

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

**Segregación de la fase rica en Cr en un acero
inoxidable ferrítico y efecto sobre el comportamiento
frente al hidrógeno ^(*)**

por Ing. Gonzalo José Martínez Roman

Director

**Dra. Cinthia P. Ramos
Dr. Pablo Bruzzoni**

^(*) Tesis para optar por el título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2019

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, la Dra. Cinthia Ramos y el Dr. Pablo Bruzzoni por su consejo y guía en la realización de este trabajo, el tiempo dedicado y todo el conocimiento producto de su experiencia y esfuerzo personal puesto a mi disposición. Siempre les estaré agradecido por haberme recibido en sus grupos de investigación y los lindos momentos compartidos en este camino.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, la Universidad Nacional de General San Martín y al Instituto de Tecnología “Profesor Jorge A. Sabato” por haberme otorgado la beca que me permitió continuar mi formación académica con la realización de esta maestría. Al cuerpo docente del instituto por la sólida formación brindada en tan corto tiempo.

A Carolina Hurtado Noreña y a José Luis Mijares por la gran ayuda que me dieron para llevar adelante la experimentación, desde el primer día en que me sumé al grupo de trabajo. En especial a Carolina por el tiempo dedicado a supervisar mis ensayos en su tiempo extra laboral y su acompañamiento.

A todo el personal del Centro Atómico Constituyentes que me tendió una mano con los análisis y herramientas que necesité. A la División de Servicios Analíticos, integrantes de las áreas de Metalografía, Microscopía Electrónica, Sala de Hornos, Difusión, Corrosión. En especial a los integrantes de la División Hidrógeno en Materiales por estar siempre alerta para ayudar o compartir un mate o un café.

A mis compañeros, por las horas de estudio y las salidas compartidas en esta ciudad que nos reunió desde distintos puntos de la provincia, del país y del continente.

El factor más importante en esto que emprendí en pos de crecer profesionalmente, habiendo dejado mi trabajo, mis amigos y la vida que llevaba en Neuquén, ha sido mi familia. Mis padres Nora y Rafael, mis hermanos Nicolás y Lucía y mi novia Carla, quienes con su apoyo incondicional me dieron soporte para llegar hasta el final y cumplir la meta.

RESUMEN

Los aceros inoxidable ferríticos están sujetos a un fenómeno de endurecimiento y pérdida de tenacidad cuando son expuestos durante algún tiempo a temperaturas en el rango de 300 °C a 550 °C. La rapidez con la que ocurre este fenómeno es máxima a 475 °C, por lo que usualmente se lo denomina *fragilización a 475 °C*. En el intervalo de temperaturas mencionado se produce la descomposición de la solución sólida Fe-Cr en una fase rica en Fe (α), y una fase rica en Cr (α'). Las fases resultantes poseen ambas estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés) con parámetro de red muy similar lo cual, sumado a la característica sub-microscópica del precipitado, hace dificultosa su observación y distinción.

En el presente trabajo se estudió el efecto que produce la precipitación de la fase α' en la difusión y atrapamiento del hidrógeno en un acero inoxidable ferrítico comercial tipo AISI 430, sometido a un tratamiento térmico de recocido a 900°C por dos horas y posteriormente envejecido 0, 20, 200 y 2000 horas a 475 °C. Para ello se empleó la técnica de permeación de hidrógeno con carga gaseosa y detección electroquímica, determinando a 30, 50, 70 y 90 °C el coeficiente de permeación de hidrógeno y el coeficiente de difusión de hidrógeno aparente (calculado por los métodos del tiempo tangente y del *time-lag*) para las distintas condiciones metalúrgicas alcanzadas.

La caracterización de las muestras comprendió las técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, y espectroscopia Mössbauer. Esta última técnica se utilizó para estudiar la descomposición de la solución sólida Fe-Cr y detectar la segregación de la fase rica en Cr.

Se encontró que, en las condiciones descritas, el envejecimiento a 475 °C impacta en el comportamiento frente al hidrógeno particularmente en el coeficiente de permeación de hidrógeno, con un aumento promedio del 30% para las muestras más envejecidas en comparación con las muestras sin envejecer.

Palabras clave: fragilización a 475 °C, descomposición del sistema Fe-Cr, difusión y atrapamiento de hidrógeno en acero, permeación de hidrógeno, espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

Ferritic stainless steels are subject to a phenomenon of hardening and loss of toughness when they are exposed for some time at temperatures between 300 °C and 550 °C. This phenomenon is generally referred to as *475 °C embrittlement*, since it is at that temperature value at which the process occurs faster. In the mentioned temperature range the Fe-Cr solid solution decomposes into Fe-rich (α) and Cr-rich (α') phases. Both resulting phases have body-centered cubic (bcc) crystalline structure with almost the same lattice parameter which, added to the submicroscopic characteristic of the precipitate, makes its observation and differentiation difficult.

In the present work the effect of α' phase precipitation on hydrogen diffusion and trapping was studied in a commercial grade ferritic stainless steel AISI 430 type, annealed at 900 °C for 2 hours and later aged at 475 °C for 0, 20, 200 and 2000 hours. To accomplish this task, the hydrogen permeation technique with gaseous charging and electrochemical detection was used, thus determining the hydrogen permeation coefficient and hydrogen apparent diffusion coefficient (calculated by the tangent-time and time-lag methods) at 30, 50, 70 and 90 °C for the different metallurgical conditions reached.

The characterization of the samples comprised optical and electron scanning microscopy, and Mössbauer spectroscopy. This last technique was employed to study the Fe-Cr solid solution decomposition and to detect the Cr-rich phase segregation.

It was found that, under the conditions described, aging at 475 °C impacts the hydrogen behavior particularly in the hydrogen permeation coefficient, with an average increase of 30 % for the most aged samples, compared to the non-aged ones.

Keywords: 475 °C embrittlement, Fe-Cr system decomposition, hydrogen diffusion and trapping in steel, hydrogen permeation, Mössbauer spectroscopy.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- G. J. Martinez Roman, C. Hurtado Noreña, J. L. Mijares, P. Bruzzoni, C. P. Ramos, “*Estudio del efecto de la segregación de la fase rica en cromo en el comportamiento frente al hidrógeno de un acero inoxidable tipo AISI 430, en condiciones de fragilización a 475 °C*”, póster, SAM-CONAMET 2018, San Carlos de Bariloche.

PROYECTOS

- PICT-2014-2170. “Evolución estructural de aceros martensítico-ferríticos 9 % Cr de alta temperatura en tratamientos térmicos relacionados con operaciones de fabricación o servicio”, Comisión Nacional de Energía Atómica. Investigador responsable: Cinthia P. Ramos.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Aceros inoxidables ferríticos	3
1.2 Fragilización a 475 °C: descomposición del sistema Fe-Cr	5
1.2.1 Introducción.	5
1.2.2 Conceptos sobre descomposición espinodal y nucleación y crecimiento.	7
1.2.3 Evolución del estudio del <i>gap</i> de miscibilidad en el sistema Fe-Cr.	9
1.3 Fundamentos de la espectroscopia Mössbauer y su aplicación al estudio de la descomposición del sistema Fe-Cr	13
1.3.1 Efecto Mössbauer.	13
1.3.2 Arreglo experimental y espectro Mössbauer.	14
1.3.3 Interacciones observables.	15
1.3.4 Espectroscopia Mössbauer aplicada al estudio de la descomposición del sistema Fe-Cr.	17
1.3.4.1 Efecto del contenido de Cr en el campo magnético hiperfino medido en la aleación Fe-Cr en estado templado.	17
1.3.4.2 Evolución del espectro Mössbauer de las aleaciones Fe-Cr en función del contenido de Cr, temperatura, y tiempo de envejecimiento: distinción entre los mecanismos de descomposición espinodal y de nucleación y crecimiento.	18
1.4 Interacción del hidrógeno con los metales.	25
1.4.1 Introducción.	25
1.4.2 Difusión y atrapamiento de hidrógeno.	26
1.4.2.1 Concepto de “trampa”.	26
1.4.2.2 Teoría de McNabb y Foster.	26
1.4.2.3 Modelo de Oriani: hipótesis del equilibrio local.	30
2. MARCO METODOLÓGICO	32
2.1 Planteo general de la experimentación	32
2.2 Material	34
2.2.1 Composición química y forma de suministro.	34
2.2.2 Tratamientos térmicos.	35
2.3 Técnicas experimentales	37
2.3.1 Microscopia óptica y electrónica de barrido.	37
2.3.2 Permeación de hidrógeno.	37
2.3.2.1 Fundamentos de la técnica.	37
2.3.2.2 Parámetros obtenidos del ensayo.	41
2.3.2.3 Espesor de la membrana de permeación.	42
2.3.3 Espectroscopia Mössbauer	43

2.3.3.1	Esesor ideal del absorbente Mössbauer.....	43
2.3.3.2	Análisis del espectro.....	44
2.3.3.3	Calibración.....	45
2.4	Preparación de muestras	46
2.4.1	Preparación metalográfica.	46
2.4.2	Preparación de muestras para ensayos de permeación de hidrógeno.	46
2.4.3	Preparación de muestras para espectroscopia Mössbauer.	48
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
3.1	Caracterización microestructural por microscopia óptica y electrónica de barrido	50
3.1.1	Microscopía óptica.	50
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido	51
3.1.3	Discusión.	56
3.2	Análisis de la descomposición de la fase matriz en regiones ricas en Fe y ricas en Cr mediante espectroscopia Mössbauer	61
3.2.1	Consideraciones previas.	61
3.2.2	Resultados de los experimentos de espectroscopia Mössbauer.	61
3.2.2.1	Ajuste por sitios.....	61
3.2.2.2	Ajuste por distribuciones.....	66
3.2.3	Discusión.	69
3.3	Comportamiento frente al hidrógeno	71
3.3.1	Consideraciones previas.	71
3.3.2	Resultados de los ensayos de permeación.	72
3.3.2.1	Registros obtenidos de los ensayos.....	72
3.3.2.2	Coefficiente de permeación de hidrógeno.....	74
3.3.2.3	Coefficientes de difusión aparente calculados por los métodos del tiempo tangente (<i>Dtan</i>) y del time-lag (<i>Dlag</i>).....	76
3.3.3	Discusión.	80
3.3.3.1	Respecto al comportamiento de los registros <i>iHL</i> vs. <i>tL - 2</i>	80
3.3.3.2	Respecto al coeficiente de permeación de hidrógeno.....	82
3.3.3.3	Respecto de los coeficientes de difusión de hidrógeno aparentes.....	84
	CONCLUSIONES	87
	TRABAJOS A FUTURO	88
	REFERENCIAS	89
	ANEXO A	92

INTRODUCCIÓN

Los aceros ferrítico/martensíticos que contienen entre 7 % y 17 % de Cr en peso son considerados materiales estructurales prometedores para aplicaciones de alta temperatura y futuras plantas nucleares [1]. Dentro de ese grupo existe un interés particular en los aceros con contenido de Cr en el rango 9 % a 12 % en peso por presentar excelentes propiedades mecánicas en condiciones de servicio a alta temperatura, fundamentalmente la resistencia al creep y a la corrosión en sistemas agua-vapor [2]. Esto los posiciona como candidatos para ser utilizados en los llamados reactores de Generación IV [3].

Sin embargo, es conocido que por encima de ≈ 13 % Cr en peso (≈ 14 % atómico) las fases ferríticas experimentan la descomposición de la solución sólida Fe-Cr en una fase rica en Fe (α) y otra rica en Cr (α'), con la exposición a temperaturas en el rango de 300 °C a 550 °C [4]–[6]. Este fenómeno está acompañado de un aumento en la dureza y una fuerte caída en la energía absorbida por impacto, lo que le confiere el nombre de *fragilización a 475 °C (885 °F embrittlement)* por ser ésta la temperatura a la cual el proceso sucede con mayor rapidez.

Hasta nuestro alcance, el comportamiento de esta microestructura frente al hidrógeno no ha sido estudiado. Si bien en las aplicaciones comerciales o industriales se evitan las condiciones de fragilización a 475°C, esta microestructura podría servir desde el punto de vista científico para comprender mejor la interacción del hidrógeno con los aceros. En efecto, la fase α' puede ser un potencial sitio de acumulación de hidrógeno (“trampa”) o al menos un obstáculo para la difusión del hidrógeno.

Por otra parte, dado que los aceros 9 % - 12 % Cr se hallan justo por debajo del límite de composición referido habitualmente para la descomposición, y siendo que la posición de este límite es aún un tema de discusión en los ámbitos científicos [1], es de interés conocer más sobre el proceso de descomposición del sistema Fe-Cr.

La fase α' aparece como un precipitado nanométrico y posee la misma estructura cristalina que la fase matriz α , con sus parámetros de red prácticamente coincidentes (α' posee un parámetro de red 0.2 % mayor al de α) [5]. Esto hace que la detección del precipitado por técnicas como la difracción de rayos-X sea dificultosa. Los efectos microestructurales observables por microscopía óptica en aleaciones fragilizadas son menores. Algunos autores han reportado un ensanchamiento de los bordes de grano y el oscurecimiento del interior de los granos de ferrita [7]. La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) ha sido empleada satisfactoriamente para visualizar el precipitado en muestras con tiempos elevados de envejecimiento en el rango de temperaturas sensible [5], sin embargo no permite resolver las fases rica en Fe y rica en Cr en las primeras etapas de la descomposición de fases [8].

A medida que avanza la precipitación de la fase α' hay una disminución del contenido de Cr en la matriz α , por lo tanto, habrá átomos de Fe con mayor cantidad de vecinos Cr en el precipitado y menor cantidad de vecinos Cr en la matriz. La

sensibilidad de la espectroscopia Mössbauer a los cambios en el entorno químico del átomo de Fe la posiciona como una de las herramientas más útiles para estudiar el proceso de descomposición del sistema Fe-Cr.

El presente trabajo de tesis se desarrolla en cooperación entre la División de Hidrógeno en Materiales y el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer de la Comisión Nacional de Energía Atómica, localizados en el centro Atómico Constituyentes, Partido de General San Martín, Buenos Aires, y sus objetivos son:

- Estudiar por medio de la técnica de permeación de hidrógeno el efecto de la precipitación de la fase α' en el comportamiento frente al hidrógeno de un acero inoxidable ferrítico en condiciones de fragilización a 475 °C. De observarse un efecto sustancial de la segregación de esta fase rica en Cr en la interacción del hidrógeno con el material podría considerarse a la técnica como candidata para la detección de este mecanismo de fragilización.
- Familiarizarse con la técnica de espectroscopia Mössbauer como herramienta para el seguimiento de la evolución de la descomposición del sistema Fe-Cr, en vista de su utilización en el estudio del límite del campo bifásico ($\alpha + \alpha'$), en el extremo rico en Fe, en futuros trabajos.

El material seleccionado para el estudio es un acero comercial tipo AISI 430 cuyo contenido de Cr (16-18 % en peso) resulta, en primera instancia, adecuado para que efectivamente se produzca la precipitación de la fase α' y así llevar adelante los estudios propuestos.

1. MARCO TEÓRICO

El presente capítulo tiene el objetivo de brindar el lector una noción elemental de los conceptos teóricos necesarios para la comprensión del desarrollo del trabajo realizado. La primera sección consta de una introducción general a los aceros inoxidable, centrándose luego en la familia de los aceros inoxidable ferríticos, y en particular describiendo al acero AISI 430, seleccionado como material para llevar adelante el estudio (1.1). La sección siguiente describe el fenómeno de *fragilización a 475 °C*, que afecta a aquellos aceros inoxidable que poseen una fase ferrítica (ferríticos, ferrítico-martensíticos, dúplex) y que es de fundamental relevancia para el estudio propuesto (1.2). Se dedica una sección dentro del marco teórico a exponer los fundamentos de la técnica de espectroscopia Mössbauer, una de las técnicas más poderosas que se aplican en el estudio del proceso de descomposición del sistema Fe-Cr responsable de la fragilización a 475 °C (1.3). La sección final introduce al lector en la importancia de conocer cómo es la interacción del hidrógeno con los aceros y las teorías que se han formulado para estudiar su comportamiento en los materiales metálicos (1.4).

1.1 Aceros inoxidable ferríticos [6], [9], [10]

Los aceros inoxidable constituyen un grupo particular de los aceros, cuyo elemento de aleación principal es el Cr. La presencia del Cr mejora notablemente la resistencia a la corrosión del acero debido a la formación de una capa muy delgada de óxido superficial estable (película *pasiva*), que impide la interacción entre el metal y los agentes corrosivos externos.

Existen cinco familias en las que se pueden clasificar a los aceros inoxidable. Cuatro de ellas se basan en la estructura cristalográfica/microestructura característica de la familia, éstas son las familias ferrítica, martensítica, austenítica y dúplex (austenita + ferrita). La quinta familia está basada en el tipo de tratamiento térmico aplicado en lugar de basarse en la naturaleza de las fases metálicas presentes, y está constituida por las aleaciones endurecibles por precipitación.

Los aceros inoxidable ferríticos reciben su nombre debido a que poseen estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés), al igual que el Fe a temperatura ambiente. Desde el punto de vista magnético estas aleaciones son **ferromagnéticas**.

Los aceros inoxidable ferríticos tienen un contenido de Cr que está en el rango de 11 % a 30 % en peso y contienen sólo pequeñas cantidades de elementos estabilizadores de la austenita como el C, N y Ni, por lo que conservan la estructura ferrítica (Fe- α) en todo el intervalo desde la temperatura de fusión a la temperatura ambiente (Figura 1.1). Algunos grados comerciales pueden contener otros elementos de aleación como el Mo, Si, Al, Ti y Nb que les confieren características particulares, pero en todos los casos se destaca el Cr como el aleante mayoritario.

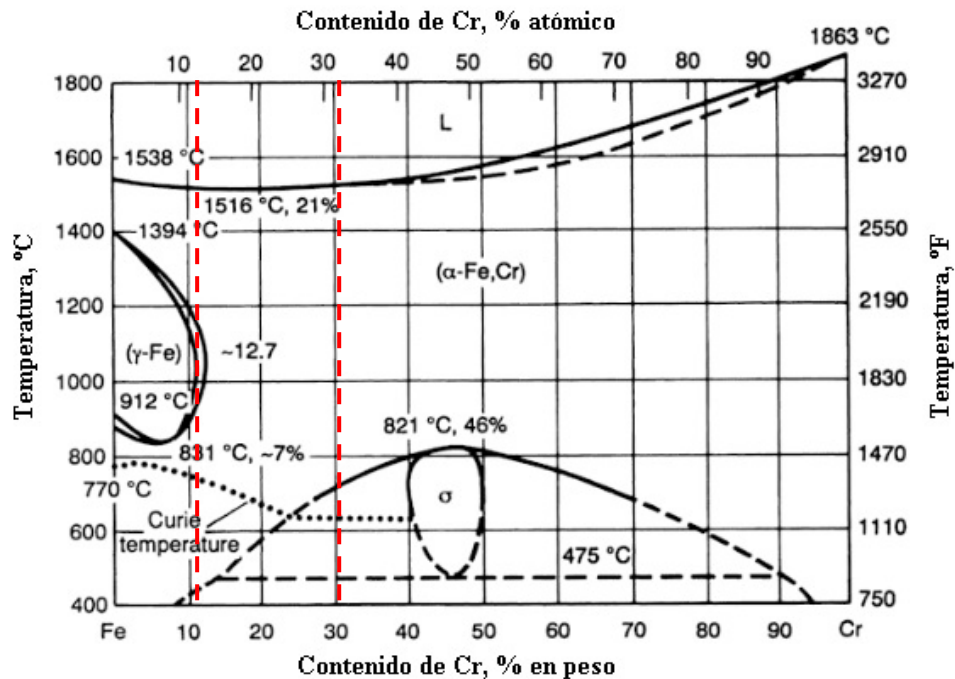


Figura 1.1. Diagrama de fases de equilibrio del sistema binario Fe-Cr, se señala el campo de los aceros inoxidables ferríticos. Adaptado al castellano de [10].

