

D/Q/FQ/88

04.05.91

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

"PERMEACION DE HIDROGENO EN ACERO ASTM A516 GRADO 60
DEFORMADO EN FRIO"

✓ María Inés Luppó y ✓ Pablo Bruzzoni.

1985

D/Q/FQ-88

PERMEACION DE HIDROGENO EN ACERO ASTM A516 GRADO 60
DEFORMADO EN FRIO

Por

María Inés Luppó y
Pablo Bruzzoni

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas*

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Abril 1985

* Informe final de la asignatura Trabajos de Seminario de Física.

TEMA: Difusión de H en acero ASTM A516. Influencia de la deformación en frío y del tratamiento térmico de alivio de tensiones.

ALUMNA: María Inés Luppó

LUGAR DE TRABAJO: Comisión Nacional de Energía Atómica.

Departamento Química. División Fisicoquímica. (Laboratorio 1104)

Av. del Libertador 8250. 1429 Buenos Aires.

DIRECTORES DE TRABAJO: Dr. Enrique A. Rojo

Lic. Pablo Bruzzoni

FECHA DE INICIACION: Noviembre 1983

FECHA DE FINALIZACION: Abril 1985

INFORME FINAL APROBADO POR:

Director de Trabajo

Director de Trabajo

Profesor de Seminario

RESUMEN

Se han realizado mediciones de permeación de hidrógeno a través de láminas de acero al carbono con distintos grados de trabajado en frío (entre 5% y 40% de reducción de espesor, R.E.), con y sin tratamiento térmico posterior para alivio de tensiones (1 h a 593 K). Tanto la carga como la detección de hidrógeno se realizaron electroquímicamente. La temperatura de los ensayos estuvo comprendida entre 303 K y 348 K.

A partir de los resultados se analizó la influencia de los tratamientos termomecánicos empleados sobre el tipo y la densidad de trampas para el hidrógeno existentes en el material en estudio. Se encontró que la densidad de trampas aumenta desde $N_x \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para un material no deformado hasta $N_x \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ para un material deformado en frío con 40% de R.E. N_x retoma el valor original luego del tratamiento térmico.

Se determinó la diferencia de energías ΔE_x entre trampa y sitio intersticial obteniéndose:

$$\Delta E_x = - 18,1 \pm 0,4 \text{ KJ/mol para el material no deformado;}$$

$$\Delta E_x = - 21,2 \pm 2,1 \text{ KJ/mol para el material deformado en frío (40% R.E.)}$$

$$\Delta E_x = - 22,3 \pm 1,1 \text{ KJ/mol para el material deformado en frío (40% R.E.)}$$

con posterior alivio de tensiones.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha podido ser realizado gracias al aporte financiero de la Comisión Nacional de Energía Atómica que agradezco en la persona del Dr. Enrique A. Rojo, por haberme aceptado en su laboratorio así como también por su participación en la dirección del trabajo.

Agradezco al Dr. Amilcar Funes por sus consejos y el tiempo que me dedicó en discutir el presente Seminario.

Mis agradecimientos van igualmente dirigidos al Dr. José Ovejero García por haberme proporcionado el material estudiado y por las discusiones sobre este trabajo.

Que los Lic. Arturo L. Burkart, Juan R. Collet y Gustavo S. Duffó encuentren aquí la expresión de mi reconocimiento.

Deseo en último lugar agradecer al Lic. Pablo Bruzzoni por haberme guiado con paciencia y competencia en la realización de este estudio.

INDICE

1. Introducción
2. Antecedentes del problema
 - 2.1. El fenómeno de "entrampamiento" del hidrógeno en hierro y aceros
 - 2.2. Teorías sobre la difusión en presencia de trampas
 - 2.3. Procedimientos para modificar el número de trampas
3. Parte Experimental
 - 3.1. Material
 - 3.2. Ensayos de permeación
 - 3.2.1. Descripción de los instrumentos utilizados
 - 3.2.2. Selección de las condiciones de carga
 - 3.2.3. Descripción del ensayo
 - 3.3. Tratamientos de las muestras previo a los ensayos de permeación
 - 3.4. Determinación del coeficiente de difusión aparente
 - 3.5. Determinación de la energía de interacción hidrógeno-trampa y de N_x
4. Resultados
 - 4.1. Influencia del grado de deformación en frío
 - 4.2. Influencia del tratamiento térmico
 - 4.3. Diferencias entre el primer y los subsiguientes transientes de crecimiento
 - 4.4. Transientes de decaimiento
 - 4.5. Difusividad aparente

4.6. Influencia de la temperatura

4.7. Fugacidad equivalente para la carga de hidrógeno y fracción de ocupación de trampas

4.8. Examen microscópico

5. Discusión de los resultados

6. Conclusiones

7. Bibliografía

APENDICE I

APENDICE II

1. INTRODUCCION

El presente trabajo consiste en estudiar la influencia de diversos tratamientos mecánicos y térmicos sobre las características de la permeación de hidrógeno a través de un acero según norma ASTM A516 grado 60 que es el principal material de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP) que actualmente construye la C.N.E.A. en Atucha. En la PEAP el intercambio isotópico se lleva a cabo entre el sulfuro de hidrógeno y agua. En consecuencia, el hidrógeno es aportado como producto del ataque corrosivo del H_2S acuoso sobre el acero al carbono de las torres de intercambio, recipientes y cañerías. El mismo H_2S es un conocido inhibidor de la recombinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del metal, por lo que la entrada del hidrógeno al interior del acero estará relativamente favorecida frente a la evolución del H_2 como gas en la PEAP. La mayor parte del hidrógeno adsorbido difunde a través del acero. Sin embargo una parte del hidrógeno se acumula en determinados sitios del interior del metal a los que se denomina "trampas". Esto último puede conducir a la degradación de las propiedades del material, fenómeno que recibe el nombre de fragilización por hidrógeno (F.P.H.). La presencia de trampas es un requisito indispensable para la F.P.H.. En consecuencia es de interés el conocimiento de la naturaleza y abundancia de las trampas en un dado acero, y la influencia de los tratamientos termomecánicos sobre la aparición o desaparición de éstas. El presente trabajo forma parte de una serie de estudios realizados en la C.N.E.A. (Departamento de Materiales y Departamento de Química) sobre la interacción en-

tre el hidrógeno y los metales o aleaciones. Uno de los temas es encontrar una relación entre la variación de las propiedades mecánicas y la velocidad de permeación de hidrógeno. En este trabajo se describen los resultados de permeación. Para su realización se han empleado probetas con distintos tratamientos, a saber:

a) distintos grados de deformación en frío por laminación (5%, 15% y 40% de R.E. : reducción de espesor)

b) tratamiento térmico de alivio de tensiones (a 593 K, 1 hora).

Se sabe que estos tratamientos producen grandes variaciones en la microestructura del material y por consiguiente en la cantidad y tipo de trampas para el hidrógeno. En este trabajo se han determinado tanto la densidad de trampas como la diferencia de energías entre trampa y sitio intersticial para los distintos tratamientos empleados.

Para la obtención de información concerniente a las trampas, se ha empleado la técnica experimental de la permeación de hidrógeno mediante un método electroquímico. En ésta el hidrógeno se genera electroquímicamente sobre una cara de una lámina del material en estudio y se detecta, también electroquímicamente, en la cara opuesta, obteniéndose una curva o transiente de permeación donde se representa el flujo de hidrógeno que sale de la lámina en función del tiempo, medido a partir del momento en que se inicia la carga de hidrógeno.

Las aparentes anomalías observadas al comparar las curvas de permeación experimentales y las que se esperan suponiendo válida las leyes de Fick y que el coeficiente de difusión es el propio de una red ideal, permiten sacar conclusiones acerca de las trampas.

En este trabajo se ha podido establecer que en las probetas sin deformación, las principales trampas son las interfases ferrita - carburo de la estructura perlítica existente. En la probetas deformadas las dislocaciones y microcavidades actúan como posibles trampas, en combinación con las tensiones residuales producidas en el material por efecto de la deformación. El tratamiento de alivio de tensiones, no alcanza a disminuir la cantidad de defectos pero hace que éstas tengan una menor efectividad en la captura del hidrógeno.

2. ANTECEDENTES DEL PROBLEMA

2.1. EL FENOMENO DE "ENTRAMPAMIENTO" DEL HIDROGENO EN HIERRO Y ACEROS

La difusión de hidrógeno en hierro α y en aceros ferríticos ha sido medida por diversos autores⁽¹⁾ a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 873 K. Se observó que realizando mediciones a bajas temperaturas (273 - 473 K) se obtenían valores para la difusividad sensiblemente inferiores a los que podrían predecirse por extrapolación de datos obtenidos a altas temperaturas (573 - 873 K). (Fig. 1)

Darken y Smith⁽²⁾ fueron los primeros en suponer la existencia de sitios extraordinarios o "trampas" además de sitios intersticiales u ordinarios de la red. Las trampas, sitios ávidos de hidrógeno, actúan reteniendo los átomos de este elemento que difunden por un mecanismo de saltos, entre intersticios, demorando así el proceso de difusión.

En el caso de los aceros, prácticamente cualquier defecto o imperfección en la microestructura del material podría ser una trampa. Se han mencionado como posibles trampas a: vacancias; heteroátomos⁽³⁾; dislocaciones^(3;4;5;6); bordes de grano⁽⁷⁾; microcavidades^(3;5;6;8); interfases ferrita - carburo⁽⁹⁾; etc.

Un sitio de atrapamiento puede ser considerado desde el punto de vista "termodinámico" o de Oriani⁽⁵⁾, como un sitio de la red metálica en el cual la energía libre para el hidrógeno es mucho menor que en los intersticios (Fig. 2 o desde el punto de vista "físico" o de Pressouyre⁽¹⁰⁾ quien considerando la naturaleza física de las trampas las clasifica en 3 categorías (Fig. 3):

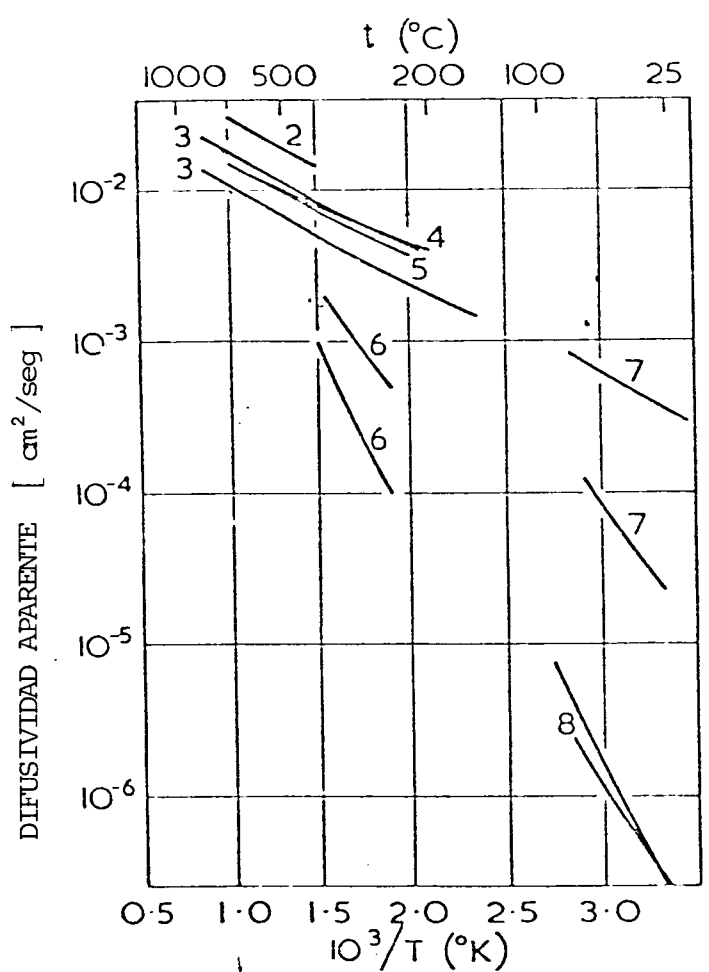


Fig. 1: Valores publicados para el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro y aceros ferríticos. (Los números son referencias de los trabajos originales).

Tomado de la referencia (8)

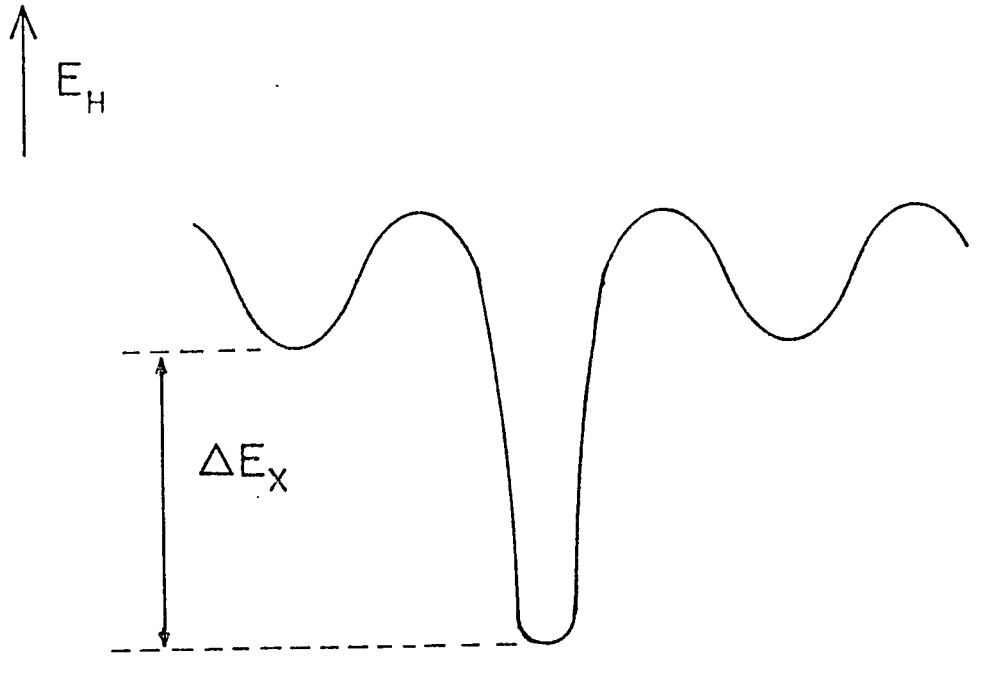


Fig. 2: Modelo de un sitio de atrapamiento según Oriani⁽⁵⁾.

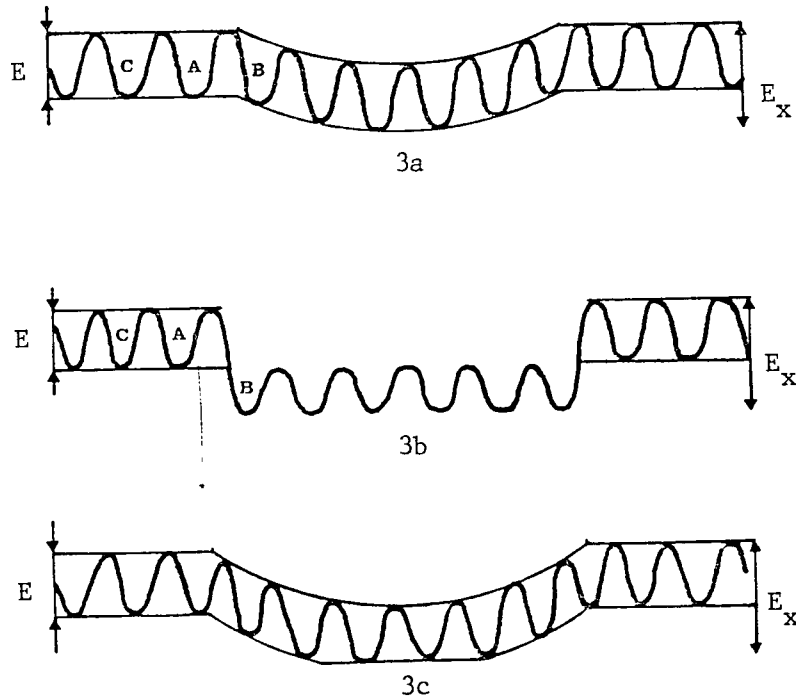


Fig. 3: Clasificación de los distintos tipos de trampas según Pressouyre⁽¹⁰⁾. 3a: trampa "atractiva"; 3b: trampa "física"; 3c: trampa "mixta"

1) trampa "atractiva", donde el hidrógeno está sometido a fuerzas de atracción que pueden tener diversos orígenes (electrónico, presiones, temperatura, potencial químico);

2) trampa "física" que resulta de una discontinuidad física de la red donde la permanencia del hidrógeno está favorecida energéticamente. La diferencia con las trampas atractivas es que el átomo de hidrógeno en A no es más atraído hacia B que hacia C (Fig. 3);

3) trampa "mixta" que corresponde a un caso intermedio de las dos anteriores siendo un caso típico, las dislocaciones, donde la fuerza resulta de las tensiones y la trampa física, de la discontinuidad de la red en el núcleo de la dislocación.

La permeación de hidrógeno a través de aceros dependerá marcadamente de la existencia de trampas. Sólo se alcanzará el estado estacionario cuando una cantidad sustancial de hidrógeno haya ingresado a las trampas. Se puede considerar así trampas reversibles⁽¹⁰⁾ como aquellas, que en todo momento, tienen atrapada una cantidad de hidrógeno que está en equilibrio con el hidrógeno difusible en su vecindad (equilibrio local) y trampas irreversibles en las que el hidrógeno atrapado no está en equilibrio con el hidrógeno que difunde.

2.2. TEORIAS SOBRE LA DIFUSION EN PRESENCIA DE TRAMPAS

Una de las teorías más completas que se ha formulado para tener en cuenta el efecto de las trampas sobre la permeación de hidrógeno es la de McNabb

y Foster⁽⁸⁾ quienes supusieron la existencia de un solo tipo de atrapamiento. Estos autores obtuvieron un término adicional a la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_x \frac{\partial \theta_x}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } C_L) \quad (2.1)$$

donde $C_L(\underline{x}, t)$ es la concentración en los intersticios de la red; $\theta_x(\underline{x}, t)$ la fracción de trampas ocupadas y N_x el número de trampas por unidad de volumen.

En esta teoría se postula que cada trampa admite un solo átomo de hidrógeno. Estos últimos están repartidos uniformemente en la microestructura del material no existiendo interacción entre los átomos de hidrógeno atrapado y los que difunden. El coeficiente de difusión es considerado isótropo, independiente de C_L , de θ_x y del tiempo. Este modelo incluye en su formulación cinco parámetros a determinar por ajuste con los datos experimentales, por lo que su utilidad es relativa; además, no admite solución analítica en muchos casos.

La teoría de McNabb y Foster ha sido simplificada por Oriani⁽⁵⁾ quien agregó la hipótesis de que durante la difusión existe equilibrio localizado para el hidrógeno entre la trampa y su vecindad. Se ha demostrado que a temperatura ambiente esta suposición es aceptable cuando la diferencia de energías entre la trampa y sitio intersticial es tal que $|\Delta E_x| < 67 \text{ KJ/mol}$ donde $\Delta E_x = E_x - E$; E : energía de un sitio normal, E_x : energía de un sitio extraordinario (Fig. 2).

A partir del modelo expuesto, puede hallarse una expresión matemática que vincule la difusividad aparente o medida D con la difusividad de la red D_L ,

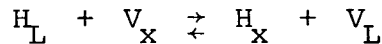
es decir, de un material exento de trampas cuyo valor se estima habitualmente por extrapolación de datos obtenidos a altas temperaturas en condiciones tales que el efecto de las trampas es despreciable:

$$D = D_L \left[1 + K \frac{N_X}{N_L (1 - \theta_X)^2} \right]^{-1} \quad (2.2)$$

y para $\theta_X \ll 1$

$$D = D_L \left[1 + K \frac{N_X}{N_L} \right]^{-1} \quad (2.3)$$

donde K es la constante de equilibrio de la ecuación que expresa el equilibrio local entre el hidrógeno "entrampado" y el hidrógeno intersticial:



donde H_L representa un sitio intersticial ocupado, V_X una trampa desocupada, H_X una trampa ocupada y V_L un sitio intersticial desocupado. N_L es la densidad de sitios intersticiales y toma el valor de $2,6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ para los sitios octaédricos de la red cúbica centrada en el cuerpo del hierro α .

La condición $\theta_X \ll 1$ se verifica cuando la concentración de hidrógeno es suficientemente pequeña de modo tal que la concentración de trampas ocupadas será muy pequeña frente al total.

En la ecuación (2.3) se ve claramente cómo influye la densidad de

trampas N_x sobre la difusividad aparente. Cuanto mayor sea la densidad de trampas, menor será la difusividad aparente.

Las Fig. 4a y 4b ilustran la teoría de Oriani⁽⁵⁾ y han sido construídas tomando valores típicos para la energía de trampas ($|\Delta E_x| = 27 \text{ KJ/mol}$) y la densidad de trampas ($N_x = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

En la Fig. 4b se representa en escala doble logarítmica la concentración de hidrógeno en trampas C_x y la concentración de hidrógeno total $C_T = C_x + C_L$, en función de la concentración de hidrógeno intersticial C_L . Puede verse que a bajos valores de C_L , $C_T \approx C_x$ lo que indica que la mayor parte del hidrógeno se encuentra en las trampas. En cambio, para valores altos de C_L , es $C_T \approx C_L$ ya que la mayor parte del hidrógeno se encuentra en los intersticios de la red. Esto ocurre porque las trampas se han saturado y la concentración de hidrógeno en ellas es $C_x \approx N_x$ pero no puede superar este valor.

