R400 es moderada, en tanto que la existente entre R400 y R500 se manifiesta de forma abrupta, de manera que D_{ap} de la condición R400 es cerca de un orden de magnitud mayor que el calculado para la condición R500. Cuando la temperatura de revenido se incrementa de 300 a 400 °C, tienen lugar varios procesos: se da la descomposición parcial de la austenita retenida y continúa la reducción de la densidad de dislocaciones por la transformación de la martensita fresca en martensita revenida; lo que conlleva a una disminución en la densidad de trampas. Sin embargo, a esta temperatura de revenido, puede darse la precipitación de Fe_3C adicional a la producida por

auto-revenido, lo que causaría un incremento en la densidad de trampas. Si se relaciona esto con la disminución de D_{ap} dada entre las muestras R300 y R400, puede decirse que la creación de nuevas trampas como consecuencia de la precipitación de cementita tiene un efecto más importante que la disminución de trampas por la descomposición de la austenita (γ) y la aniquilación de dislocaciones, conduciendo de esta manera a una disminución en el valor del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno. En las muestras revenidas a 300 y 400 °C se encuentran presentes los carbonitruros del tipo MX ricos en Nb que no se han disuelto durante el tratamiento de austenización, los cuales también interfieren en el proceso de atrapamiento y difusión del hidrógeno. Sin embargo estas partículas pueden no tener coherencia con la matriz, por lo que su influencia sobre la difusión de hidrógeno no será la misma que la dada por las partículas MX que precipitan coherentemente a temperaturas mayores o iguales a 600 °C en este tipo de aceros.

Cuando la temperatura de revenido se incrementa de 400 a 500 °C, se produce una disminución abrupta en el valor del coeficiente de difusión de hidrógeno, este comportamiento se asocia con la presencia de partículas finas que precipitan durante el revenido de la martensita a estas temperaturas y actúan como trampas para el hidrógeno. El revenido a 500 °C produce abundantes precipitados de carburos de aleación, tal y como se observa en las micrografías FEG-SEM. Los resultados obtenidos de XRD indican que estos precipitados corresponden a M_2X . Estas partículas empiezan a formarse a ~450 °C [5]. El marcado aumento en la densidad de precipitados observado en las muestras R500 ocasiona entonces un incremento en la densidad de trampas y por ende con la caída pronunciada del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno.

Los carburos identificados como M_2X que empiezan a precipitar coherentemente a partir de 450 °C [5] son los responsables en mayor medida del mínimo valor de D_{ap} encontrado a 500 °C. La precipitación de estas partículas implica varios fenómenos que ocurren simultáneamente: a) la difusión de los átomos de C ó N a posiciones intersticiales del carburo que se forma; b) la difusión de elementos de aleación (en este caso específico, Cr) para reemplazar al Fe en posiciones sustitucionales; c) la expansión de la red que provee el espacio necesario para los átomos de C ó N; esta expansión de la red necesariamente se propaga en la matriz circundante al precipitado provocando una distorsión cuya magnitud disminuye a medida que aumenta la distancia a la interfase matriz-precipitado. Estas zonas distorsionadas de la matriz metálica contiguas a los precipitados M_2X , muy probablemente son sitios de atrapamiento para el hidrógeno.

De este modo, el incremento observado en el valor de D_{ap} al aumentar la temperatura desde 500 °C hasta 600 °C y posteriormente a 780 °C, puede explicarse a partir de la disminución de los sitios de atrapamiento, ya que si bien en las muestras revenidas a estas temperaturas existen partículas precipitadas, a temperaturas superiores a 500 °C, se da el crecimiento de carburos y/o carbonitruros de Cr, Fe y Mo, lo que hace que el área de las interfases matriz-precipitado se reduzca, reduciéndose así la densidad de sitios trampa en estas muestras. En las micrografías presentadas en la Sección 3.1.1 del capítulo 3, puede apreciarse la diferencia en el tamaño de los precipitados entre las diferentes muestras, observándose partículas desde pocos nm (10 – 30) hasta partículas de 500 nm; asimismo puede apreciarse la disminución en la densidad de dichas partículas.

Los valores del ancho del pico de difracción de rayos X de la ferrita (FWHM) indican una tendencia a disminuir a medida que la temperatura de revenido se incrementa. Esta tendencia muestra que la densidad de dislocaciones se reduce a la par que avanza el proceso de revenido.

Los precipitados M_2X empiezan a engrosarse a partir de ~500 °C y cerca de ~528 °C se inicia la reacción de nucleación y precipitación de los carburos del tipo $Cr_{23}C_6$ a expensas de los Cr_2C [5]. Las partículas de $Cr_{23}C_6$ suelen tener tamaños más grandes que sus antecesores, de aquí el incremento en el valor de D_{ap} a temperaturas de revenido mayores a 500 °C. Por otra parte, estos carburos de forma globular y gran tamaño probablemente no sean coherentes; entonces, se produce una disminución de la densidad de trampas para el hidrógeno debida a: a) la falta de coherencia matriz-precipitado y b) la disminución del área de la interfase matriz-precipitado asociada al mayor tamaño de las partículas.

La existencia de un mínimo en el valor del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno en función de la temperatura de revenido, ha sido reportado para otros aceros con alto contenido de Cr [15, 16]. Gesnouin y colaboradores [16] atribuyen la disminución en el valor de D_{ap} en un acero soft - martensítico 13CrNiMo tanto a los cambios microestructurales en la matriz martensítica como a la presencia de la fase austenita formada durante el tratamiento de revenido. Así, relacionan la disminución de cerca de un orden de magnitud del D_{ap} medido en el material cuando la temperatura de revenido se incrementa desde 400 °C hasta 550 °C, con la precipitación de partículas del tipo $Cr_2(C, N)$ a estas temperaturas, más la aparición de la fase austenita (γ) durante el revenido. La continua disminución de D_{ap} hacia temperaturas superiores a 550 °C, la relacionan sólo con la presencia de la fase austenita (γ) y el incremento de la fracción en volumen de dicha fase, atribuyéndole así el valor mínimo de D_{ap} detectado. Sin embargo en el caso del acero P91 estudiado, la fase γ se encuentra presente en las muestras AC y las muestras revenidas a baja temperatura

(R300 y R400), donde al incrementar la temperatura por encima de 400 °C se da la transformación de esta fase, no quedando evidencia de ella en las muestras revenidas a 500 °C y temperaturas superiores, por lo que si el mínimo valor de D_{ap} es encontrado en las muestras R500, el comportamiento no puede ser atribuido a la presencia o aparición de la fase y durante el tratamiento de revenido, pero si a la presencia de partículas precipitadas.

Sakamoto y Hanada [15] observan en un acero inoxidable martensítico convencional AISI 403 con 12 %Cr, una variación del coeficiente de difusión relacionada con la microestructura del material. Así, reportan un incremento inicial en el valor del coeficiente de difusión cuando se pasa de una microestructura de martensita fresca (condición AQ) a una condición revenida a 300 °C, seguido de una marcada disminución en el valor de D_{ap} cuando se incrementa la temperatura de revenido hasta 500 °C; al continuar incrementando la temperatura de este tratamiento, observan de nuevo un incremento en el coeficiente de difusión de hidrógeno. La existencia del mínimo presentado a 500 °C la atribuyen a la precipitación de carburos coherentes de Cr del tipo ($M_{23}C_6$) generando un incremento de microtensiones en el material; los $M_{23}C_6$ crecen con el incremento de la temperatura de revenido, haciendo que el valor de D_{ap} se incremente [15].

Por su parte, Gehrmann y colaboradores [17] realizan un estudio donde evidencian la importancia de precipitados, carburos y nitruros, en la difusión de hidrógeno en hierro; en su trabajo argumentan que la difusividad del hidrógeno disminuye con el incremento de la densidad de precipitados y la disminución del tamaño de partícula; lo cual está en concordancia con los resultados presentados en esta tesis. Además, encuentran que el flujo de hidrógeno en estado estacionario de permeación, no es muy afectado por la presencia de estas partículas.