Los aceros inoxidables ferríticos poseen propiedades mecánicas razonablemente buenas cuando se los compara con las otras familias. Sus ventajas radican en su menor costo debido a la ausencia en su composición de un elemento oneroso como lo es el Ni, y en su resistencia a la corrosión generalizada y al picado y corrosión de rendija en medios que contienen iones cloruro.

El acero AISI 430 en particular es uno de los principales representantes de los llamados inoxidables ferríticos de primera generación, desarrollados en las primeras décadas del siglo 20. Por esos años los procesos de descarburización no eran de lo más eficiente, resultando en contenidos de C relativamente altos, y en consecuencia contenidos de Cr altos también (típicamente 0.12 % C máximo y ≈ 17 % de Cr, en peso) para compensar la disminución de cromo en la matriz producto de la precipitación de carburos de cromo y así mantener una adecuada resistencia a la corrosión. Los aceros de esta generación pueden no ser completamente ferríticos en todo su rango de composiciones y temperatura¹. Las principales aplicaciones comerciales del acero AISI 430 son en cubertería, equipamiento de cocina y revestimientos arquitectónicos resistentes a la corrosión atmosférica. La composición química de este acero, su microestructura y su disponibilidad lo definen como un material adecuado para llevar adelante los estudios que se plantean para este trabajo de tesis.

¹ Con respecto a esta observación, cuando se realizaron los tratamientos térmicos de recocido de las muestras se tomaron las precauciones necesarias para evitar la aparición de otra microestructura distinta de la ferrítica, como se verá en la sección 2.2.2.

1.2 Fragilización a 475 °C: descomposición del sistema Fe-Cr

1.2.1 Introducción.

El fenómeno de fragilización a 475 °C es uno de los mecanismos de fragilización que afectan a los aceros inoxidable ferríticos, sus variables fundamentales son el contenido de Cr de la aleación, la temperatura y el tiempo. Los aceros que contienen más de 13 % Cr en peso son susceptibles al fenómeno cuando son mantenidos o enfriados lentamente en el rango de temperaturas de 300 a 550 °C [6], y su ocurrencia produce un incremento de la tensión de fluencia y la dureza, y una caída de la ductilidad; resistencia al impacto; resistividad eléctrica y resistencia a la corrosión [7]. El término fragilización a 475 °C proviene de que es a esa temperatura cuando el proceso sucede con la mayor rapidez (Figura 1.2).

El límite de 13 % Cr en peso mencionado para la ocurrencia de la fragilización podría ser menor en vista a los últimos avances en el estudio del sistema Fe-Cr, como se verá en la sección 1.2.3.

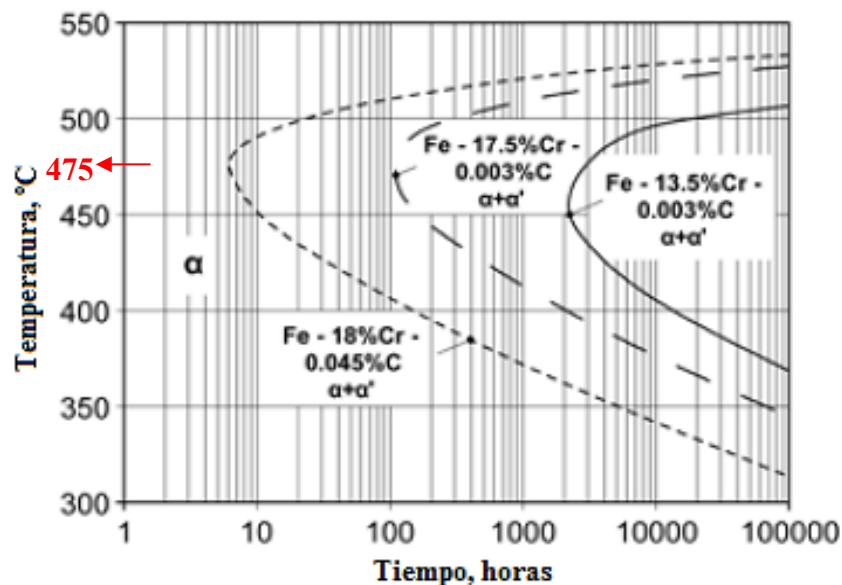


Figura 1.2. Diagrama temperatura-tiempo representando la fragilización a 475 °C. Adaptado al castellano de [11].

El interés tecnológico en dilucidar los mecanismos del fenómeno de fragilización a 475 °C tiene asociado una gran cantidad de trabajo de investigación. Desde principios de la década de 1940 se ha intentado encontrar su origen, siendo objeto de numerosas teorías que proponían la precipitación de segundas fases como fosfuros, carburos, nitruros u óxidos; fragilización por precipitación de la fase σ ; y reordenamiento de los átomos de Fe y Cr formando superredes cristalinas [10].

A partir de los resultados publicados en el año 1953 por Fisher, Dulis y Carroll [5], quienes envejecieron muestras de distintos aceros inoxidable ferríticos de hasta 28 % de Cr en peso a 482 °C por un tiempo máximo de 34000 horas (\approx 4 años), surge la hipótesis de la aparición de un precipitado submicroscópico debido a la

descomposición de la solución sólida Fe-Cr en una **fase rica en Fe (α)** y una **fase rica en Cr (α')**. Estos investigadores observaron finos precipitados de alrededor de 20 nm de diámetro, encontraron que eran **paramagnéticos**, que poseían una estructura bcc con parámetro de red intermedio entre el correspondiente al Fe y el propio del Cr (calcularon para α' un parámetro de red 0.2 % mayor al de α), y que contenían alrededor de 80 % at. Cr. Posteriormente (1958), Williams [12] propone explícitamente la existencia de un **gap de miscibilidad** en la zona de baja temperatura del diagrama de fases del sistema Fe-Cr, por debajo de la región correspondiente a la fase σ (Figura 1.3).

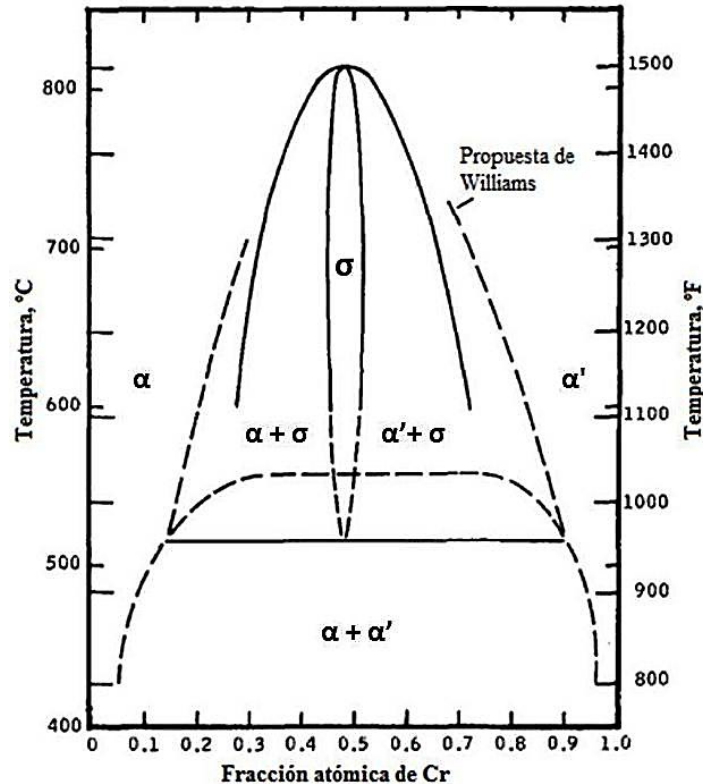


Figura 1.3. Diagrama de fases Fe-Cr según Williams. Adaptado al castellano de [4].

Estos avances en el tema plantearon una serie de preguntas respecto de cómo ocurre el proceso de precipitación; particularmente cómo definir los **límites del gap de miscibilidad** y el **tipo de mecanismo de precipitación - espinodal o nucleación y crecimiento** (con la delimitación de sus campos correspondientes) - en función de la temperatura, composición química y estado metalúrgico de la aleación.

Antes de proseguir con la exposición sobre la evolución del estudio de la descomposición del sistema Fe-Cr se introducen, en la siguiente sección, algunos conceptos sobre los mecanismos de descomposición que actúan dentro del *gap* de miscibilidad de un sistema binario. Se volverá sobre el sistema Fe-Cr en la sección 1.2.3.

1.2.2 Conceptos sobre descomposición espinodal y nucleación y crecimiento. [13]

Si las coordenadas (temperatura, composición) definen un punto dentro del *gap* de miscibilidad del diagrama de fases de un sistema binario hipotético A-B, se producirá la descomposición de la solución sólida (A,B) en una fase rica en el componente A y otra fase rica en el componente B. Esta descomposición se puede dar de dos formas: por el mecanismo espinodal o por el de nucleación y crecimiento. Así quedan definidas dos regiones dentro del *gap* según el mecanismo actuante (Figura 1.4).

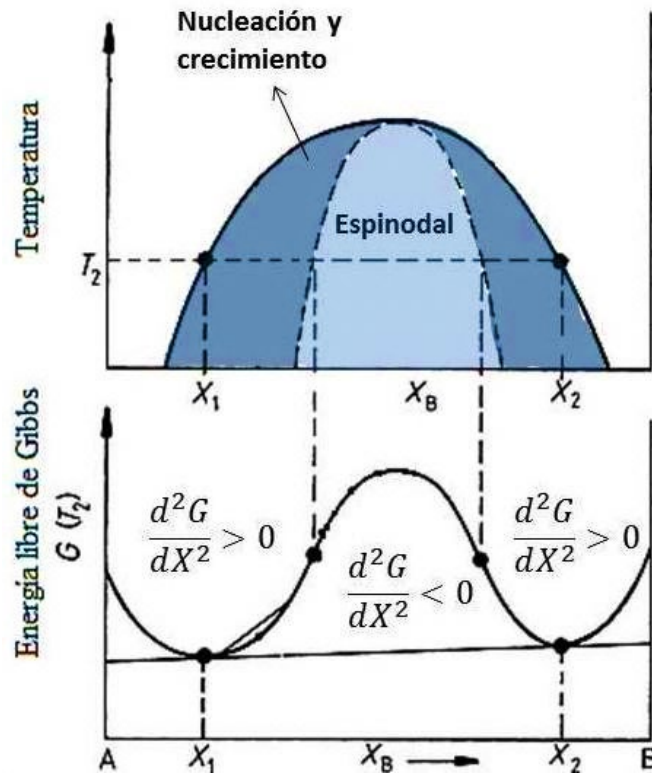


Figura 1.4. Diagrama de fases esquemático de una aleación binaria que presenta un *gap* de miscibilidad (arriba), y la correspondiente curva de energía libre de Gibbs a la temperatura T₂ (abajo). Modificado y adaptado al castellano de [13].

En la región de **descomposición espinodal** la aleación se encuentra en un estado *inestable*, pequeñas fluctuaciones en la composición que produzcan regiones ricas en el componente A y ricas en el componente B harán que la energía libre total del sistema disminuya, en dicha región se tiene $\frac{d^2G}{dX^2} < 0$. No existe energía de activación y el proceso está controlado por la difusión. Las fluctuaciones de composición se incrementarán progresivamente en el tiempo hasta alcanzar la composición de las fases en el equilibrio X₁ y X₂ (Figura 1.5, a.).

En la región por fuera de la espinodal, pequeñas variaciones en la composición conducen a un incremento en la energía libre y por lo tanto la aleación se encuentra en un estado *metaestable*. La energía libre del sistema sólo puede disminuir mediante la

formación de núcleos de composición marcadamente distinta a la de la matriz. Por lo tanto, fuera de la región espinodal la descomposición debe transcurrir por un proceso de **nucleación y crecimiento**. En este caso se tiene $\frac{d^2G}{dX^2} > 0$ y existe una energía de activación asociada a la formación de núcleos de un tamaño crítico, cuya composición es muy cercana a los valores de equilibrio dados por los límites de solubilidad del gap de miscibilidad, X_1 y X_2 (Figura 1.5, b.).

Como se verá en la subsección 1.3.4.2, lo expuesto sobre cómo fluctúa la composición de las fases en uno y otro caso tiene gran importancia para poder diferenciar los mecanismos de descomposición mediante espectroscopia Mössbauer.

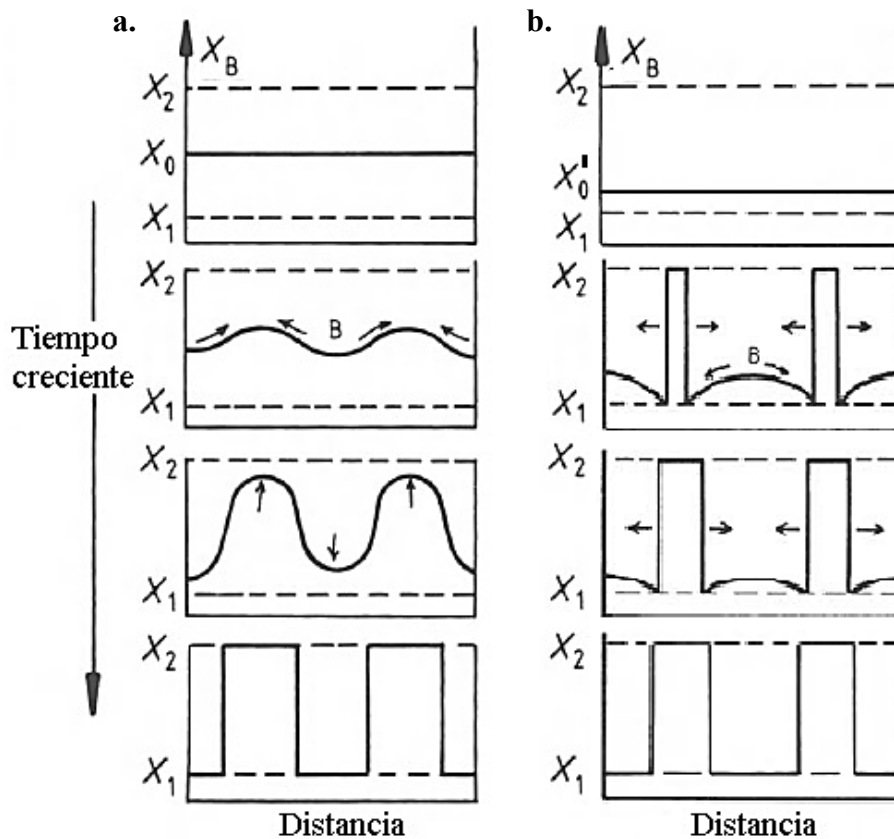


Figura 1.5. Perfiles de composición esquemáticos para una aleación cuyas coordenadas (temperatura, composición) definen: (a.) un punto dentro de la región espinodal y (b.) un punto en la región de nucleación y crecimiento. Modificado y adaptado al castellano de [13].

1.2.3 Evolución del estudio del *gap* de miscibilidad en el sistema Fe-Cr.

Xiong y colaboradores [14] reportan la existencia de 18 versiones del diagrama de fases del sistema Fe-Cr al momento de su revisión, publicada en 2010. En esta subsección se hace referencia a una serie de trabajos que pretenden ilustrar el esfuerzo científico dedicado a definir los límites del *gap* de miscibilidad y los correspondientes campos de descomposición espinodal y nucleación y crecimiento, y la diversidad de técnicas empleadas. De ninguna manera se intenta cubrir todo lo referido al tema.

Kuwano [15] (1985) realiza una recopilación de distintas propuestas del *gap* de miscibilidad del sistema Fe-Cr publicadas por Williams y Paxton (a partir de mediciones de dureza), Williams (a partir de mediciones de resistividad eléctrica), y Köster y Kienlin. Estos últimos dos investigadores, a su vez, habían recopilado datos de otros autores que sumaron a los propios, obtenidos mediante mediciones de magnetización, mediciones de dureza Vickers, mediciones de calor específico y análisis químico.

A partir del análisis de las distintas propuestas se observa que existe una discrepancia entre ellas (Figura 1.6).

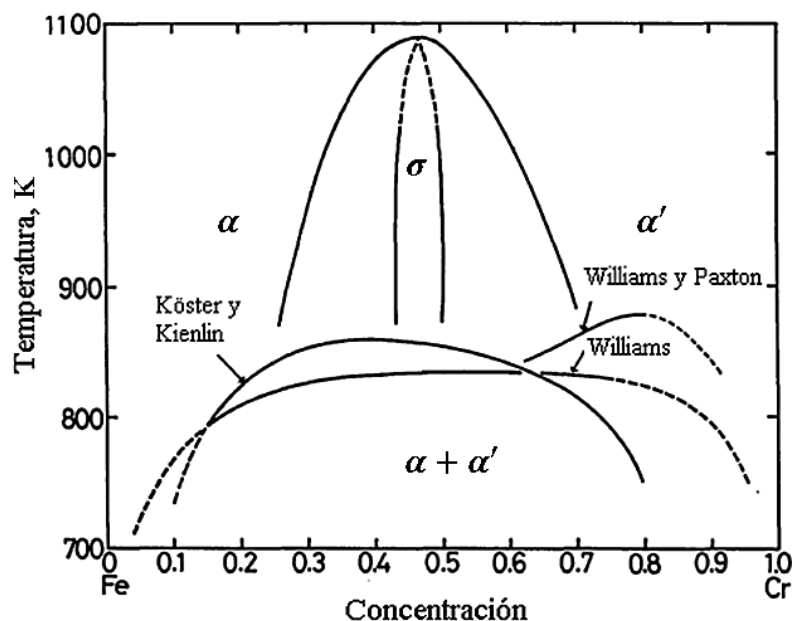


Figura 1.6. *Gap* de miscibilidad del sistema Fe-Cr según distintos autores. Modificado y adaptado al castellano de [15].