En la Fig. 4a se representan, también en función de C_L , la fracción de ocupación de trampas θ_x y la relación entre los coeficientes de difusión aparente y de la red D/D_L (ec. 2.2). Nuevamente se observa que para valores bajos de C_L , $\theta_x \ll 1$ y la mayoría de las trampas se encuentran desocupadas. En estas condiciones se verifica la ecuación (2.3). Sin embargo, a medida que C_L aumenta, la difusividad aparente crece hasta aproximarse al valor de la red, dado que las trampas no influyen mayormente por encontrarse saturadas.

De lo anterior se deduce que la influencia de las trampas será tanto más importante cuanto menor sea su fracción de ocupación θ_x . En consecuencia en los experimentos de difusión destinados a obtener información sobre las tram-

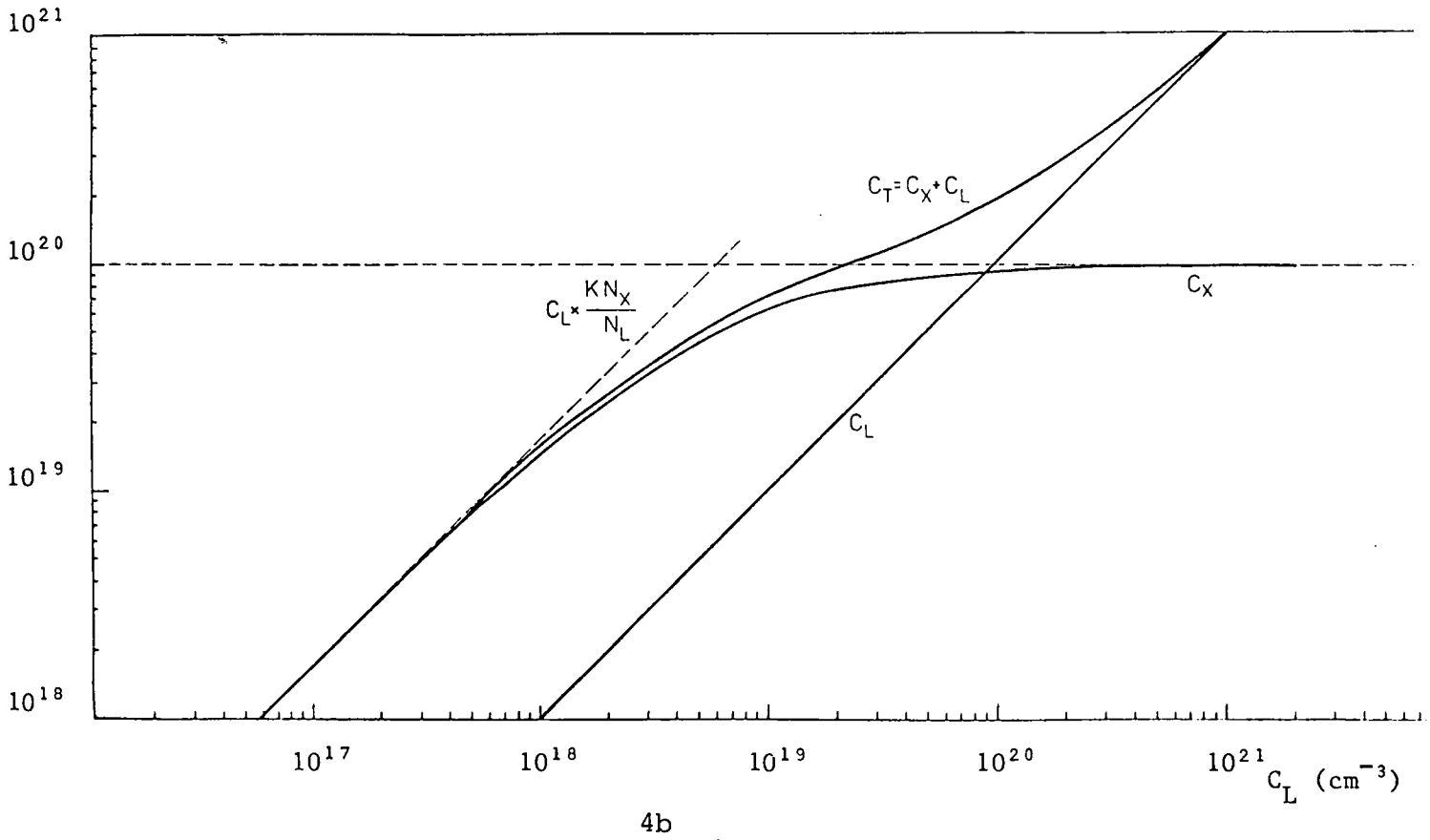
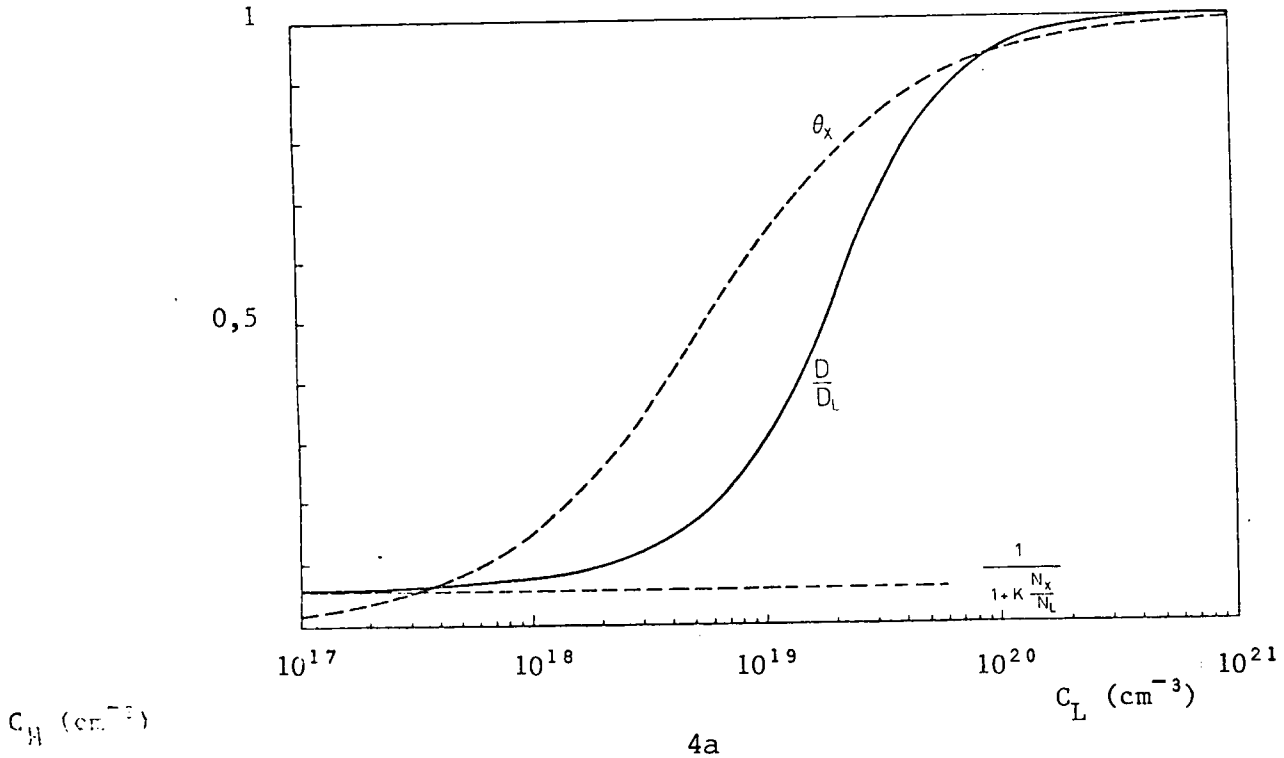


Fig. 4: Valores obtenidos para C_X , C_T , θ_X y D/D_L en función de C_L tomando $|\Delta E_X| = 27 \text{ KJ/mol}$ y $N_X = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

pas, las condiciones de carga deben ser muy suaves de manera tal de mantenerse en el dominio de $\theta_x \ll 1$.

También se han propuesto otros modelos que consideran la posible existencia de trampas no saturables o "elásticas"⁽⁹⁾ o de trampas cuya capacidad aumente con el tiempo⁽¹¹⁾.

2.3. PROCEDIMIENTOS PARA MODIFICAR EL NUMERO DE TRAMPAS

La presencia de una apreciable cantidad de trampas es inevitable, aun trabajando con materiales monocristalinos o de alta pureza y su densidad puede aumentar notablemente en procesos industriales tales como la forja y el laminado, que involucran una deformación⁽¹²⁾. En este caso interesa analizar en particular los defectos introducidos durante la deformación en frío que son los siguientes:

1) dislocaciones: cuya densidad es de 10^6 a 10^8 cm^{-2} en un material no deformado pero puede llegar a 10^{12} cm^{-2} luego de una deformación plástica⁽¹³⁾. El efecto del aumento de las dislocaciones es sobre todo el endurecimiento del metal;

2) vacancias: su densidad aumenta en menor proporción. Los cambios en la densidad pueden detectarse por variaciones en la resistividad eléctrica;

3) decohesión "metal-inclusión": las inclusiones podrían dar lugar a la formación de microcavidades por decohesión entre la matriz y la inclusión durante la deformación plástica del material.

En los defectos generados durante la deformación plástica queda almacenada parte de la energía (≈ 1 al 15%) que se necesita para producir dicha deformación. La mayor parte de esta energía es disipada irreversiblemente en forma de calor⁽¹⁴⁾.

Elevando la temperatura se logra restituir al material deformado sus propiedades originales. La etapa durante la cual se observa la desaparición de defectos puntuales y un reordenamiento de las dislocaciones (poligonización) pero no la disminución de la densidad de las mismas, recibe el nombre de recuperación. En realidad la desaparición de vacancias e intersticiales se produce ya a temperaturas inferiores a la ambiente. Si se deforma un metal a una temperatura de 70 K y se mide la resistividad a medida que se eleva la temperatura se observa un comienzo de disminución a temperaturas ligeramente superiores a 70 K⁽¹⁵⁾. Es decir que cuando se deforma a temperatura ambiente se produce una recuperación parcial consistente en la eliminación de defectos puntuales inmediatamente a continuación de la deformación.

Todo material deformado presenta tensiones residuales las cuales se pueden eliminar por calentamiento.

Muchos autores han tratado de explicar a partir de los datos obtenidos de la difusividad de hidrógeno, la estructura de los aceros después de un trabajado en frío. El tratamiento térmico, al modificar la densidad de trampas y/o producir el alivio de tensiones residuales, permite sacar conclusiones, comparando los transientes de las curvas de permeación obtenidas de los materiales con o sin este tratamiento.

Sin embargo, debido a que el incremento de la densidad de trampas depende del modo de deformación y de la microestructura del material ⁽⁵⁾ los resultados son muy diversos, y a veces, llegan a ser contradictorios.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL

El material estudiado fue el acero empleado para la construcción de las columnas de intercambio isotópico de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP) que actualmente construye la CNEA en Atucha.

Se trata de un acero al carbono calmado al silicio de bajo contenido de azufre, fabricado en forma de planchas.

La composición química y características mecánicas se detallan en la Tabla I. Este acero cumple con las especificaciones de la norma ASTM A516 grado 60.

A partir de este material se obtuvo por laminación una chapa de 1,5 mm de espesor que fue recocida a alta temperatura (1300 K). Sobre esta chapa se practicaron ulteriores reducciones de espesor por laminación en frío obteniéndose probetas con distinto grado de deformación. Parte de estas probetas se sometieron a un tratamiento térmico de alivio de tensiones a 593 K durante 1 hora. Los distintos tipos de probetas obtenidas se detallan en la Tabla II.

3.2. ENSAYOS DE PERMEACION

3.2.1. DESCRIPCION DE LOS INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Tanto la generación como la detección de hidrógeno en los ensayos de permeación se llevaron a cabo en forma electroquímica, siguiendo la técnica

COMPOSICION QUIMICA:

% C: 0,14

% Si: 0,27

% Mn: 1,11

% P: 0,018

% S: 0,006

PROPIEDADES MECANICAS

Tensión de fluencia 0,2% \approx 297 MPa

Tensión de rotura \approx 459 MPa

Tabla I: Características del acero estudiado.

Tratamiento	Espesor aproximado
R.E. 0%	1,5 mm
R.E. 5%	1,4 mm
R.E. 15%	1,2 mm
R.E. 40%	0,9 mm
R.E. 5% + A.T.	1,4 mm
R.E. 15% + A.T.	1,2 mm
R.E. 40% + A.T.	0,9 mm

Tabla II: Características de las probetas estudiadas.

de Devanathan y Stachuski⁽¹⁶⁾. La doble celda de vidrio empleada (Fig. 5) consta de un compartimiento de generación o carga y otro de detección, separados por una lámina del material en estudio cuyo contacto eléctrico es realizado por un alambre de plata.

Cada celda consta de:

- un contraelectrodo de Pt;
- un burbujeador de N₂;
- un electrodo de referencia que en este caso es de calomel saturado ($E = - 0,242$ V respecto del electrodo normal de hidrógeno (E.N.H.));
- un puente salino;
- un capilar de Luggin.

Además, conectado a la celda de generación hay un galvanostato por medio del cual es posible fijar un valor de la corriente que circula entre la lámina de metal y el contraelectrodo, dentro de ciertos límites, independientemente de los cambios que ocurran en la celda. (Marca del galvanostato: L y P. Modelo M-5).

La celda de detección se encuentra conectada a un potencióstato (Marca L y P) y a un registrador (Marca JJ. Modelo CR 6505). El primero permite mantener constante el potencial de la lámina bajo estudio, medido respecto del electrodo de calomel saturado, fijando el potencial mediante un circuito potenciométrico. Del registrador se obtienen los gráficos de corriente en función del tiempo.

La temperatura puede ser variada, manteniéndola constante en cada

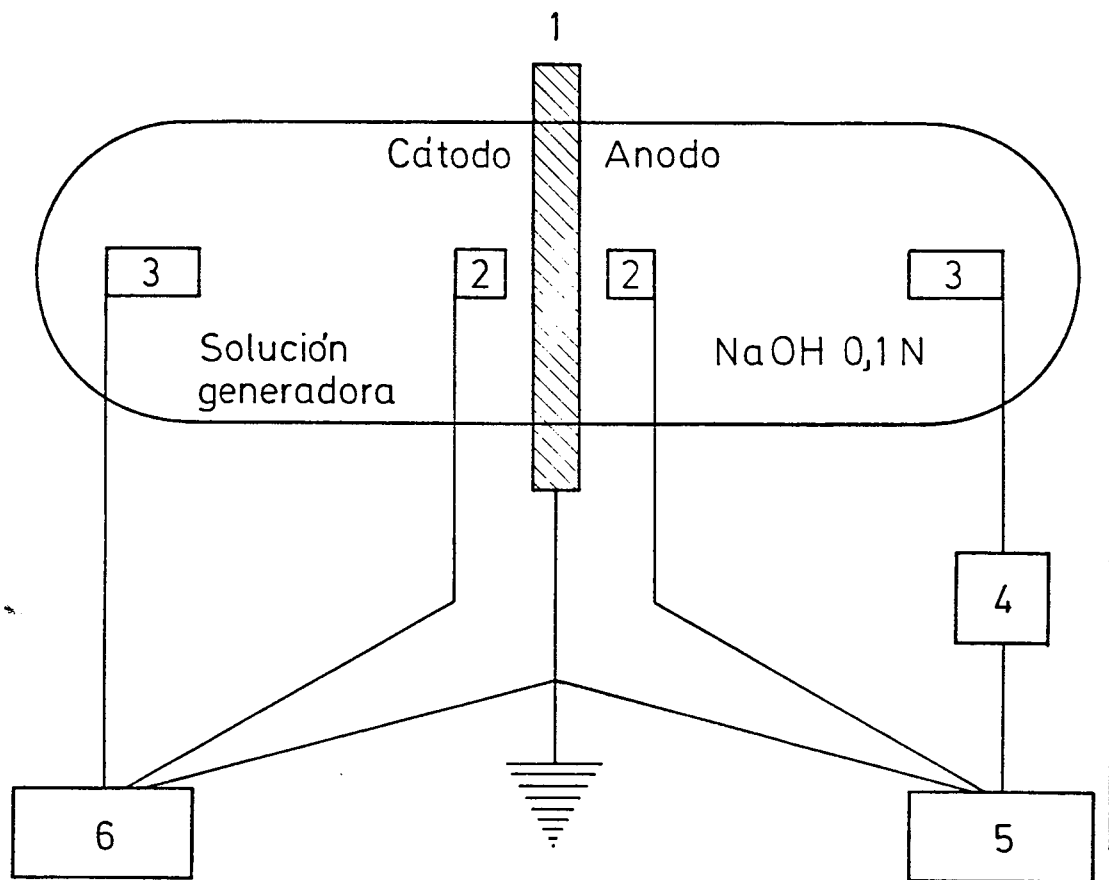


Fig. 5: Celda doble empleada en los ensayos de permeación de hidrógeno.

- | | |
|----------------------------|------------------------|
| 1. Probeta | 4. Registrador gráfico |
| 2. Electrodo de referencia | 5. Potenciostato |
| 3. Contraelectrodo | 6. Galvanostato |

ensayo, mediante un baño termostático en el que se encuentra sumergida la celda.

Tanto la solución de carga como la de detección utilizadas fueron NaOH 0,1 M, preparadas a partir de NaOH P.A. y agua tridestilada.

3.2.2. SELECCION DE LAS CONDICIONES DE CARGA

Los criterios de selección del procedimiento de carga son:

1. que la superficie del material no se dañe ni experimente una corrosión apreciable;
2. que los transientes de permeación puedan detectarse y se correspondan con los predichos por los modelos teóricos;
3. que las condiciones de carga de H no sean muy enérgicas de manera de lograr bajas fracciones de ocupación (θ_x) de las trampas.

Se realizaron ensayos con distintas soluciones de carga: H_2SO_4 0,05 M, NaOH 0,1 M y NaOH 0,1 M + KCN 0,1 M. La solución de ácido sulfúrico fue desechada por oxidar fuertemente a la probeta. La solución que contenía KCN produjo descascaramientos en la capa de Pd que cubría a la superficie de carga (ver 3.3.)

Con esta solución de carga conteniendo cianuro fue frecuente observar que los transientes de permeación no eran reproducibles y que no se alcanzaba un estado estacionario, sino que el flujo de hidrógeno seguía creciendo indefinidamente.

Finalmente la solución elegida fue NaOH 0,1 M siendo la duración de

los ensayos mayor que con los medios de carga anteriores pues la cantidad de protones (H_3O^+) disponibles es menor que en el caso de soluciones ácidas y porque el KCN agregado a las soluciones alcalinas actúa como promotor de la entrada de hidrógeno en el metal.

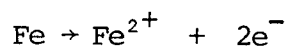
La densidad de corriente utilizada fue $6,5 \text{ mA/cm}^2$ considerada suficientemente baja como para detectar transientes de permeación sin producir cambios en la estructura de la muestra ya sea aumentando el tamaño de las trampas existentes o introduciendo nuevas.

3.2.3. DESCRIPCION DEL ENSAYO

Una vez armada la celda con la lámina de metal que se desea estudiar, se llena el compartimiento de detección con la solución de NaOH; se sumerge la celda en el baño termostático y se burbujea N_2 .

La celda de detección se conecta al potenciostato que la polariza anódicamente a un potencial de $0,45 \text{ V}$ respecto del E.N.H.

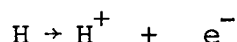
El registrador permite obtener gráficos de la corriente que circula por el compartimiento de detección en función del tiempo. La corriente registrada descende hasta alcanzar un valor constante llamado corriente de fondo o línea de base, que es producto de la oxidación del hierro debido a que se trabaja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



Se debe esperar la estabilización de esta corriente la cual no varía con el transcurso del tiempo si las condiciones son satisfactorias (solución deaerada, preparación adecuada de la superficie, temperatura estable, potencial estabilizado). Es entonces posible comenzar la carga propiamente dicha introduciendo la solución en el otro compartimiento.

En el compartimiento de carga se impone una polaridad catódica sobre el espécimen logrando la reducción de los iones H_3O^+ presentes en la solución. La mayor parte del hidrógeno producido se recombina y evoluciona como gas, pero una pequeña fracción penetra en el material y difunde hacia la cara opuesta.

El potencial al que se somete la superficie de detección (0,45 V respecto del E.N.H.) permite la oxidación selectiva y cuantitativa del hidrógeno proveniente del compartimiento de carga, que llega a la superficie de detección luego de atravesar el espesor de la lámina:



Esta reacción da lugar a la circulación de una corriente que está relacionada con el flujo instantáneo de hidrógeno que abandona la lámina por la expresión

$$J = \frac{I}{F}$$

donde

J: flujo de hidrógeno ($\text{mol cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$)

I: densidad de corriente (A cm^{-2})

F: constante de Faraday = $96.484 \text{ C mol}^{-1}$

Esta corriente es registrada gráficamente en función del tiempo.

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

Cuando se interrumpe la carga de hidrógeno en el compartimiento de generación mediante la supresión de la corriente de catódica, la corriente desciende tendiendo a su valor inicial (línea de base).

Es factible, una vez alcanzada nuevamente la línea de base, realizar otras cargas de hidrógeno imponiendo nuevamente una polaridad catódica en el compartimiento de carga.