Lo anterior, refuerza la idea de que efectivamente la precipitación de una dispersión fina de partículas de M_2X coherentes con la matriz es la que determina el pronunciado aumento de la densidad de trampas a partir de ~450 °C. Estas partículas generan un desajuste en la interfase matriz-precipitado mayor al generado por las partículas del tipo $M_{23}C_6$, lo que se traduce en mayor cantidad de trampas para el hidrógeno. Además a 500 °C se considera completa la precipitación de los M_2X , en tanto que la de los $M_{23}C_6$ puede ser incipiente.

Wei y colaboradores [18] han estudiado la influencia y capacidad de precipitados del tipo MX con diferente composición química ($X = C$; $M = Nb, V, Ti$) para retener hidrógeno en aceros que contienen Nb, Ti ó V. En su trabajo, han demostrado que la capacidad de atrapamiento de hidrógeno depende considerablemente del tipo de carburo aleado, de la coherencia existente entre el precipitado y la

matriz y del área superficial de las partículas coherentes y semicoherentes, estableciendo la siguiente variación en cuanto a la capacidad de atrapamiento se refiere: $NbC > TiC \gg VC$; y que al elevar la temperatura de revenido por encima de 550 °C, se va perdiendo el carácter coherente de estas partículas y se inicia el engrosamiento de los precipitados, resultando esto en una disminución de la cantidad de sitios de atrapamiento para el hidrógeno.

De acuerdo a lo expuesto, la densidad de sitios de atrapamiento puede ser deducida cualitativamente a partir de la variación del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno: a menor D_{ap} , mayor densidad de trampas. Entonces, para las muestras revenidas, la densidad de sitios trampa, N , muestra un marcado incremento con el aumento de la temperatura de revenido desde 300 °C hasta 500 °C donde se encontraría el máximo valor para N . Cuando la temperatura de revenido se incrementa a valores por encima de 500 °C, el valor de D_{ap} se incrementa y por tanto la densidad de trampas disminuye.

En adición a lo anterior, para la condición FC, cuya microestructura está conformada por una matriz ferrítica y gruesos carburos precipitados, la densidad de trampas sería levemente mayor a la que presentan las muestras en condición AC si nos centramos en los valores de D_{ap} obtenidos para estas muestras, ya que el coeficiente de difusión que presenta el material en condición AC es solo un poco mayor que el calculado para la condición FC. En efecto los valores reportados para la cantidad de trampas débiles presentes en el acero P91 en estas tres condiciones metalúrgicas, revelan la siguiente variación para N_w : $FC < AC \ll R500$. Sin embargo la variación existente entre N_w entre AC y FC no es marcada, lo que concuerda con que los valores de D_{ap} en estas dos condiciones metalúrgicas sean comparables aún teniendo microestructuras tan diferentes. El alto valor de D_{ap} en las muestras FC indica que los carburos gruesos precipitados en estas muestras no son trampas eficientes para el hidrógeno si se les compara con las muestras revenidas, esto puede deberse a que las interfases matriz-precipitado disminuyen por el crecimiento de estos carburos y que es muy probable que estas partículas hayan perdido coherencia con la matriz. Esto es un indicativo más de que las dislocaciones no son trampas eficientes para el hidrógeno en este material, ya que la martensita de la condición AC es altamente dislocada y sin embargo los valores de D_{ap} son comparables con los de la condición FC como se mencionó anteriormente.

La variación existente en la densidad de trampas no puede ser solo relacionada con la densidad de dislocaciones provenientes de la condición AC, ya que lo expuesto anteriormente indica que el papel de las dislocaciones provenientes de la fase martensita en el atrapamiento es secundario para este tipo de material, si se le compara con la presencia de segundas fases precipitadas coherentemente y

se relaciona con los valores de D_{ap} registrados, ya que estos valores indican un D_{ap} aproximadamente 26 veces menor para la condición R500 comparado con el D_{ap} obtenido para la condición AC. Los resultados de las muestras deformadas plásticamente (FCD) indican a primera vista que para esta condición las dislocaciones sí tienen un papel importante como trampas, mostrando que hay una marcada disminución del coeficiente de difusión si se le compara con las muestras FC y AC, lo que conlleva a que la densidad de trampas en el material FCD se incremente a razón de los defectos inducidos a raíz de la deformación generada mediante el proceso de laminación en frío. Kumnick y Johnson [19] estudiaron la interacción con el hidrógeno del Fe y los aceros al carbono deformados en frío, inicialmente consideraron que las dislocaciones generadas por el proceso de deformación tenían una marcada influencia en la difusión del hidrógeno en el material. Al continuar con el estudio, encontraron que efectivamente la deformación en frío produce un aumento significativo en la densidad de trampas, sin embargo, las consideraciones teóricas sobre la capacidad de retención de hidrógeno de las dislocaciones arrojan densidades de trampas muy superiores a las observadas experimentalmente. De acuerdo a esto propusieron que las trampas de alta energía presentes en los materiales, no son las dislocaciones sino sitios particulares dentro de una dislocación o imperfecciones generadas por el movimiento de estas. Estos sitios serían inherentes al trabajado en frío, no estando presentes en el caso de la martensita fresca (condición AC) que también presenta una alta densidad de dislocaciones pero que es causada por un procedimiento microscópico de cizallamiento de los granos de martensita en formación. Así, el incremento desde $2,38 \times 10^{-7}$ mol/cm³ (condición FC) a $3,04 \times 10^{-6}$ mol/cm³ (condición FCD) en el valor de N correspondiente a trampas fuertes obtenidos de los ajustes, no estaría ligado directamente al aumento de la densidad de dislocaciones sino a algún otro tipo de defecto generado como consecuencia del trabajado en frío.

A pesar de que el valor de D_{ap} disminuye significativamente desde la condición FC a la condición FCD, son las muestras R500 las que siguen presentando el menor valor de D_{ap} y por lo tanto, el efecto de los precipitados es mayor, lo que indica una densidad de trampas mayor en esta condición.

Como ya se ha mencionado, la densidad de trampas presente en el material varía de acuerdo a la condición metalúrgica estudiada y diferentes defectos microestructurales presentes en el material pueden actuar como sitios de atrapamiento para el hidrógeno. Por lo tanto, teniendo en cuenta algunos datos de la literatura y haciendo algunas suposiciones se intentará dar una idea de la densidad de trampas correspondiente a cada uno de los defectos más importantes en el desarrollo de esta tesis.

Pešička y colaboradores [20] determinaron la densidad de dislocaciones en aceros matensítico-ferríticos 9-12 %Cr templados y revenidos, empleando difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para un acero P91 similar al empleado en el desarrollo de este trabajo, miden la densidad de dislocaciones (ρ) para diferentes condiciones metalúrgicas obtenidas a raíz de diferentes tratamientos térmicos aplicados al material. Para el interés de este trabajo, se toma como base el siguiente valor [20]:

- $\rho = 4,20 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$: microestructura martensítica (1100 °C, 1h, enfriamiento al aire).

Este valor se relacionará con la condición metalúrgica AC.

Asumiendo un sitio de atrapamiento por cada plano de dislocación y planos de dislocación separados por $a/\sqrt{2}$ [21], donde $a = 2,86 \text{ Å}$, es el parámetro de red del Fe bcc puro, se obtiene una densidad de trampas teórica $N = 3,45 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$ para la condición AC.

Los precipitados del tipo M_2X y del tipo MX son trampas fuertes para el hidrógeno, por tanto se hará una estimación de la densidad de trampas presentes en el material debido a la presencia de estas partículas, para esto es necesario hacer algunas suposiciones, a fin de calcular la densidad de partículas y el número de trampas por partícula.

Para los precipitados del tipo MX, se ha considerado lo siguiente: 1) las partículas NbC tienen forma de discos con una base de 9,5 nm de diámetro, de acuerdo a lo publicado por Wei y colaboradores [18]; 2) el contenido de carbono en el material es suficiente como para considerar la posibilidad de que todo el Nb presente precipite como NbC una vez que se alcance la temperatura adecuada (~600 °C) para permitir la difusión del Nb; 3) los átomos de hidrógeno ocupan sitios vacíos sobre el plano $\{1 \ 1 \ 1\}$ de la ferrita con un área por cada sitio trampa igual a $\frac{\sqrt{3}a}{2}$, siendo a el parámetro de red del Fe. Con este cálculo se obtuvo una densidad de trampas de $6,53 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ aportadas por este tipo de precipitados.