Kuwano realiza su propia propuesta en base a mediciones de resistividad eléctrica y a una extensa serie de experimentos de espectroscopia Mössbauer, (Figura 1.7). Complementa la experimentación con cálculos teóricos y encuentra que los resultados experimentales muestran un buen acuerdo con el *gap* de miscibilidad calculado mediante la aproximación de solución regular. A partir de sus resultados

obtiene en forma teórica la línea espinodal, que separa las regiones metaestable e inestable.

Kuwano calculó también el límite de solubilidad de Cr a 475 °C para el extremo rico en Fe del diagrama en base a sus resultados de espectroscopia Mössbauer. Obtuvo el valor de 10 % atómico de Cr, valor que esencialmente no discrepa con el 12 % atómico obtenido anteriormente por Chandra [8].

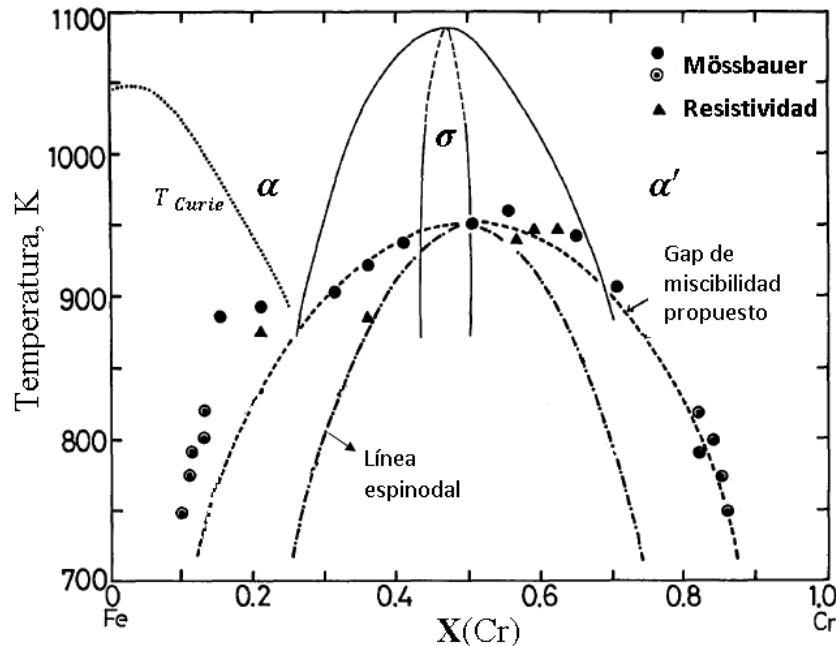


Figura 1.7. Gap de miscibilidad y línea espinodal propuestos por Kuwano. Modificado y adaptado al castellano de [15].

Bonny y colaboradores [1] (2008) recopilan una importante serie de resultados de otros autores, obtenidos por una variedad de técnicas², y los comparan entre sí y contra el diagrama de fases Fe-Cr obtenido por Andersson y Sundman [16] mediante una formulación en CALPHAD. Estos autores señalan las diferencias evidentes entre los resultados experimentales y la formulación de Andersson y Sundman y definen un límite de solubilidad de Cr en la región rica en Fe del diagrama en base a los resultados experimentales recopilados (Figura 1.8).

Luego continúan su estudio del sistema Fe-Cr [17] y hacen una propuesta del gap de miscibilidad (2010), en base a cálculos obtenidos a partir de una nueva parametrización de la energía libre de Gibbs en comparación con la formulada por Andersson y Sundman. Encuentran un límite de solubilidad de Cr en la región rica en Fe del diagrama de ≈ 7 % atómico por debajo de 700 K (427 °C). Este valor es sustancialmente más alto que los del diagrama de 1987 de Andersson y Sundman, en el

² Las técnicas utilizadas en los trabajos referenciados por Bonny y colaboradores son: microscopía electrónica de transmisión; espectroscopia dispersiva en energía; dispersión de neutrones a bajo ángulo; espectroscopia Mössbauer; dispersión de neutrones difusa; mediciones de resistividad.

cual el límite del gap del lado rico en Fe tiende a 0 % Cr a medida que disminuye la temperatura.

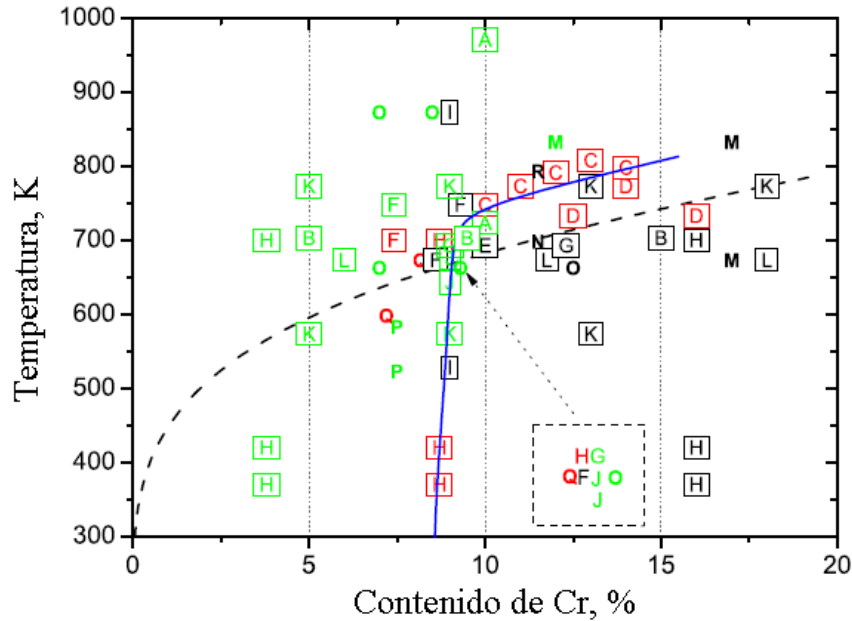


Figura 1.8. Diagrama Fe-Cr convencional (CALPHAD) en línea punteada. Las letras en verde representan la no observación de precipitación de Cr; las letras en negro representan la observación de la separación de las fases α y α' ; y las letras en rojo representan los límites de solubilidad sugeridos por los autores de los correspondientes trabajos. La línea sólida representa el límite de solubilidad basado en los resultados experimentales recopilados. Las letras recuadradas corresponden a estudios realizados en aleaciones binarias Fe-Cr. Las letras sin recuadrar corresponden a estudios sobre aceros ferrítico-martensíticos. Adaptado al castellano de [1].

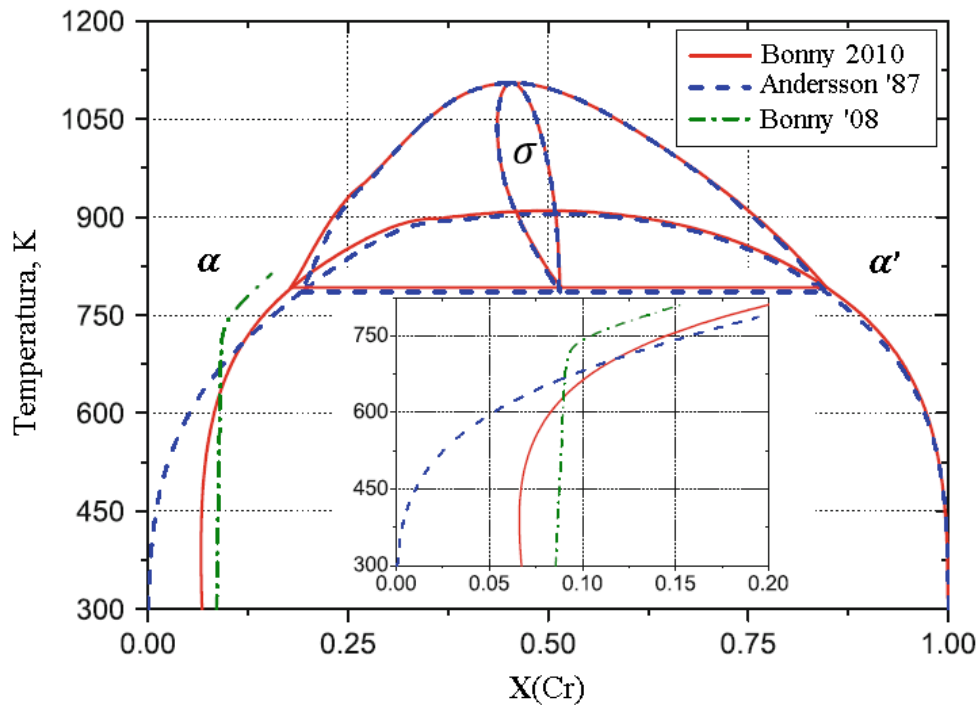


Figura 1.9. Gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr. Referencias: Andersson '87 [16], Bonny '08 [1], Bonny 2010 [17]. Modificado y adaptado al castellano de [17].

Xiong y colaboradores [14] hacen una crítica al trabajo de Bonny de 2008 y presentan una revisión de la zona rica en Fe del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr (2010), donde delimitan un área dentro de la cual se debería hallar el límite de solubilidad de Cr (Figura 1.10). Éste área surge de unir el punto A señalado en la Figura 1.10 con los resultados hallados mediante cálculos teóricos *ab-initio* para la solubilidad de Cr en α -Fe a 0 K (2 – 7 % at.). Comparan sus resultados con los resultados de Andersson y Sundman, y Bonny, hallando valores para la solubilidad de Cr superiores a los de Andersson y Sundman, y desestimando los resultados de Bonny por no acordar con la validez del criterio utilizado en la recopilación de resultados experimentales realizada por él y sus colaboradores.

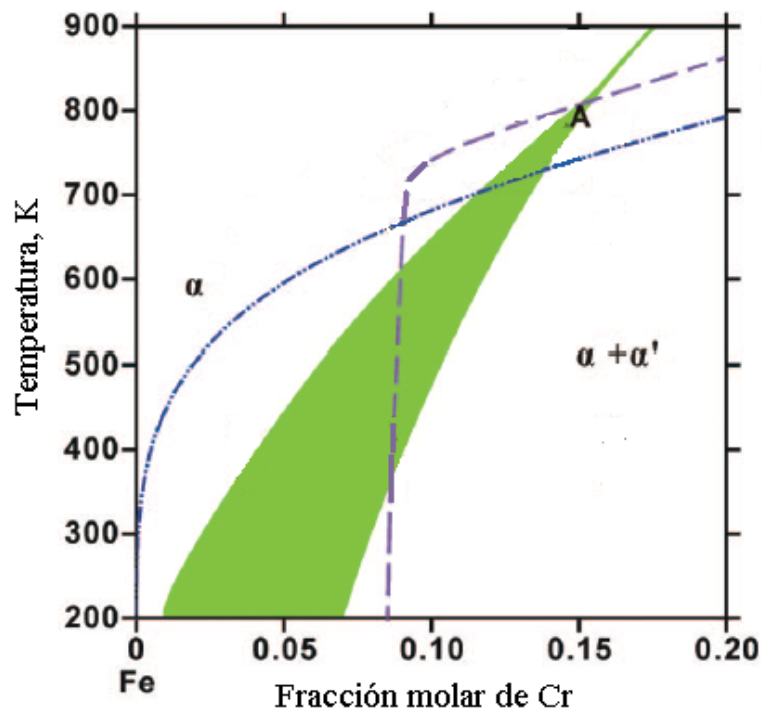


Figura 1.10. Extremo rico en Fe del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr. Línea de trazos y puntos, propuesta de Andersson y Sundman (1987, línea de trazos, propuesta de Bonny y colaboradores (2008); zona sombreada, propuesta de Xiong y colaboradores (2008). Modificado y adaptado al castellano de [14].

1.3 Fundamentos de la espectroscopia Mössbauer y su aplicación al estudio de la descomposición del sistema Fe-Cr

1.3.1 Efecto Mössbauer. [18]–[20]

La técnica de espectroscopia Mössbauer se basa en el fenómeno de absorción resonante nuclear sin retroceso de rayos gamma, descubierto por el físico Rudolf Mössbauer en 1958.

Como consecuencia del principio de incerteza de Heisenberg, la energía de los fotones emitidos o absorbidos por un núcleo en una transición energética desde un estado excitado al fundamental ($E_e - E_f$), no posee un único valor sino que está dada por una distribución de energías que puede describirse mediante una línea de tipo Lorentziana:

$$W(E) = 2/\pi\Gamma \{1 + [2(E-E_0)/\Gamma]^2\}^{-1},$$

donde $E_0 = E_e - E_f$ es la energía más probable del fotón y Γ es el ancho de la distribución a altura mitad (denominado *ancho natural de línea*), que depende sólo de la vida media (τ_0) del estado excitado, E_e ($\Gamma\tau_0 = \hbar$).

La absorción resonante nuclear se produce cuando la energía del fotón emitido por un cierto núcleo coincide con la diferencia de energías entre el estado excitado y el fundamental de un núcleo idéntico en un sistema en estudio. Si se considera el caso de un **núcleo de un átomo libre** en estado excitado que emite un fotón y este luego es absorbido por un segundo núcleo idéntico en el estado fundamental, en la emisión el fotón pierde una energía R debida al retroceso del núcleo y por lo tanto se necesita suministrar una energía adicional igual a R para conservar el momento mientras se excita el segundo núcleo. Las líneas de emisión y absorción estarán separadas entonces por una energía $2R$, por lo que sólo se puede producir solapamiento entre ellas, y por tanto absorción resonante, si $2R \ll \Gamma$ (Figura 1.11).

Siguiendo el razonamiento anterior se deduce que en el caso del núcleo de un átomo libre la absorción resonante no es posible ya que la energía de retroceso involucrada es varios órdenes de magnitud mayor que el ancho de línea natural, esto implica que no haya posibilidad de absorción resonante nuclear en átomos aislados o moléculas en estado líquido o gaseoso.

Mössbauer encontró que si en cambio los núcleos se encuentran ligados en la red de un **sólido**, la energía de retroceso es despreciable debido a la gran masa del cristal y entonces hay una determinada fracción de rayos gamma que son emitidos sin retroceso pudiendo ser absorbidos resonantemente por otro núcleo idéntico. La importancia de este fenómeno reside en que permite conocer con gran precisión la separación energética de los niveles nucleares y su dependencia con las interacciones entre el núcleo y los electrones que lo rodean. La naturaleza y magnitud de estas interacciones dependen fuertemente del estado electrónico, químico y magnético del átomo y por lo tanto proveen información valiosa sobre él y su entorno.

Las condiciones para observar el efecto Mössbauer son muy restrictivas (dependientes de la energía del fotón, de la rigidez de la red en la cual se encuentran los átomos Mössbauer y de la vida media del estado excitado), por lo que sólo se ha podido observar para transiciones correspondientes a un centenar de isótopos, en la mayoría de los casos bajo condiciones experimentales muy especiales. Entre todos los isótopos en los que se ha observado el efecto Mössbauer, el más ampliamente utilizado es el Fe^{57} , el cual posee una importancia particular para el estudio de los aceros al tratarse estos de aleaciones de base hierro.

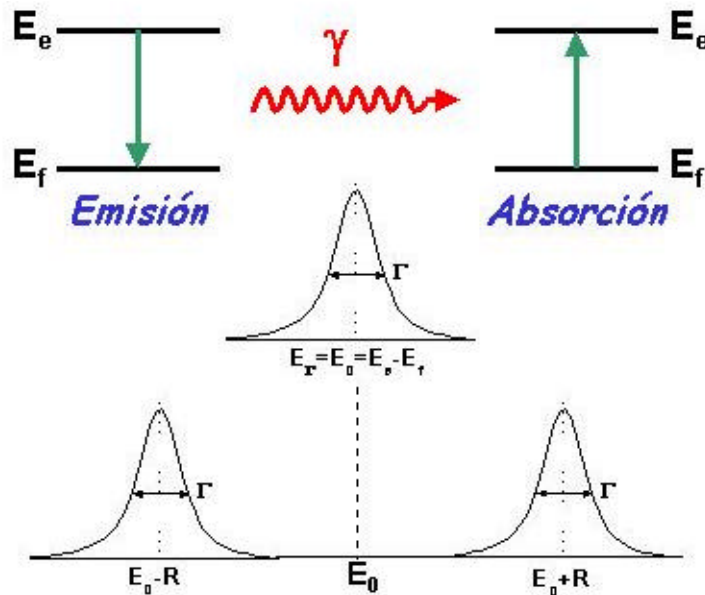


Figura 1.11. Esquema de la absorción resonante nuclear.

1.3.2 Arreglo experimental y espectro Mössbauer.

El experimento de espectroscopia Mössbauer en geometría de transmisión consiste en hacer pasar a través de una muestra, a la cual se la denomina **absorbente**, los rayos gamma provenientes de una fuente radiactiva que se desplaza cíclicamente respecto del absorbente entre dos valores de velocidad de igual módulo. El hecho de mover la fuente y el absorbente entre sí, tiene como finalidad el desplazamiento Doppler del fotón, de modo que se mueva a la energía necesaria para que se produzca la absorción resonante. Los fotones que no han sido absorbidos por la muestra son detectados por un detector, obteniéndose entonces un registro de la intensidad transmitida en función de la velocidad de la fuente (Figura 1.12).

En el caso en que los núcleos de la fuente y absorbente se encuentren en entornos químicos idénticos ocurrirá la absorción resonante y se visualizará una línea de absorción centrada en cero en el espectro. Si los entornos químicos de los núcleos emisor y absorbente son distintos, los niveles nucleares se verán afectados por las interacciones eléctricas y magnéticas del entorno (denominadas **interacciones hiperfinas**) destruyéndose así la resonancia. Imprimiendo una velocidad adecuada a la fuente será posible restablecer la resonancia destruida por las interacciones hiperfinas y cuantificar estas interacciones a partir del análisis del espectro obtenido.

Como se mencionó en 1.3.1, el isótopo más utilizado en espectroscopia Mössbauer es el Fe^{57} ; por lo tanto la fuente adecuada para mediciones en compuestos de Fe es de Co^{57} , el cual decae a un estado excitado del Fe^{57} por captura electrónica (con una vida media de 270 días). Al pasar al estado fundamental, el Fe^{57} emite, entre otros, un rayo gamma de 14.4 keV que es idóneo para espectroscopia Mössbauer.