Se ensayaron distintas corrientes de carga siendo la elegida una densidad de corriente constante e igual a $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ya que la misma permite detectar transientes de permeación (nombre con que se designa a las curvas que representan el flujo de hidrógeno en función del tiempo) sin producir daños ni corrosión apreciable sobre la superficie del material bajo estudio. Al fijar una densidad de corriente se impone la cantidad global de hidrógeno descargado pero no la cantidad de hidrógeno que penetra efectivamente en el metal.

Durante los ensayos de permeación se mantiene el burbujeo de N_2 en el compartimiento de carga pero no en el de detección para evitar interferencias en el registro de la corriente de hidrógeno.

Los ensayos de permeación por el método electroquímico permiten me-

dir, con muy buena sensibilidad, el flujo de hidrógeno en forma continua.

Por el contrario, el cargamiento electroquímico de hidrógeno, debido a la existencia de una fase acuosa, no permite trabajar a temperaturas elevadas ni abstraerse completamente de eventuales modificaciones de superficie en el curso del ensayo.

3.3. TRATAMIENTOS DE LAS MUESTRAS PREVIO A LOS ENSAYOS DE PERMEACION

Para retardar la reacción de corrosión⁽¹⁷⁾ que ocurre al exponer al hierro al potencial anódico necesario para ionizar al hidrógeno que alcanza la superficie de salida de la probeta, esta se recubre de una fina capa ($< 1 \mu\text{m}$) de paladio. Esta película no altera el transporte de hidrógeno por ser muy fina y porque el paladio tiene más alta solubilidad de hidrógeno que el Fe. ($S_{\text{Pd}} = 1,4 \times 10^6 S_{\text{Fe}}$).

La deposición de Pd se llevó a cabo electrolíticamente⁽¹⁸⁾, aplicando sobre la probeta una corriente catódica de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ durante 180 min a $T = 323 \text{ K}$ en una solución alcalina ($\text{pH}=13$) conteniendo $\left[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4 \right] \text{Na}_2$. Previamente a la electrólisis las probetas fueron pulidas hasta malla 600 y sometidas a un tratamiento especial de desengrasado. En las Fig. 6 y 7 se muestran la celda empleada para realizar el paladiado y un detalle del montaje de la probeta.

En los ensayos de permeación realizados con las probetas paladiadas con esta última técnica se obtienen bajas corrientes de fondo y una adecuada resistencia mecánica y química de la película de Pd.

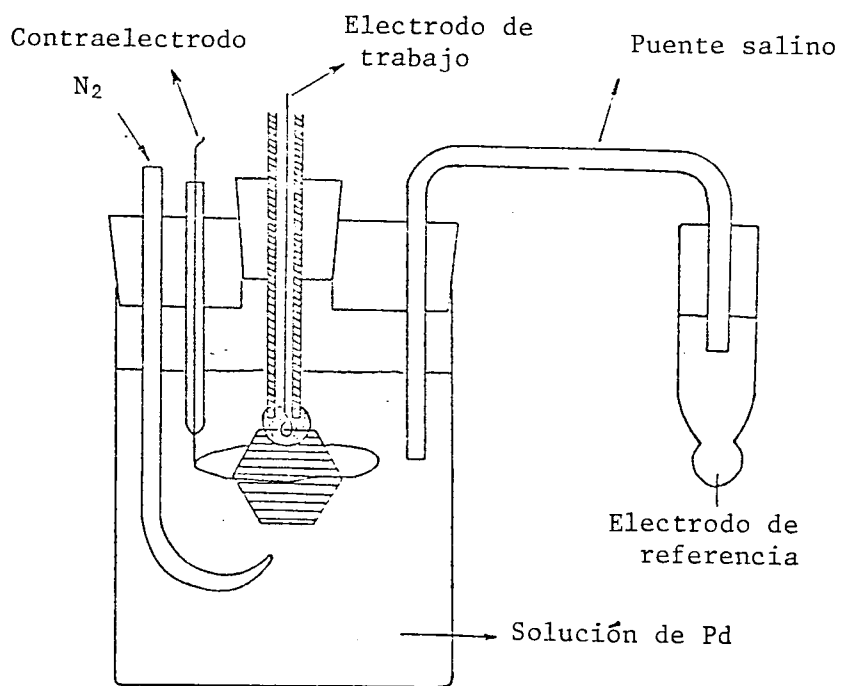


Fig. 6: Celda para el paladiado.

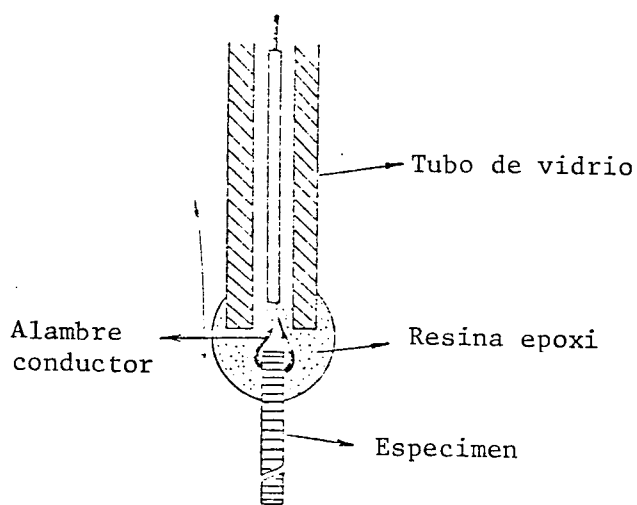


Fig. 7: Detalle del montaje del especimen.

3.4. DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE

Uno de los principales medios de acceder al coeficiente de difusión aparente en una red metálica conteniendo defectos, es el análisis del flujo de hidrógeno que ha difundido en una membrana metálica (permeación).

La curva obtenida en los ensayos de permeación presenta un régimen transitorio (Fig. 8) durante el cual las trampas del material se llenan, seguido de un régimen permanente (o estacionario) en el cual:

- las trampas profundas se encuentran llenas;
- el perfil de concentraciones de hidrógeno intersticial es lineal;
- el hidrógeno que se encuentra en las trampas poco profundas (reversibles) está en equilibrio con el hidrógeno intersticial. Se considera, en general, que la trampa poco profunda no afecta la difusión en régimen permanente.

Cuando se alcanza el régimen estacionario, si se interrumpe la carga de hidrógeno, es posible medir el flujo correspondiente al desgasado de hidrógeno que difunde en la red en el momento de la interrupción de la carga y al desgasado del hidrógeno atrapado poco profundamente.

El proceso de difusión pura (sin trampas) en una placa delgada está gobernado por las ecuaciones de Fick. J. McBreen, I. Nanis y W. Beck⁽¹⁹⁾ plantearon en análisis matemático de las ecuaciones de difusión (ver APENDICE I).

De los registros gráficos obtenidos experimentalmente se toman los valores de corriente y de tiempo obteniéndose así los pares $(t;J)$. A partir de

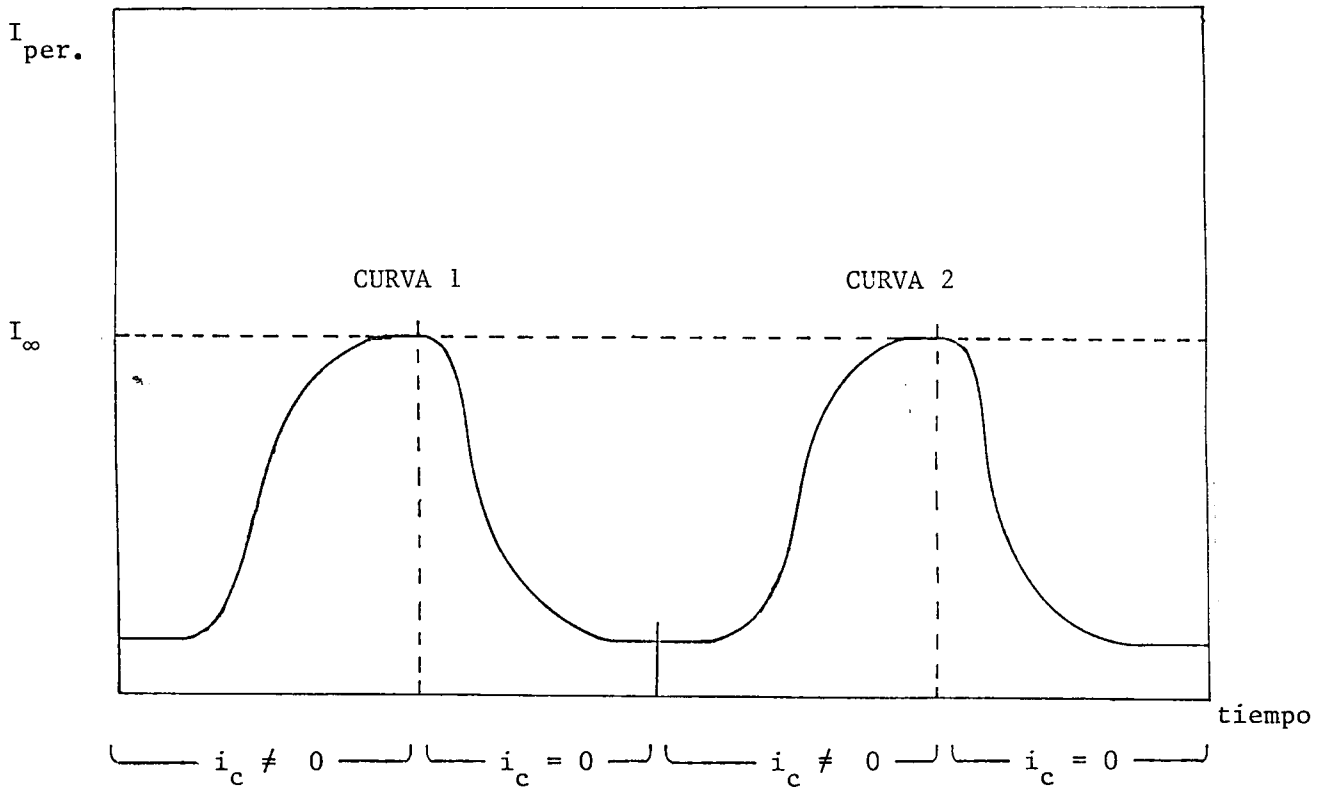


Fig. 8: Aspectos típicos de los transientes de permeación.

$I_{per.}$: corriente de permeación. I_{∞} : corriente en el estado estacionario.

i_c : corriente de carga.

los valores experimentales de J/J_{∞} se calcula el valor de τ empleando las ecuaciones correspondientes (ver APENDICE I) y si es necesario mediante un método iterativo.

Puesto que τ como función del tiempo es una recta con pendiente D/L^2 , con el método de cuadrados mínimos se determina la misma, y se calcula la difusividad en tanto que la abscisa al origen es el "tiempo de retraso", T_0 .

Para este análisis matemático de los transientes de permeación se realizó un programa en lenguaje FORTRAN que se reproduce en el APENDICE II. El resultado de este programa es una tabla, en la que se reproducen los valores experimentales juntamente con los valores obtenidos, punto por punto, para D y T_0 . (Fig. 9 y 10). Todas las curvas de permeación registradas fueron sometidas a este análisis.

Si bien el método de cálculo de D está basado en la solución de las ecuaciones de difusión para un sistema "ideal" (libre de trampas) y no es normalmente aplicable en presencia de trampas, los valores de D así obtenidos, pese a no ser los verdaderos coeficientes de difusión del material, servirían para comparar los efectos de los distintos tratamientos realizados sobre la lámina metálica.

A pesar de todo, para atribuirle un valor al coeficiente de difusión aparente, D , es necesario independizarse lo más posible de los procesos de atrapamiento profundos que influyen especialmente durante el transiente de crecimiento y durante la última parte del transiente de decaimiento, como se verá más adelante.

ANÁLISIS DE CURVA DE PERMEACIÓN

ENSAYO NRO 14 CURVA NRO 1 TRANSIENTE DE CRECIMIENTO
 COLUMNA = 1.159 CM ÁREA DE GENERACION=1.54 CM2 TIPO DE PROBLEMA = 0
 VELOCIDAD DE CÁRGA = 4.00 MM POR MINUTO SENSIBILIDAD = 0.027500 MICROAMPER POR MM
 CANTIDAD DE CÉLULAS = 6.496 MILIAMPERES POR CENTIMETRO CUADRADO
 COEFICIENTE DE ESTADO ESTACIONARIO INICIAL = 0.729 MICROAMP /CM2 AUMENTO = 0.0003509 MICROAMP /CM2 /SEG
 COLUMNA DE BASE = 0.107 MICROAMP/CM2 TEMPERATURA = 30.00 GRADOS CENTIGRADOS

N	TIEMPO SEC	I PERD. UA/CM2	I INF. UA/CM2	I/I INF	TAU	COEF. DIF CM2 / SEG	ERROR DIF CM2 / SEG	RMS2	I / L**2 SEG/CM2	J*L UA/CM	ATRASO SEG
1	270.	0.016	0.792	0.0226	0.0458	0.0	0.0	0.0	1.200E+04	0.003	0.0
2	300.	0.054	0.759	0.0671	0.0590	9.86E-06	0.0	0.9999	1.333E+04	0.098	165.4
3	345.	0.179	0.810	0.2207	0.0876	1.27E-05	1.78E-06	0.9996	1.533E+04	0.027	191.5
4	399.	0.313	0.820	0.3812	0.1155	1.33E-05	9.05E-07	0.9961	1.733E+04	0.047	195.8
5	424.	0.492	0.827	0.4850	0.1359	1.37E-05	7.04E-07	0.9971	1.867E+04	0.060	128.6
6	458.	0.4491	0.834	0.5670	0.1594	1.42E-05	7.53E-07	0.9958	2.000E+04	0.074	203.3
7	495.	0.596	0.845	0.6950	0.1912	1.47E-05	7.02E-07	0.9961	2.200E+04	0.068	207.3
8	530.	0.552	0.855	0.7625	0.2157	1.43E-05	5.79E-07	0.9974	2.400E+04	0.098	266.7
9	609.	0.718	0.867	0.8252	0.2475	1.43E-05	5.45E-07	0.9974	2.667E+04	0.108	263.2
10	675.	0.774	0.837	0.8723	0.2767	1.36E-05	6.45E-07	0.9939	3.000E+04	0.116	194.2
11	750.	0.822	0.904	0.9567	0.3128	1.30E-05	6.58E-07	0.9917	3.333E+04	0.123	164.6
12	709.	0.802	0.939	0.9604	0.3973	1.21E-05	5.60E-07	0.9938	4.000E+04	0.133	178.3
13	1000.	0.747	0.974	0.9716	0.4311	1.17E-05	6.84E-07	0.9851	4.067E+04	0.142	157.4
14	1092.	0.908	1.010	0.9786	0.4595	1.04E-05	7.78E-07	0.9725	5.333E+04	0.138	124.0

Fig. 9: Salida del programa FORTRAN para el transiente de permeación. Curva de crecimiento.

ANALISIS DE CURVA DE PERMEACION

CURVA NO 13 CURVA NO 1 TRANSIENTE DE DECAIMIENTO
 ESTUPO = 150 CM AREA DE GENERACION=1.54 CM2 TIPO DE PROYETA: 0
 VELOCIDAD DE CARGA = 4.00 MM POR MINUTO SENSIBILIDAD = 0.027500 MICROAMPER POR MM
 CORRIENTE DE GENERACION DURANTE LA CARGA = 6.496 MILLIAMPERES POR CENTIMETRO CUADRADO
 CORRIENTE DE ESTADO ESTACIONARIO = 1.322 MICROAMPER / CM2
 TEMPERATURA = 30.00 GRADOS CENTIGRADOS

R	TIEMPO SEG	I PERM. UA/CM2	I INF. UA/CM2	I/I INF	TAU	COEF. DIF CM2 / SEG	ERROR DIF CM2 / SEG	RMS2	T / L*2 SEG/CM2	U/L UA/CM	AIKASO SEG
1	45.	1.304	1.322	0.9865	0.0416	0.0	0.0	0.0	2.000E+03	0.176	0.0
2	75.	1.192	1.322	0.9014	0.0658	1.82E-05	0.0	1.0000	3.533E+02	0.179	-6.4
3	105.	1.027	1.322	0.7770	0.0882	1.75E-05	7.59E-07	0.9994	4.667E+03	0.154	-8.9
4	135.	0.866	1.322	0.6554	0.1070	1.66E-05	7.37E-07	0.9988	6.099E+03	0.130	-11.7
5	150.	0.804	1.322	0.6081	0.1175	1.63E-05	7.63E-07	0.9976	6.667E+03	0.121	-14.4
6	180.	0.688	1.322	0.5203	0.1345	1.56E-05	8.79E-07	0.9750	8.000E+03	0.103	-17.1
7	225.	0.554	1.322	0.4189	0.1574	1.45E-05	9.74E-07	0.9906	1.000E+04	0.083	-27.5
8	300.	0.402	1.322	0.3041	0.1705	1.31E-05	1.03E-06	0.9837	1.333E+04	0.060	-42.8
9	375.	0.309	1.322	0.2338	0.2173	1.18E-05	9.83E-07	0.9784	1.667E+04	0.046	-60.2
10	450.	0.245	1.322	0.1851	0.2410	1.09E-05	9.13E-07	0.9750	2.000E+04	0.037	-77.6
11	600.	0.166	1.322	0.1257	0.2804	9.61E-06	9.02E-07	0.9643	2.667E+04	0.025	-109.6
12	750.	0.129	1.322	0.0995	0.3136	8.57E-06	8.35E-07	0.9570	3.333E+04	0.019	-145.7
13	1050.	0.071	1.322	0.0541	0.3659	7.25E-06	7.95E-07	0.9399	4.667E+04	0.011	-212.7
14	1500.	0.035	1.322	0.0270	0.4361	6.05E-06	6.93E-07	0.9233	6.000E+04	0.005	-308.8

Fig. 10: Salida del programa FORTRAN para el transiente de permeación. Curva de decaimiento.

3.5. DETERMINACION DE LA ENERGIA DE INTERACCION HIDROGENO-TRAMPA Y DE N_x

La energía de interacción del hidrógeno con las trampas y el número de las mismas por unidad de volumen puede ser estimado a partir de la expresión matemática que vincula el coeficiente de difusión aparente D con la difusividad de la red, D_L . Como se mencionó en 2.2, cuando la concentración de hidrógeno es suficientemente pequeña $\theta_x \ll 1$, entonces

$$D \approx D_L \left(1 + K \frac{N_x}{N_L} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Como $K = \exp(-\Delta E_x / RT)$, aplicando logaritmos sobre (3.1) resulta:

$$\ln \left(\frac{D_L}{D} - 1 \right) = \frac{|\Delta E_x|}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{N_x}{N_L}$$

Realizando experiencias a distintas temperaturas sobre una misma probeta, es posible obtener los valores de D (ver 3.4.). Mediante el método de los cuadrados mínimos se determina el valor de la pendiente y la ordenada al origen de la curva $\ln \left[\frac{D_L}{D} - 1 \right]$ en función de la inversa de la temperatura, las cuales conducen a los valores de $|\Delta E_x|$ y de N_x , respectivamente.

El análisis de Oriani⁽⁵⁾ sobre la difusión y atrapamiento del hidrógeno en aceros exige numerosas condiciones sobre la probeta bajo estudio, entre ellas la existencia de un solo tipo de trampa. Los distintos tratamientos ter-

momecánicos, al variar la cantidad y/o las características de los defectos estructurales, permitirían acceder a muestras donde el efecto de un tipo de trampas prevalece sobre los demás. Debido a la dificultad de controlar cuidadosamente la microestructura, el valor de la energía de interacción del hidrógeno con las trampas será una superposición de los diferentes defectos presentes en la lámina de metal.

4. RESULTADOS

4.1. INFLUENCIA DEL GRADO DE DEFORMACION EN FRIO

En la Fig. 11 se muestran los transientes de crecimiento típicos para probetas con distinto grado de deformación en frío. En ordenadas se representa el cociente entre el flujo de hidrógeno medido al tiempo t , J , y el flujo en el estado estacionario, J_{∞} . En abscisas, se representa $\tau = D_L t/L^2$, parámetro adimensional definido en el APENDICE I, donde D_L es el coeficiente de difusión verdadero de la red y L el espesor de la lámina metálica. Debido a que el cargamiento de hidrógeno catódico no permite trabajar a temperaturas elevadas la determinación experimental del coeficiente de difusión verdadero no fue posible. En consecuencia, se tomó como coeficiente de difusión para el hidrógeno en hierro α el valor obtenido por Quick y Johnson⁽²⁰⁾:

$$D_L = (1,61 \pm 0,34) \times 10^{-3} \exp\{- (7,07 \pm 1,80) \text{ KJ/mol/RT} \} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

en un ámbito de temperaturas comprendidas entre 32 y 779 K. El método empleado por estos autores es el de los transientes de permeación utilizando la técnica de cargamiento por fase gaseosa. Los autores llegan a la conclusión que los datos obtenidos son consistentes con la ausencia de atrapamiento en el ámbito de temperaturas estudiado. Si bien el material utilizado por ellos (hierro Armco H.P.) es de mayor pureza que el del presente trabajo, se considera como coeficiente de difusión de la red "ideal", es decir, sin defectos.