Para los precipitados del tipo M_2X , se consideró que las partículas Cr_2C tienen forma de cilindros con un diámetro de 50 nm y una longitud de 20 nm, de acuerdo a lo observado por FEG-SEM para las muestras revenidas a 500 °C. Se tuvieron en cuenta también las consideraciones 2 y 3 realizadas para el caso anterior (NbC). El cálculo en este caso, arrojó un valor de densidad de trampas de $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

Si se comparan los valores obtenidos de la densidad de sitios trampa aportada por estos tres defectos, con los resultados obtenidos tanto de N (densidad de trampas fuertes) como de N_w (densidad de trampas débiles) a partir de los ajustes, es posible decir que:

- Para la condición AC, el valor calculado de sitios trampa aportado por las dislocaciones, $3,45 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ es cerca de 1 orden de magnitud mayor que el obtenido para N en los ajustes ($\sim 9 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$), esto sugiere que no todas las dislocaciones actúan como trampas “fuertes” para el hidrógeno en esta condición.
- La densidad de trampas estimada para los precipitados Cr_2C es $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, este valor difiere de los valores obtenidos de N en los ajustes ($\sim 8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$), llegando a ser cerca de 1 orden de magnitud mayor que el calculado para la condición R500. Por lo tanto es posible decir que el aporte dado por este tipo de defecto es principalmente como trampa débil, ya que la densidad de trampas débiles es bastante alta para todas las condiciones metalúrgicas.
- La densidad de trampas estimada para los precipitados del tipo MX es 2 órdenes de magnitud menor que la estimada para M_2X . Este resultado afirma el argumento de que los precipitados del tipo M_2X tienen en estos materiales mayor influencia en el bajo valor de D_{ap} que los MX mencionados. Esto está en concordancia con la composición química del acero, ya que el %p/p de Nb es muy bajo comparado con el %p/p de Cr, por lo que la formación de cantidades de precipitados del tipo MX ricos en Nb es bastante limitada.

Los resultados y los argumentos expuestos, ponen en evidencia que las interfases matriz-precipitado son sitios potenciales de atrapamiento, indicando que los carbonitruros coherentes precipitados en el acero P91 juegan un papel importante en el proceso difusivo, por encima de las dislocaciones.

En cuanto a la naturaleza de atrapamiento de estas interfases, puede decirse que no se trata de un proceso de superficie sino de volumen. En efecto, los carbonitruros de elementos aleantes precipitan en forma coherente creando una expansión de la matriz circundante. Las zonas de la matriz adyacentes a los precipitados del tipo MX y M_2X son las que presentan mayor distorsión, y estarían asociadas a las trampas fuertes. En tanto, zonas de la matriz más alejadas de la interfase matriz-precipitado presentarían menos distorsión y estarían asociadas a las trampas débiles. La relación existente entre las densidades de trampas débiles y trampas fuertes puede obtenerse a partir de los valores indicativos de los parámetros de ajuste presentados en el capítulo Resultados de cálculos teóricos. En el caso del acero P91 en la condición R500 los valores correspondientes son $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ (trampas débiles) y $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ (trampas fuertes). Esto daría una relación

de 5000 trampas débiles por cada trampa fuerte. Esto indicaría que la distorsión producida por la aparición de las partículas de MX ó M_2X ocupa un espesor de matriz de varias capas atómicas alrededor de la interfase. En el caso de las demás condiciones estudiadas por el procedimiento de ajuste, esta relación varía desde 3000 para las muestras FCD hasta 33000 para las muestras en condición AC. En este razonamiento, puede decirse que la naturaleza de las trampas es única, se trata de defectos que introducen una distorsión importante en la matriz y esa distorsión se extiende en forma difusa en regiones circundantes de la matriz originando las llamadas trampas débiles.

Estas trampas se comportan como trampas reversibles, ya que son los principales agentes de retraso para la difusión del Hidrógeno en los aceros 9 %Cr, hecho que contradice lo expuesto por Pressouyre [22] acerca de la clasificación de trampas, donde les da a estas un carácter de trampa irreversible.

El comportamiento expuesto para el acero P91 en cuanto a la difusión de hidrógeno, también se observa en el acero T9. De manera que existe un pequeño incremento en el valor de D_{ap} al ir de la condición AC a la condición R300, manifestándose una posterior disminución de D_{ap} cuando la temperatura de revenido se incrementa de 300 °C a 400 °C y hasta 500 °C. En efecto, para las muestras revenidas a 500 °C también se presenta un mínimo en el valor de D_{ap} y al continuar con el incremento de la temperatura desde 500 °C hasta 780 °C se observa un incremento en el valor de éste parámetro. Esto lleva a decir que en este caso, también son las partículas precipitadas fundamentales en el proceso difusivo del hidrógeno. La aparición del mínimo a 500 °C puede ser causada por la precipitación de carburos del tipo M_2X ricos en Cr.

Los resultados indican además, que existe un evidente retraso en el proceso difusivo del acero P91 respecto al acero T9, tal como puede observarse en la Figura 5.8. El retraso en el proceso difusivo del acero P91 en comparación con el del acero T9 se detecta en todas las condiciones metalúrgicas estudiadas aunque no en igual proporción en cada caso. El hecho de que el retraso no sea equivalente en todos los casos está directamente relacionado con la condición metalúrgica del material, ya que en cada caso la microestructura es diferente así como la densidad de trampas presentes. Este retraso puede relacionarse entonces con la composición de los aceros y las diferentes fases que pueden formarse tales como los precipitados del tipo MX ricos en Nb en el acero P91, y la formación del mismo tipo de precipitados ricos en V en ambos aceros, favoreciéndose más su aparición en el P91 respecto al T9 debido al mayor porcentaje en peso de V en el P91.

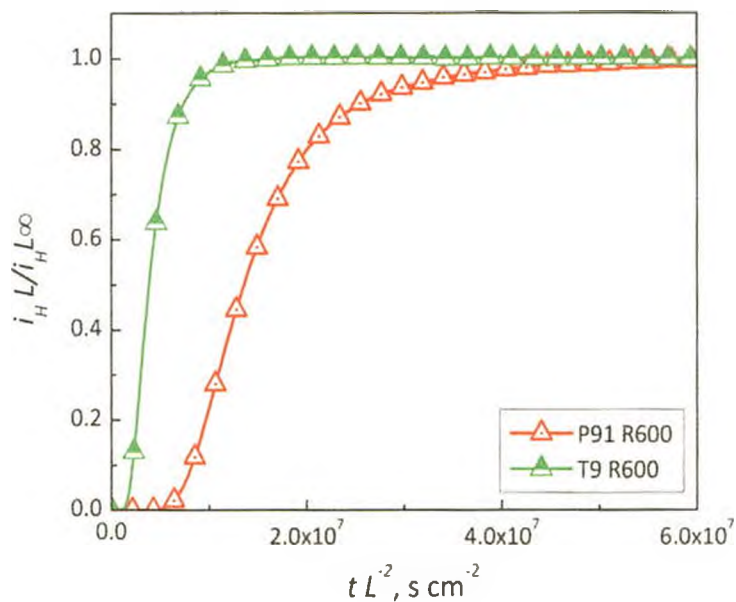


Figura 5.8. Transitorios de crecimiento del flujo de hidrógeno adimensional $i_H L / i_H L_{\infty}$, a 70 °C para los aceros T9 y P91 en condición metalúrgica R600.