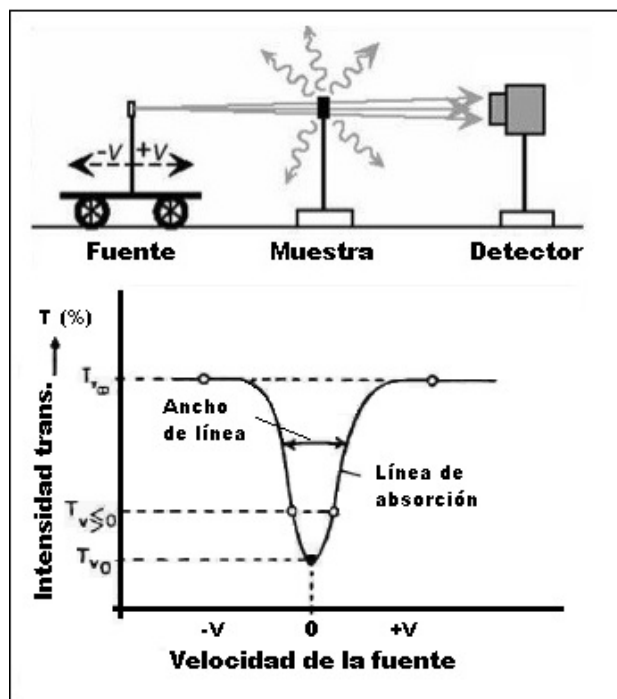


Figura 1.12. Esquema del arreglo experimental y de un ejemplo de espectro Mössbauer para el caso de fuente y absorbente con entornos químicos idénticos.

1.3.3 Interacciones observables.

La espectroscopia Mössbauer permite observar tres tipos de interacciones hiperfinas, que se manifiestan cuando los núcleos de la fuente y absorbente se encuentran en diferentes entornos locales, y por lo tanto sus niveles de energía difieren: la interacción monopolar eléctrica, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética. La cuantificación de estas interacciones se hace a partir de la determinación de los llamados parámetros hiperfinos.

- **Interacción monopolar eléctrica:** Se debe al cambio en los niveles de energía debido a las distintas densidades de carga electrónica en el núcleo para los materiales del emisor y del absorbente. Depende del entorno químico del átomo y su estado de oxidación. Se cuantifica a partir del parámetro hiperfino conocido como *corrimiento isomérico* (δ o *IS*), que se observa en el espectro como un desplazamiento del pico de absorción respecto del cero de velocidad. Da información sobre estados de oxidación, estado de espín, propiedades de ligadura, covalencia, electronegatividad.

- **Interacción cuadrupolar eléctrica:** Se debe a la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico generado por una distribución de carga electrónica que no posee simetría esférica. Los niveles nucleares sufren un desplazamiento energético y una rotura parcial de su degeneración. El parámetro hiperfino que la cuantifica se denomina **desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q o QS)**. En el caso del Fe^{57} esta interacción produce el desdoblamiento del nivel excitado con espín $3/2$, observándose en el espectro dos picos de absorción. Da información sobre estados de oxidación, número de coordinación, simetría de la distribución de cargas y distorsión de la red cristalina.

- **Interacción dipolar magnética:** Se debe a la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y un campo magnético interno o externo actuante en la posición del núcleo. Produce para el Fe^{57} un desdoblamiento tanto del estado fundamental como del excitado produciendo un espectro con 6 picos de absorción. El parámetro hiperfino medido se denomina **campo magnético hiperfino (H)** y es proporcional a la distancia que existe entre los dos picos externos del espectro. Da información sobre las propiedades magnéticas del material bajo estudio.

La Figura 1.13 esquematiza, para el caso del Fe^{57} , los niveles nucleares de un átomo libre y la alteración sufrida debido a las interacciones hiperfinas. Se indican en el espectro los parámetros hiperfinos medibles en cada caso.

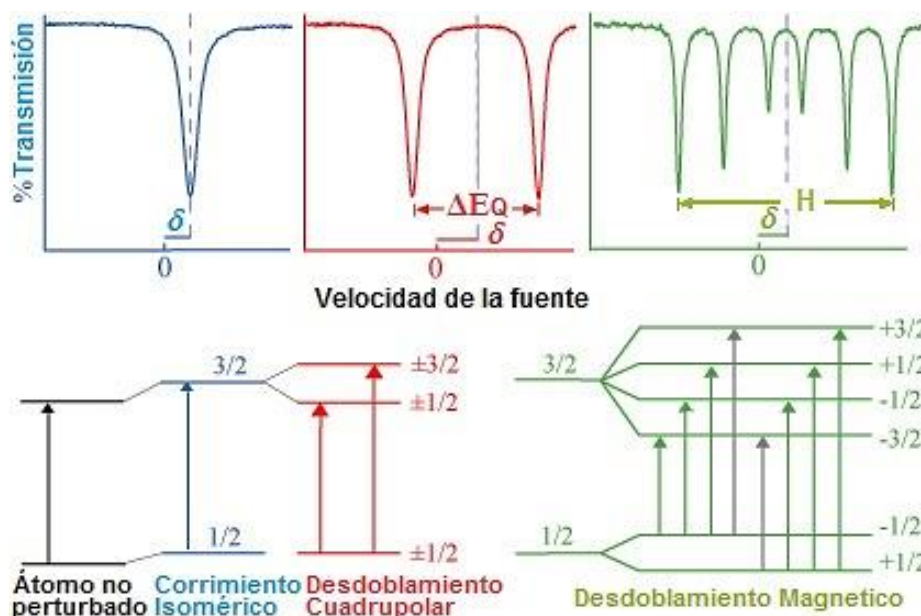


Figura 1.13. Alteración de los niveles de energía debida a las interacciones hiperfinas y parámetros hiperfinos asociados para el Fe^{57} .

1.3.4 Espectroscopia Mössbauer aplicada al estudio de la descomposición del sistema Fe-Cr.

1.3.4.1 Efecto del contenido de Cr en el campo magnético hiperfino medido en la aleación Fe-Cr en estado templado.

Wertheim y colaboradores estudiaron mediante espectroscopia Mössbauer una serie de aleaciones ricas en hierro, de tipo Fe-X (donde X = Mn, Ti, V, Co, Cr, Ru, Sn, Al, Ga o Ru es el elemento aleante), y observaron cómo se comportaba el campo magnético hiperfino en función de la concentración de aleante (considerado como impureza) [21]. Concluyeron que el campo magnético hiperfino para un determinado sitio de Fe se reduce en una cantidad proporcional al número de átomos de impureza que se encuentran ocupando las posiciones de primeros vecinos y segundos vecinos.

El modelo planteado asume que el efecto de cualquier número de átomos de impureza vecinos en las dos primeras esferas de coordinación es aditivo y que la ubicación relativa entre vecinos no es relevante. Considerando una distribución atómica al azar para aleaciones templadas (*as-quenched*), Wertheim obtuvo expresiones para el campo magnético hiperfino (H) y la correspondiente probabilidad de que cada campo magnético generado por los diferentes sitios contribuya al espectro.

Teniendo en cuenta que en nuestro caso de estudio el Cr es el aleante mayoritario y que al poseer un radio atómico similar al del Fe tiene una alta probabilidad de sustituirlo en la red, se considera una distribución aleatoria del mismo en la red bcc de Fe. En tal red el Fe tiene 8 posiciones como primeros vecinos y 6 como segundos vecinos. Resulta entonces que:

$$H_{(c,m,n)} = H_0(1 + a \cdot n + b \cdot m)(1 + k \cdot c) \quad (1)$$

$$P_{(c,m,n)} = \binom{8}{n} \binom{6}{m} c^{n+m} (1 - c)^{14-n-m} \quad (2)$$

donde H_0 es el campo magnético hiperfino del Fe metálico puro (33,1 Tesla); c es la concentración de Cr en la aleación expresada en % atómico; y n y m representan la cantidad de átomos de impurezas Cr en la primera y segunda esferas de coordinación, respectivamente. Los parámetros a , b y k se determinan empíricamente y según los resultados de Wertheim, para el sistema Fe-Cr, tienen los siguientes valores: $a = -0.076$, $b = -0.07$ y $k = 0.4$. Evaluando el modelo para todas las posibles combinaciones de los parámetros n ($n = 0 \dots 8$) y m ($m = 0 \dots 6$) se obtiene un espectro total compuesto por 63 subespectros con distinta probabilidad. Si se grafican los resultados de este modelo en un histograma (Figura 1.14) se puede observar que para una baja concentración del aleante las mayores probabilidades corresponden a los entornos o sitios del Fe con 1 o ningún vecino Cr en la primera y segunda esferas de coordinación. A medida que se incrementa la concentración de aleante en la muestra crecen las probabilidades

correspondientes a los sitios con mayor cantidad de vecinos Cr en la primera y segunda esferas de coordinación y el campo magnético hiperfino más probable se desplaza hacia valores menores.

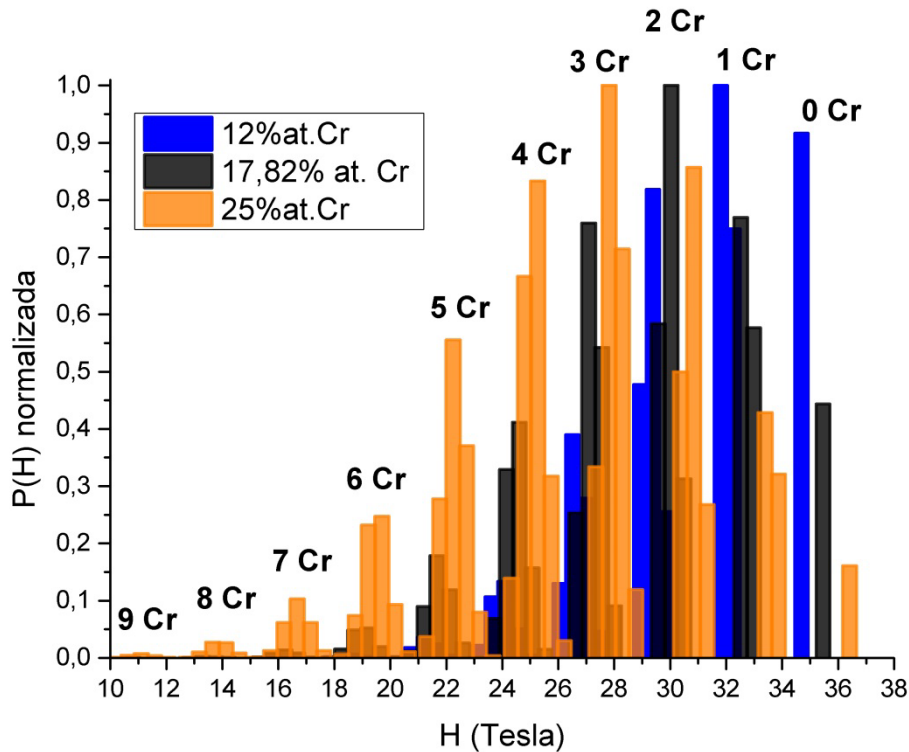


Figura 1.14. Distribución de probabilidades del campo magnético hiperfino (H), según el modelo de Wertheim, para distintas concentraciones del aleante Cr. Se indica sobre las barras de probabilidad la cantidad de vecinos Cr en la primera y segunda esferas de coordinación para cada agrupamiento de valores de H .

1.3.4.2 Evolución del espectro Mössbauer de las aleaciones Fe-Cr en función del contenido de Cr, temperatura, y tiempo de envejecimiento: distinción entre los mecanismos de descomposición espinodal y de nucleación y crecimiento.

Dadas determinadas condiciones de temperatura y contenido de Cr en el diagrama de fases de equilibrio del sistema Fe-Cr (representando la composición de una aleación y temperatura de envejecimiento definidas) se pueden presentar tres situaciones distintas desde el punto de vista de la descomposición:

- Las coordenadas definen un punto fuera del gap de miscibilidad,
- el punto está situado dentro del gap de miscibilidad en la región de descomposición espinodal,
- el punto se localiza dentro del gap de miscibilidad en la región de descomposición por nucleación y crecimiento.

Para que se dé el fenómeno de fragilización a 475 °C las coordenadas de composición y temperatura deben determinar un punto dentro del gap de miscibilidad de modo tal que la fase α' precipite por alguno de los dos mecanismos mencionados.

Como ya se mencionó en la sección 1.2.2, el *mecanismo de nucleación y crecimiento* implica la aparición de un núcleo de un tamaño crítico, cuya composición química está próxima a los valores de equilibrio dados por los límites de solubilidad del *gap* de miscibilidad. Al ser el precipitado muy rico en Cr presenta un comportamiento paramagnético desde el inicio de la precipitación y aparece en el espectro Mössbauer como una sola línea en el centro del mismo (cerca del cero de velocidad), distinguiéndose del espectro de seis líneas que corresponde a la matriz rica en Fe. Si la descomposición se da en cambio por el *mecanismo espinodal* las regiones ricas en Cr se forman lentamente y la concentración de Cr en dichas regiones se incrementa gradualmente con el tiempo [22]. Si se permite un tiempo suficientemente largo, el incremento de la concentración de Cr en el precipitado dará origen a una contribución paramagnética en el espectro. Para que se observe paramagnetismo a temperatura ambiente el contenido de Cr en la aleación Fe-Cr debe ser de al menos 68% atómico [23].

En la Figura 1.15 se ilustra esquemáticamente la evolución de la concentración de Cr en el tiempo para ambos mecanismos de descomposición.

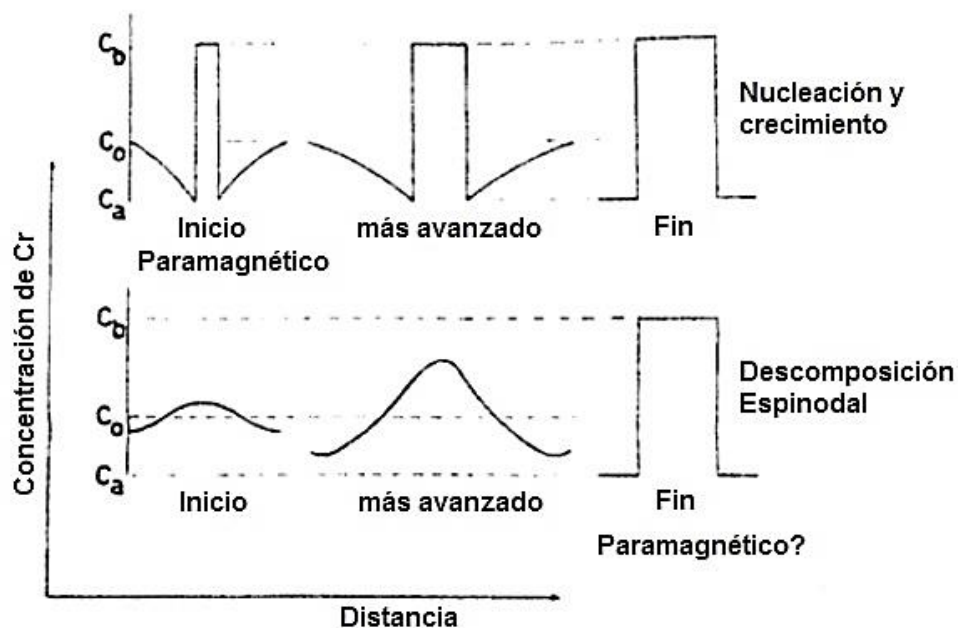


Figura 1.15. Evolución esquemática de los perfiles de concentración que ilustra la diferencia entre el mecanismo de descomposición espinodal y el de nucleación y crecimiento. Adaptado al castellano de [22].

1.3.4.2.1 Antecedentes.

De Nys y Gielen [22] estudiaron muestras de la aleación binaria Fe-Cr con distintos contenidos de Cr (20, 30, 40 y 50 % en peso), en el estado templado y envejecidas. Las temperaturas seleccionadas para el envejecimiento fueron 540 °C y 470 °C y el tiempo de envejecimiento de 410 horas para todas las muestras, excepto para las muestras con 30 % Cr en peso que fueron envejecidas durante 160 horas a 540 °C, y 250 y 1050 horas a 470 °C. Estos investigadores clasificaron la posición de sus puntos experimentales en el diagrama de fases en función del análisis de la evolución con el envejecimiento de espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente.

Observaron que:

- Los espectros pertenecientes a las muestras con contenidos de Cr de 30, 40 y 50 % en peso envejecidas a 540 °C y la aleación con 20 % en peso de Cr envejecida a 470 °C presentaban un subespectro paramagnético alrededor de la velocidad cero cuya intensidad crecía con la concentración de Cr, el campo magnético hiperfino aumentaba con el tiempo de envejecimiento, mejoraba la resolución y se afinaban las líneas respecto a las de la muestra templada.
- Los espectros pertenecientes a las muestras con contenidos de Cr de 30, 40 y 50 % en peso envejecidas a 470 °C no presentaban la línea alrededor de la velocidad cero, inclusive luego de 1050 horas; el campo magnético hiperfino aumentaba con el tiempo de envejecimiento, y las líneas se ensanchaban respecto a las de la muestra templada.
- El espectro perteneciente a la muestra con 20 % en peso de Cr envejecida a 540 °C no mostraba el subespectro paramagnético alrededor de velocidad cero y el campo magnético hiperfino aumentaba drásticamente respecto al de la muestra templada. Las líneas resultaban más anchas que aquellas de la muestra templada y además aparecían desdoblamientos secundarios en las zonas de altas velocidades.

A partir de estas observaciones determinaron que las aleaciones con 30, 40 y 50 % en peso de Cr envejecidas a 540 °C y la aleación con 20 % en peso de Cr envejecida a 470 °C se encontraban dentro del *gap* de miscibilidad, en la región de descomposición por nucleación y crecimiento; las aleaciones con 30, 40 y 50 % en peso de Cr envejecidas a 470 °C se encontraban dentro del *gap* de miscibilidad, en la región de descomposición espinodal; y la aleación con 20 % en peso de Cr envejecida a 540 °C se encontraba fuera del *gap* de miscibilidad.

En el caso particular de la posición que De Nys y Gielen ubican fuera del *gap* de miscibilidad (20 % Cr, 540 °C), estos autores adjudicaron el incremento del ancho de las líneas y los desdoblamientos secundarios a un reordenamiento atómico de la solución Fe-Cr respecto de la aleatoriedad del estado templado. Con respecto al aumento del

campo magnético hiperfino, siempre comparando contra el estado templado, este se debe a la precipitación de carburos ricos en Cr (considerando que usualmente habrá un contenido de C residual, junto con otras impurezas), y al consiguiente empobrecimiento de la matriz en Cr.

Chandra y Schwartz [8] obtuvieron espectros Mössbauer a temperatura ambiente para muestras de la aleación binaria Fe-Cr con contenidos de Cr de 24 % y 60 % atómico (23 % y 58 % en peso), en el estado templado y envejecidas a 475 °C. Estos investigadores partieron de la hipótesis de que a esa temperatura ambas muestras se encontraban dentro del *gap* de miscibilidad, quedando la muestra de 60 % atómico de Cr en la región de descomposición espinodal y la muestra de 24 % atómico de Cr en la región de nucleación y crecimiento. Las muestras de la aleación Fe-24 % Cr fueron envejecidas durante 2, 16, 64 y 1738 horas. Las muestras de la aleación Fe-60 % Cr fueron envejecidas durante 2, 13, 30, 80, 267, 1300 y 2476 horas. Observaron que la muestra Fe-60 % Cr (Figura 1.16) estaba en la región de descomposición espinodal y la muestra Fe-24 % Cr (Figura 1.17) en la región de nucleación y crecimiento, como habían predicho. Justificaron que en la muestra Fe-24 % Cr no había sido visto el pico paramagnético desde cortos tiempos de envejecimiento, que se hubiese esperado en el caso de nucleación y crecimiento, debido al bajo contenido de Fe del precipitado rico en Cr en esas condiciones.