En la Fig. 11 se observa que cuanto mayor es el grado de deformación, mayor es el tiempo necesario para desarrollar el transiente. Es de destacar que

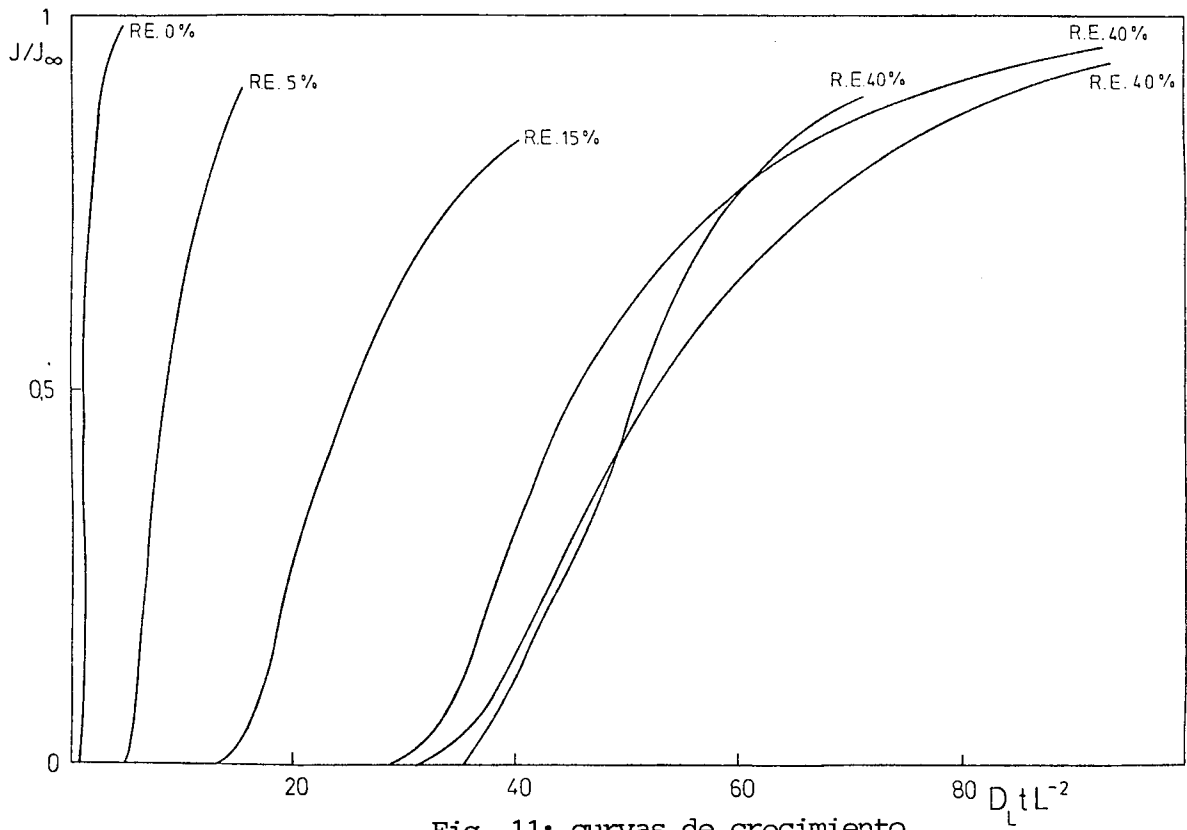


Fig. 11: curvas de crecimiento.

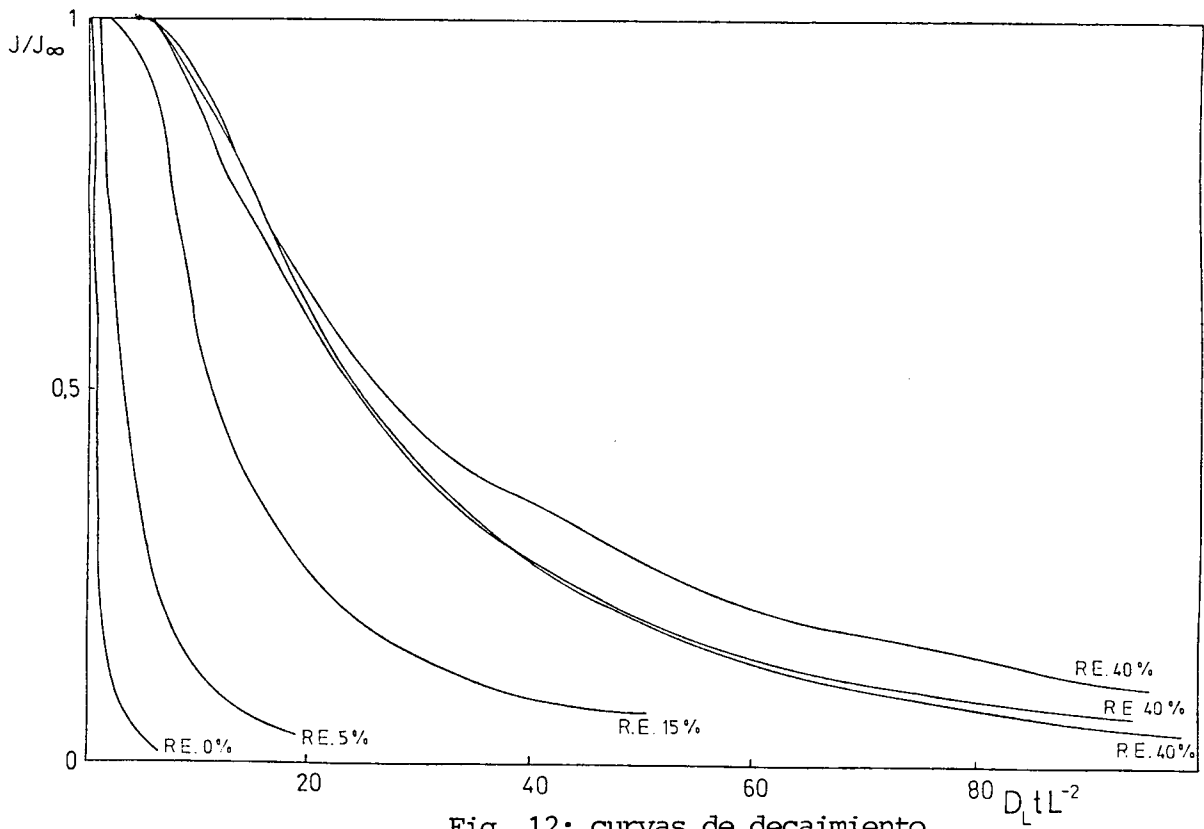


Fig. 12: curvas de decaimiento.

Fig. 11 y 12: Curvas de permeación para probetas con distinto grado de deformación en frío.

a fin de independizarse del efecto del espesor que varía para los distintos grados de deformación, el tiempo representado en el eje de las abscisas se ha normalizado respecto del espesor de la lámina L , de manera tal que si todas las probetas tuvieran la misma difusividad aparente, todas las curvas de permeación deberían coincidir. Esto último no ocurre: por el contrario, el tiempo necesario para desarrollar el transiente aumenta con grados crecientes de deformación en frío. Esto indica una disminución de la difusividad aparente con el aumento del grado de deformación. En particular, se observa que el valor de la variable τ en el momento en que comienza a detectarse hidrógeno permeado, aumenta en 2 órdenes de magnitud al comparar un material no deformado con uno de 40% de reducción de espesor (R.E.).

Analizando los transientes de decaimiento, Fig. 12, se obtienen resultados equivalentes sobre el efecto de los distintos grados de deformación, si bien el tiempo en que comienza a decaer el flujo de hidrógeno también aumenta en 2 órdenes de magnitud aproximadamente entre la muestra de 0% y 40% de R.E., estos son bastante menores que los que se observan en los transientes de crecimiento.

4.2. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TERMICO

En la Fig. 13 se observa el efecto del tratamiento térmico (1 hora a 593 K) de alivio de tensiones sobre las probetas previamente deformadas en frío.

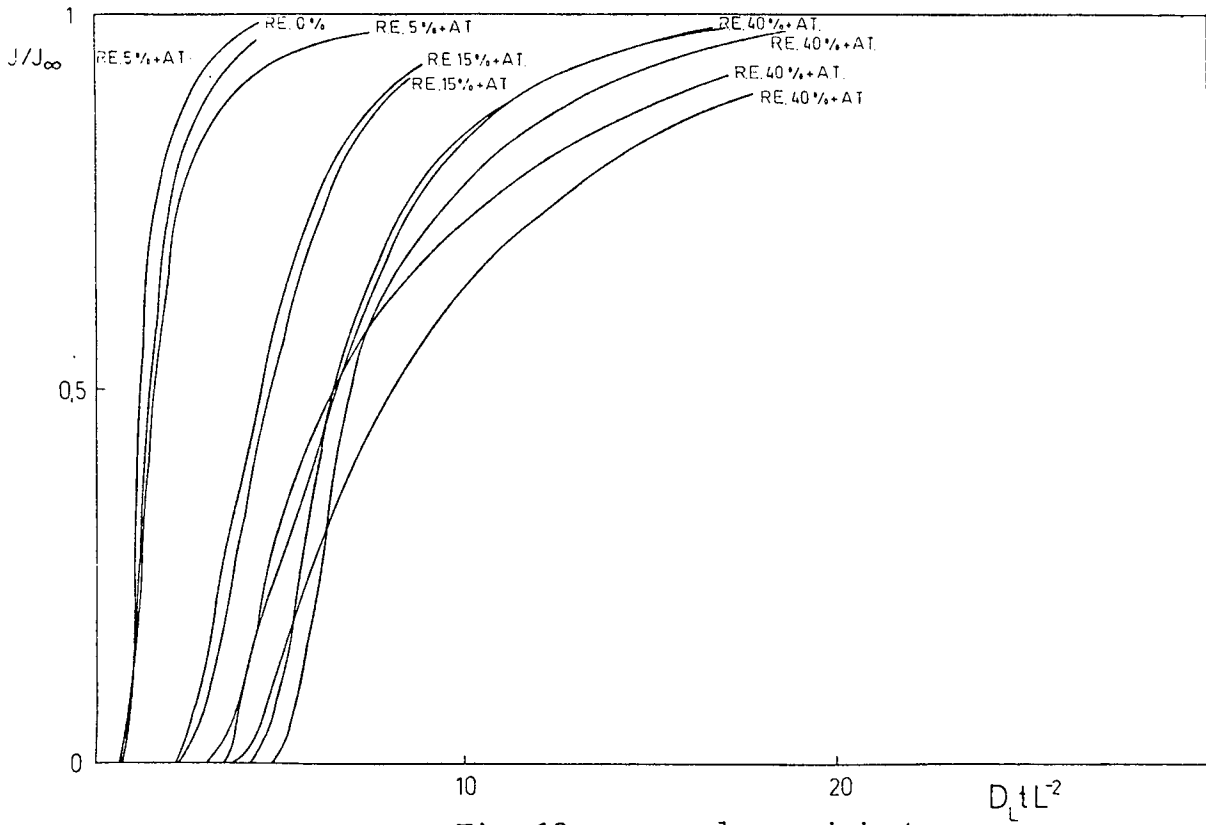


Fig. 13: curvas de crecimiento.

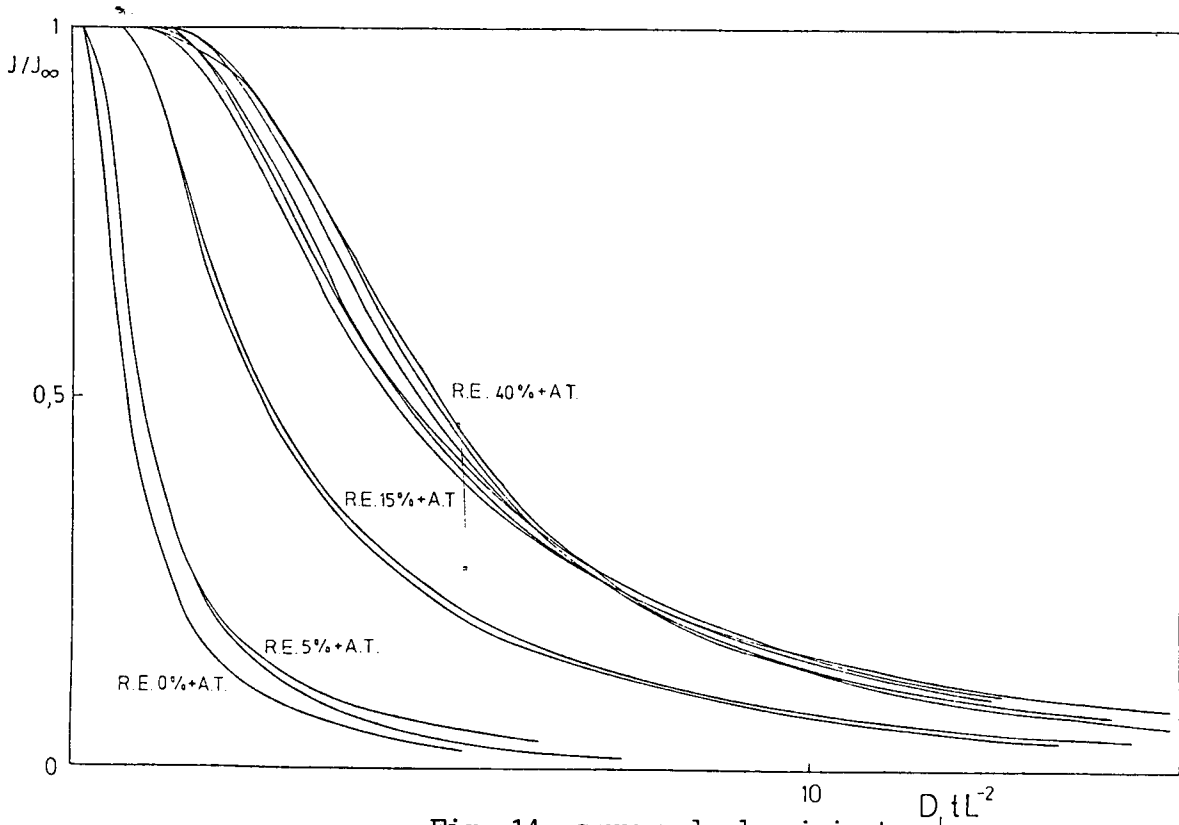


Fig. 14: curvas de decaimiento.

Fig. 13 y 14: Curvas de permeación para probetas con distinto grado de deformación en frío y posterior alivio de tensiones.

Como en el caso de las probetas deformadas en frío sin alivio de tensión, 4.1., se observa que el tiempo necesario para desarrollar el transiente también aumenta con el grado de deformación previo, si bien se reducen marcadamente con respecto a los mencionados anteriormente. En particular, analizando el tiempo necesario para que se inicie la permeación propiamente dicha, en el caso de la probeta con 40% de deformación no sobrepasa más que en un orden de magnitud al tiempo involucrado en el comienzo de la permeación a una probeta de 0% de R.E.

El tratamiento térmico no elimina completamente el efecto de la deformación en frío. Esto es particularmente evidente para las deformaciones más intensas de 15% y 40% de R.E. En cambio en el caso de la deformación del 5%, las curvas se aproximan bastante a la del material no deformado, como si para este grado de deformación el material recobrara sus características originales.

Las curvas de decaimiento de las probetas con alivio de tensión exhiben un comportamiento similar a las de crecimiento (Fig. 14), si bien los tiempos involucrados en la iniciación de los transientes son menores comparados con los del crecimiento. (Tabla III)

La coincidencia entre las curvas de permeación para un determinado tipo de probeta puede apreciarse en las Fig. 13 y 14. La técnica de medición empleada tiene una aceptable reproducibilidad, sobre todo en los transientes de decaimiento.

Las Fig. 15 y 16 resumen las consideraciones anteriores, observándose claramente cómo la deformación en frío disminuye marcadamente la difusividad

	τ_0 (crecimiento)		τ_0 (decaimiento)	
	S.A.T.	C.A.T.	S.A.T.	C.A.T.
0%	0,7	—	0,1	—
5%	4	0,7	0,9	0,1 - 0,2
15%	13,5-20,3	2,1 - 2,2	2	0,6
40%	28,8-30,9	3,2 - 3,7	4,9 - 5,8	1,1 - 1,6

Tabla III: Tiempos normalizados correspondientes a la aparición de hidrógeno del lado de detección para los transientes de crecimiento y decaimiento para probetas con distinto grado de deformación en frío. R.E.: reducción de espesor. S.A.T.: sin alivio de tensión; C.A.T.: con alivio de tensión.

R.E.	1° curva	2° curva	3° curva
0%	1	0,7	—
5%	6,5	4	—
15%	20,6	13,5	—
40%	46	30,8	35,2
5% + A.T.	1,3	0,8	0,8
15% + A.T.	2,7	2,1	2,2
40% + A.T.	4,4	3,4	—

Tabla IV: Ejemplos de tiempos normalizados típicos correspondientes a la aparición de hidrógeno del lado de detección para el primer transiente y los siguientes. A.T.: alivio de tensión.

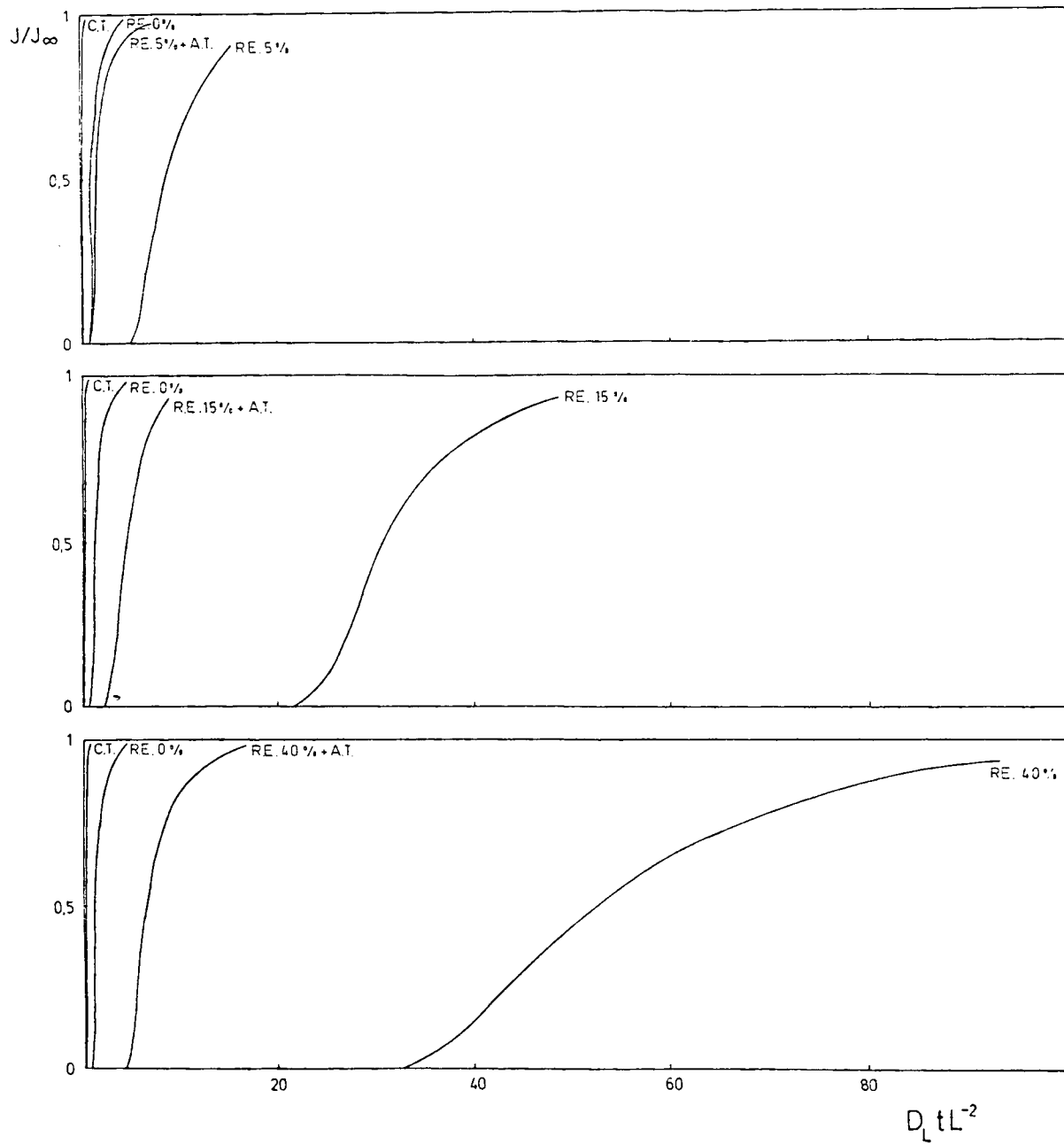


Fig. 15: Curvas de permeación de hidrógeno (transiente de crecimiento) para probetas con distinto grado de deformación con y sin posterior alivio de tensiones. C. T.: curva teórica (sin trampas).