La relación $D_{ap,T9} : D_{ap,P91}$ expuesta en el Capítulo 3 y presentada en la Figura 5.9, indica que el mayor retraso existente en el proceso difusivo entre los dos materiales ocurre a 600 °C que es justamente la temperatura a la cual empiezan a precipitar de manera importante las partículas MX (M = Nb, V), después de la precipitación de las partículas del tipo M_2X iniciada a ~450 °C. Por lo tanto, parecería que las partículas con alto contenido de Cr detectadas en las muestras revenidas a 500 °C son las que aportan la mayor densidad de trampas; sin embargo van perdiendo importancia a medida que se incrementa la temperatura de revenido debido al engrosamiento y posterior transformación a partículas del tipo $M_{23}C_6$. Entonces, los precipitados coherentes del tipo MX (NbX y VX) tienen un menor peso que los M_2X como trampas, pero marcan la diferencia en el comportamiento de los dos materiales a la temperatura de revenido de 600 °C. Aunque estas partículas se detectaron en las muestras R300 y R400 del acero P91, el retraso existente se manifiesta en menor proporción a estas temperaturas de revenido, debido a la menor coherencia que presentan estas partículas ya que son precipitados pre-existentes que no se disolvieron durante la austenización y es sabido que al incrementar la temperatura por encima de 700 °C, estos precipitados crecen y asimismo van perdiendo su carácter coherente con la matriz [23]. Lo anterior lleva a pensar que existe entonces una correlación entre el contenido de Nb del material y su comportamiento frente al hidrógeno: a mayor contenido de Nb, mayor retraso en el proceso difusivo, ya que se favorece mas la formación de NbX, siempre y cuando se llegue a la temperatura a la cual precipita dicha fase.

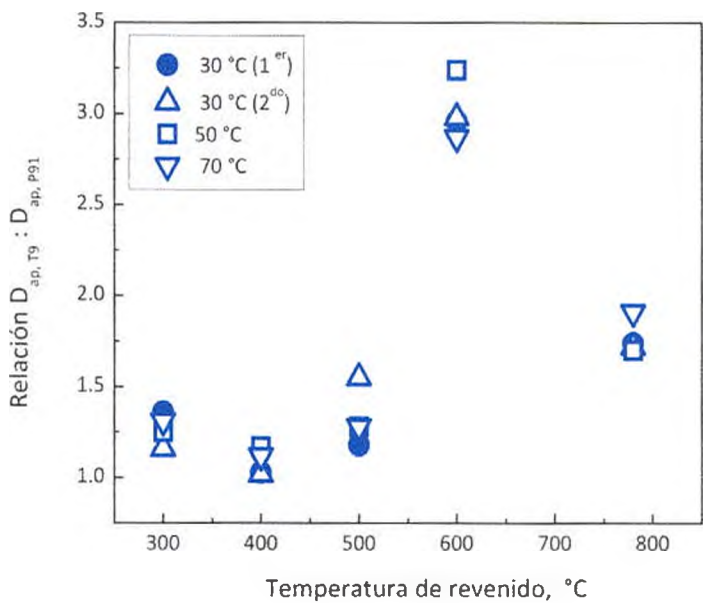


Figura 5.9. Relación $D_{ap, T9} : D_{ap, P91}$ en función de la temperatura de revenido. Se calculó con el D_{ap} obtenido de los ensayos de permeación de hidrógeno a diferentes temperaturas.

Wei y Tsuzaki [23] estudiaron el carácter de atrapamiento de hidrógeno de nanoprecipitados de NbC en un acero 0,05C – 0,41Nb – 2,0Ni templado y revenido a diferentes temperaturas. En su trabajo reportan que las trampas asociadas con la matriz de martensita revenida tales como bordes de grano, bordes de listón y dislocaciones, contribuyen sólo en una pequeña fracción del total de hidrógeno atrapado y su interacción con el hidrógeno es débil comparada con la de los precipitados NbC. Demuestran, que la precipitación de NbC en martensita revenida da como resultado un rápido incremento en la habilidad de atrapamiento de hidrógeno, alcanzando un contenido máximo de hidrógeno a una temperatura de revenido de 600 °C, asimismo reportan que el contenido de hidrógeno atrapado disminuye con el incremento de la temperatura de revenido por encima de 600 °C debido al engrosamiento de las partículas de NbC precipitadas. Estos resultados, tienen puntos notables de coincidencia con esta tesis: a) el papel secundario de las dislocaciones de la martensita sin revenir, en comparación con el papel de las partículas NbC; b) el pico de máxima densidad de trampas observado en este caso a una temperatura de revenido de 600 °C y no a 500 °C debido a la ausencia de Cr en la aleación empleada en [23].

Parvathavarthini y colaboradores [9] evaluaron el coeficiente de difusión en un acero 9 %Cr-1 %Mo convencional empleando el método del “breakthrough time”, similar al método del “tiempo tangente” empleado en esta tesis, a partir de experimentos de permeación de hidrógeno por carga catódica que dan un flujo de hidrógeno en estado estacionario de 30 a 50 veces mayor que los

obtenidos por carga gaseosa en la presente tesis. La temperatura de los ensayos no se reporta, por lo que se asume que las experiencias se realizaron a temperatura ambiente (25 °C). Los valores que reportan del coeficiente de difusión son los siguientes:

- $D_{ap} = 1,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la condición AC (martensita resultante de enfriamiento al aire).
- $D_{ap} = 4,54 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la condición AC60 (revenido a 750 °C durante 60 minutos).
- $D_{ap} = 3,03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la condición FC (recocido: ferrita + carburos).

Estos tratamientos son similares a los tratamientos AC, AR (R780 para el T9) y FC respectivamente.

La actividad de hidrógeno empleada en este trabajo, está definida por el equilibrio del hidrógeno en la red con el H_2 (gaseoso) a $p = 1$ bar como un estado de referencia. Entonces, la actividad de hidrógeno en los experimentos realizados con carga gaseosa es igual a 1 mientras que la actividad de hidrógeno para los experimentos realizados con carga catódica en [9] se calcula a partir de la siguiente relación: $(J_{\text{H}_2} L)_{\text{carga catódica}} : (J_{\text{H}_2} L)_{\text{carga en fase gaseosa}}$, donde $J_{\text{H}_2} L$ es el flujo de hidrógeno en estado estacionario normalizado, J_{H_2} es el flujo de hidrógeno en estado estacionario y L es el espesor de la membrana de permeación. Este cálculo muestra que la actividad de hidrógeno empleada en el trabajo de Parvathavarthini y colaboradores se encuentra en un rango que va desde 40 hasta 125 si se compara con el valor (1) del presente trabajo.

En la Figura 5.10 puede observarse la diferencia existente entre los valores de D_{ap} reportados por Parvathavarthini y colaboradores [9] y los obtenidos para los aceros T9 y P91.

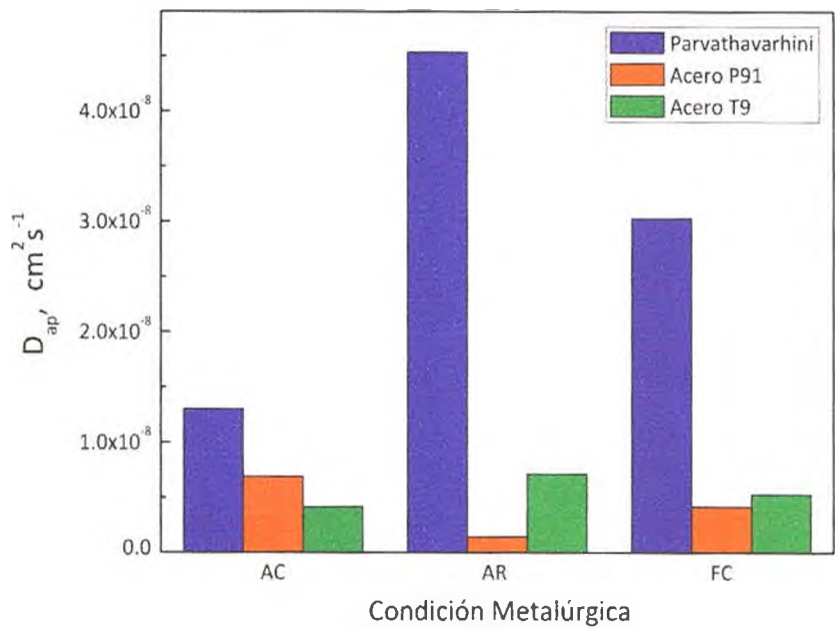


Figura 5.10. Comparación entre el coeficiente de difusión aparente D_{ap} de los aceros P91 y T9 estudiados y el acero 9 %Cr – 1 %Mo estudiado por Parvathavarhini y colaboradores [9]. Los valores de los aceros P91 y T9 han sido extrapolados a 25 °C. El segundo punto de las abscisas corresponde a la condición AR (P91) equivalente a R780 (T9) y a AC60 (Parvathavarhini y col. [9]).