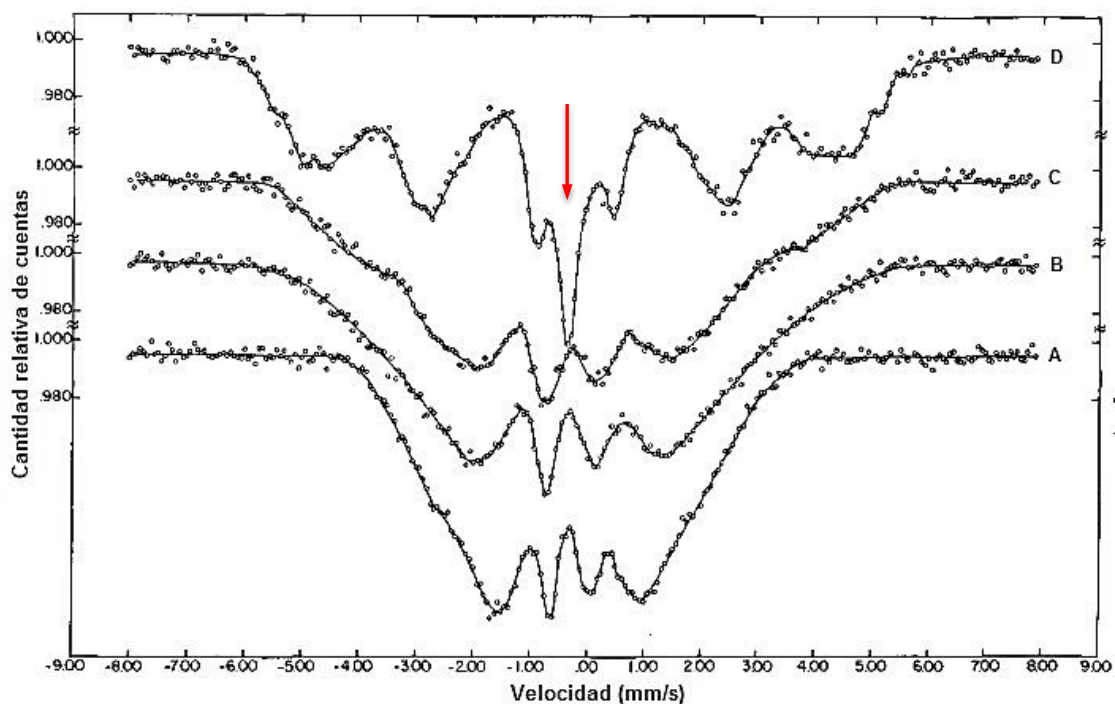


Figura 1.16. Espectros Mössbauer de la aleación Fe-60 Cr obtenidos a temperatura ambiente, adaptado al castellano de [8]. El espectro A corresponde a la muestra templada; B, C y D corresponden a 30, 80 y 1300 horas de envejecimiento. Se observa la expansión lateral de los espectros y la descomposición con el envejecimiento en una fase ferromagnética (espectro de 6 líneas) y otra paramagnética (espectro de una línea, señalado con la flecha).

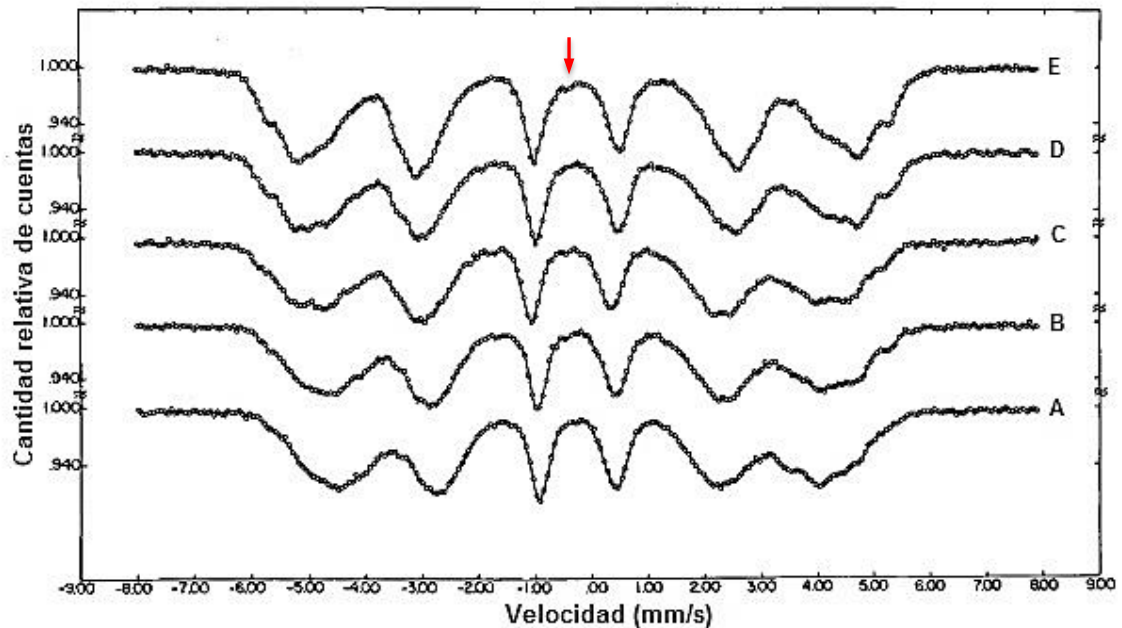


Figura 1.17. Espectros Mössbauer de la aleación Fe-24 Cr obtenidos a temperatura ambiente, adaptado al castellano de [8]. El espectro A corresponde a la muestra templada; B, C D y E corresponden a 2, 16, 64 y 1738 horas de envejecimiento. Se observa la expansión lateral de los espectros y un pico paramagnético incipiente a 1738 horas de envejecimiento (señalado con la flecha).

Solomon y Levinson [23] estudiaron por espectroscopia Mössbauer la fragilización a 475 °C en la fase ferrítica de un acero inoxidable dúplex, partiendo de distintas muestras de aleaciones Fe-Cr, variando el contenido de Cr e incorporando otros elementos aleantes presentes en el acero comercial. En su discusión hacen un análisis de las características cualitativas que debieran mostrar los espectros Mössbauer en función del tiempo de envejecimiento, según si el mecanismo de descomposición actuante es el de nucleación y crecimiento o espinodal. Plantean que en el caso de **nucleación y crecimiento** tres cambios característicos se hacen evidentes en el espectro:

- La fase α' es paramagnética, entonces desarrolla un subespectro de una sola línea alrededor de velocidad cero ya desde los estadios iniciales de la descomposición (porque tiene la composición final desde el inicio).
- El Cr deja la fase α , entonces el número de átomos de Cr vecinos del Fe en esa fase decrece y en concordancia el número de vecinos Fe cercanos aumenta. Esto causa un incremento en el campo magnético hiperfino de la fase α .
- Dado que el Cr es removido de la fase ferromagnética (matriz), las líneas del subespectro ferromagnético se afinan y se alejan entre sí (las líneas son más anchas en un principio debido a que hay una distribución de entornos del Fe, cada uno de los cuales posee un campo magnético hiperfino característico).

Por lo tanto, para la nucleación y crecimiento debiera observarse simultáneamente la formación de un subespectro paramagnético, un incremento en el campo magnético hiperfino y un afinamiento de las líneas correspondientes al subespectro ferromagnético de la matriz (fase α).

Si la descomposición es *espinodal*, se dará una transición desde una solución sólida aleatoria hacia una estructura con una variación tridimensional de composición con la distancia. Habrá contribuciones ferromagnéticas al espectro Mössbauer correspondientes a las zonas ricas en Fe y a las ricas en Cr. La contribución de las regiones ricas en Cr será menor que la de aquellas ricas en Fe debido a la menor cantidad de Fe⁵⁷ presente. Esto ocasiona un incremento aparente del campo magnético hiperfino de la fase α durante la descomposición espinodal. Como no hay fase paramagnética formándose inicialmente, no aparece ningún subespectro paramagnético simultáneo con el incremento en el campo magnético hiperfino. La descomposición espinodal se caracteriza entonces por un corrimiento del campo magnético hiperfino sin la formación inicial de un subespectro paramagnético. Eventualmente, al final del proceso de descomposición se formará la fase α' de equilibrio a partir de las regiones ricas en Cr, que se manifestará junto con un afinamiento de las líneas correspondientes al subespectro de la matriz.

Estos autores sostienen que es importante tener en cuenta que, inclusive en el caso de nucleación y crecimiento, si el porcentaje de átomos de Fe en la fase α' es bajo, no se observará el subespectro paramagnético.

Trindade y Vilar [44] estudiaron por espectroscopia Mössbauer la fragilización a 475 °C en el sistema Fe-Cr-Ni a partir de muestras con contenidos de Cr de 25 y 45 % atómico (24 y 43 % en peso) y contenidos de Ni de 0, 2 y 4 % atómico (aproximadamente mismo % en peso). En contraposición a los autores referenciados antes, quienes ajustaron sus espectros experimentales por sitios, estos investigadores realizaron un ajuste por distribuciones (la diferencia entre ambos métodos de ajuste se describe más adelante, subsección 2.3.3.2), analizando la evolución de los espectros y las curvas de distribución de probabilidad P(H) vs. campo magnético hiperfino (H) con el envejecimiento.

Establecieron que en el caso de la descomposición por *nucleación y crecimiento*, la aparición de núcleos ricos en Cr con la composición de equilibrio dispersos en una matriz disminuida en Cr hace que la evolución de las curvas P(H) durante el envejecimiento esté caracterizada por un desplazamiento hacia mayores valores de campo magnético hiperfino sin ensanchamiento de las distribuciones. Esto está acompañado por el desarrollo de un subespectro paramagnético central, $H = 0$, cuya amplitud aumenta con el envejecimiento.

Si la descomposición se da por el mecanismo *espinodal*, la evolución de las curvas P(H) durante el envejecimiento está caracterizada por un valor promedio del campo magnético hiperfino aproximadamente constante (aunque experimentalmente observaron un desplazamiento de H hacia valores mayores) y un importante

ensanchamiento de las distribuciones. La amplitud de la contribución correspondiente a $H = 0$ debe ser pequeña.

1.3.4.2.2 Resumen de las características principales de la evolución de los espectros Mössbauer con el envejecimiento.

La Tabla 1.1 resume las características que posee la evolución del espectro Mössbauer con el envejecimiento para un punto de coordenadas (C_0 : contenido de Cr, T: Temperatura de envejecimiento) en el diagrama de fases de equilibrio, en base a las observaciones realizadas por los autores referenciados.

Localización del punto (C_0, T) en el diagrama de fases de equilibrio.	Características del espectro Mössbauer
Fuera del <i>gap</i> de miscibilidad	<ul style="list-style-type: none"> • El campo magnético hiperfino aumenta drásticamente durante las primeras horas de envejecimiento desde el estado templado. • El envejecimiento produce ensanchamiento y aparición de estructura en las líneas más externas del espectro. • No aparece un subespectro paramagnético.
Dentro del <i>gap</i> de miscibilidad , en la región de descomposición por el mecanismo de nucleación y crecimiento	<ul style="list-style-type: none"> • El campo magnético hiperfino aumenta con el tiempo de envejecimiento. • El envejecimiento afina las líneas y aumenta su resolución. • Aparece un subespectro paramagnético desde pocas horas de envejecimiento. • En el caso de ajuste por distribuciones las curvas de distribución de probabilidad se desplazan hacia mayores valores de campo magnético hiperfino sin ensanchamiento de las distribuciones.
	<p>Observaciones: Es posible que si el % de átomos de Fe en la fase rica en Cr es bajo o si la cantidad de fase precipitada es pequeña el aporte paramagnético del precipitado quede enmascarado en el centro del espectro y no sea detectado.</p>
Dentro del <i>gap</i> de miscibilidad , en la región de descomposición por el mecanismo espinodal	<ul style="list-style-type: none"> • El campo magnético hiperfino aumenta con el tiempo de envejecimiento. • El envejecimiento produce ensanchamiento y aparición de estructura en las líneas más externas del espectro. • El subespectro paramagnético aparece luego de tiempos largos de envejecimiento. • En el caso de ajuste por distribuciones las distribuciones de probabilidad se ensanchan apreciablemente.

Tabla 1.1. Evolución del espectro Mössbauer en función de la concentración de Cr y la temperatura de envejecimiento.

1.4 Interacción del hidrógeno con los metales.

1.4.1 Introducción. [24], [25]

El hidrógeno interactúa con los metales modificando sus propiedades mecánicas, pudiendo conducir a la rotura catastrófica del material.

La *fragilización por hidrógeno* es una forma de falla asistida por el ambiente causada por el hidrógeno, usualmente en combinación con las tensiones residuales o aplicadas. Resulta en la reducción de la capacidad de un componente de soportar carga, pero sobre todo en la pérdida de ductilidad del material con hidrógeno presente en su red metálica, pudiendo ocasionar que fracture en forma frágil cuando de otra manera lo haría en forma dúctil. Muchas aleaciones metálicas tales como las de Fe, Ni, Al, Ti, Zr, Ta, Hf, Nb, V, W, Mo y U son susceptibles a este mecanismo de fragilización. Una pequeña cantidad de hidrógeno puede ser suficiente para causar una falla debido a que tiene la habilidad de magnificar su efecto migrando hacia regiones de tensiones triaxiales de tracción elevadas.

Durante su vida en servicio un acero puede captar hidrógeno del ambiente circundante que migra dentro de la matriz y causa daño. La captación de hidrógeno puede provenir de corrosión en un medio acuoso, protección catódica excesiva, hidrógeno gaseoso usado como refrigerante; y procesos industriales como el decapado, electrodeposición, y soldadura (por el uso de electrodos con humedad), entre otros. También puede estar presente en el interior del volumen del material desde el comienzo, producto del proceso de manufactura.

Debido a su reducido tamaño atómico en comparación con los elementos metálicos, el hidrógeno presenta una alta movilidad en la estructura cristalina de los metales, difundiendo a través de la red e interactuando con los defectos cristalinos existentes tales como precipitados, inclusiones, bordes de grano, interfases matriz-precipitado y dislocaciones.

Entre todos los efectos ambientales sobre los metales, la fragilización por hidrógeno puede ser considerada como el más influenciado por la microestructura, no existiendo un mecanismo universal. La fragilización resulta de la combinación de varios pasos elementales como la adsorción superficial de hidrógeno, el transporte a través de la estructura, la acumulación (atrapamiento) y la falla final. En el caso particular de los aceros, son el transporte del hidrógeno y su atrapamiento aspectos importantes que derivan en la fragilización.

1.4.2 Difusión y atrapamiento de hidrógeno.

1.4.2.1 *Concepto de “trampa”.*

La idea de *atrapamiento* y de la existencia de *trampas* en el acero fue propuesta por Darken y Smith [26] (1949) para explicar una serie de resultados experimentales, en los que vieron que el tiempo necesario para remover un cierto porcentaje de hidrógeno absorbido por una muestra era siempre mayor al tiempo requerido para absorber ese mismo porcentaje, y que la diferencia era tanto más notoria cuanto menor era la cantidad de hidrógeno absorbido.

En vista de esto plantean que el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red de Fe no es independiente de la concentración.

Postularon que esta observación no correspondía a un cambio en el coeficiente de difusión de los átomos disueltos en una red perfecta de Fe sino al “atrapamiento” de una fracción de los átomos de hidrógeno en “imperfecciones” o trampas presentes en la red.

Las trampas actúan reteniendo los átomos de hidrógeno, que difunden por medio de saltos entre los intersticios de la red, demorando la velocidad de difusión. Desde el punto de vista energético, las trampas son sitios de la microestructura en los que el hidrógeno tiene una energía menor que en los intersticios normales de la red.

El efecto de la existencia de trampas y del atrapamiento del hidrógeno se ve en el aumento de la solubilidad y la reducción del coeficiente de difusión de ese elemento respecto a la red perfecta de Fe.

1.4.2.2 *Teoría de McNabb y Foster.*

McNabb y Foster [27] (1963) formularon una teoría para analizar el comportamiento de la difusión de hidrógeno en el acero, basada en un modelo físico que supone que los átomos de hidrógeno se mueven al azar dentro de la red cristalina, pero tienden a ser atrapados o retrasados en trampas uniformemente distribuidas en el metal. Estas trampas son modelizadas como pozos de potencial de profundidad mucho mayor a los encontrados en zonas normales de la red cristalina, sin hacer ninguna suposición sobre su naturaleza u origen.

Consideraron tres tipos de trampa en función de la intensidad con la que pueden retener a un átomo de hidrógeno:

- Las **trampas débiles** o de *baja energía de atrapamiento* retienen al hidrógeno con una energía de interacción tan baja que puede considerarse que no afectan a la difusión.
- Las **trampas fuertes** o de *alta energía de atrapamiento* poseen una energía de interacción tan alta que una vez que un átomo de hidrógeno es atrapado ya no vuelve a intervenir en el proceso difusivo a la temperatura e intervalo de tiempo considerados.

- El caso intermedio entre las anteriores son las trampas de **energía de atrapamiento moderada** o **trampas activas**, y son las que afectan fuertemente al proceso difusivo.

El modelo de McNabb y Foster considera que el hidrógeno difunde via los intersticios normales de la red (sitios intersticiales tetraédricos en el caso de la estructura bcc del Fe- α) desde los cuales es atrapado (**reacción de captura o atrapamiento**) o hacia los cuales es liberado (**reacción de liberación o desatrapamiento**) por las trampas activas.

La velocidad de captura VC , definida como la cantidad de átomos de hidrógeno capturados en una unidad de tiempo en un diferencial de volumen δV , es proporcional a la cantidad de átomos que difunden por unidad de volumen C_L , al número de trampas libres por unidad de volumen $N_x(1 - \theta_x)$ y a la constante cinética de captura k , y se expresa como:

$$VC = k C_L N_x (1 - \theta_x) \delta V \quad (3)$$

donde: N_x es la densidad de trampas (cantidad de trampas / unidad de volumen) y θ_x la fracción de trampas ocupadas.

La velocidad de liberación VL , definida como la cantidad de átomos de hidrógeno liberados en una unidad de tiempo en un diferencial de volumen δV , será proporcional al número de trampas ocupadas por unidad de volumen $N_x \theta_x$ y a la constante cinética de liberación p .

$$VL = p N_x \theta_x \delta V \quad (4)$$

Las constantes cinéticas de atrapamiento y liberación k y p describen el efecto general de las trampas activas.