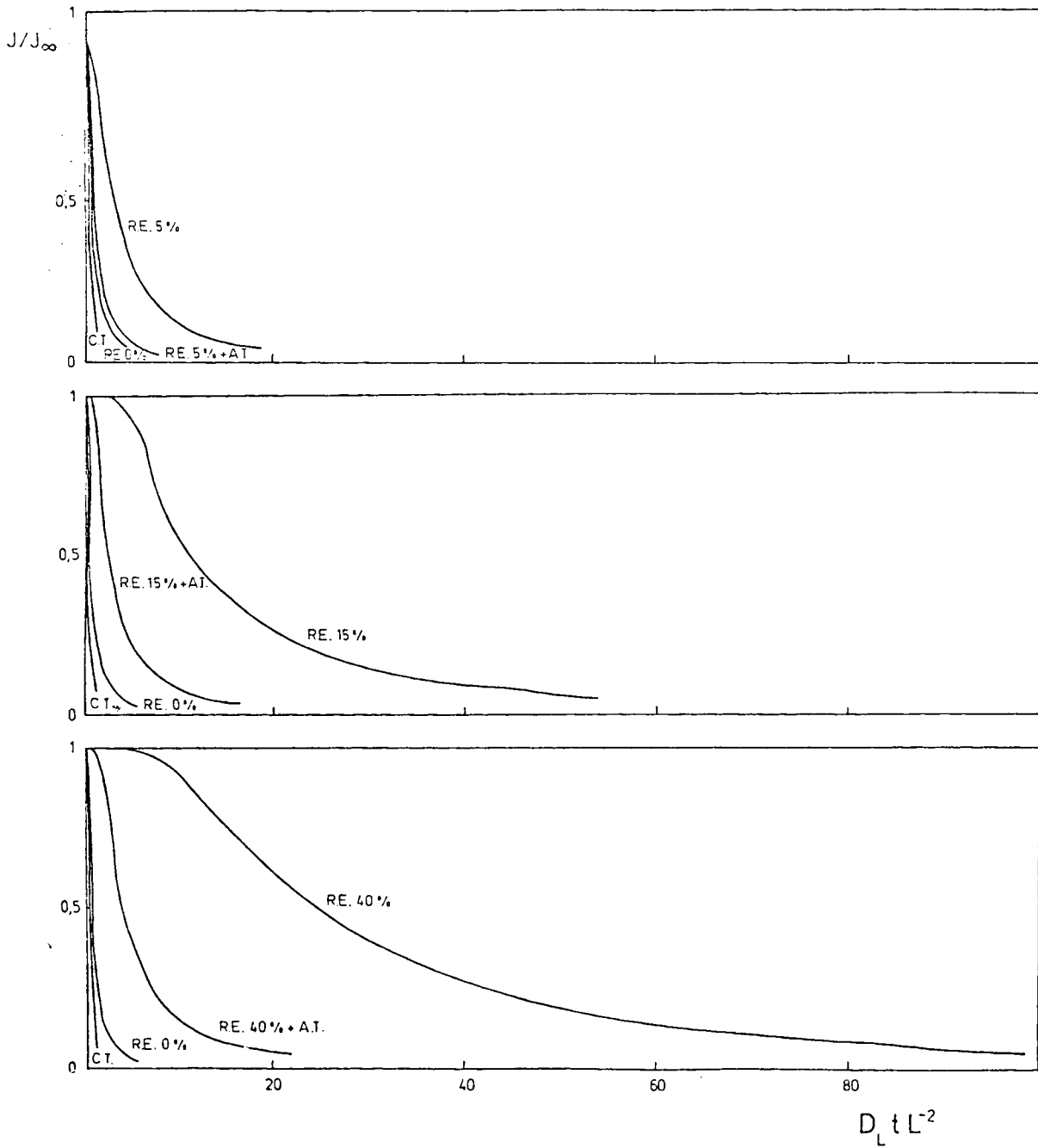


Fig. 16: Curvas de permeación de hidrógeno (transiente de decaimiento) para probetas con distinto grado de deformación con y sin posterior alivio de tensiones. C. T.: curva teórica (sin trampas).

aparente, mientras que el posterior tratamiento de alivio de tensiones tiene el efecto inverso, tendiendo a llevar este parámetro a los valores originales. Además se puede ver que, a medida que el grado de deformación en frío aumenta, la forma del transiente se desvía cada vez más de la forma esperada para una difusión intersticial pura obtenida de las ecuaciones (A.1) ó (A.2), según corresponda, del APENDICE I. Aún la probeta que se considera sin deformación (R.E.: 0%) presenta variaciones ya que, como se ha mencionado en 2.3., por más cuidado que se tenga en la preparación de las muestras, los defectos están presentes en todos los cristales.

4.3. DIFERENCIAS ENTRE EL PRIMER Y LOS SUBSIGUIENTES TRANSIENTES DE CRECIMIENTO

Las Fig. 17,18,19,20,21,22 y 23 muestran cómo el primer transiente de crecimiento, en una probeta exenta de hidrógeno, tarda mucho más en desarrollarse que los transientes subsiguientes. Esto se observa en todas las probetas ensayadas siendo mayor el retraso del primer transiente para las probetas deformadas en frío sin tratamiento térmico.

Cuando se intenta establecer una correlación entre el modelo teórico (ver APENDICE I) y el primer transiente de crecimiento, ésta resulta aceptable únicamente si se supone que debe pasar un tiempo t_0 desde la iniciación de la carga hasta el momento en que comienza efectivamente el proceso de difusión. Este "tiempo de retardo", t_0 , se considera que está ligado a las trampas de mayor energía y por ende al mayor grado de irreversibilidad.

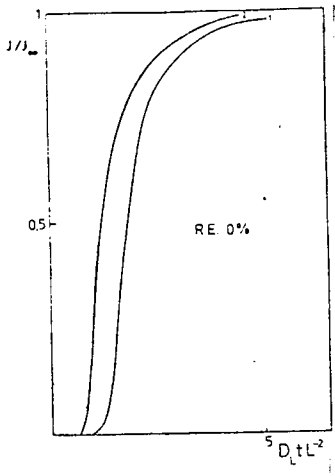


Fig. 17

Fig. 17, 18, 19, 20, 21, 22 y 23: Comparación entre el primer transiente y los subsiguientes.

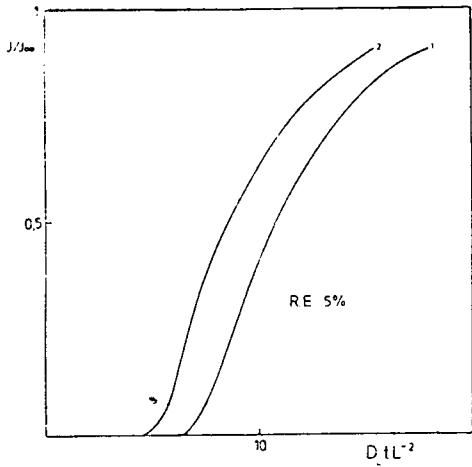


Fig. 18

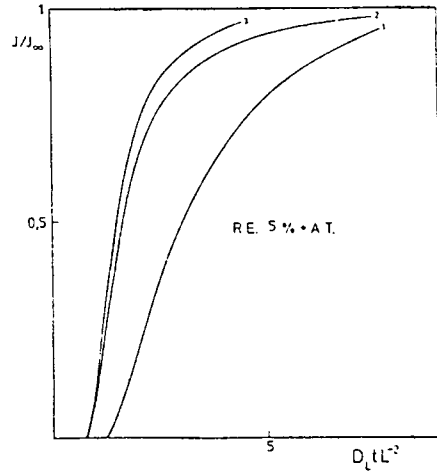


Fig. 21

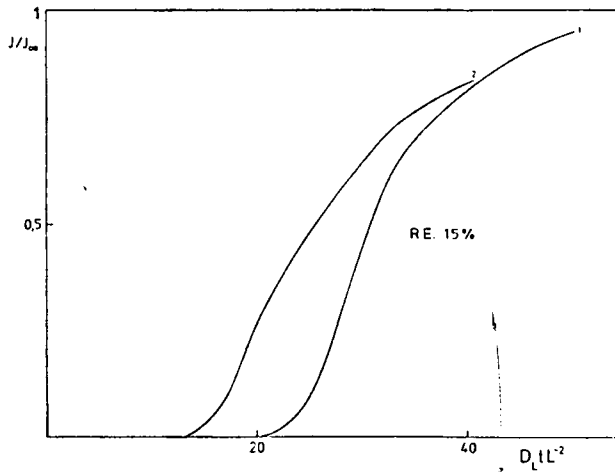


Fig. 19

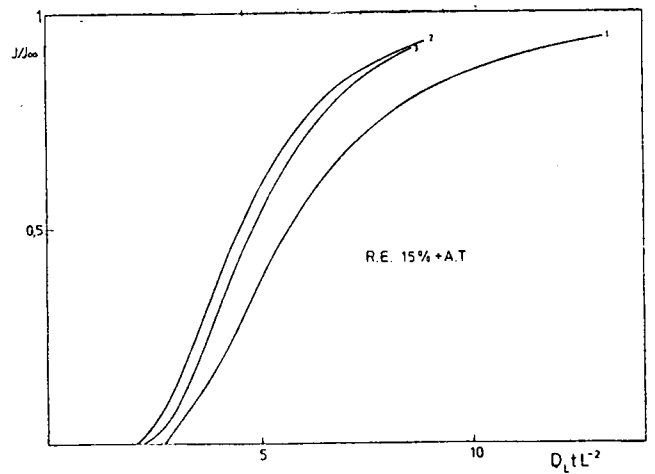


Fig. 22

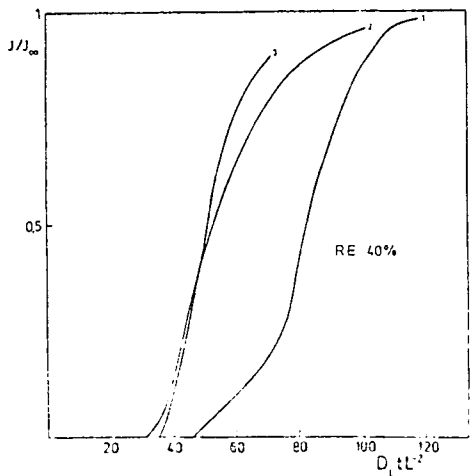


Fig. 20

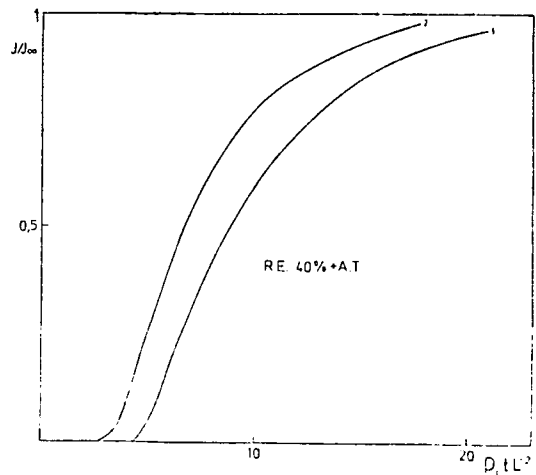


Fig. 23

En la Tabla IV se muestran valores obtenidos para $\tau_o = D_L t_o / L^2$, es decir, τ especializado en el tiempo de retardo t_o , del primer transiente y de los siguientes.

Se observa que para los siguientes transientes de crecimiento el valor de τ_o es menor (para todos los casos el retraso es del orden de un 60 - 70% con respecto al primer transiente) si bien en todos los casos definitivamente positivo. En el caso de las muestras en que se obtuvo un tercer transiente (Fig. 20, 21 y 22), se ve cómo su tiempo de iniciación de la permeación coincide con el de la segunda curva. La reproducibilidad de los transientes sucesivos es importante pues sugiere que las trampas no son introducidas ni aumentadas durante la carga. Además, se comprobó cualitativamente que cuanto mayor es el intervalo de tiempo entre dos cargas sucesivas (cuando el transiente siguiente no se realiza justo cuando el anterior llega nuevamente a la línea de base, sino después de pasadas varias horas), mayor es el t_o .

Todo esto indica que el retardo de los transientes de crecimiento está relacionado con la ocupación de trampas con un cierto grado de irreversibilidad las que una vez ocupadas tardan varias horas en vaciarse o bien permanecen ocupadas indefinidamente.

4.4. TRANSIENTES DE DECAIMIENTO

Para todos los transientes estudiados se observó que la correlación entre los transientes de decaimiento y el modelo teórico es más pobre a medida

que la curva se extiende hacia tiempos prolongados. Esto llevó a la conclusión de que sólo la primera parte de la curva es representativa de un proceso de difusión pura.

En la Fig. 24 se muestra un transiente de decaimiento típico, juntamente con la curva teórica ajustada a la primera parte de la curva experimental. Esto último se logra graficando la curva que responde a la leyes de Fick con un coeficiente de difusión obtenido de los primeros puntos de la curva de decaimiento. Se observa que, a tiempos largos, la evolución del flujo de hidrógeno es más lenta que lo que predice el modelo. Esto se atribuye a que la difusión ya no es el paso controlante del proceso, sino también interviene la cinética del pasaje de hidrógeno de las trampas de alta energía que liberan hidrógeno en forma más lenta a la red. La razón por la que se eligen los primeros puntos de la curva de decaimiento para el cálculo de D se debe a que los primeros instantes del desgasado estas trampas profundas, relativamente irreversibles, estarían llenas y no obstaculizarían la difusión. En estas condiciones la difusión sólo estaría influenciada por las trampas reversibles, es decir aquellas que se ajustan a la hipótesis de Oriani.

Otros efectos podrían también explicar este retraso en la salida de hidrógeno como: a) no tener un grado de ocupación bajo de trampas reversibles como requiere la expresión de Oriani; b) existencia de una resistencia en la interfase metal - solución de carga para la salida del hidrógeno.

a) es improbable como se verá en 4.7 mientras que la capa de Pd impedirá que ocurra b).

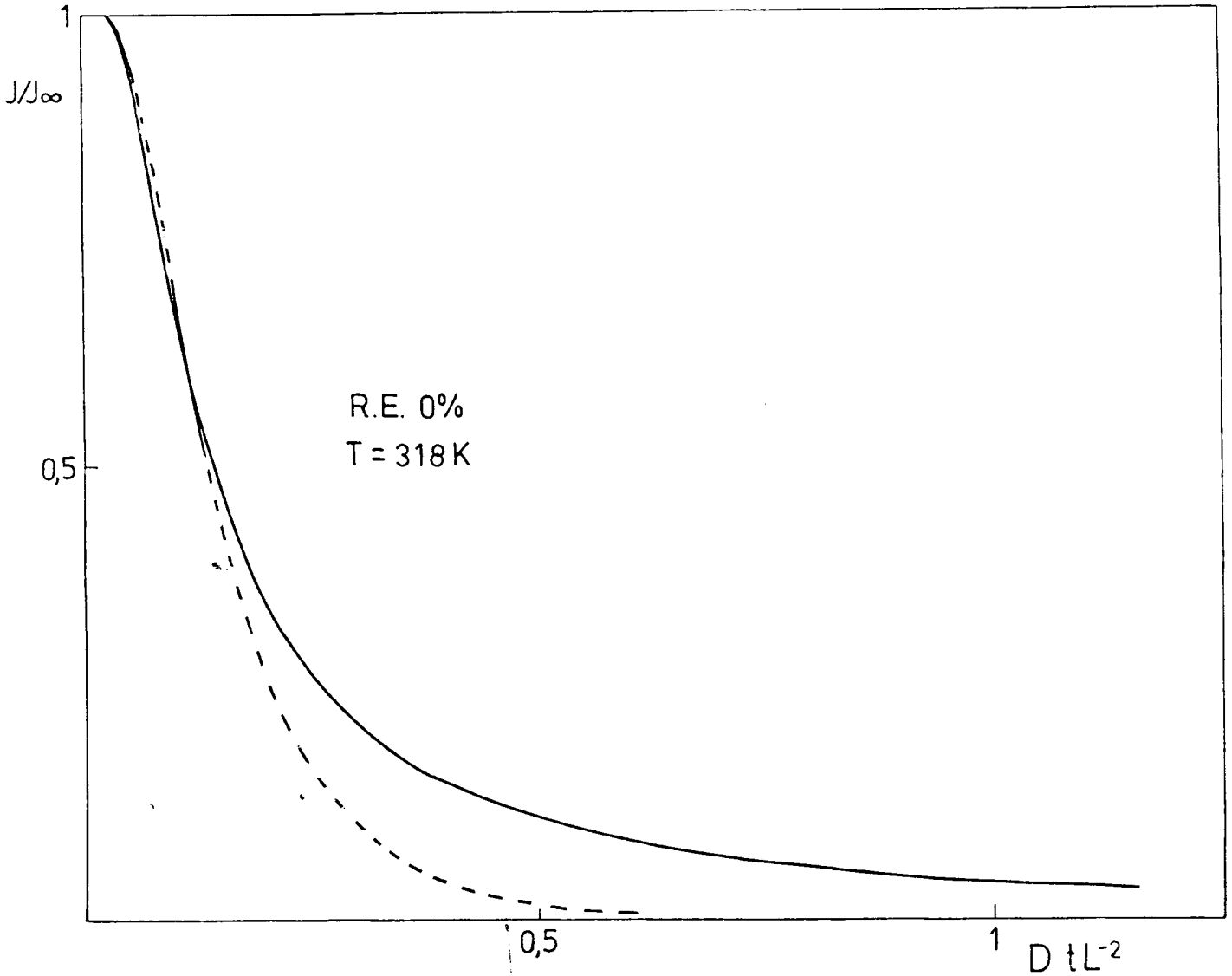


Fig. 24: Comparación entre la curva experimental y la predicha por las leyes de Fick en un transiente de decaimiento típico.

--- Curva teórica.

— Curva experimental.

4.5. DIFUSIVIDAD APARENTE

La probable existencia de trampas de alta energía, de las cuales el hidrógeno sale con cierta dificultad, contradice el postulado de Oriani⁽⁵⁾. El efecto de las trampas no reversibles se manifiesta mayormente en el transiente de crecimiento y en la última parte del transiente de decaimiento. Sobre la base de estas consideraciones, se determinó la difusividad aparente, D , a partir de la primera parte de la curva de decaimiento. La difusividad aparente se obtuvo como parámetro de ajuste entre los datos experimentales y el modelo teórico empleando un método de regresión como se mencionó en 3.4.

Se estima que la difusividad aparente solo está afectada por las trampas reversibles, es decir aquellas que se encuentran en equilibrio local.

En la Fig. 25 se representan las difusividades aparentes obtenidas por este método. El efecto de los tratamientos termomecánicos sobre la difusividad aparente ya fue descrito en 4.1. y 4.2.

Se considera que este método para determinar las difusividades aparentes permite aplicar el modelo de Oriani a los resultados.

4.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En la Fig. 26 se muestran los transientes de crecimiento de ensayos de permeación realizados a distintas temperaturas (303, 318, 333 y 348 K) sobre una probeta sin reducción de espesor. Para poder comparar el efecto de la tem-

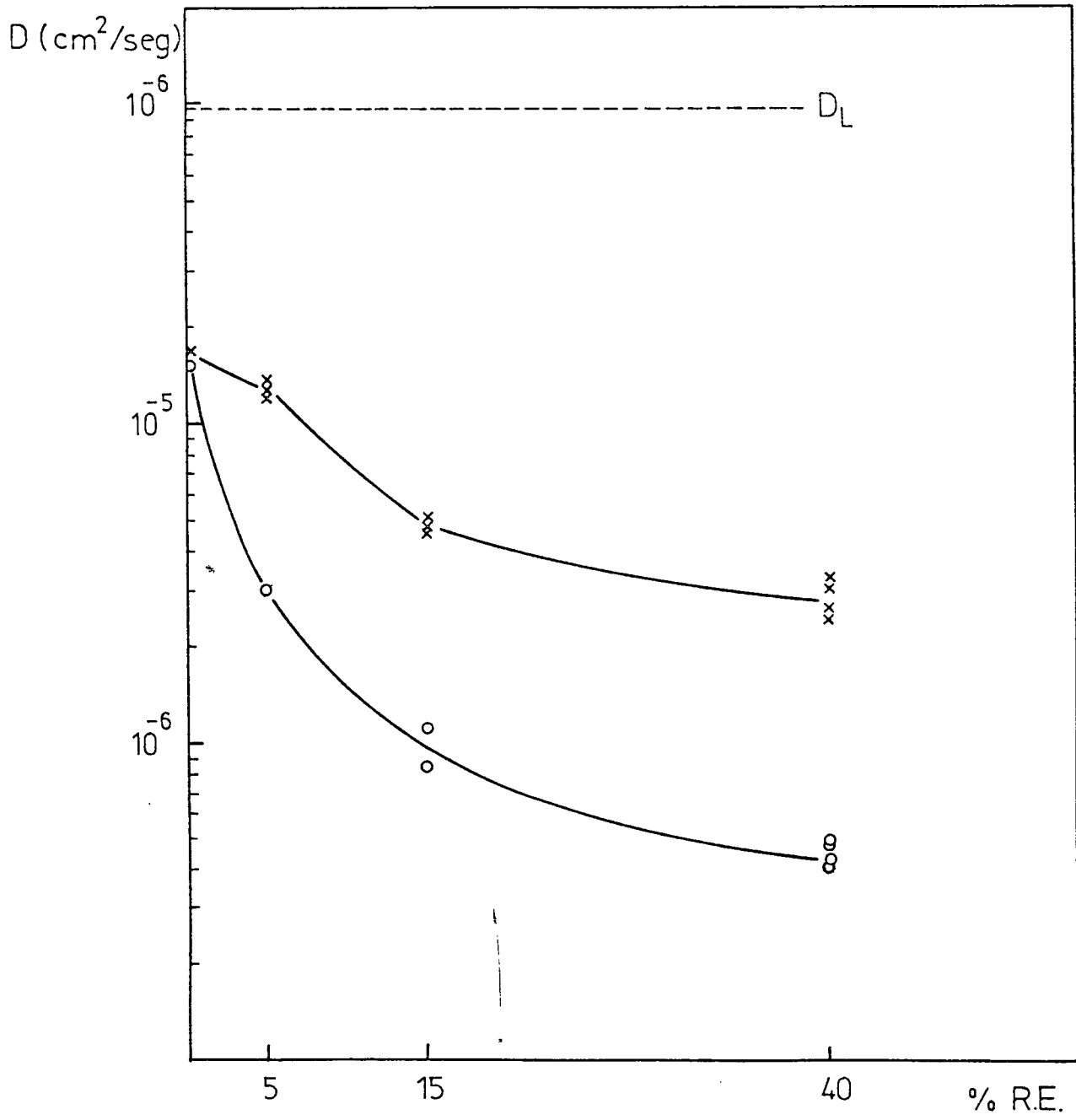


Fig. 25: Difusividad aparente de hidrógeno en acero ASTM A516 grado 60 con distinto grado de deformación en frío.