La Figura 5.10 pone en evidencia que los valores reportados en esta tesis son marcadamente menores a los reportados en [9]. Esto puede ser atribuido a la baja actividad de hidrógeno dada en los ensayos de carga gaseosa comparada con la del método de carga catódica [9]. En general un aumento en la actividad hace que aumente la fracción ocupada de las trampas débiles, siendo así la ocupación de trampas no despreciable frente a la unidad; esto da como resultado un incremento en el valor de D_{ap} con el aumento de la actividad de hidrógeno [24].

Desafortunadamente las condiciones metalúrgicas estudiadas en [9] no incluyen temperaturas de revenido entre 300 y 600 °C donde se esperaría un mínimo en el valor del coeficiente de difusión de acuerdo a los resultados presentados.

Existen diversos trabajos sobre la evolución microestructural de los aceros 9 %Cr – 1 %Mo durante el revenido, que se centran en explicar los cambios que se producen básicamente a las temperaturas indicadas para aplicaciones comerciales, es decir en el rango $600\text{ °C} \leq T \leq 780\text{ °C}$, [2, 7, 25]. Por el contrario, se encuentran pocos datos en el rango de temperatura comprendido entre $300\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$.

Retomando los resultados obtenidos para la aleación Fe – 9 %Cr, las razones por las cuales existe un retraso en el proceso difusivo del hidrógeno respecto a la red del Fe puro son diferentes a las expuestas para los aceros T9 y P91. Si bien este retraso está relacionado con la presencia de sitios de atrapamiento, en este caso son de otra naturaleza.

El primer punto importante para mencionar, es que a diferencia de los transitorios obtenidos para los aceros comerciales, en el caso de la aleación el primer y segundo transitorio a 30 °C revelan una pequeña diferencia. Este comportamiento se evidencia en el valor del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno calculado, que muestra un valor de D_{ap} levemente mayor para el segundo transitorio al compararlo con el primero, lo que sugiere que existe un pequeño porcentaje de trampas de alta energía que quedan ocupadas por los átomos de hidrógeno durante el desarrollo del primer transitorio. Asimismo, los valores de D_{ap} obtenidos revelan un evidente retraso en el proceso difusivo de la aleación Fe – 9 %Cr, $D_{ap} = 1,98 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (primer transitorio a 30 °C), respecto a la red de Fe puro recocido, $D = 9,86 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (a 30 °C) [17], siendo el coeficiente de difusión de hidrógeno de la aleación 500 veces menor que el del Fe puro recocido, lo cual es ocasionado por la presencia de Cr en la red del Fe; ya que las adiciones de este elemento producen una distorsión tal en la red que se generan fuertes trampas para el hidrógeno [26].

Al comparar los resultados de la aleación Fe – 9 %Cr con los reportados para los aceros comerciales T9 y P91 en condición metalúrgica R500 (condición en que se ha encontrado un mínimo en el valor de D_{ap}) se observa que el coeficiente de difusión del acero P91 es 170 veces menor que el de la aleación Fe – 9 %Cr estudiada en tanto que el del acero T9 es 140 veces menor que el de dicha aleación. Estas diferencias, de acuerdo a lo expuesto son ocasionadas por la presencia de precipitados finos en la microestructura de estos aceros. En la Figura 5.11 puede observarse la diferencia en el desarrollo de los transitorios de crecimiento para la aleación Fe – 9 %Cr y los aceros comerciales P9 y T91, donde se evidencia el retraso mencionado.

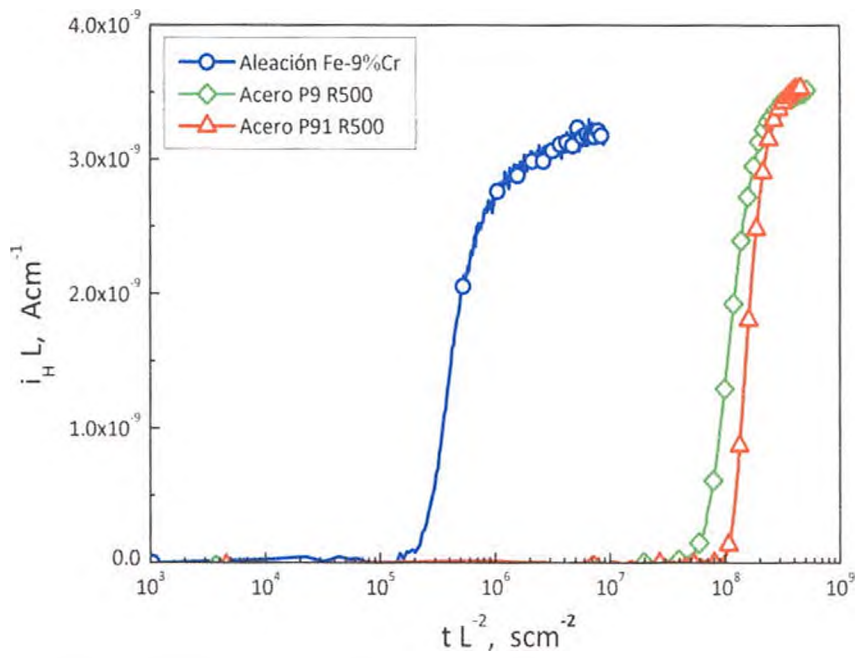


Figura 5.11. Transitorios crecientes de permeación de hidrógeno a 30 °C para la aleación Fe – 9 %Cr y los aceros comerciales T9 y P91 en condición metalúrgica R500.

J.O’M. Bockris y colaboradores [27] realizaron ensayos de permeación de hidrógeno en aleaciones Fe-Cr, con diferentes contenidos de Cr, variando el porcentaje de este elemento de 0 a 32%. Estos autores reportan que el coeficiente de difusión disminuye con el incremento del contenido de Cr e ilustran este comportamiento en un gráfico Log D_{ap} vs %at Cr para aleaciones Fe-Cr; a partir de este gráfico se obtuvo el valor de D_{ap} para una aleación con 9 %Cr equivalente a $2,40 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 27 °C.

Por otro lado Riecke y colaboradores [26] estudiaron el comportamiento frente al hidrógeno de diferentes aleaciones base Fe donde variaron la proporción y el tipo de elemento aleante; dentro de las aleaciones que estudiaron existen dos de interés en esta tesis: Fe-5,2 %Cr y Fe-10,4 %Cr. Para la primera encuentran $D_{ap} = 2,10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ en tanto que para la segunda reportan un valor de $D_{ap} = 1,20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 25 °C. Estos valores muestran una concordancia con el valor reportado por Veniali y colaboradores $D_{ap} = 2,80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [28] para una aleación con 5 %Cr a temperatura ambiente. Si bien los valores experimentales obtenidos en el presente trabajo se ajustan al fundamento teórico de la disminución de D_{ap} con la presencia de Cr en la red de Fe, éstos son sustancialmente menores que los encontrados en las referencias [26] y [28].

Lo anteriormente expuesto se puede explicar considerando varios aspectos: 1) el método de carga empleado para los ensayos de permeación de hidrógeno. En efecto, Riecke y colaboradores [26] utilizan el método de carga catódica haciendo una precarga de hidrógeno con la cual las trampas de

alta energía presentes en la red del material se llenan, reteniendo el hidrógeno dentro de ellas; luego se realiza una nueva carga para que se desarrolle el transitorio, a partir del cual se calcula posteriormente el coeficiente de difusión; por tanto las trampas que quedaron llenas durante el proceso de precarga no están involucradas en el valor de D_{ap} calculado, lo que implica valores de D_{ap} mayores si se comparan con valores calculados a partir de transitorios obtenidos en un ensayo de permeación convencional; 2) la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada. Riecke y colaboradores informan un valor de esta concentración 15 a 30 veces mayor que el de la carga en fase gaseosa empleada en la presente tesis [26]. Veniali y colaboradores aplican el método de carga catódica utilizando una corriente oscilante superpuesta a una corriente catódica estacionaria, en este método se trabaja con mayor actividad de hidrógeno, lo que conduce a que el valor de D_{ap} observado sea mayor.