McNabb y Foster introdujeron un término adicional (término de atrapamiento) a la ecuación diferencial de balance de materia en un elemento de volumen que intercambia hidrógeno con su entorno de acuerdo a la ley de Fick, considerando la existencia de un solo tipo de trampa y que cada trampa admite un único átomo(5).

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_x \frac{\partial \theta_x}{\partial t} = \nabla(D_L \nabla C_L), \quad (5)$$

donde D_L es el coeficiente de difusión de la red perfecta.

Considerando el ritmo de intercambio de átomos de hidrógeno entre las poblaciones atrapada y que difunde es posible obtener una segunda ecuación que relaciona C_L con θ_x . En un diferencial de volumen δV la tasa de crecimiento de la cantidad de átomos atrapados $\frac{\partial}{\partial t}(\theta_x N_x \delta V)$ puede ser obtenida haciendo la diferencia entre las velocidades de captura y liberación, obteniendo:

$$\frac{\partial \theta_x}{\partial t} = k C_L (1 - \theta_x) - p \theta_x \quad (6)$$

Si se considera D_L isótropo e independiente de C_L y θ_x , p y k dependientes de la temperatura y naturaleza de la trampa e independiente de las concentraciones hidrógeno atrapado y difundiendo, y $C_L = u C_0$, donde C_0 es una concentración de referencia (en la práctica es la concentración inicial en algún punto de frontera), es posible adimensionalizar las ecuaciones (5) y (6) para obtener:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tau} + \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \tau} = \nabla^2 \mathbf{u} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \tau} = \lambda \mathbf{u} - \mu \mathbf{w} - v \mathbf{u} \mathbf{w}, \quad (8)$$

donde $\mathbf{u} = \frac{C_L}{C_0}$ es la concentración relativa de átomos de hidrógeno que difunden, $\mathbf{w} = \frac{\theta_x N_x}{C_0}$ la concentración relativa de átomos atrapados, $\tau = \frac{D_L t}{L^2}$ el tiempo reducido considerando L el **espesor de la muestra**.

Los parámetros λ , μ y v describen las velocidades a las cuales los átomos de hidrógeno son capturados y liberados y están definidos como:

$$\lambda = N_x k \frac{L^2}{D_L} \quad (9)$$

$$\mu = p \frac{L^2}{D_L} \quad (10)$$

$$v = C_0 k \frac{L^2}{D_L} \quad (11)$$

Si se plantean algunos casos límite es posible ver cómo reacciona el modelo a las condiciones impuestas:

- Si $C_0 \gg N_x$, la cantidad de hidrógeno disponible supera ampliamente la cantidad de trampas en una muestra de volumen definido (saturación), \mathbf{w} se vuelve despreciable, el mecanismo de atrapamiento pierde importancia y el comportamiento de la difusión se podrá describir con las ecuaciones simples de difusión (Ley de Fick), con D_L el coeficiente de difusión de la red perfecta.

- Si C_0 es suficientemente **pequeña**, el comportamiento estará gobernado por el sistema de ecuaciones lineal:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \nabla^2 u \\ \frac{\partial w}{\partial \tau} = \lambda u - \mu w \end{cases} \quad (12)$$

McNabb y Foster utilizaron estas ecuaciones para resolver una serie de problemas de difusión de los cuales se destaca el caso de muestras gruesas y baja concentración de hidrógeno por su semejanza con el arreglo experimental utilizado (2.3.2).

En ese caso encontraron que el proceso de difusión se comportaba como en el caso clásico pero con un coeficiente de difusión aparente menor que el de la red perfecta en un factor $\frac{1}{(1+N_x \frac{k}{p})}$, de manera que:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{(1 + N_x \frac{k}{p})}, \quad (13)$$

recordando que D_L es el coeficiente de difusión de hidrógeno de la red perfecta (libre de defectos), N_x es la densidad de trampas en el material, k es la constante cinética de captura o atrapamiento y p la constante cinética de liberación o desatrapamiento.

Al observar la ecuación (13) se deduce que D_{ap} es siempre menor que D_L y disminuye con el aumento de la densidad de trampas en el material y con el aumento de la relación (k/p) .

Puede considerarse que la relación k/p es la constante de equilibrio para la reacción de atrapamiento-liberación. En el caso particular planteado se da una condición especial denominada de *equilibrio local*, como se verá en la siguiente sección. Al ser el espesor de la muestra suficientemente alto, los procesos de difusión son lentos en comparación con las velocidades de captura y liberación y hay tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio (localmente) entre las poblaciones atrapada y difundiendo.

Sin embargo, no se debe perder de vista que la potencia de la teoría de McNabb y Foster radica en que puede describir no solo las trampas en equilibrio local, sino también otras que no cumplan con el equilibrio.

1.4.2.3 *Modelo de Oriani: hipótesis del equilibrio local.*

Oriani [28] (1970) hizo una reformulación de la teoría de McNabb y Foster bajo la hipótesis de equilibrio local entre la población de hidrógeno que difunde y la que queda atrapada, para un dominio restringido de la fracción ocupada de trampas.

En el modelo considera dos tipos de sitios que pueden ser ocupados por el hidrógeno:

- los sitios intersticiales normales de la red (sitios intersticiales tetraédricos para el Fe- α , como ya se mencionó antes), que son la vasta mayoría,
- y los sitios “extraordinarios” o trampas, quienes constituyen la minoría y son *energéticamente favorables* para ser ocupados por el hidrógeno.

La transferencia de hidrógeno de un sitio normal de la red L a un sitio energéticamente favorable (X), con un cambio de energía negativo ΔE_x se representa como:



Donde $(H - L)$ y $(H - X)$ representan un sitio normal de la red y un sitio trampa ocupados por un átomo de hidrógeno, respectivamente.

Oriani obtuvo a partir de la primera ley de Fick una expresión (15) que relaciona el coeficiente de difusión fenomenológico o aparente D_{ap} con el coeficiente de difusión de la red perfecta D_L , en función de la concentración de hidrógeno que difunde C_L , la concentración de hidrógeno atrapado $C_x = N_x \theta_x$ y la fracción de trampas ocupada θ_x . Consideró a los dos tipos de sitios como poblaciones finitas y asumió que no existe interacción entre dos átomos de hidrógeno ocupando sitios vecinos y el equilibrio local entre las poblaciones atrapada y en los sitios normales, tanto en el estado estacionario como durante la difusión.

$$D_{ap} = D_L \left[\frac{C_L}{C_L + C_x(1 - \theta_x)} \right] \quad (15)$$

Si consideramos una fracción ocupada de trampas muy pequeña, $\theta_x \ll 1$, la ecuación (15) se transforma en:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{\left(1 + K \frac{N_x}{N_L}\right)}, \quad (16)$$

donde $K = \frac{1}{\theta_L} \frac{\theta_x}{(1-\theta_x)}$ es la constante de equilibrio de la reacción (14), N_L es el número de sitios normales de la red por unidad de volumen y θ_L la fracción ocupada de sitios normales de la red. Los demás parámetros conservan la nomenclatura definida antes.

Se puede notar la similitud entre la ecuación (16) y la ecuación (13), obtenida por McNabb y Foster para el caso de una muestra gruesa y baja concentración de hidrógeno. De hecho, Oriani demuestra que $K = N_L \frac{k}{p}$.

Si por el contrario se tiene $\theta_x \approx 1$, saturación de las trampas, se obtiene:

$$D_{ap} = D_L, \quad (17)$$

lo que significa que la difusión no es afectada por el atrapamiento, como habían predicho McNabb y Foster.

La suposición de equilibrio local pierde validez cuando la variación de C_L debido al proceso difusivo se da en un tiempo no lo suficientemente largo para que se alcance el equilibrio local con la población atrapada. Las condiciones favorables para el equilibrio local son un tamaño de muestra grande y un coeficiente de difusión bajo, de manera que la constante de tiempo de la difusión L^2/D sea alta.

2. MARCO METODOLÓGICO

En el presente capítulo se abordan, en primer lugar, el planteo general de las actividades experimentales llevadas adelante (2.1), las características del material seleccionado para realizar el estudio (2.2.1) y los tratamientos térmicos realizados para modificar la condición metalúrgica de las muestras (2.2.2). Luego se describen las técnicas experimentales utilizadas, explayándose en particular en las técnicas de permeación de hidrógeno (2.3.2) y espectroscopia Mössbauer (0), por su especificidad y por poseer un papel protagónico en el cumplimiento de los objetivos planteados. Finalmente se describe la metodología empleada para la preparación de muestras requerida por las técnicas experimentales (2.3.3.3).

2.1 Planteo general de la experimentación

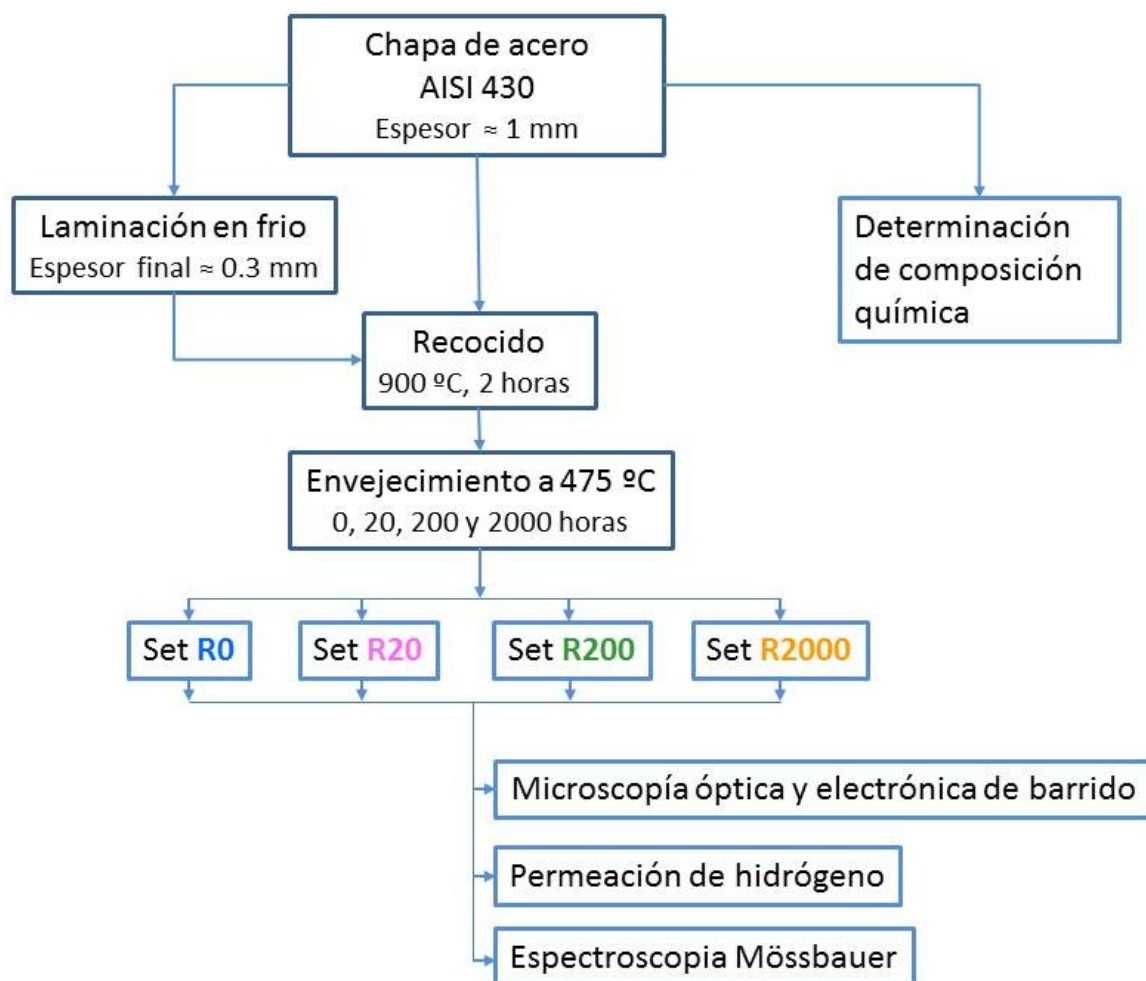


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la experimentación.

La propuesta experimental (Figura 2.1) para alcanzar los objetivos de este trabajo consistió en envejecer a 475 °C muestras obtenidas de una chapa de acero AISI 430, para propiciar la descomposición de la solución sólida Fe-Cr en una fase rica en Cr (α') y una fase rica en Fe (α), según lo descrito en 1.2. Luego, se utilizaron esas muestras para estudiar la difusión y atrapamiento de hidrógeno mediante ensayos de permeación de hidrógeno y evaluar las condiciones metalúrgicas obtenidas mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia Mössbauer. Los tiempos de envejecimiento seleccionados fueron 0, 20, 200 y 2000 horas, constituyéndose así los sets de muestras R0, R20, R200 y R2000, respectivamente.

La preparación de las muestras se inició con la reducción por laminación en frío del espesor de la chapa de acero, cuyo espesor era de 1 mm, hasta 0.3 mm. De ese laminado se obtuvieron las probetas para los ensayos de permeación de hidrógeno y espectroscopia Mössbauer, y para microscopía, excepto en el caso del set R2000. Las probetas destinadas al análisis por microscopía del set R2000 se obtuvieron de la chapa con el espesor original. Esto se debió a que, dada la extensa duración del envejecimiento, este set de muestras fue el primero en tratarse térmicamente, habiéndose modificado el criterio para definir el espesor de este tipo de muestra en los sets restantes Sin embargo, como se ve en el capítulo Resultados (3.1), esto no impactó en las características metalúrgicas observadas en esas muestras respecto de las de los demás sets.

Cada set de muestras estuvo integrado por 3 probetas para ensayos de permeación de hidrógeno de 32 x 32 mm, 2 probetas para microscopía de tamaño variable y 2 probetas para espectroscopia Mössbauer de 10 x 10 mm (Figura 2.2). Pevio al tratamiento térmico las muestras fueron desbastadas mecánicamente con papel abrasivo, quedando en un estado semi-terminado. Posterior al tratamiento térmico las muestras recibieron el acondicionamiento específico requerido por cada técnica.

Todos los sets de muestras recibieron un primer tratamiento térmico de recocido, seguido por el envejecimiento a 475 °C particular de cada set.

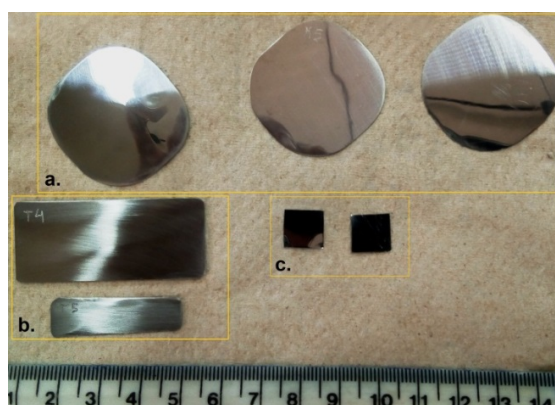


Figura 2.2. Set de muestras representativo. a. Probetas para permeación de hidrógeno; b. probetas para microscopía; c. probetas para espectroscopia Mössbauer.

2.2 Material

2.2.1 Composición química y forma de suministro.

La condición de suministro del material empleado es en la forma de chapa laminada, de 1 mm de espesor, con tratamiento térmico de recocido de disolución (*solution annealed*). En la Tabla 2.1 se presenta el análisis de composición química del material³, se destaca el Cr como aleante principal, con una concentración en peso de 17 %. El material cumple con los requisitos de composición química establecidos en la norma de aplicación, ASTM A240/ A 240 M, (Tabla 2.2).

Elemento	Concentración	
	% en peso	% atómico
Fe (Balance)	81.7	79.9
C	0.10	0.46
Cr	17	18
Mn	0.37	0.37
Si	0.37	0.72
Ni	0.18	0.17
Mo	0.0127	0.0072
Cu	0.0267	0.0230
Al	0.0557	0.1100
P	0.0210	0.0371
S	0.0100	0.0171
V	0.0892	0.0957
Ca	0.0050	0.0068
As	0.0081	0.0059

Tabla 2.1. Composición química del material.

³ Análisis realizado por la División de Servicios Analíticos, Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, CNEA. Todos los elementos fueron analizados por la técnica de fluorescencia de rayos X, excepto el C, analizado por combustión. El % atómico se obtuvo por cálculo a partir de los resultados de % en peso.

	Elemento						
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
Material	0.10	0.37	0.021	0.010	0.37	17	0.18
ASTM A240/A 240 M Type 430 [29]	0.12 Máx.	1.00 Máx.	0.040 Máx.	0.030 Máx.	1.00 Máx.	16.0- 18.0	0.75 Máx.

Tabla 2.2. Comparación entre la composición química del material y los requerimientos de la norma correspondiente. Todas las cantidades expresadas en % en peso.

2.2.2 Tratamientos térmicos.

Los sets de muestras del material en estudio se trataron térmicamente en forma individual (carga del horno de a un set por vez), en una (R0) y dos etapas (R20, R200 y R2000), (Figura 2.3).

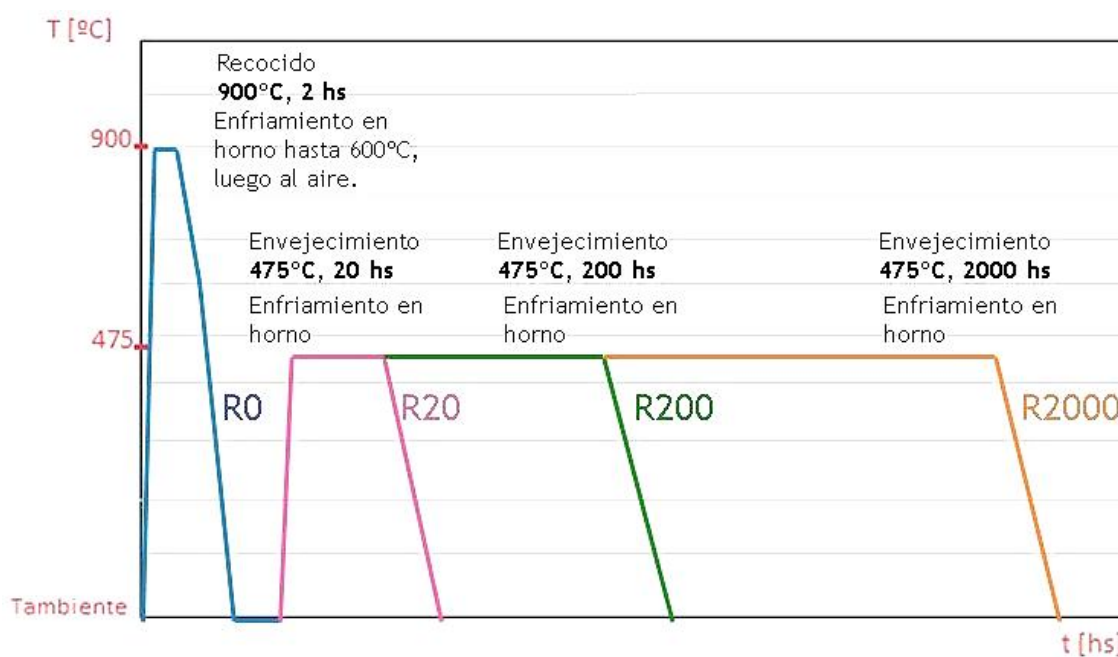


Figura 2.3. Representación esquemática de los tratamientos térmicos realizados.