× : con posterior alivio de tensiones.

° : sin posterior alivio de tensiones.

peratura sobre la difusión en probetas con diferentes tratamientos termomecánicos, se eligieron para realizar las experiencias, las muestras con mayor grado de deformación, o sea, 40% de R.E. con y sin alivio de tensión. Los transientes de crecimiento se observan en las Fig. 27 y 28 y los de decaimiento en las Fig. 29, 30 y 31.

Para una misma probeta, se observa un aumento de la corriente en el estado estacionario, J_{∞} , con el aumento de la temperatura debido a un incremento de la solubilidad en la red y del coeficiente de difusión aparente ($J_{\infty} = DC_0/L$) El aumento de este coeficiente con la temperatura está de acuerdo con lo predicho por la teoría de Oriani⁽⁵⁾ ya que según la ecuación (2. 3) el coeficiente de difusión aparente está dado por:

$$D \approx \frac{D_L}{1 + K \frac{N_x}{N_L}}$$

El aumento de D se ve favorecido tanto por el descenso de K como por el ascenso de D_L con el incremento de la temperatura.

Como se mencionó en 3.5. se puede estimar el valor de la diferencia entre la energía de un sitio normal y la energía de un sitio extraordinario, ΔE_x , y el número de trampas por unidad de volumen, N_x , del valor de la pendiente y de la ordenada al origen de la curva $\ln(D_L/D - 1)$ en función de la inversa de la temperatura.

En la Tabla V se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada temperatura y mediante el método de los cuadrados mínimos se obtiene

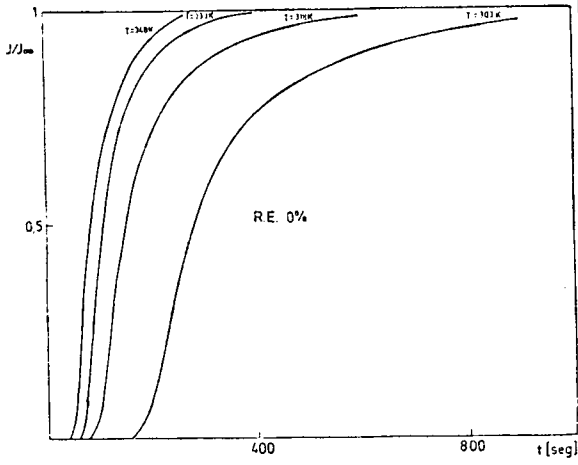


Fig. 26

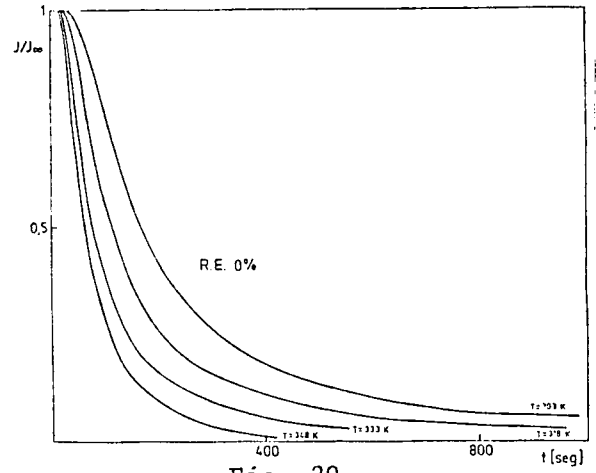


Fig. 29

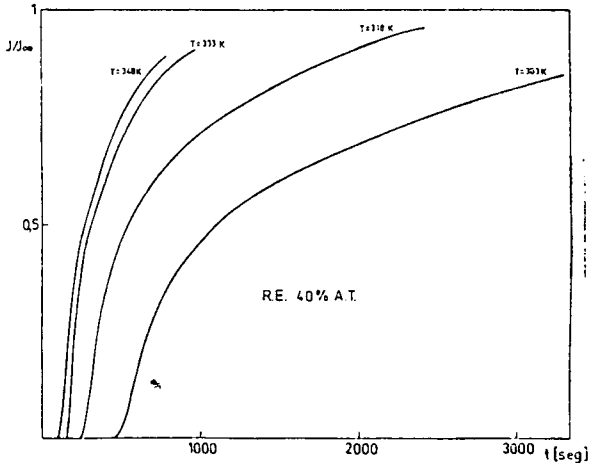


Fig. 27

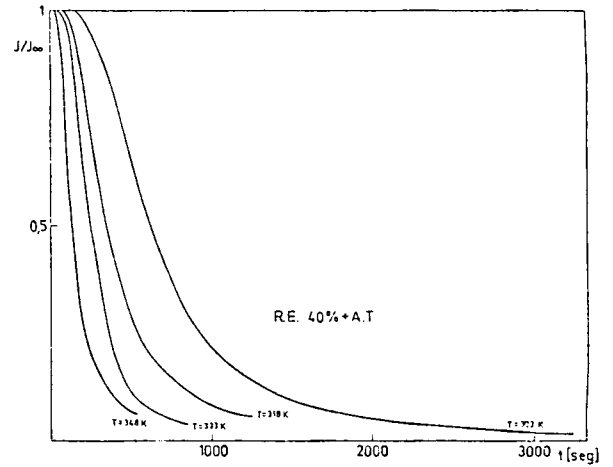


Fig. 30

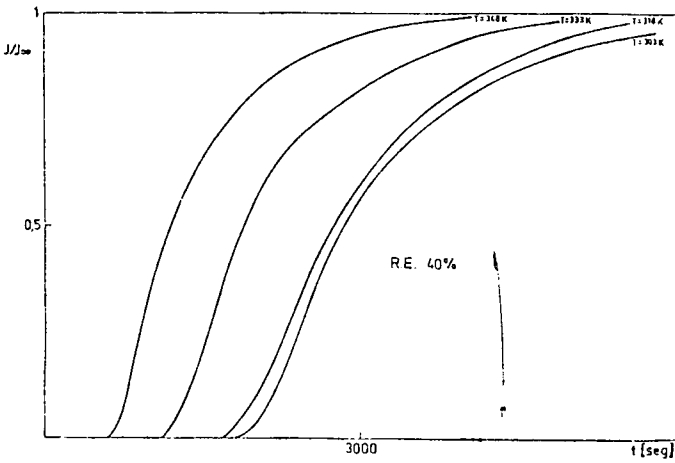


Fig. 28

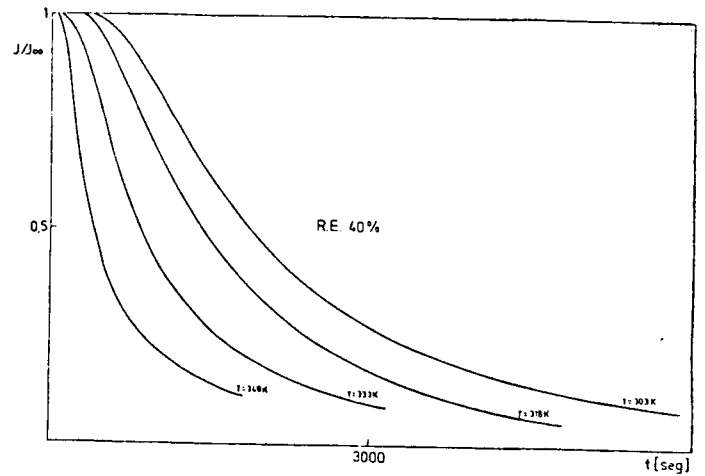


Fig. 31

Fig. 26, 27, 28, 29, 30, 31: Efecto de la temperatura sobre la permeación de hidrógeno.

T [K]	D_L [cm ² /seg]	$D_{0\%}$ [cm ² /seg]	$D_{40\% + AT}$ [cm ² /seg]	$D_{40\%}$ [cm ² /seg]
303	$(9,72 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(1,65 \pm 0,08) \times 10^{-5}$	$(3,19 \pm 0,14) \times 10^{-6}$	$(5,05 \pm 0,25) \times 10^{-7}$
318	$(1,11 \pm 0,06) \times 10^{-4}$	$(2,54 \pm 0,15) \times 10^{-5}$	$(5,56 \pm 0,26) \times 10^{-6}$	$(7,02 \pm 0,33) \times 10^{-7}$
333	$(1,25 \pm 0,07) \times 10^{-4}$	$(3,60 \pm 0,15) \times 10^{-5}$	$(8,39 \pm 0,38) \times 10^{-6}$	$(1,30 \pm 0,06) \times 10^{-6}$
348	$(1,40 \pm 0,08) \times 10^{-5}$	$(4,78 \pm 0,20) \times 10^{-5}$	$(1,39 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	$(2,07 \pm 0,12) \times 10^{-6}$

$D_{0\%}$: Coeficiente de difusión aparente para una probeta con 0% de R.E.

$D_{40\% + AT}$: Coeficiente de difusión aparente para una probeta con 40% de R.E. + A.T.

$D_{40\%}$: Coeficiente de difusión aparente para una probeta con 40% de R.E.

Tabla V: Valores de los coeficientes de difusión obtenidos a partir de los ensayos de permeación realizados sobre probetas con distinto grado de deformación para varias temperaturas.

DEFORMACION	$ \Delta E_x $ [KJ/mol]	N_x [cm ⁻³]
0%	$18,1 \pm 0,4$	$(9,7 \pm 2,1) \times 10^{20}$
40% + A.T.	$22,3 \pm 1,1$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{21}$
40%	$21,2 \pm 2,1$	$(1,2 \pm 0,9) \times 10^{22}$

Tabla VI: Valores obtenidos para la diferencia de energía entre trampa y sitio intersticial, $|\Delta E_x|$, y para la densidad de trampas, N_x , para probetas con distintos tratamientos termomecánicos.

el valor de $|\Delta E_x|$ y N_x como indica la Tabla VI. En la Fig. 32 se muestra la función $\log(D_L/D - 1)$ en función de $1/T$ para el ámbito de temperaturas estudiado.

Para las probetas de 0% y 40% de R.E. más alivio de tensión se observa una aceptable relación lineal entre $\ln(D_L/D - 1)$ y $1/T$.

En el caso de las probetas de 40% de R.E. con y sin alivio de tensiones se observa que la energía en ambos casos es aproximadamente del mismo orden. La densidad de trampas, N_x , en cambio, se ve aumentada en un orden de magnitud en el material sin alivio de tensión.

4.7. FUGACIDAD EQUIVALENTE PARA LA CARGA DE HIDROGENO Y FRACCION DE OCUPACION DE TRAMPAS

En las técnicas de cargamiento por fase gaseosa se fija la fugacidad de hidrógeno sobre la muestra, f , quedando así fija la concentración sobre el lado de entrada, C_o , ya que se verifica la ley de Sievert: $C_o = S \sqrt{f}$ donde S es una constante de proporcionalidad.

Es posible relacionar el flujo de hidrógeno en el estado estacionario obtenido por el método electroquímico, con la fugacidad en el lado de generación, por medio del coeficiente de permeabilidad, ϕ ,⁽²¹⁾

$$\phi = \frac{J_{\infty} L}{\sqrt{f}}$$

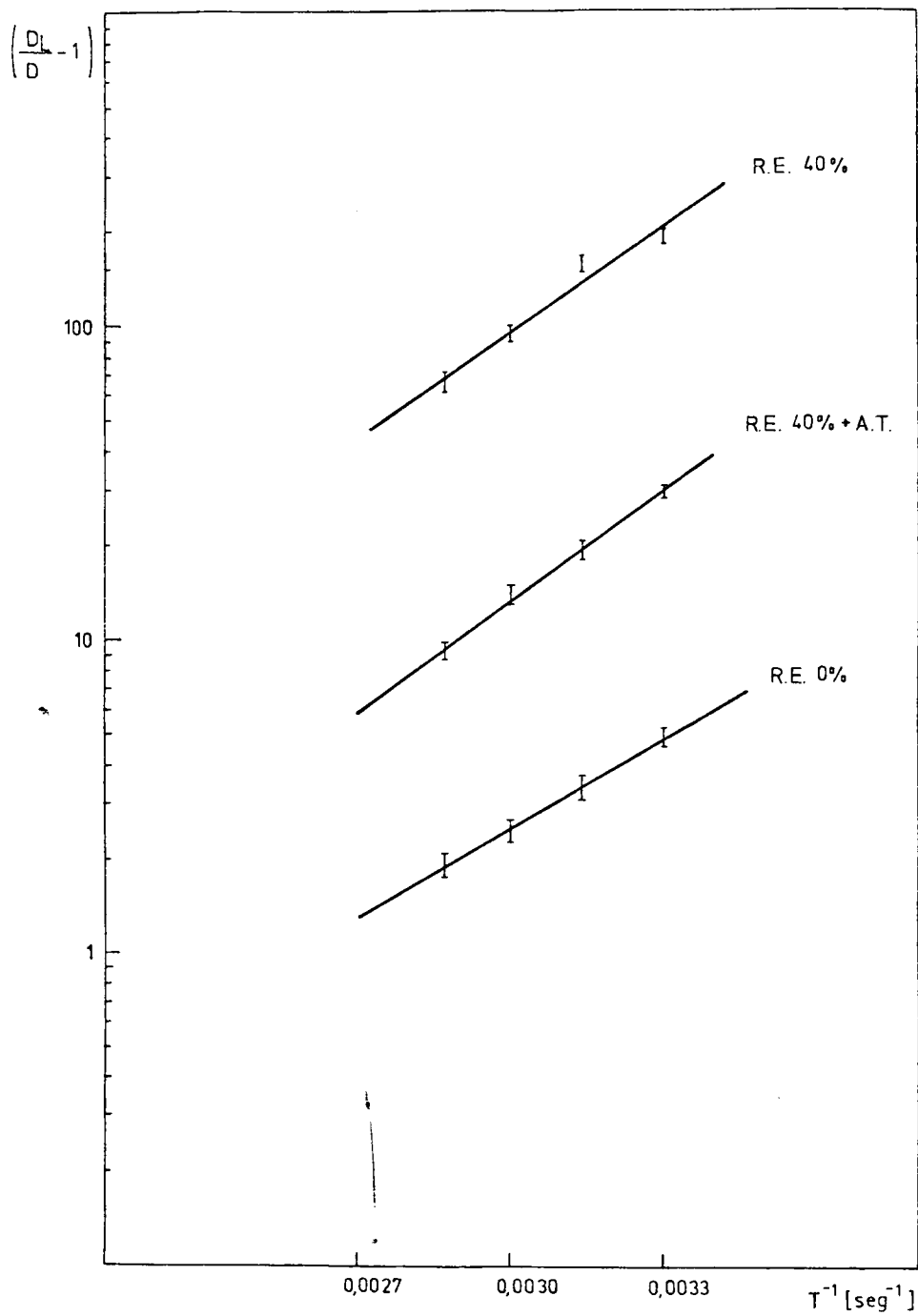


Fig. 32: Representación de $D_L/D - 1$ en escala logarítmica en función de la inversa de la temperatura.

Este coeficiente ha sido medido por A. J. Kunnick y H. H. Johnson⁽³¹⁾:

$$\phi = 8,2 \times 10^{14} \exp(-35,6 \pm 2,5 \text{ KJ/mol RT}) \text{ atom H/cm seg } \sqrt{\text{Pa}}$$

válido entre 273 K y 1173 K.

En la Tabla VII se muestran los valores de fugacidad. Se consideran bajas fugacidades aquellas cuyo valor no excede de 10 MPa. Por lo tanto, las condiciones de carga empleadas en estos ensayos son suaves, lo cual es necesario para estudiar el fenómeno de atrapamiento (ver 2.2.). La diversidad en los valores de fugacidad confirma el hecho que al fijar una corriente en el lado de generación se impone la cantidad global de hidrógeno descargado pero no la cantidad que penetra efectivamente en el metal. La mayor parte del hidrógeno adsorbido en la probeta se recombina y se libera en forma de H₂. Si por algún motivo (presencia de impurezas en la solución, cambios en el estado superficial del metal, presencia de vestigios de óxido sobre el metal) la cinética de esta última reacción cambia, la cantidad de hidrógeno molecular liberado se vería alterada, cambiando así la concentración de hidrógeno adsorbido en el lado de entrada.

En la Tabla VII también se observa que las experiencias de difusión se realizaron dentro del dominio requerido por las expresiones de Oriani (θ_x , $\theta_L \ll 1$). Los valores de la fracción de ocupación para el lado de carga θ_x° se obtuvieron de la expresión $\theta_x^\circ = K \theta_L^\circ / (1 + K \theta_L^\circ)$ donde θ_L° se calculó a partir del flujo de hidrógeno en el estado estacionario J_∞ teniendo en cuenta que

$$J_\infty = D_L \theta_L^\circ N_L / L.$$

T [K]	J_{∞} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	C_L° [cm^{-3}]	θ_L°	θ_X°	K	C_X° [cm^{-3}]	f [MPa]
303	2,3	$1,3 \times 10^{16}$	$5,0 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-4}$	7045,6	$3,8 \times 10^{17}$	4,6
318	4,3	$2,2 \times 10^{16}$	$8,4 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-4}$	4638,9	$4,3 \times 10^{17}$	4,2
333	11,3	$5,1 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-4}$	3171,5	$6,9 \times 10^{17}$	8,7
348	12,3	$4,9 \times 10^{16}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-4}$	2240,5	$4,7 \times 10^{17}$	3,4

Tabla VII: Ejemplos de valores obtenidos para la corriente en el estado estacionario, J_{∞} , para las concentraciones en la superficie de la muestra del hidrógeno en la red y en las trampas, C_L° y C_X° , para la fracción de ocupación de red y trampas, θ_L° y θ_X° , para la constante de equilibrio, K y para la fugacidad en el lado de entrada de hidrógeno, f, en muestras con 40% de R.E. + A.T (tabla superior) y con 40% de R.E. (tabla inferior).

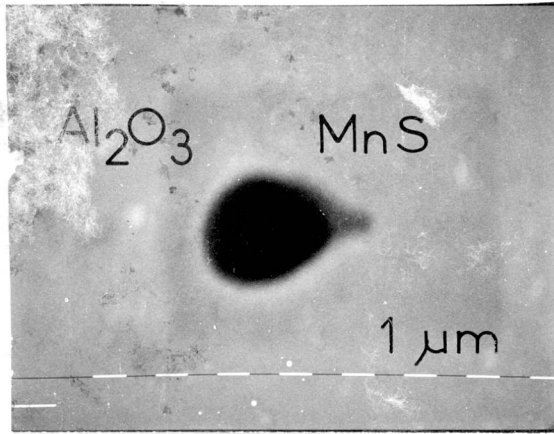
T [K]	J_{∞} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	C_L° [cm^{-3}]	θ_L°	θ_X°	K	C_X° [cm^{-3}]	f [MPa]
303	3,6	$1,9 \times 10^{16}$	$7,7 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-4}$	4445,7	$4,1 \times 10^{18}$	10,2
318	2,7	$1,4 \times 10^{16}$	$5,3 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-4}$	2991,3	$1,9 \times 10^{18}$	1,7
333	7,1	$3,2 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-4}$	2085,9	$3,0 \times 10^{18}$	3,4
348	10,1	$4,1 \times 10^{16}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-4}$	1500,5	$2,9 \times 10^{18}$	2,3

4.8. EXAMEN MICROSCOPICO

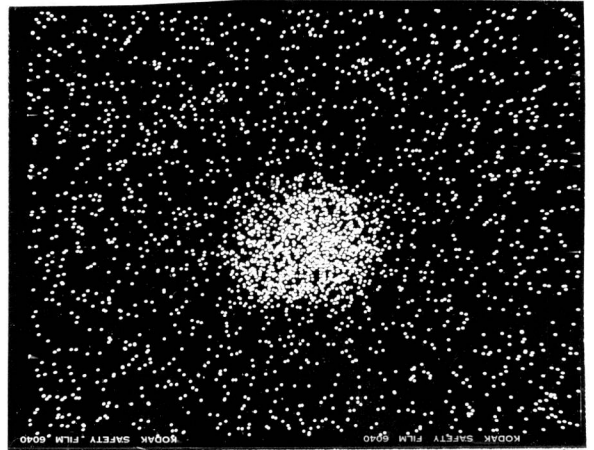
El examen microscópico de las muestras con distintos tratamientos termomecánicos se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido. Se observaron inclusiones de Al_2O_3 junto con MnS (Fotos 1 y 2). También se encontraron pozos aislados en cuyo interior contenían elementos distintos del hierro que probablemente se deban a trozos de inclusiones desprendidas en el pulido. En las Fotos 3,4 y 5 se muestran inclusiones cuya composición se especifica en las mismas. La mayor parte de las inclusiones son de Al_2O_3 y en pocos casos se las observó decohesionadas (Foto 6).

Analizando el número, forma y composición química de las inclusiones, esta última mediante un análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX), no se observaron cambios de una probeta a otra.