Si se comparan los resultados obtenidos para la aleación Fe – 9 %Cr con los reportados para los aceros T9 y P91 en las condiciones AC y FC, donde el papel de los precipitados de elementos aleantes es menor en comparación a las condiciones metalúrgicas revenidas, se observa que el retraso presentado en el proceso difusivo de estos aceros respecto a la aleación está en menor proporción que las condiciones revenidas. Así, el D_{ap} del acero P91 en condición FC es 8 veces menor que el de la aleación, en tanto que el de la condición AC es cerca de 7 veces menor; la condición AC del acero T9 presenta un D_{ap} 8 veces menor que el de la aleación Fe – 9 %Cr. Estos resultados dan una idea del aporte dado por la matriz al atrapamiento de hidrógeno en estos aceros, indicando que si bien hay una disminución en el valor de D_{ap} respecto a la aleación, la diferencia considerable se da en presencia de partículas precipitadas coherentemente. El retraso observado respecto a la aleación puede ser ocasionado por la presencia de Mo en la matriz de estas aleaciones, la densidad de dislocaciones propia del material en condición AC, los precipitados de Fe_3C como consecuencia del auto-revenido en la condición AC, y los gruesos precipitados $M_{23}C_6$ en la condición FC.

Por lo tanto, si se comparan estos valores con el D del Fe puro recocido, es posible argumentar, que el retraso existente en el proceso difusivo de los aceros T9 y P91 respecto a la red bcc de Fe, está dado principalmente por la contribución de la matriz metálica, donde la presencia de Cr es fundamental, ya que genera una distorsión tal en la red que da lugar a la formación de trampas para el hidrógeno, que en este caso serían los principales agentes que ocasionan el retraso.

5.3. Cálculos Ab-Initio

Una primera aproximación de los resultados obtenidos a partir de los cálculos ab-initio, permite plantear una hipótesis para explicar la disminución del valor de D_{ap} de las aleaciones Fe-Cr respecto a la red de Fe puro recocido [14]. Por lo general, el hidrógeno como átomo intersticial en los sitios tetraédricos representa la configuración de mínima energía en una red bcc. Cuando el Cr entra como átomo sustitucional, se genera una distorsión en la red que da lugar a que el sitio octaédrico central O_1 , se convierta en un mínimo real ($\bar{O}_1$), a diferencia de la red del Fe puro donde el sitio octaédrico central O_1 es un punto de ensilladura de segundo orden.

Este nuevo sitio ($\bar{O}_1$) representa una potencial trampa para el hidrógeno que puede ocasionar un retraso en el proceso difusivo, de manera tal que en lugar de darse el salto entre intersticiales tetraédricos, el H migrará del sitio tetraédrico a este sitio octaédrico de menor energía. Este nuevo sitio $\bar{O}_1$ de mínima energía no presenta el mismo valor de energía que los sitios octaédricos O_2 más próximos al átomo de Cr, lo que indica que la ubicación del intersticial de H respecto al sustitucional de Cr es de gran influencia en el resultado final de energía del sistema relajado.

Todo lo anterior puede explicar no sólo la disminución del valor de D_{ap} de las aleaciones Fe-Cr respecto a la red del Fe puro recocido [14] sino también la diferencia existente entre los valores experimentales obtenidos en la presente tesis y los obtenidos por otros autores. Así, se plantea que el nuevo sitio $\bar{O}_1$ de mínima energía retrasa el proceso difusivo en las aleaciones Fe-Cr y pueden ser este tipo de sitios los que por ejemplo, quedan llenos en el método de precarga empleado por Riecke y colaboradores [26] haciendo que los valores de D_{ap} finales no sean en ese caso tan bajos como los obtenidos en la presente tesis.

Se consideraron casos en presencia de un átomo de hidrógeno y de dos átomos de este elemento. Para ambos casos se evidenció que existen configuraciones inestables del defecto. Estas configuraciones inestables fueron detectadas en las vecindades del Cr. Entre más alejado se encuentra el intersticial de H del átomo sustitucional de Cr, se evidencia menos este efecto, ya que en ese entorno la distorsión generada por la presencia de Cr es menor que en las vecindades de este.

Si se toma como referencia el sistema $Fe_{53}-H$, pueden calcularse las energías de unión para el intersticial de hidrógeno de las diferentes configuraciones estudiadas y referirlas al sistema de Fe puro. Así, se obtienen las siguientes energías de ligadura del intersticial de hidrógeno:

- ✓ $\Delta E_b = 2,77$ eV para la configuración $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_{(T1)}$.
- ✓ $\Delta E_b = 1,83$ eV para la configuración $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_{(O1)}$.
- ✓ $\Delta E_b = 3,01$ eV para la configuración $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_{(T2)}$.
- ✓ $\Delta E_b = 3,11$ eV para la configuración $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}_{(O2)}$.

Estas energías fueron calculadas a partir de la Ecuación (5.3).



$$\Delta E_b = \{E_{\text{HFe}_{53}\text{Cr}} + E_{\text{Fe}_{54}}\} - \{E_{\text{Fe}_{54}} + E_{\text{Fe}_{53}\text{Cr}}\} \quad (5.3)$$

Donde:

ΔE_b : energía de ligadura del hidrógeno con la red $\text{Fe}_{53}\text{-Cr}$.

Para el sistema Fe_{53}CrH , las ΔE_b obtenidas se traducen en la afinidad existente entre el átomo sustitucional de Cr y el intersticial de H, de manera que a valores más negativos menor afinidad; esto significa que cuando el H se ubica en el sitio O_1 , hay menos repulsión del Cr hacia esa configuración.

Considerando los resultados obtenidos a partir de los cálculos ab-initio, se confirma que la presencia de Cr tiene una gran repercusión en los valores de energía cuando la configuración establecida es relajada, encontrándose de esta manera sitios preferenciales para el hidrógeno. Así, cuando a un sistema Fe-H estudiado se le agrega un átomo sustitucional de Cr, la energía del sistema relajado cambia y aparecen sitios en las vecindades del Cr que presentan menor energía que los intersticios normales de la red; lo anterior puede ser la causa del retraso en el proceso difusivo del H en las aleaciones Fe-Cr. Estos sitios son propios del sistema Fe-Cr-H estudiado.

Si bien en el Fe bcc puro, la migración del H ocurre entre sitios tetraédricos, en el caso del Fe-Cr y en las vecindades del Cr, el H migra entre sitios octaédricos y tetraédricos. Ramunni y colaboradores [29], reportan valores de la energía de migración (E_m) del intersticial de H en un sistema Fe-H para diferentes saltos empleando una base DZP para el hidrógeno; consideran un salto entre sitios tetraédricos primeros vecinos ($T_1 \rightarrow T''$) y otro salto entre sitios tetraédricos vía el sitio octaédrico central ($T_1 \rightarrow T_2$). Los valores reportados son los siguientes:

- $E_{m(T_1 \rightarrow T')}^H = 0,101 \text{ eV}$.
- $E_{m(T_1 \rightarrow T_2)}^H = 0,161 \text{ eV}$.

Estos valores, indican que el sitio O_1 no corresponde en el sistema Fe-H a un mínimo real y confirman que la migración de H en la red bcc de Fe se da por saltos entre sitios tetraédricos primeros vecinos. Ahora bien, si se comparan estos valores con los obtenidos en esta tesis para el sistema Fe-Cr-H en las vecindades del Cr, donde $E_{m(T_1 \rightarrow T')}^H = 0,236 \text{ eV}$, $E_{m(T_1 \rightarrow T'')}^H = 0,184 \text{ eV}$, corresponden a las energías de migración el H para saltos entre sitios intersticiales tetraédricos primeros vecinos; se observa claramente que las energías son mucho mayores que la correspondiente al salto $(T_1 \rightarrow T')$ en la red bcc de Fe. Sin embargo en este sistema el salto $(T_1 \rightarrow \tilde{O}_1)$ es energéticamente más favorable que los ya mencionados, donde la energía de la barrera de migración es: $E_{m(T_1 \rightarrow \tilde{O}_1)}^H = 0,163 \text{ eV}$.