Todos los sets fueron recocidos en vacío dinámico a una temperatura de 900 °C por 2 horas, seguido de un enfriamiento en el horno hasta los 600°C, y finalmente enfriando al aire hasta la temperatura ambiente. Así se buscó homogeneizar y borrar la historia previa del material, resguardándose de introducir alguna fracción de la fase martensita por un enfriamiento rápido, o de la fase α' por un enfriamiento demasiado prolongado en el tiempo por debajo de los 500 °C.

El set R0 no recibió ningún tratamiento posterior constituyéndose como la muestra de referencia, sin envejecer.

Los sets R20 y R200 fueron envejecidos a 475 °C por 20 horas (en vacío dinámico) y 200 horas (en atmósfera de argón, envuelto en papel de tantalio) respectivamente, en el mismo horno donde se habían realizado los recocidos (Figura 2.4).

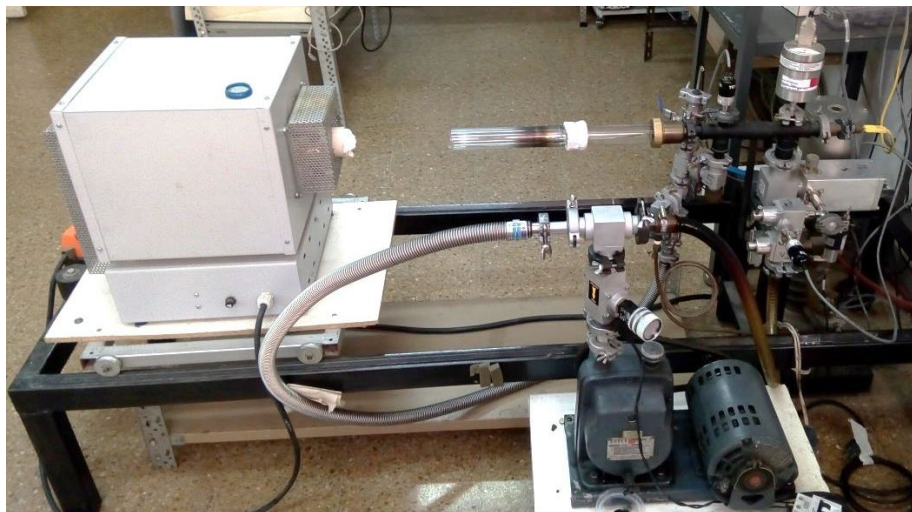


Figura 2.4. Horno de tratamiento térmico utilizado en los tratamientos de recocido, y en los envejecimientos de 20 y 200 horas.

El set R2000 fue envejecido a 475 °C por 2000 horas, en atmósfera de argón y envuelto en papel de tantalio. En este caso, por la extensa duración del tratamiento térmico (≈ 84 días), se recurrió a encapsular las muestras en una ampolla de vidrio *pyrex* y a utilizar un horno⁴ adecuado para tratamientos prolongados (Figura 2.5). Se controló la temperatura mediante un adquisidor de datos mientras duró el tratamiento.



Figura 2.5. Horno utilizado para el tratamiento térmico de 2000 horas.

⁴ Este horno fue facilitado y operado, por el período de duración del tratamiento térmico, por personal del Grupo de Difusión y Sala de Hornos del Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes, CNEA.

2.3 Técnicas experimentales

2.3.1 Microscopia óptica y electrónica de barrido. [30], [31]

Las técnicas de microscopía permiten la observación de la microestructura del material en las distintas condiciones metalúrgicas, a partir de muestras con una preparación metalográfica adecuada.

El microscopio óptico hace uso de un arreglo de lentes ópticas y de la luz visible para producir una imagen magnificada de una muestra. El poder de resolución del instrumento (distancia mínima entre dos objetos para ser distinguidos entre sí) está determinado por la longitud de onda de la fuente de iluminación. En este caso, donde la fuente de iluminación es la luz visible (longitud de onda 400-700 nm), el poder de resolución es de cerca de 200 nm y el aumento máximo obtenible (cantidad de veces que es magnificada una dimensión de la muestra) de unos 2000 aumentos.

El microscopio electrónico de barrido utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones (longitud de onda típica 0.05 nm) en lugar de la luz visible. Esto permite incrementar el poder de resolución hasta unos 4 nm y obtener un aumento máximo del orden de 300000 aumentos.

2.3.2 Permeación de hidrógeno.

2.3.2.1 Fundamentos de la técnica.

Los ensayos de permeación de hidrógeno tienen por objeto la determinación de los parámetros que caracterizan los fenómenos de permeación, difusión y atrapamiento de hidrógeno, en una muestra de un determinado material de interés.

La técnica utiliza una celda electroquímica basada en la propuesta por Devanathan y Stachurski [32], que consta de una semi-celda de carga y otra de detección separadas por la probeta del material en estudio (**membrana de permeación**). La división de Hidrógeno en Materiales⁵ desarrolló una modificación de la celda para realizar la carga de hidrógeno en forma gaseosa (Figura 2.6), en lugar de en forma electroquímica como en la referencia citada.

La modificación para la carga de hidrógeno gaseoso consiste en el reemplazo de la semi-celda electroquímica de carga por un serpentín de cobre por el cual ingresa el hidrógeno y se compatibiliza su temperatura con la de ensayo (ver más adelante baño termostatzado) antes de entrar en contacto con la membrana. En el extremo de escape se coloca una trampa para evitar el ingreso de aire mientras se circula el hidrógeno.

En la Figura 2.7 se observan las partes componentes del modelo de celda utilizado y el conjunto ya montado.

⁵ División de Hidrógeno en Materiales, Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes, CNEA.

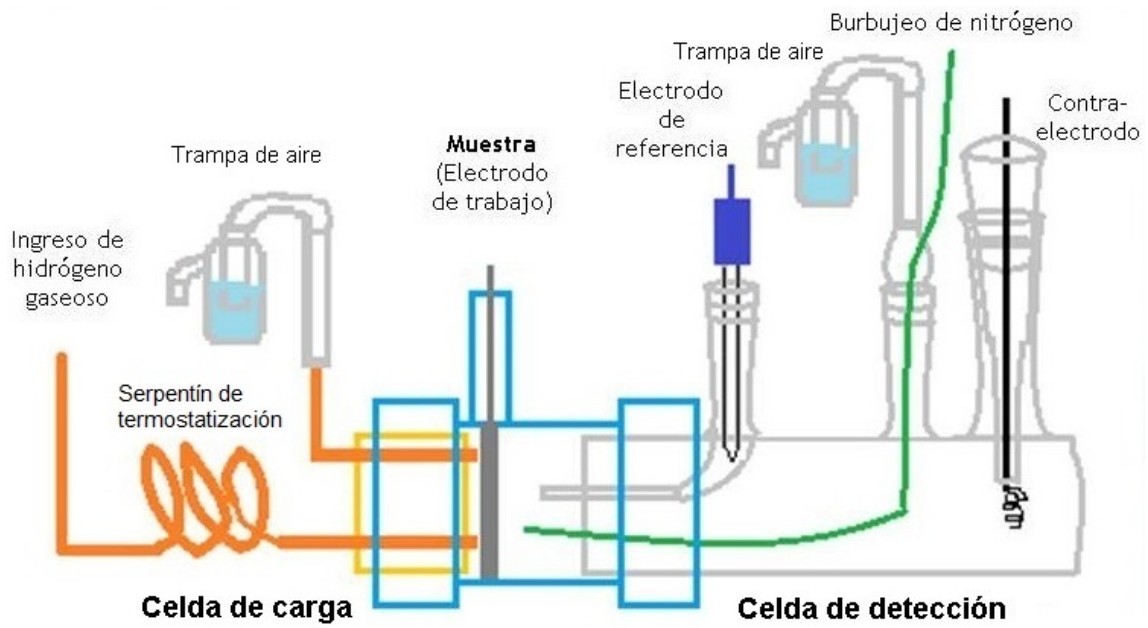


Figura 2.6. Representación esquemática de la celda de Devanathan y Stachurski [32] modificada para la carga de hidrógeno en forma gaseosa.

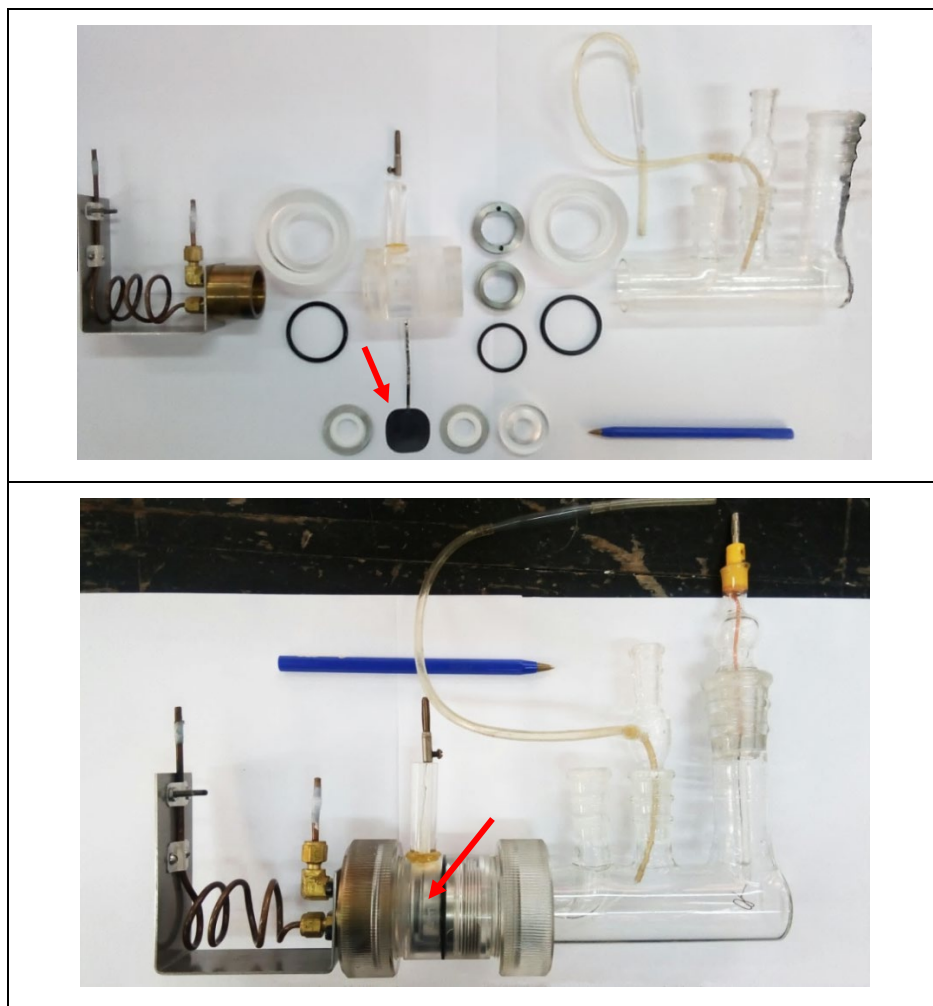


Figura 2.7. Despiece de una celda de permeación como las utilizadas (arriba) y celda con la probeta ya montada para el ensayo (abajo). Se señala la posición de la muestra.

El principio de funcionamiento se basa en ingresar en la celda de carga hidrógeno gaseoso proveniente de un generador que produce hidrógeno por electrólisis del agua y cuantificar en la celda de detección, en función del tiempo, el hidrógeno que - luego de ser absorbido- atraviesa la membrana y emerge por la cara opuesta.

La detección del hidrógeno se realiza por un método electroquímico. La celda de detección se llena con un electrolito (solución acuosa de NaOH 0.1 M) que permite la circulación de una corriente eléctrica entre la membrana de permeación (electrodo de trabajo) y un contra-electrodo de platino. El electrolito se desgasa permanentemente mediante el burbujeo de nitrógeno. El potencial electroquímico de la celda se mantiene a + 0.200 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) para producir la oxidación del hidrógeno atómico que emerge de la membrana. Un arreglo de potencióstatos permite cuantificar en el tiempo la corriente eléctrica de compensación necesaria para mantener el potencial electroquímico de la celda constante, y así obtener mediante la ley de Faraday una medición directa del flujo instantáneo de permeación de hidrógeno [32]:

$$J_H = \frac{i_H}{F} \quad (18)$$

donde: J_H es el flujo instantáneo de hidrógeno ($\text{mol}_H \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$); i_H la densidad de corriente de hidrógeno (A/cm^2) y F la constante de Faraday ($96484 \text{ A s mol}^{-1}$).

Se emplea como electrodo de referencia un electrodo de Pd/PdH, cuyo potencial en la solución NaOH 0.1 M es típicamente de - 0.730 V (ENH).

El procedimiento de ajuste del potencial a controlar por el potencióstato consiste en la determinación, previo al ensayo, del potencial del electrodo de Pd/PdH respecto de un electrodo de Hg/Hg₂Cl₂, KCl (sat.) (Calomel saturado), típicamente de + 0.970 V. Dado que se conoce que el potencial del electrodo de Calomel saturado es + 0.240 V (ENH), restando 0.040 V a los + 0.970 V medidos se consigue el valor de potencial al que hay que ajustar el potencióstato para obtener el potencial de oxidación deseado en la celda de detección. Considerando los valores típicos señalados, ajustando el potencióstato a un potencial del orden de + 0,930 V se logra el potencial de oxidación de + 0.200 V (ENH) requerido (Figura 2.8).

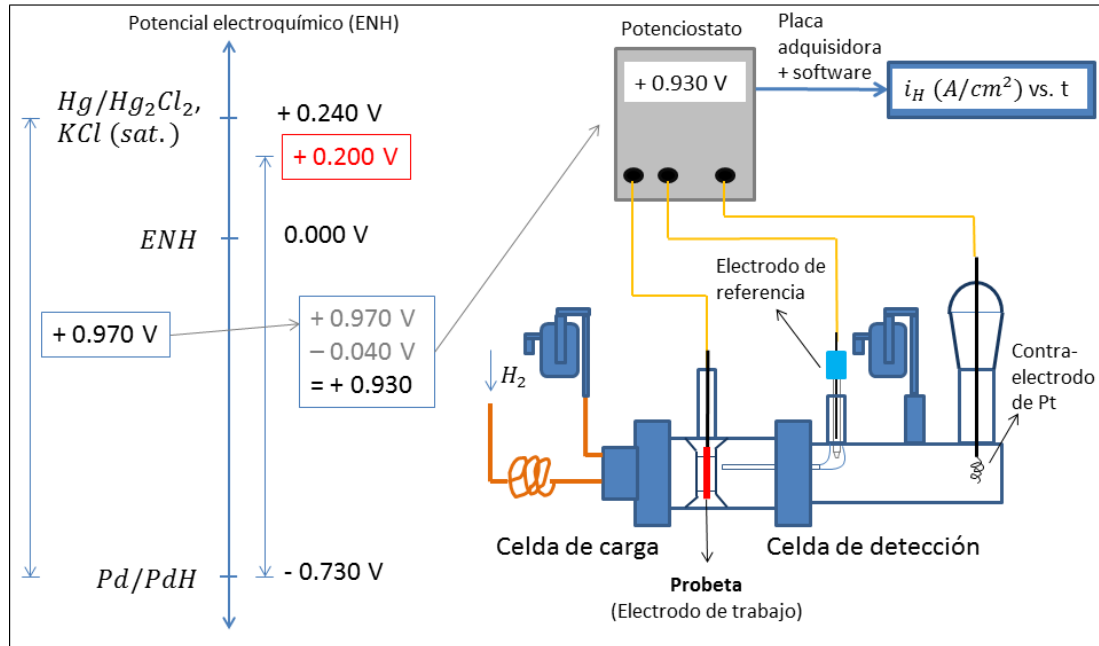


Figura 2.8. Ajuste del potencial adecuado para el ensayo de permeación.

Las celdas de permeación se sumergen en un baño de aceite de silicona termostatzado (Figura 2.9) que permite la realización de los ensayos a distintas temperaturas.



Figura 2.9. Celdas de permeación montadas dentro del baño termostatzado.

2.3.2.2 *Parámetros obtenidos del ensayo.*

Previo al inicio de las mediciones se realiza un primer desgasado de la muestra⁶ a 70 °C, ingresando aire en la celda de carga por el tiempo necesario para que se establezca la corriente de fondo. Este proceso se repite a cada temperatura a la que se desee realizar las mediciones, obteniendo luego i_H como la diferencia entre la corriente registrada (i) y la corriente de fondo (i_b).

Los ensayos se ejecutan en ciclos (**transitorios**) de permeación y desgasado sucesivos. El ciclo de permeación y desgasado a 30 °C usualmente se repite para detectar la presencia de trampas de alta energía (1.4.2.2), cuyo efecto se manifiesta en el desplazamiento hacia menores tiempos del segundo transitorio de permeación respecto del primero.

A partir del registro de los transitorios obtenido del ensayo de permeación se puede calcular el **coeficiente de difusión aparente** del material (1.4.2.2) por los métodos del *time-lag* y del **tiempo tangente**, y el **coeficiente de permeación** [33], tanto para la permeación como para el desgasado (Figura 2.10):

$$D_{lag} = \frac{L^2}{6 t_{lag}} \quad (19)$$

$$D_{tan} = \frac{L^2}{2 \pi^2 t_{tan}} \quad (20)$$

$$\Phi_H = J_\infty \frac{L}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (21)$$

donde: D_{lag} (cm²/s) es el coeficiente de difusión aparente calculado por el método del *time-lag* y t_{lag} (s) es la intersección de la recta asíntota a la curva $\int_0^t J(t) dt$ con el eje de tiempo (t),

D_{tan} (cm²/s) es el coeficiente de difusión aparente calculado por el método del tiempo tangente y t_{tan} (s) es la intersección de la recta tangente al punto de inflexión de $J(t)$ con el eje t ,

Φ_H (mol_H cm⁻¹ s⁻¹ bar^{-1/2}) es el coeficiente de permeación; J_∞ (mol_H cm⁻² s⁻¹) es el flujo de hidrógeno en el régimen estacionario; p_{H_2} (bar) es la presión parcial de hidrógeno en la superficie de entrada, y L (cm) es el espesor de la membrana de permeación.