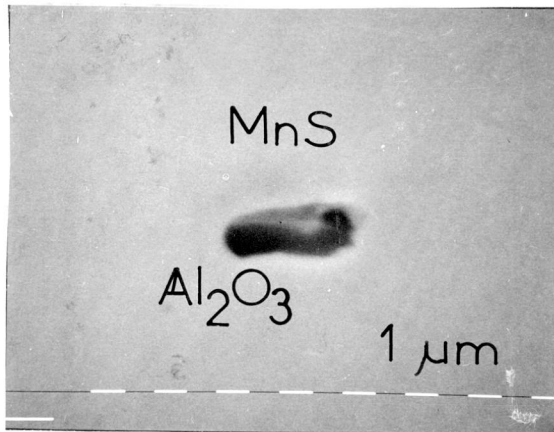
Tampoco se observaron diferencias en la cantidad o tamaño de las microcavidades o zonas decohesionadas junto a las inclusiones al comparar probetas con distintos tratamientos.



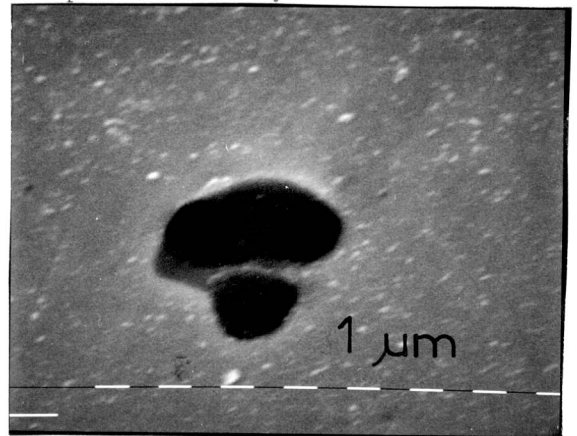
(1): Inclusión de MnS a la derecha de una inclusión de Al_2O_3 .



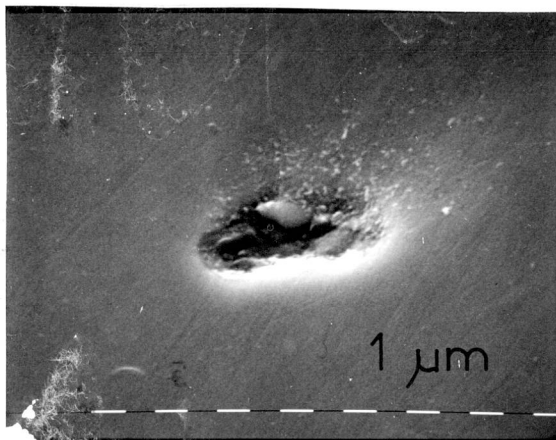
(2): Distribución del Al en la foto (1) obtenida por análisis de energía dispersiva de rayos X.



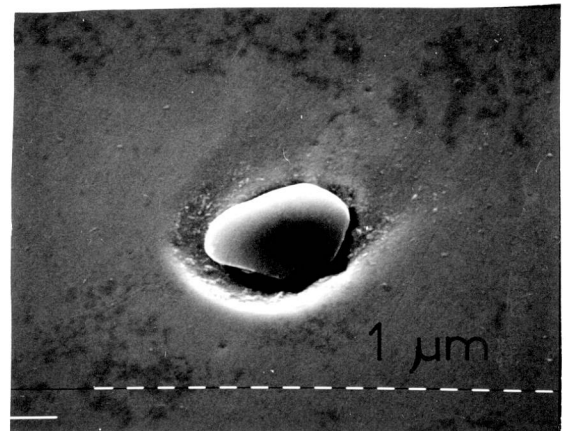
(3): Inclusión de MnS junto a una de Al_2O_3 .



(4): Inclusión conteniendo Si, Al, Mn y Ca.



(5): Inclusión conteniendo S, Mn, P y Cu.



(6): Zona decohesionada junto a una inclusión de Al_2O_3 .

5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El estudio de las curvas de permeación obtenidas por el método electroquímico sobre un acero ASTM A516 grado 60 ha permitido analizar la influencia de los defectos del cristal, modificados y/o aumentados por tratamientos termomecánicos, sobre la difusión de hidrógeno.

La disminución de la difusividad aparente con el grado de trabajado en frío se debe al aumento de la cantidad de trampas. Este resultado concuerda con los de otros autores^(2;3;6;22) obtenidos con hierro o aceros al carbono. La naturaleza de las trampas es difícil de determinar con los datos experimentales obtenidos. Sin embargo, pueden formularse algunas consideraciones al respecto.

Se ha propuesto que, en un acero deformado en frío, los principales sitios de atrapamiento son las dislocaciones y las microcavidades^(3;6). La densidad de dislocaciones aumenta en varios órdenes de magnitud luego de un trabajado en frío, en tanto que la existencia de las microcavidades ha sido verificada por microscopía y pueden cuantificarse midiendo las pequeñas disminuciones en la densidad luego de un trabajado en frío. Debido a que por observación en el microscopio electrónico de barrido no se detectaron diferencias entre las distintas probetas, se considera que las microcavidades, que suelen aparecer en las interfases metal - inclusión como consecuencia de la diferencia de plasticidad de ambas fases, no serían las trampas que producen las diferencias entre los transientes obtenidos con probetas de distinto grado de deformación.

Esto coincidiría con lo mencionado por W. Y. Choo y J. Y. Lee⁽⁶⁾, quienes no observaron cambios en la cantidad de microcavidades para deformaciones de hasta un 40%; basando su afirmación en el hecho que la densidad del acero se mantiene constante, apreciando cambios recién para muestras deformadas en un 56,5%.

Para el caso del acero estudiado, la temperatura y el tiempo empleados (593 K, 1 h) en el tratamiento térmico, que ubicaría a este último dentro de la etapa de recuperación, permiten un alivio de tensiones y para una deformación del 40%, un comienzo de poligonización pero no la eliminación de los defectos introducidos por la deformación. Las microcavidades no desaparecen con el tratamiento térmico a 593 K. Los defectos puntuales introducidos por la deformación son eliminados a bajas temperaturas⁽²³⁾, por lo tanto, la cantidad de estos defectos sería la misma para una probeta con o sin tratamiento térmico. Como se mencionó anteriormente existe un ordenamiento de las dislocaciones con la temperatura. La disminución del número de trampas en el caso de probetas de 40% de R.E. más tratamiento térmico es debida a que bajo el efecto de las tensiones y gracias a la agitación térmica, producida por un calentamiento moderado a una temperatura generalmente inferior a la temperatura de poligonización, las dislocaciones deslizarían y provocarían pequeñas deformaciones plásticas locales permitiendo la disminución de tensiones residuales⁽¹⁴⁾. Además, el C contenido en el acero, podría difundir y ubicarse en el núcleo de la dislocación, fenómeno que también contribuye a minimizar la energía del cristal, pues la atracción entre impurezas y dislocaciones tiende a anular las tensiones internas alrededor de esta últimas⁽²⁴⁾.

Podría estimarse la distancia recorrida en la ferrita por los átomos de C provenientes de las interfases ferrita - cementita del material. Planteando la primera ley de Fick para estos átomos resulta

$$J = - D \frac{dC}{dx}$$

de donde $\frac{dn_C}{dt} = \frac{D C_o A}{x}$ (5.1)

n_C : número de átomos de C.

Considerando que los átomos de C ocuparían las trampas se tiene:

$$N_x = n_C / V$$

y $N_x dV = dn_C$.

Reemplazando en la ecuación (5.1):

$$N_x \frac{dV}{dt} = \frac{D C_o A}{x} \quad (5.2)$$

Como $dV = A dx$, la ecuación (5.2) resulta:

$$x dx = \frac{D C_o}{N_x} dt \quad (5.3)$$

Integrando (5.3), la distancia recorrida por el C sería:

$$x^2 = \frac{2 C_o D t}{N_x} \quad (5.4)$$

Para la probeta con 40% de R.E. se obtuvo $N_x = 1,21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (ver Tabla VI). Como $C_o(593 \text{ K}) = 2,68 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ ⁽¹³⁾, $D_C(593 \text{ K}) = 3,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$ ⁽²⁵⁾ y $t = 1 \text{ h}$, resulta $x = 0,25 \text{ }\mu\text{m}$. Esta distancia es aproximadamente igual al espaciado de ferrita dentro de la perlita del acero empleado. Si se considera que la mayor parte de las dislocaciones se encuentran en esta zona, se podría decir que esta impureza contribuye a disminuir los sitios que anteriormente podrían actuar como trampas para el hidrógeno. Esto fue observado experimentalmente estudiando el endurecimiento del metal⁽²⁶⁾. Al ser deformada la probeta se endurece. Con el posterior tratamiento térmico el endurecimiento es aún mayor. El primer endurecimiento es debido al agregado de dislocaciones. Al calentar la muestra las dislocaciones tienden a alinearse, pero debido a la difusión del C y su ubicación en el núcleo de la dislocación, su movimiento se ve impedido y por eso hay mayor endurecimiento⁽²⁶⁾.

Otra posible explicación del comportamiento de las probetas con 40% de R.E. antes y después del tratamiento podría ser la siguiente:

Mediante un análisis termodinámico del hidrógeno en metales en presencia de tensiones aplicadas, Bockris y Subramanyan⁽²⁷⁾, obtienen el volumen parcial molar de hidrógeno correspondiente a una presión o sobrepotencial constante, como función de la tensión aplicada:

$$\bar{V}_H = RT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{C_{H,\sigma_h}}{C_{H,0}} \right)}{\partial \sigma_h} \right) \quad (5.5)$$

donde \bar{V}_H : volumen parcial molar de hidrógeno

C_{H,σ_h} : concentración de hidrógeno en la red en presencia de una tensión σ_h

$C_{H,0}$: concentración de hidrógeno en la red en ausencia de tensión

σ_h : equivalente hidrostático de tensiones actuando sobre el sistema metal - hidrógeno. $\sigma_h = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ donde σ_{xx} , σ_{yy} y σ_{zz} son las componentes de la tensión en las direcciones x, y y z actuando sobre los planos normales a esas direcciones.

El volumen parcial molar de hidrógeno, \bar{V}_H , fue determinado experimentalmente para hierro puro⁽²⁸⁾ estudiando la permeación de hidrógeno bajo tensión. Su valor es de 2,6 cm³/mol.

Integrando la ecuación (5.5) se obtiene:

$$C_{H,\sigma_h} = C_{H,0} \exp(\bar{V}_H \sigma_H / RT) \quad (5.6)$$

Esta ecuación es verdadera también para tensiones residuales en el metal. Este tipo de tensiones tienen asociados campos de tracción y de compresión. En cuanto a la solubilidad de hidrógeno se refiere, el efecto debido al campo de tensiones de tracción, (el cual incrementa la solubilidad) prevalece sobre el efecto opuesto debido al campo de tensiones de compresión (el cual tiende a decrecer la ya pequeña solubilidad). A mayor deformación, mayor concentración de hidrógeno⁽²⁹⁾.

En el análisis hecho por Oriani⁽⁵⁾, este autor define el coeficiente de difusión aparente y lo relaciona con el de la red (ver 2.2.) de modo que

$$D = D_L \frac{dC_L}{dC_T} \quad (5.7)$$

C_L coincide con el valor de $C_{H,0}$ de la ecuación (5.6). Para obtener C_T se considera que las trampas son zonas aisladas de la red donde existen tensiones de tracción. En estas zonas la separación entre los átomos de hierro es mayor que lo normal por lo que los intersticios ofrecen más espacio para el hidrógeno.

Se podría considerar C_{H,σ_h} como el número de átomos en sitios sometidos a tensiones de tracción por unidad de volumen de los mismos sitios. Sea:

$$\alpha = \frac{N_\sigma}{N_L + N_\sigma} \quad (5.8)$$

donde N_σ es el número de sitios tensionados por unidad de volumen.

Luego la concentración de hidrógeno en sitios tensionados referida al volumen total del espécimen, C_x , será: $\alpha C_{H,\sigma_h}$ (5.9)

Reemplazando (5.6) en (5.9) resulta:

$$C_x = \alpha C_{H,0} \exp(\bar{V}_H \sigma_h / RT) \quad (5.10)$$

La concentración total de hidrógeno en la muestra tiene dos contribuciones: la de la red no tensionada y la de los sitios tensionados, o sea, $C_T = C_L +$

$$C_T = C_{H,0} (1 - \alpha) + \alpha C_{H,0} \exp(\bar{V}_H \sigma_h / RT) \quad (5.11)$$

Considerando que el número de sitios tensionados es mucho menor que el número total de sitios, o sea, $\alpha \ll 1$:

$$C_T = C_{H,0} \{ 1 + \alpha \exp(\bar{V}_H \sigma_h / RT) \} \quad (5.12)$$

De la ecuación (5.7) resulta:

$$D = \frac{D_L}{1 + \alpha \exp(\bar{V}_H \sigma_h / RT)} \quad (5.13)$$

Aplicando logaritmo en ambos miembros de (5.13):

$$\ln \left(\frac{D_L}{D} - 1 \right) = \frac{\bar{V}_H \sigma_h}{R} \frac{1}{T} + \ln \alpha$$

En la Tabla VIII se muestran los valores de σ_h y N_σ obtenidos de la Pendiente y de la ordenada al origen de la representación de $\log(D_L/D - 1)$ en función de $1/T$.

Se ve que el número de zonas tensionadas es mayor en el caso de la muestra de 40% sin alivio de tensión. La tensión en esos puntos es un poco mayor en el caso de la probeta con alivio de tensión, pero ambas estarían dentro del error. La tensión calculada, en ambos casos del orden de 8000 MPa, resulta, muy superior a la tensión macroscópica de fluencia (300 MPa); sin embargo es concebible la existencia de zonas microscópicas con esas tensiones. Empleando la relación $\sigma = G \epsilon$ donde G : módulo elástico del hierro = $1,67 \times 10^5$ MPa⁽²⁸⁾ y ϵ es la deformación relativa, se ha estudiado la magnitud de la distorsión; esta resulta ser tal que las distancias interatómicas difieren en alrededor de un 5% del valor normal. Esta distorsión de la red podría ser medida directamente por técnicas de difracción de rayos X.

Cualitativamente se podría pensar que el tratamiento térmico, al dis-

DEFORMACION	σ_h [MPa]	N_σ [cm ⁻³]	$\epsilon\%$
40% + A.T.	8584,6 ± 419,2	(1,1 ± 0,3) × 10 ²¹	5,1
40%	8138,5 ± 796,2	(1,3 ± 1,0) × 10 ²²	4,8

Tabla VIII: Valores obtenidos para el equivalente hidrostático de tensiones actuando sobre el sistema metal - hidrógeno, σ_h , para N_σ : número de sitios tensionados por unidad de volumen y para la deformación relativa, ϵ , para probetas con 40% de R.E. con y sin alivio de tensiones.

minuir las tensiones residuales, disminuye la cantidad de sitios de atrapamiento, pues estos sitios, que probablemente se diferenciaban con los de la red por su energía, distinta debida a las tensiones, al eliminar estas últimas, no podrían actuar más como trampas para el hidrógeno. Ejemplos de estos sitios podrían ser los alrededores de las dislocaciones y las microcavidades.

El aumento de σ_h para las probetas con 40% de R.E. más alivio de tensión podría ser debido a que el tratamiento térmico disminuye las zonas tensionadas de menor energía, quedando los sitios de mayor tensión.

La energía $|\Delta E_x|$ de la probeta con 40% de R.E. más posterior alivio de tensión, es mayor que la del 0%, lo cual coincide con trabajos anteriores⁽⁵⁾. El resultado obtenido para la probeta sin deformación concuerda con el medido por Robertson y Thompson⁽³⁰⁾ para un acero perlítico con 0,43% de C. Considerando que para una misma temperatura el coeficiente de difusión es proporcional al contenido de C, los datos de este trabajo estarían de acuerdo con lo de los autores mencionados anteriormente. En su trabajo, Robertson y Thompson, concluyen que el hidrógeno es atrapado fuertemente en las interfases ferrita - carburo. Luego, en la probeta con 0% de R.E. las trampas de mayor influencia sobre la difusión serían estas interfases. A esta misma conclusión llegan Kiuchi y McLellan⁽¹⁾ sobre los distintos factores que influenciarían sobre la difusión de hidrógeno en hierro puro, a los que se clasifica en: defectos de la red y defectos superficiales. Se observa⁽¹⁾ que, luego de un buen recocido, los coeficientes de difusión para bajas temperaturas, se encuentran sobre la recta que resulta de extrapolar los datos obtenidos a altas temperaturas. Como se mencionó en

2.1., el hecho de obtener valores de difusividad inferiores a los predichos por tal extrapolación, fue explicado mediante la existencia de trampas. Con el tratamiento térmico estos autores eliminaron los defectos de la red y con un paladado, los efectos superficiales. Los coeficientes de difusión resultaron los correctos debido a la eliminación de los sitios de atrapamiento. En el caso de la probeta con 0% de deformación, la cual fue recocida a una temperatura de 1300 K (ver 3.1.) y recubierta con una fina capa de Pd previo a los ensayos de permeación, la obtención de coeficientes de difusión inferiores a los de la extrapolación de los valores de altas temperaturas, sería probablemente debida a la diferencia entre aquel hierro puro y este acero: las interfases ferrita - carburo.

Con un 5% de R.E. más un posterior alivio de tensiones se obtienen curvas de permeación que se aproximan bastante a las correspondientes al material sin deformar. Podría considerarse, que con esa deformación, la cantidad de dislocaciones agregadas no contribuye sustancialmente al aumento de los sitios de atrapamiento, pero sí las tensiones introducidas alrededor de los defectos del material.

Los ensayos de permeación no pusieron en evidencia la presencia de trampas irreversibles. Realizando experiencias con probetas cargadas con algunos días de anticipación, el tiempo que tardaba en comenzar el transiente propiamente dicho, volvía a coincidir con el tiempo del primer transiente. Sin embargo, existen trampas de las cuales el hidrógeno sale con cierta dificultad, a las que se las denominó no reversibles, cuyo efecto se manifiesta en el tran-

siente de crecimiento y en la última parte del decaimiento, los que resultan más lentos que lo predicho por la teoría. Estas trampas, también serían las que causan la diferencia entre el primer transiente y los sucesivos y ejercerían mayor influencia cuanto mayor sea el tiempo que transcurre después de haber interrumpido la carga de hidrógeno pues estarían cada vez más vacías. Probablemente estas trampas sean de más alta energía, lo que correspondería a las zonas más tensionadas del material.

6. CONCLUSIONES

1) La disminución del coeficiente de difusión aparente con el grado de trabajado en frío es debida al aumento de la densidad de trampas. Esta última aumenta desde $N_x \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para un material no deformado hasta $N_x \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ para un material deformado en frío con 40% de R.E.

2) El aumento del coeficiente de difusión aparente después del alivio de tensiones con respecto a su valor antes del tratamiento térmico, es debido a que la densidad de trampas retoma valores próximos a los originales.

3) Las diferencias entre los transientes de permeación entre las probetas con distinto grado de deformación sin alivio de tensión, se las atribuye a la variación de la densidad de dislocaciones y de los fuertes campos de tensiones a su alrededor. No se observan cambios en la cantidad de microcavidades entre las distintas probetas pero posiblemente las tensiones en sus proximidades, las cuales se incrementan con la deformación, aumentan su capacidad.

4) El tratamiento térmico no elimina los defectos pero sí las tensiones residuales lo que hace disminuir la efectividad de las dislocaciones y microcavidades como trampas.

5) $\Delta E_x = - 21,2 \pm 2,1 \text{ KJ/mol}$ para el material deformado en frío (40% de R.E.).

$\Delta E_x = - 22,3 \pm 1,1 \text{ KJ/mol}$ para el material deformado en frío (40% de R.E.) con posterior alivio de tensiones.

Las energías ΔE_x no cambian sustancialmente luego de un tratamien-

to térmico pero sí la capacidad global de atrapamiento.

6) $\Delta E_x = - 18,1 \pm 0,4$ KJ/mol para el material no deformado, lo cual sugiere, que en este caso las trampas son las interfases ferrita - carburo.

7) Para el caso de bajas deformaciones ($\approx 5\%$ de R.E.) mediante el tratamiento térmico se logra que el material recupere sus propiedades originales.

8) Los ensayos de permeación no pusieron en evidencia la presencia de trampas irreversibles.

9) Existen 2 tipos de trampas: reversibles y no reversibles. Estas últimas se ponen de manifiesto en la primera parte de la curva de crecimiento y en la última de decaimiento.

10) θ_x y θ_L son mucho menores que 1 lo que indica que se realizaron los ensayos dentro del dominio requerido por Oriani.

11) Las técnicas de difracción de rayos X permitirían medir la distorsión de la red la cual ha sido estimada en forma aproximada: las distancias interatómicas difieren en alrededor de un 5% del valor normal en las zonas más tensionadas.

7. BIBLIOGRAFIA

1. K. Kiuchi, R. B. McLellan. Acta Metall. 26, 903 (1978).
2. L. S. Darken, R. P. Smith. Corrosion 5, 1 (1949).
3. A. J. Kumnick, H. H. Johnson. Metall. Trans. 5, 199 (1974).
4. R. Gibala. Trans. TMS AIME 239, 1574 (1967).
5. R. A. Oriani. Acta Metall. 18, 147 (1970).
6. W. Y. Choo, J. Y. Lee. Metall. Trans. 14A, 1299 (1983).
7. J. P. Laurent, G. Lupasset, M. Aucoutourier, P. Lacombe: "Hydrogen in metals",
I. M. Bernstein y A. W. Thompson (Eds.), Pag. 559. ASM, Ohio (1974).
8. A. McNabb, P. K. Foster. Trans. TMS AIME 227, 618 (1963).
9. W. J. Kass. Scripta Metall. 8, 763 (1974).
10. G. Pressouyre. Metall. Trans. 10A, 1571 (1979).
11. J. B. Leblond, D. Dubois. Acta Metall. 31, 1471 (1983).
12. C. A. Wert, R. M. Thomson, "Física de los sólidos", Pag. 61, McGraw - Hill,
New York (1967).
13. R. E. Reed - Hill, "Physical Metallurgy Principles", Pag. 176, D. Van
Nostrand, New York (1966).
14. L. Guillet, P. Poupeau, "Transformations à l'état solide des métaux et
alliages métalliques", Pag. 61, Dunod, France (1973).
15. D. I. Vasallo, S. Comas, "Introducción a la metalurgia", C.N.E.A., PMM/A116
(1973).
16. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski. Proc. Roy. Soc. A270, 90 (1962).