En la Figura 5.12, se esquematiza el salto de H entre sitios tetraédricos intersticiales en la red de Fe puro y las barreras de migración, de modo que el H ubicado en el sitio T_1 migrará hacia T' , ya que la migración de T_1 a T_2 vía el sitio octaédrico central (O_1) cuesta más energéticamente, de manera que este sitio en la red bcc del Fe no corresponde a un mínimo real sino que se comporta como un punto de ensilladura de segundo orden.

Como ya fue mencionado, en presencia de Cr la migración de H en el entorno cercano al átomo sustitucional, puede darse vía el sitio $\tilde{O}_1$, ya que la barrera para el salto $T_1 \rightarrow \tilde{O}_1$ es menor que la de los saltos $(T_1 \rightarrow T')$ y $(T_1 \rightarrow T_2)$. La barrera para el salto $T_1 \rightarrow \tilde{O}_1$ se esquematiza en la Figura 5.13.

El sitio octaédrico desplazado $\tilde{O}_1$ observado para el sistema $\text{Fe}_{53}\text{-Cr-H}$ corresponde a un sitio de mínima energía que a su vez es muy profundo, por tanto existe un pozo de potencial y es aquí donde el hidrógeno puede quedarse atrapado durante el proceso difusivo; o sea, que este sitio quedaría por fuera del proceso de migración una vez el hidrógeno se aloje en el.

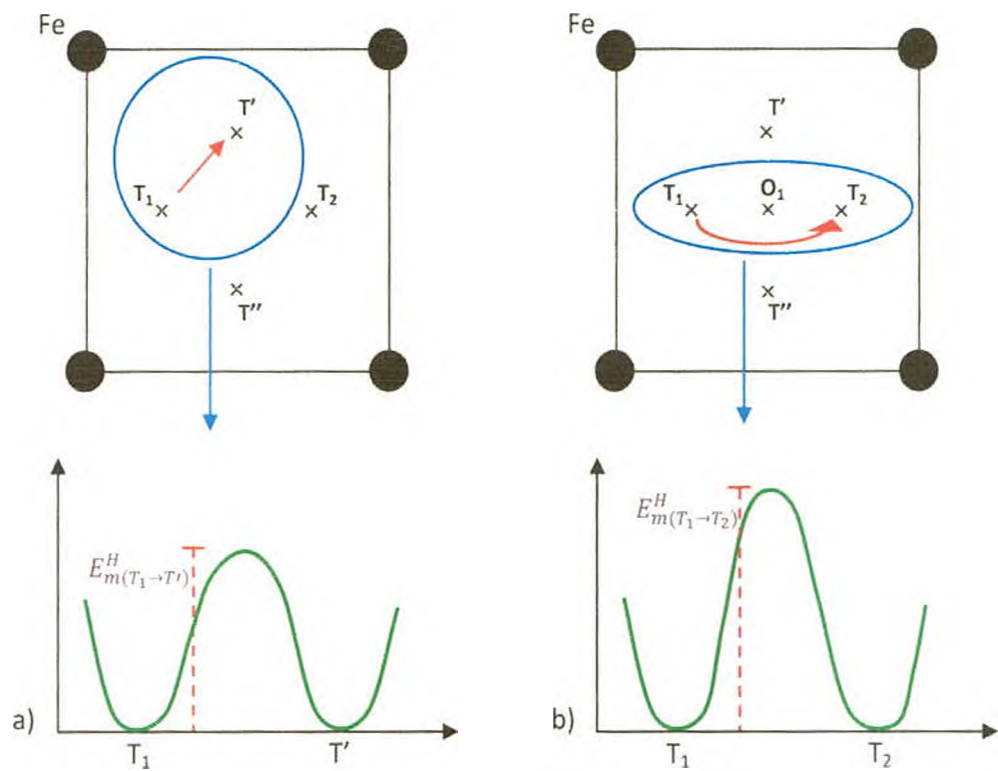


Figura 5.12. Esquema que ilustra a) la barrera de migración entre dos sitios intersticiales tetraédricos primeros vecinos (T_1 y T'); b) la barrera de migración entre dos sitios tetraédricos vía un sitio octaédrico (T_1 y T_2). Para la red bcc del Fe.

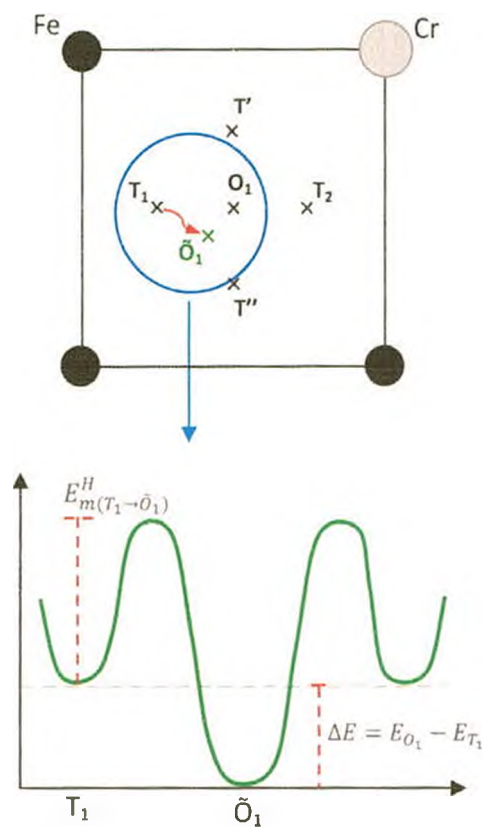


Figura 5.13. Esquema que ilustra la barrera de migración existente cuando se va el sitio T_1 al nuevo sitio $\tilde{O}_1$ que corresponde a un estado activado.

5.4. Referencias

- [1] K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W.-J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura and Y. Tomokiyo, "Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 374 (2004) p. 82-89.
- [2] W.B. Jones, C.R. Hills and D.H. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel"; *Metallurgical Transactions*, Vol. 22A (1991), p. 1049-1058.
- [3] R.W.H. Honeycombe and H.K.D.H. Bhadeshia, "Steels: Microstructure and Properties". Edward Arnold, London (1995), Chapter 4.
- [4] D.H. Jack, "The orientation relationship of interstitial phases in iron"; *Materials Science and Engineering*, Vol. 13 (1974), p. 19-27.
- [5] R.L. Klueh and D.R. Harries, "High-Chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications"; Chapter 3, 2001, ASTM, Bridgeport, NJ, USA.
- [6] M. Vijayalakshmi and B. Raj, "Phase evolution diagrams, a new approach to mean metal temperature of ferritic components". Chapter 4. Published by Universities Press (India), 2006.
- [7] J.M. Vitek and R.L. Klueh, "Precipitation reactions during the heat treatment of ferritic steels"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 14A (1983), p. 1047-1055.
- [8] M. Taneike, K. Sawada and F. Abe, "Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr Steel during heat treatment"; *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35A (2004), p. 1255-1262.
- [9] N. Parvathavarthini, S. Saroja and R.K. Dayal, "Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 264 (1999), p. 35-47.
- [10] N.K. Balliger and R.W.K. Honeycombe, "Coarsening of vanadium carbide, carbonitride and nitride in low-alloy steels"; *Metal Science*, Vol. 14 (1980), p. 121-133.
- [11] P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon and C. Levillant, "The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels"; *Acta Materialia*, Vol. 55 (2007), p. 4877-4889.
- [12] J.H. Holloman and L. Jaffe, "Time-Temperature relations in tempering steels"; *Transactions AIME*, Vol. 162 (1945), p. 223-249.
- [13] R.S. Chaudhary and E. Riecke, "Untersuchungen zum Einfluß des stahlgefüges auf die instationäre wasserstoffpermeation"; *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 32 (1981), p. 73-78.

- [14] E. Riecke and K. Bohnenkamp, "Über den Einfluß von gitterstörstellen in eisen auf die wassertoffdiffusion"; *Z. Metallkde*, Vol. 75 (1984), p. 76-81.
- [15] Y. Sakamoto and U. Hanada, "Effect of heat treated structure on diffusion of hydrogen in martensitic type 403 stainless steel"; *Materials Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 18 (1977), p. 466-470.
- [16] C. Gesnouin, A. Hazarabedian, P. Bruzzoni, J. Ovejero-García, P. Bilmes and C. Llorente, "Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels"; *Corrosion Science*, Vol. 46 (2004), p. 1633-1647.
- [17] F. Gehrmann, H.J. Grabke and E. Riecke, "The effects of the nitrides and carbides of V, Nb, Ti on the diffusion and dissolution of Hydrogen in Iron"; in: *Hydrogen transport and cracking in metals*, Edited by Alan Turnbull (1994), p. 216-226.
- [18] F-G. Wei, T. Hara and K. Tsuzaki, "Nano-precipitates design with hydrogen trapping character in high strength steels"; in: *Effects of hydrogen on materials proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*. Brian Somerday, Petros Sofronis, Russell Jones, editors. ASM International (2009), p. 448-455.
- [19] A.J. Kumnick and H.H. Johnson, "Deep trapping states for hydrogen in deformed iron"; *Acta Metallurgica*, Vol. 28 (1980), p. 33-39.
- [20] J. Pešička, R. Kužel, A. Dronhofer and G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels"; *Acta Materialia*, Vol. 51 (2003), p. 4847-4862.
- [21] M.J. Cancio, "Fragilización por hidrógeno en hierro y aceros de alta resistencia. Estudio de los mecanismos de descarga y transporte de hidrógeno"; Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato (2011).
- [22] G.M. Pressouyre, "Communications: A classification of hydrogen traps in steel"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10A (1979), p. 1571-1573.
- [23] F-G. Wei and K. Tsuzaki, "Hydrogen trapping character of Nano-sized NbC precipitates in tempered martensite"; in: *Effects of hydrogen on materials proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*. Brian Somerday, Petros Sofronis, Russell Jones, editors, (2009), p. 456-463.
- [24] P. Bruzzoni, "Procedings Primer Congreso Nacional Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía", San Carlos de Bariloche, Argentina (2005), Paper 1.7.

- [25] F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9%Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants"; *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9 (2008), p. 1-15.
- [26] E. Riecke, B. Johnen und H.J. Grabke, "Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme vor Eisen in Schwefelsäure – Teil I: Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen"; *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 36 (1985), p. 435-441.
- [27] J.O'M. Bockris, M.A. Genshaw and M. Fullenwider, "The electro-permeation of hydrogen into metals"; *Electrochimica Acta*, Vol. 15 (1970), p. 47-60.
- [28] F. Veniali and Z. Szklarska-Smialowska, "A study of the diffusion and trapping of hydrogen in Fe-3Cr and Fe-5Cr alloys"; *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 15 (1986), p. 545-557.
- [29] V.P. Ramunni, R. Pasianot and P. Bruzzoni, "Search of hydrogen transition states on α -Fe: The monomer adapted to first principles calculations"; *Physica B: condensed matter*, Vol. 404 (2009), p. 2880-2882.

6. CONCLUSIONES

- La presencia de un pico de endurecimiento secundario en los aceros comerciales T9 y P91 cuando son revenidos a temperaturas entre 400 y 500 °C, puede relacionarse con la precipitación de partículas del tipo M_2X .
- El coeficiente de permeación de hidrógeno de los aceros T9 y P91 puede ser directamente relacionado con la microestructura de la matriz, de manera que las muestras con una microestructura compuesta básicamente por una matriz martensítica presentan los menores valores de Φ si se los compara con muestras cuya matriz corresponde a martensita revenida (muestras revenidas a alta temperatura) o a ferrita (muestras recocidas).
- Tanto el acero T9 como el P91 se han revenido a temperaturas comprendidas entre 300 °C < T < 780 °C, manifestando un valor mínimo en el coeficiente de difusión de hidrógeno (D_{ap}) cuando el revenido es realizado a 500 °C. La presencia de este mínimo es ocasionada por la precipitación de partículas coherentes del tipo M_2X (X = C, N).
- Las partículas M_2X son las que aportan la mayor densidad de trampas en ambos aceros, sin embargo a medida que estas partículas crecen y se transforman a carburos del tipo $M_{23}C_6$, disminuyen las interfases y por ende la densidad de trampas. Esto conduce al aumento de D_{ap} observado entre las muestras R500 y R600 de ambos aceros y más aún entre estas y las muestras AR en el caso del P91 y R780 en el caso del T9.
- Existe un evidente retraso en el proceso difusivo del acero P91 respecto al T9. Este retraso se debe a la presencia de precipitados del tipo MX ricos en Nb en el acero P91 y presenta la mayor relación en las muestras revenidas a 600 °C. El marcado retraso a esta temperatura se debe a que la precipitación coherente de partículas MX es considerada completa a esta temperatura.
- El carácter coherente de las partículas precipitadas es el responsable en mayor medida de la efectividad de éstas como trampas, ya que a medida que se pierde la coherencia con la matriz, disminuye la capacidad de atrapamiento.
- Las muestras revenidas a 500 °C tanto en el acero T9 como en el P91 presentan la mayor densidad de trampas débiles dentro de todo el conjunto de muestras estudiadas.

- Las dislocaciones juegan un papel secundario en el atrapamiento de hidrógeno en estos aceros, si se las compara con la influencia que tienen las partículas de segunda fase precipitadas coherentemente durante los tratamientos de revenido sobre el coeficiente de difusión aparente.
- El papel de la austenita retenida como trampa es poco significativo en este tipo de materiales.
- La disminución del coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) de los aceros T9 y P91 en las condiciones revenidas respecto a la aleación Fe – 9 %Cr es ocasionada en mayor medida por la presencia de partículas precipitadas.
- La presencia de Cr en estos aceros es la principal causa de la diferencia del coeficiente de difusión de hidrógeno respecto a la red de Fe puro recocido. Las partículas precipitadas presentes en las condiciones revenidas disminuyen aún más este valor pero no igualan el aporte dado por la matriz en el comportamiento de atrapamiento.
- Los resultados obtenidos de los cálculos ab-initio revelan que la presencia de Cr como átomo sustitucional en la red bcc del Fe, hace que exista al menos un sitio octaédrico desplazado estable en las vecindades del Cr para el hidrógeno intersticial. El hidrógeno en este nuevo sitio octaédrico, corresponde a la configuración de mínima energía en el sistema Fe-Cr-H, a diferencia de lo que sucede en la red de Fe puro donde el hidrógeno intersticial en el sitio tetraédrico corresponde a la configuración de mínima energía.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

- Caracterizar detalladamente las fases precipitadas en las diferentes condiciones metalúrgicas de revenido (R300, R400, R500, R600) en ambos aceros mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X con luz sincrotrón.
- Estudiar el comportamiento del hidrógeno en una aleación Fe - 9 %Cr- 1 %Mo a fin de determinar la influencia del Mo en la difusividad y atrapamiento del hidrógeno en el material y su aporte al comportamiento de la matriz en los aceros 9 %Cr – 1 %Mo, como complemento al estudio de la aleación Fe – 9 %Cr.
- Estudiar estos materiales por espectroscopía de desorción térmica (TDS). Esta técnica es complementaria a la de permeación para el estudio del atrapamiento de hidrógeno en aceros.
- Preparar aleaciones modelo Fe-Nb-C, Fe-V-C, Fe-Nb-N y Fe-V-N, para estudiar con más detalle el papel de los precipitados VX y NbX como trampas para el hidrógeno.
- Preparar aleaciones modelo Fe-Cr-C y Fe-Cr-N, para estudiar con más detalle el papel de los precipitados Cr₂X como trampas para el hidrógeno.
- Estudiar los sistemas Fe-Cr-X (X = C, N) y todas las aleaciones base Fe mencionadas anteriormente por medio de cálculos Ab-initio con y sin presencia de H intersticial.
- Estudiar mediante cálculos Ab-initio y modelos semiempíricos clásicos a escala atómica, la distorsión de la matriz en torno a las partículas precipitadas y la estabilidad del hidrógeno en los intersticios distorsionados.
- Estudiar mediante cálculos Ab-initio el sistema Cr-Fe-H, empleando una celda bct de Fe en lugar de la celda bcc empleada en el desarrollo de esta tesis, con el fin de simular la estructura de la martensita.