17. A. J. Kumnick, Ph. D. Thesis, Report 1845, Cornell University, Ithaca (1972).
18. R. Garavaglia, P. Bruzzoni, "Métodos para recubrir acero con Paladio", C.N.E.A., Comunicación interna, PQ/Q/FQ/81 (1984).
19. J. McBreen, L. Nanis, W. Beck. Journal Electrochem. Soc. 113, 1218 (1966).
20. N. R. Quick, H. H. Johnson. Acta Metall. 26, 903 (1978).
21. A. J. Kumnick, H. H. Johnson. Metall. Trans. 6A, 1087 (1975).
22. M. L. Hill, E. W. Johnson. Trans. TMS AIME 215, 717 (1959).
23. L. J. Cuddy. Acta Metall. 16, 23 (1968).
24. F. Dymant, R. H. Tendler, A. Marajofsky, "Defectos y difusión en metales, compuestos iónicos y óxidos", C.N.E.A. - AC 5/82 (1982).
25. B. S. Bokshtein, "Difusión en Metales", Pag. 39, Ed. Mir, Moscú (1980)
26. J. Ovejero García, comunicación personal.
27. J. O'M. Bockris, P. K. Subramanyan. Acta Metall. 19, 1205 (1971).
28. J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Gernshaw, P. K. Subramanyan, F. S. William. Acta Metall. 19, 1209 (1971).
29. J. O'M. Bockris, A. K. Reddy, "Modern Electrochemistry", Pag. 1332, A Plenum/Rosetta Edition, New York (1970).
30. W. M. Robertson, A. W. Thompson. Metall. Trans. A11, 4, 553 (1980).
31. P. Bruzzoni, J. R. Collet, en redacción.

APENDICE I: RESOLUCION DE LAS ECUACIONES DE FICK

Para analizar la permeación a través de una lámina plana de espesor L inicialmente vacía⁽³²⁾, se supone que la difusión transcurre sólo en la dirección normal a la lámina.

A partir de las leyes de Fick y considerando que la concentración del lado de entrada toma un valor C_0 a $t=0$ y la concentración del lado de salida es nula, se llega a:

$$\frac{J}{J_{\infty}} \Big|_{\text{crec}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (\text{A.1})$$

donde J es el flujo de hidrógeno que atraviesa la superficie de salida, $J_{\infty} = DC_0/L$ es el valor de J en el estado estacionario y τ es un parámetro adimensional igual a Dt/L^2 . Para tiempos suficientemente largos alcanza con tomar los primeros términos de la serie. Un método alternativo de la resolución de las ecuaciones de Fick conduce a una serie que se ajusta con bastante exactitud en el caso de tiempos cortos:

$$\frac{J}{J_{\infty}} \Big|_{\text{crec}} = \frac{2}{\sqrt{\pi \tau}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-(2n + 1)^2 / 4\tau\} \quad (\text{A.2})$$

Graficando el error cometido al tomar solamente los dos primeros términos de la sumatoria de las ecuaciones (A.1) y (A.2) en función de τ se observa que para $\tau > 0,24$ este error es menor para la serie (A.1) y para

$\tau < 0,24$ es la (A.2) (32). De esta manera resulta:

$$\frac{J}{J_{\infty}} \Big|_{\text{crec}} = \begin{cases} 1 - 2 \{ \exp(-\pi^2\tau) - \exp(-4\pi^2\tau) \} & \text{si } \tau > 0,24 \\ \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \{ \exp(-1/4\tau) + \exp(-9/4\tau) \} & \text{si } \tau < 0,24 \end{cases}$$

De esta forma se obtienen valores de J/J_{∞} con un error máximo del orden de 10^{-10} .

Para hacer el cálculo inverso, es decir, obtener τ a partir de J/J_{∞} , se ha adoptado el método numérico de Newton - Raphson, dado que es posible conocer $\frac{d}{d\tau} \left(\frac{J}{J_{\infty}} \right)$ con tan buena precisión como $\frac{J}{J_{\infty}}$, resultando:

$$\tau_{N+1} = \tau_N + \frac{\left(\frac{J}{J_{\infty}} \right)_{\text{exp.}} - \left(\frac{J}{J_{\infty}} \right)_{\text{teór.}} (\tau_N)}{\frac{d}{d\tau} \left(\frac{J}{J_{\infty}} \right) (\tau_N)}$$

Los valores iniciales τ_0 para la iniciación de la iteración se fijan aproximando la función $\frac{J}{J_{\infty}}(\tau)$ por una poligonal para $\tau < 0,24$, y por el primer término de (A.1) para $\tau > 0,24$.

La iteración se interrumpe si $|\tau_N - \tau_{N+1}| < 10^{-8}$. En caso contrario, se consideran suficientes 10 iteraciones.

Para resolver el transiente de decaimiento se considera que $C(x,0) = C_0(1 - \frac{x}{L})$; $C(0,t) = 0$ y $C(L,t) = 0$, donde $x=0$ corresponde al lado de entrada

y $x=L$ al lado de salida. La expresión obtenida es:

$$\frac{J}{J_{\infty}} \Big|_{\text{decaimiento}} = 1 - \frac{J}{J_{\infty}} \Big|_{\text{crecimiento}}$$


```
      LN/=0
      JINF(N)=0
      IINF(N)=0
      JJ(N)=0
      TE(N)=0
      LAD(N)=0
      TLL(N)=0
      JL(N)=0
      DEF(N)=0
      EDIF(N)=0
      RL(N)=0
      DEL(N)=0
25 CONTINUE
20 WRITE (3,1040)
1040 FORMAT ('ENSAYO NRO ?')
      READ (3,*) NENS
      WRITE (3,1020)
1020 FORMAT ('ESPESOR, MM?          DIAMETRO GENERACION, MM ?')
      WRITE (3,1030)
1030 FORMAT ('TIPO PROBETA(0,1,2,3,11,12,13) ?')
      READ (3,*) L,DG,TIFF
C-
C PASAJES DE UNIDADES: LONGITUD Y DIAMETRO A CM, TIEMPO A SEGUNDOS
C VELO SERA VELOCIDAD EN MM/SEGUNDO, VEL EN MM/MIN
  L=L/10
  DG=DG/10
C
C CALCULO DEL AREA DE GENERACION , AG
C
C   AG=PI*(DG/2)**2
C
26 WRITE(3,1055)
1055 FORMAT ('NUMERO DE CURVA?          CORRIENTE DE GENERACION, MILLIAMP.?')MI 00880
      WRITE(3,1056)
1056 FORMAT ('VELOCIDAD DE CARTA, MM/MIN?          SENSIBILIDAD DEL REGISTROMI 00900
R: MICROAMP./MM ?')
      READ (3,*) NCURV,IG,VEL,SENS
      WRITE(3,1057)
1057 FORMAT ('CORRIENTE DE ESTADO ESTACIONARIO INICIAL, MM?/, 'AUMENTOMI 00940
R TEMPORAL DE LA CORRIENTE DE ESTADO ESTACIONARIO, MM/MM?')
      WRITE(3,1058)
1058 FORMAT ('LINEA DE BASE, MM?          TEMPERATURA, GRADOS CENTIGRADOS ?'MI 00970
R)
      READ (3,*) COJINF,PEJINF,BASE,TEMP
C LECTURA DE DATOS EXPERIMENTALES QUE SE ENCUENTRAN EN UN ARCHIVO
C DEL DISCO CON CODIGO 5:
  DO 30 N=1,50
      READ(5,1060) TMMA,JMMA
1060 FORMAT (F10.4,F10.4)
      IF (TMMA.LE.0) GOTO 40
      TMM(N)=TMMA
      JMM(N)=JMMA
30 CONTINUE
40 NTOT=N-1
C NTOT ES EL NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES
```

```
C      IF (TMM.A.EQ.0).GOTO 45
C      NFIN=1
C      45 IF (JMM(NTOT).LT.JMM(1)) GOTO 46
C      TIPC=1
C      GOTO 47
C      46 TIPC=2
C      CALCULO DEL TIEMPO EN SEGUNDOS Y DE T/L**2
C
C      47 VELO=VEI/40
C      DO 55 N=1,NTOT
C      TS(N)=TTP(N)/VELO
C      TLL(N)=TS(N)/L**2
C      55 CONTINUE
C      EVALUACION DE LA CORRIENTE EN ESTADO ESTACIONARIO, PREVIENDO
C      UN AUMENTO LINEAL EN LOS TRANSIENTES DE CRECIMIENTO:
C
C      DO 58 N=1,NTOT
C      JINF(N)=00JINF+PEJINF*TMM(N)
C      IINF(N)=JINF(N)*SENS/AG
C      58 CONTINUE
C
C      *FIJACION DE VALORES INICIALES PARA LA REGRESION*
C
C      SX=0
C      SY=0
C      SXX=0
C      SYY=0
C      SKY=0
C      DO 90 N=1,NTOT
C
C      CALCULO DE JOTA SOBRE JOTA INFINITO
C
C      JJ(N)=JMM(N)/JINF(N)
C
C      CALCULO DEL TAU TEORICO A PARTIR DEL (JOTA / JOTA INF.) EMPLEANDO
C      LAS FUNCIONES DEFINIDAS AL FINAL DEL PROGRAMA.
C
C      IF (TIPC.EQ.1) GOTO 70
C      *PARA EL DECAIMIENTO EL ARGUMENTO DE LA FN. TA ES (1-(J / J INF))*
C      J=1-JJ(N)
C      GOTO 80
C      70 J=JJ(N)
C      80 TAU(N)=TA(J)
C      WRITE (3,*) J,TAU(N)
C      ESTA Y LA ANTERIOR SON LINEAS PROVISORIAS
C      RUTINA DE REGRESION PARA CALCULAR DIFUSIVIDAD Y RETARDO:
C      SX=SX+TS(N)
C      SY=SY+TAU(N)
C      SXX=SXX+TS(N)**2
C      SYY=SYY+TAU(N)**2
C      SKY=SKY+TS(N)*TAU(N)
C      DENOMX=N*SXX-SX**2
C      DENOMY=N*SYY-SY**2
C      IF (DENOMX.EQ.0) GOTO 90
C
C      NI 01110
C      NI 01120
C      NI 01130
C      NI 01140
C      NI 01150
C      NI 01160
C      NI 01170
C      NI 01180
C      NI 01190
C      NI 01200
C      NI 01210
C      NI 01220
C      NI 01230
C      NI 01240
C      NI 01250
C      NI 01260
C      NI 01270
C      NI 01280
C      NI 01290
C      NI 01300
C      NI 01310
C      NI 01320
C      NI 01330
C      NI 01340
C      NI 01350
C      NI 01360
C      NI 01370
C      NI 01380
C      NI 01390
C      NI 01400
C      NI 01410
C      NI 01420
C      NI 01430
C      NI 01440
C      NI 01450
C      NI 01460
C      NI 01470
C      NI 01480
C      NI 01490
C      NI 01500
C      NI 01510
C      NI 01520
C      NI 01530
C      NI 01540
C      NI 01550
C      NI 01560
C      NI 01570
C      NI 01580
C      NI 01590
C      NI 01600
C      NI 01610
C      NI 01620
C      NI 01630
C      NI 01640
C      NI 01650
```

```

PEND=(N*SY-SX*SY)/DENOMX                               MI 01660
ORD=(SY-SX*PEND)/N                                       MI 01670
DT(N)=PEND**L**2                                          MI 01680
DEL(N)=-ORD/PEND                                          MI 01690
RR(N)=PEND**2*DENOMX/DENOMY                               MI 01700
IF (N,LE,2) GOTO 90                                       MI 01710
AUX=SQRT(DENOMY*(1-RR(N)**2)/L*(P-2))                    MI 01720
EPEND=AUX*SQRT(N/DENOMX)                                   MI 01730
EDIP(N)=SQRT((L**2*EPEND)**2+(DEL*PEND**2)**2)          MI 01740
C - *FIN DE LA RUTINA DE REGRESION*                       MI 01750
90 CONTINUE                                               MI 01760
C                                                         MI 01770
C CALCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE GENERACION EN   MI 01780
C MILIAMPERES POR CENTIMETRO CUADRADO                   MI 01790
C                                                         MI 01800
C IG=IS/AG                                               MI 01810
C                                                         MI 01820
C CALCULO DE LA CORRIENTE EN MICROAMPER Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE MI 01830
C EN MICROAMPER POR CENTIMETRO CUADRADO                MI 01840
C                                                         MI 01850
C DO 100 N=1,NTOT                                         MI 01860
C IUA(N)=JMM(N)*SENS                                       MI 01870
C I(N)=IUA(N)/AG                                           MI 01880
C JL(N)=I(N)*L                                             MI 01890
100 CONTINUE                                              MI 01900
C                                                         MI 01910
C SALIDA DE DATOS                                         MI 01920
C                                                         MI 01930
C NVEZ=NVEZ+1                                             MI 01940
C GOJINF=GOJINF*SENS/AG                                     MI 01950
C PEJINF=PEJINF*SENS/AG                                     MI 01960
C BASE=BASE*SENS/AG                                        MI 01970
C WRITE (6,1090)                                           MI 01980
1090 FORMAT ('1 ANALISIS DE CURVA DE PERMEACION')        MI 01990
C IF (TIPC.EQ.1) WRITE(6,1100) NENS,NCURV                 MI 02000
C IF (TIPC.EQ.2) WRITE(6,1110) NENS,NCURV                 MI 02010
1100 FORMAT (1H0,10X,'ENSAYO NRO ',I2,5X,'CURVA NRO ',I2,5X,'TRANSIENTEMI 02020
C R DE DECAYMIENTO')                                     MI 02030
1110 FORMAT (1H0,10X,'ENSAYO NRO ',I2,5X,'CURVA NRO ',I2,5X,'TRANSIENTEMI 02040
C R DE DECAIMIENTO')                                     MI 02050
C WRITE (6,1120) L,AG,TIPP                                  MI 02060
1120 FORMAT (1H0,10X,'ESPESOR = ',F4.3,' CM',5X,'AREA DE GENERACION=' MI 02070
C R,F4.2,' CM2',5X,'TIPO DE PROBETA: ',I2)                MI 02080
C WRITE (6,1130) VEL, SENS                                  MI 02090
1130 FORMAT (1H0,'VELOCIDAD DE CARTA = ',F5.2,' MM POR MINUTO',5X, MI 02100
C R'SENSIBILIDAD = ',F8.6,' MICROAMPER FOR MM')          MI 02110
C IF (TIPC.EQ.2) GOTO 240                                  MI 02120
C WRITE (6,1140) IG                                         MI 02130
1140 FORMAT (1H0,'CORRIENTE DE GENERACION = ', F8.3,' MILIAMPERES POR MI 02140
C SCENTIMETRO CUADRADO')                                  MI 02150
C WRITE (6,1141) GOJINF,PEJINF                              MI 02160
1141 FORMAT (1H0,'CORRIENTE DE ESTADO ESTACIONARIO INICIAL = ',F7.3,' MMI 02170
C MICROAMP /CM2', ' AUMENTO = ',F7.6,' MICROAMP /CM2 /SEG') MI 02180
C GOTO 250                                                  MI 02190
240 WRITE (6,1145) IG                                       MI 02200

```

```

1145 FORMAT (1H0,'CORRIENTE DE GENERACION DURANTE LA CARGA = ',F9.3,      MI 02210
      1H1,' MILIAMPERES POR CENTIMETRO CUADRADO')      MI 02220
      WRITE (6,1146) OGJINF      MI 02230
1146 FORMAT (1H0,'CORRIENTE DE ESTADO ESTACIONARIO = ',F7.3,' MICROAMPERE MI 02240
      BK / CM2')      MI 02250
      250 WRITE (6,1147) BASE,TEMP      MI 02260
1147 FORMAT (1H0,'LINEA DE BASE = ',F7.3,' MICROAMP/CM2      TEMPERATURAMI 02270
      B = ',F7.2,' GRADOS CENTIGRADOS')      MI 02280
      WRITE (6,1148)      MI 02290
1148 FORMAT (1H0,'/5X,'N',3X,'TIEMPO',3X,'1 PERM',3X,'1 INF',3X,'1/5 MI 02300
      BINF',4X,'TAU',4X,'COEF. DIF',3X,'ERROR DIF',3X,'P**2',4X,      MI 02310
      5T / L**2',3X,'UMI',3X,'A/RASO')      MI 02320
      WRITE (6,1149)      MI 02330
1149 FORMAT (1H0,'2X,'DEL',3X,'UA/CM2',3X,'UA/CM2',20X,      MI 02340
      R/CM2 / SEG',3X,'CM2 / SEG',11X,'SEG/CM2',4X,'UA/CM',4X,'SEG',/)      MI 02350
      WRITE (6,1170) N,TS(N),I(N),JINF(N),JJ(N),TAU(N),DIF(N),EDIF(N),      MI 02360
      RR(N),TLL(N),JL(N),DEL(N),N=1,NTOT)      MI 02370
1170 FORMAT (1H0,'4X,'2,2X,F7.0,2X,F8.3,2X,F8.3,2X,F7.4,2X,F6.4,2X,'PE9 MI 02380
      B2,2X,'E9.2,3X,'OFF6.4,2X,'PE10.3,2X,'OFF6.3,2X,F7.4)      MI 02390
      MI 02400
C      MI 02410
C * ACA SE PREGUNTA SI HAY MAS CURVAS PARA LEER*      MI 02420
      IF (NFIN.NE.1) GOTO 26      MI 02430
      WRITE (6,1190)      MI 02440
1190 FORMAT (1H0,'07('*)')      MI 02450
      STOP      MI 02460
      END      MI 02470
C      MI 02480
C *** SUBPROGRAMAS PARA EVALUAR EL TAU TEORICO EN FUNCION DE J / JINF**MI 02490
C      MI 02500
C      SE HACE PROPONIENDO UN RESULTADO PARA TAU, CALCULANDO CON ESE      MI 02510
C      VALOR UN J Y VIENDO SI DIFIERE O NO DEL J ORIGINAL      MI 02520
C      MI 02530
C      LA SIGUIENTE FUNCION CALCULA J EN FUNCION DE TAU      MI 02540
C      FUNCION FJ(T)      MI 02550
C      DOUBLE PRECISION PI,T,FJ      MI 02560
C      PI=1.      MI 02570
C      PI=DARSIN(PI)*2.      MI 02580
C      IF (T.GT..24) GOTO 200      MI 02590
C      FJ=2./DSQRT(PI*T)*(DEXP(-1./4./T)+DEXP(-9./4./T))      MI 02600
C      RETURN      MI 02610
C      200 FJ=1.-2.*(DEXP(-PI*PI*T)-DEXP(-4.*PI*PI*T))      MI 02620
C      RETURN      MI 02630
C      END      MI 02640
C      MI 02650
C      LA SIGUIENTE FUNCION CALCULA LA DERIVADA DE J EN FUNCION DE TAU:      MI 02660
C      FUNCION DJ(T)      MI 02670
C      DOUBLE PRECISION DJ,PI,T      MI 02680
C      PI=1.      MI 02690
C      PI=DARSIN(PI)*2.      MI 02700
C      IF (T.LT..24) GOTO 210      MI 02710
C      DJ=2.*PI*PI*(DEXP(-PI*PI*T)-4.*DEXP(-4.*PI*PI*T))      MI 02720
C      RETURN      MI 02730
C      210 DJ=1./DSQRT(PI*T)*(DEXP(-1./4./T)*(1./2./T/T-1./T)+      MI 02740
C      BDEXP(-9./4./T)*(9./2./T/T-1./T))      MI 02750
C      RETURN

```

```

      END
C
C LA SIGUIENTE FUNCION HACE UN METODO ITERATIVO DE CALCULO DE TAU
C DEL TIPO DE NEWTON-RAPHSON:
      FUNCTION TA(FL)
      DOUBLE PRECISION TA, FL,TAOLD,EPS,PI
      PI=1.
      PI=DARSIN(PI)*2.
      IF ((FL.LT.1.).AND.(FL.GT.0.)) GOTO 215
      TA=-8.
      RETURN
215 IF (FL.LT..81) GOTO 220
      TA=-1/PI**2*DLOG(.5*(1-FL))
      GOTO 240
220 IF (FL.LT..01) GOTO 230
      TA=FL/4.+0.375
      GOTO 240
230 TA=.04
240 DO 250 N=1,10
      TAOLD=TA
      TA=TAOLD+(FL-FJ(TAOLD))/DJ(TAOLD)
C      WRITE(3,*) TA
      EPS=DARS(TAOLD-TA)
      IF(EPS.LT.1.E-8) GOTO 260
250 CONTINUE
260 RETURN
      END
MI 02760
MI 02770
MI 02780
MI 02790
MI 02800
MI 02810
MI 02820
MI 02830
MI 02840
MI 02850
MI 02860
MI 02870
MI 02880
MI 02890
MI 02900
MI 02910
MI 02920
MI 02930
MI 02940
MI 02950
MI 02960
MI 02970
MI 02980
MI 02990
MI 03000
MI 03010
MI 03020
```