⁶ Primer desgasado dentro de la celda. Antes de montar las celdas, las muestras ya han sido desgasadas en un horno mufla, como se describe en 2.4.2.

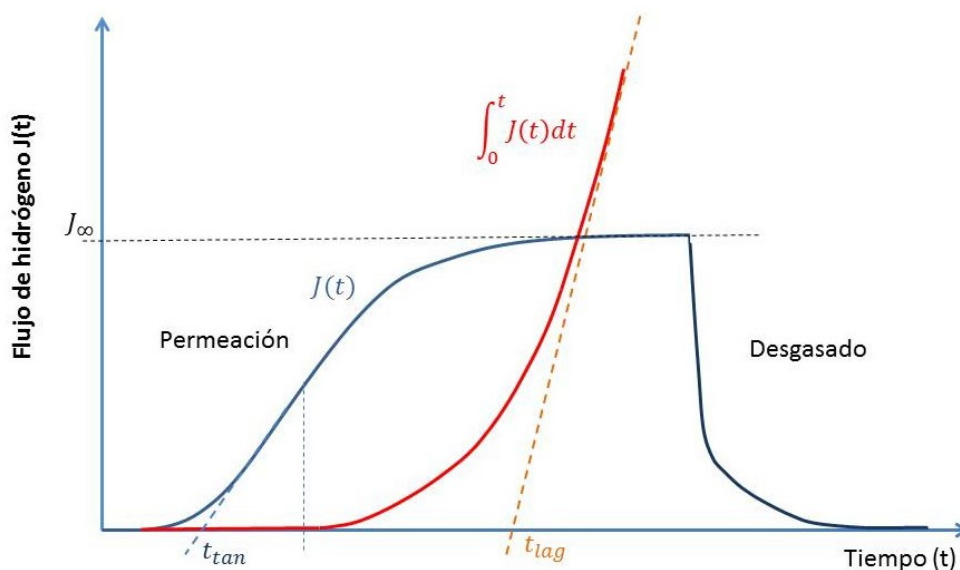


Figura 2.10. Representación esquemática del registro de un ciclo de permeación y desgasado en un ensayo de permeación. Se indican los parámetros obtenibles, utilizados luego para el cálculo de los coeficientes de difusión aparente y el coeficiente de permeación.

El tiempo tangente t_{tan} (*break-through time*, en inglés) se puede interpretar como el tiempo aproximado para que los primeros átomos de hidrógeno que arriban al lado de detección de la celda sean detectados, luego de que las condiciones en la superficie de entrada son cambiadas repentinamente.

El *time-lag* t_{lag} , por su parte, es esencialmente el tiempo requerido para alcanzar un flujo de hidrógeno constante, luego de que las condiciones en la superficie de entrada son cambiadas repentinamente.

2.3.2.3 *Espesor de la membrana de permeación, (L).*

El límite superior para el espesor de la membrana de permeación (L) está controlado por el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario. Una probeta demasiado gruesa implica transitorios largos a cada temperatura de medición, resultando en ensayos de varios días de duración. Ensayos prolongados tienen asociados una mayor tasa de aparición de problemas de índole técnica como: filtración del electrolito a la celda de carga, corrosión de la superficie de salida de la membrana, variación del potencial, aparición de burbujas y pérdida de electrolito en el receptáculo para el electrodo de referencia, deterioro del electrolito, y otros con origen en los equipos involucrados (generador de hidrógeno, PC, potenciostatos, cabezal termostaticante).

Pickering [34] recomienda que el espesor de la membrana sea tal que se alcance el estado estacionario dentro de las 24 horas de ensayo. Sugiere que si se poseen datos de bibliografía o ensayos previos que permitan aproximar el coeficiente de difusión de hidrógeno en el material en cuestión, se puede obtener un espesor estimado (L_e) a partir de $L_e = 2\sqrt{D_L^e t}$, donde D_L^e ([longitud]²/[tiempo]) es el coeficiente de difusión de

hidrógeno aparente (considera las características de atrapamiento del material) que se disponga para la aleación, y $t = 24$ horas.

En cuanto al valor inferior de L , Pickering establece que debe ser el mínimo que garantice obtener un valor realista del coeficiente de difusión de hidrógeno a partir de la medición de los transitorios de permeación. Si se elige una membrana demasiado delgada el proceso de permeación estará controlado por los fenómenos de superficie en lugar de la difusión en el volumen de la muestra. En el caso de membranas extremadamente delgadas los efectos de borde de grano se volverán dominantes, pudiendo cortocircuitar la difusión del hidrógeno y localizar los procesos de adsorción y absorción por los cuales se produce la penetración del hidrógeno desde la superficie de carga. El límite inferior para L debe ser entonces de al menos 5-10 veces el tamaño de grano promedio del material. Sin embargo el autor referenciado no aclara el tipo de estructura cristalina que tiene en cuenta para hacer esta observación, dependiendo su validez de la relación que exista entre la velocidad de difusión en el borde de grano respecto de la de su interior.

2.3.3 Espectroscopia Mössbauer

2.3.3.1 *Espesor ideal del absorbente Mössbauer.*

El espesor ideal del absorbente es aquel que permite obtener un espectro con la mejor relación señal-ruido en el mínimo tiempo [35]. Este no debe ser demasiado delgado ya que la escasez de material activo (Fe^{57}) perjudica la probabilidad de absorción resonante; ni demasiado grueso, para evitar que una gran cantidad de fotones choquen con la red produciendo dispersión no resonante y generando ruido en el detector.

Long y colaboradores [36] estimaron el espesor óptimo del absorbente para dos casos extremos. El primero es cuando se tiene que la componente que aporta al fondo del espectro es baja y el absorbente está compuesto por elementos livianos, en este caso el espesor óptimo es:

$$\hat{t} = \frac{2}{\mu_e} \quad (22)$$

La otra situación extrema es cuando la muestra está compuesta por elementos pesados y hay mucho fondo, en este caso:

$$\hat{t} = \frac{1}{\mu_e}, \quad (23)$$

donde \hat{t} es el espesor másico (g/cm^2) y μ_e es el coeficiente másico de absorción electrónica del material. Para una sustancia compuesta de distintos átomos $\mu_e = \sum_i f_i \cdot \mu_i$, siendo f_i la fracción másica de cada elemento en la sustancia y μ_i el coeficiente de absorción electrónica correspondiente.

Teniendo en cuenta los elementos químicos presentes en la aleación en estudio en el presente trabajo y su fracción másica correspondiente (2.2.1), los coeficientes másicos de absorción electrónica tabulados en [36] y considerando una densidad de 7.8 g/cm^3 [37] para nuestro acero, se obtiene $\mu_e = 60.9 \text{ cm}^2/\text{g}$, lo que conduce a un espesor ideal para nuestro absorbente de entre 21 y 42 μm .

2.3.3.2 *Análisis del espectro.*

El espectro resultante de un experimento de espectroscopia Mössbauer en geometría de transmisión consiste en una serie de puntos que representan los rayos gamma transmitidos en función de los distintos valores de velocidad de la fuente, y necesita ser ajustado matemáticamente para poder determinar los valores de los parámetros hiperfinos correspondientes. En el caso en que la muestra en estudio contenga distintos entornos químicos para el átomo de Fe, el espectro Mössbauer resultará de la suma de los subespectros correspondientes a cada uno de esos compuestos de Fe y, en el caso de muestras delgadas, la intensidad de cada subespectro será proporcional a la concentración del compuesto en la muestra. La metodología usual de ajuste consiste en calcular el espectro esperado, según un modelo teórico, e ir variando los parámetros hasta obtener el mejor ajuste -evaluado a partir de la minimización de la suma del cuadrado de los residuos-. La bondad del ajuste se mide a partir del parámetro χ^2 (chi-cuadrado); en este caso un valor próximo a la unidad indica un buen ajuste.

Se presentan dos tipos de ajuste según las características del problema; el ajuste por sitios y el ajuste por distribuciones.

El ajuste por sitios se utiliza para evaluar una serie finita de subespectros diferentes, usualmente pequeña, donde cada uno representa un entorno distinto del Fe. Estos entornos o sitios se consideran distinguibles entre sí por los valores de los parámetros hiperfinos y pueden asociarse, por ejemplo, a las distintas fases metalúrgicas presentes en la muestra [38]. Los sitios pueden corresponder no sólo a las fases metalúrgicas del material como se acaba de mencionar, sino que también pueden correlacionarse con las distintas configuraciones en las que pueden ubicarse átomos sustitucionales dentro de la red de la matriz. Esto último tiene gran importancia en el estudio de la descomposición del sistema Fe-Cr.

El ajuste por distribuciones, por su parte, se utiliza cuando se tiene una distribución continua de algún parámetro hiperfino en al menos una zona del espectro. Se obtiene así una distribución de probabilidades $P(x)$ donde x es el parámetro hiperfino de interés.

2.3.3.3 Calibración.

A la hora de efectuar las mediciones Mössbauer se realiza una calibración previa con el propósito de encontrar la correspondencia entre un canal de velocidad y un intervalo de energía, que por su parte corresponde a una velocidad en mm/s. Para ello se recurre a la medición de una lámina de Fe metálico, que se utiliza como patrón, ya que se conocen sus parámetros hiperfinos (H: 33:1 T y QS: 0 mm/s a temperatura ambiente) [18]. A fines prácticos, el centro de ese espectro se define como cero de velocidad, por lo tanto los valores de IS obtenidos para las posteriores mediciones de las muestras estudiadas se indicarán respecto de ese valor (Figura 2.11).

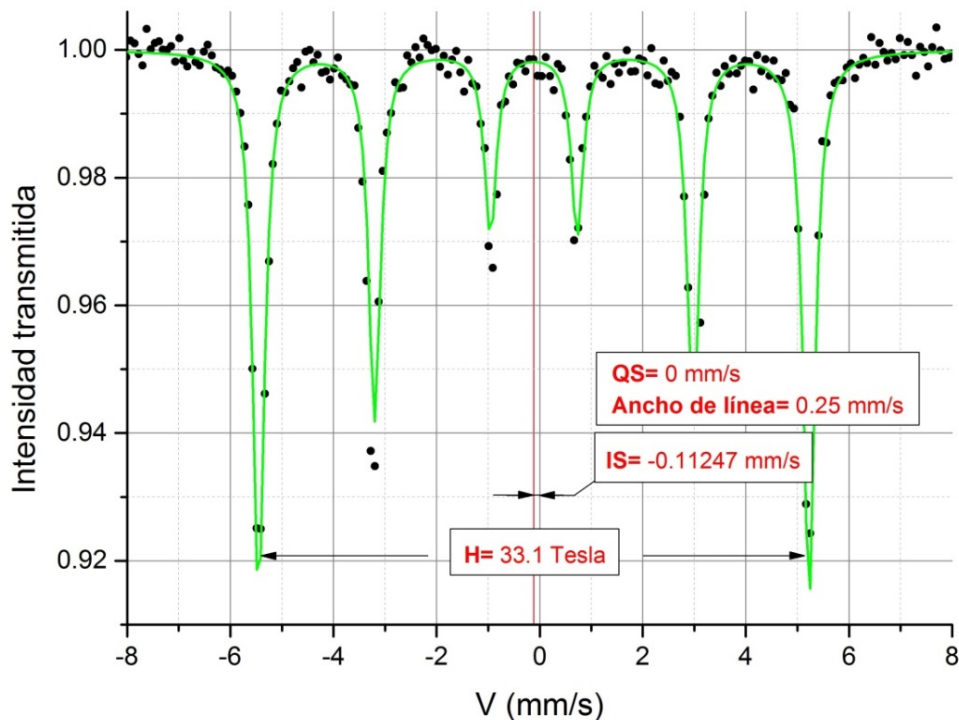


Figura 2.11. Espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para una lámina de Fe metálico puro utilizada como patrón de calibración.

2.4 Preparación de muestras

2.4.1 Preparación metalográfica.

Las muestras destinadas al análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido recibieron una preparación metalográfica convencional. Se desbastaron mecánicamente previo al tratamiento térmico con papel abrasivo de granulometrías #120, #400 (óxido de aluminio) y #600 (carburo de silicio) y, luego del mismo se pulieron hasta una terminación espejo con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm .

La microestructura del material fue revelada utilizando un reactivo compuesto por partes iguales de HNO_3 , HCl y agua [39]. Este reactivo probó revelar eficazmente los bordes de grano ferríticos a partir de 30 segundos de inmersión a temperatura ambiente, con agitación, aunque resultó ser demasiado agresivo en algunas zonas particulares de la microestructura, donde se observaba una mayor densidad de precipitados (3.1.3).

2.4.2 Preparación de muestras para ensayos de permeación de hidrógeno.

Luego del tratamiento térmico, se realizó la **soldadura por punto** de un terminal conductor sobre las probetas destinadas a los ensayos de permeación, que sirve como contacto eléctrico tanto en la preparación subsiguiente, como en los ensayos de permeación (Figura 2.12).



Figura 2.12. Operación de soldadura y probetas de permeación con los terminales ya soldados.

Del desbaste mecánico previo al tratamiento se obtuvo un espesor para las probetas del orden de 0.25-0.30 mm.

Con objeto de eliminar la capa superficial de material deformado durante el desbaste mecánico se realizó sobre las probetas un **pulido electrolítico** (disolución anódica), (Figura 2.13). El electrolito utilizado está compuesto por ácido perclórico (HClO_4) 10 % en butil cellosolve. La tensión de trabajo fue + 35 Vcc. Las probetas (+) se colocaron dentro de un recipiente metálico (-), refrigerado por debajo de 5 °C, con agitación magnética.



Figura 2.13. Operación de pulido electrolítico.

Luego del pulido electrolítico se realizó la electrodeposición de una película de paladio (*paladiado*) (Figura 2.14) del orden de 10 nm de espesor sobre la superficie de las probetas. La película tiene el objetivo de impedir la repasivación de la superficie, y permitir la penetración del hidrógeno en el material y su detección en la superficie de salida. La operación de paladiado consiste en un primer decapado de las superficies a tratar (disolución del óxido superficial) en HCl 1:1, seguido de la inmersión de la muestra en una solución de $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{-2}$, con una corriente de deposición de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, por un lapso de 40 minutos.



Figura 2.14. Operación de paladiado.

Finalmente se realiza el **desgasado** de las probetas en un horno mufla, a 120 °C por un lapso de 16 horas, para propiciar la salida del hidrógeno ingresado al material durante el paladiado. Esta operación se ejecuta usualmente durante la noche anterior a proceder a los ensayos de permeación.

2.4.3 Preparación de muestras para espectroscopia Mössbauer.

Las muestras para espectroscopia Mössbauer (absorbentes Mössbauer) se obtuvieron a partir de láminas de sección cuadrada de 10 mm de lado, y un espesor de 0.3 mm. En la sección 2.3.3.1 se calculó que el espesor óptimo para nuestros absorbentes era de entre 21 y 42 μm . Dada la dificultad práctica que implica la obtención y manipulación de láminas tan delgadas y en pos de no introducir deformación se optó por adelgazar las muestras, en una primera instancia, hasta un espesor de 100 μm (Figura 2.15).

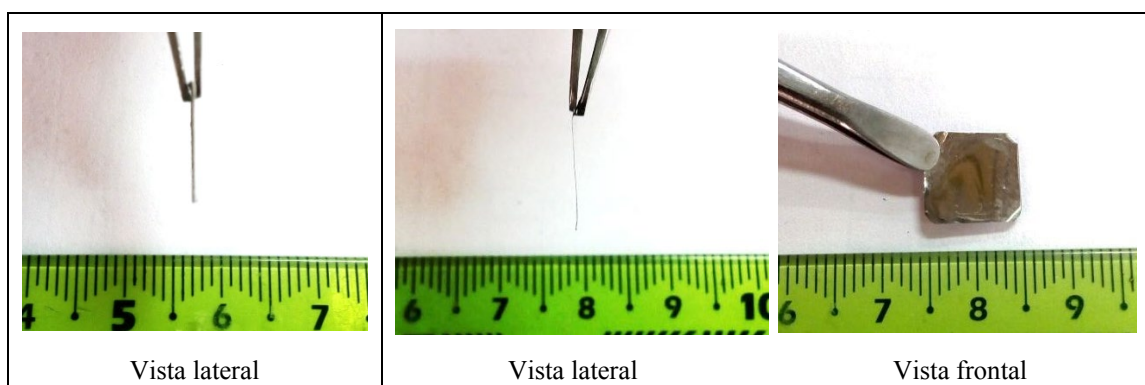


Figura 2.15. Muestra modelo para espectroscopia Mössbauer, antes (izquierda) y después de adelgazar (derecha).

El adelgazamiento de las láminas se realizó previo al tratamiento térmico mediante desbaste mecánico en una máquina pulidora circular, utilizando papel abrasivo de granulometría #120, #400 (óxido de aluminio) y #600 (carburo de silicio). Para ello las láminas fueron montadas sobre *tornillones* (Figura 2.16), con el objetivo de facilitar su manipulación y mantener el paralelismo entre las caras. Se utilizaron dos modelos distintos de *tornillón*; uno de tipo anillo, tornillo y tuerca (Figura 2.16 a.) y el otro de tipo anillo y vástago deslizante (Figura 2.16 b.). El dispositivo del segundo tipo resultó ser más eficaz para mantener un espesor uniforme en el desbaste.

Los primeros experimentos Mössbauer mostraron que el espesor no era adecuado para obtener una relación señal-ruido aceptable, por lo que se procedió a adelgazar las muestras nuevamente hasta un espesor de entre 60 y 90 μm , obteniéndose así espectros satisfactorios.

En el caso particular de las muestras del set R2000, el tratamiento térmico prolongado provocó la oxidación de las láminas, de modo que los espectros correspondientes no pudieron ser utilizados para el análisis, ya que los óxidos de Fe proveen una intensa señal que enmascara a los demás subespectros, alterando así la

información buscada. Este inconveniente se resolvió fabricando nuevas muestras a partir de material remanente de las probetas para metalografía (espesor original de 1 mm), pertenecientes al mismo set en cuestión.



Figura 2.16. Dispositivos utilizados para el adelgazamiento de las muestras (tornillones). Se detallan la colocación de la muestra a adelgazar sobre el dispositivo (izquierda) y la posición de trabajo (derecha) para ambos modelos de tornillón utilizados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural por microscopía óptica y electrónica de barrido

3.1.1 Microscopía óptica.

A continuación se presentan las micrografías ópticas de las muestras del material en las distintas condiciones de envejecimiento:



R0



R20

Figura 3.1. Micrografías ópticas de las muestras de los sets R0 y R20. Magnificación 100x.



R200



R2000

Figura 3.2. Micrografías ópticas de las muestras de los sets R200 y R2000. Magnificación 100x.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

A continuación se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de las muestras del material en las distintas condiciones de envejecimiento:

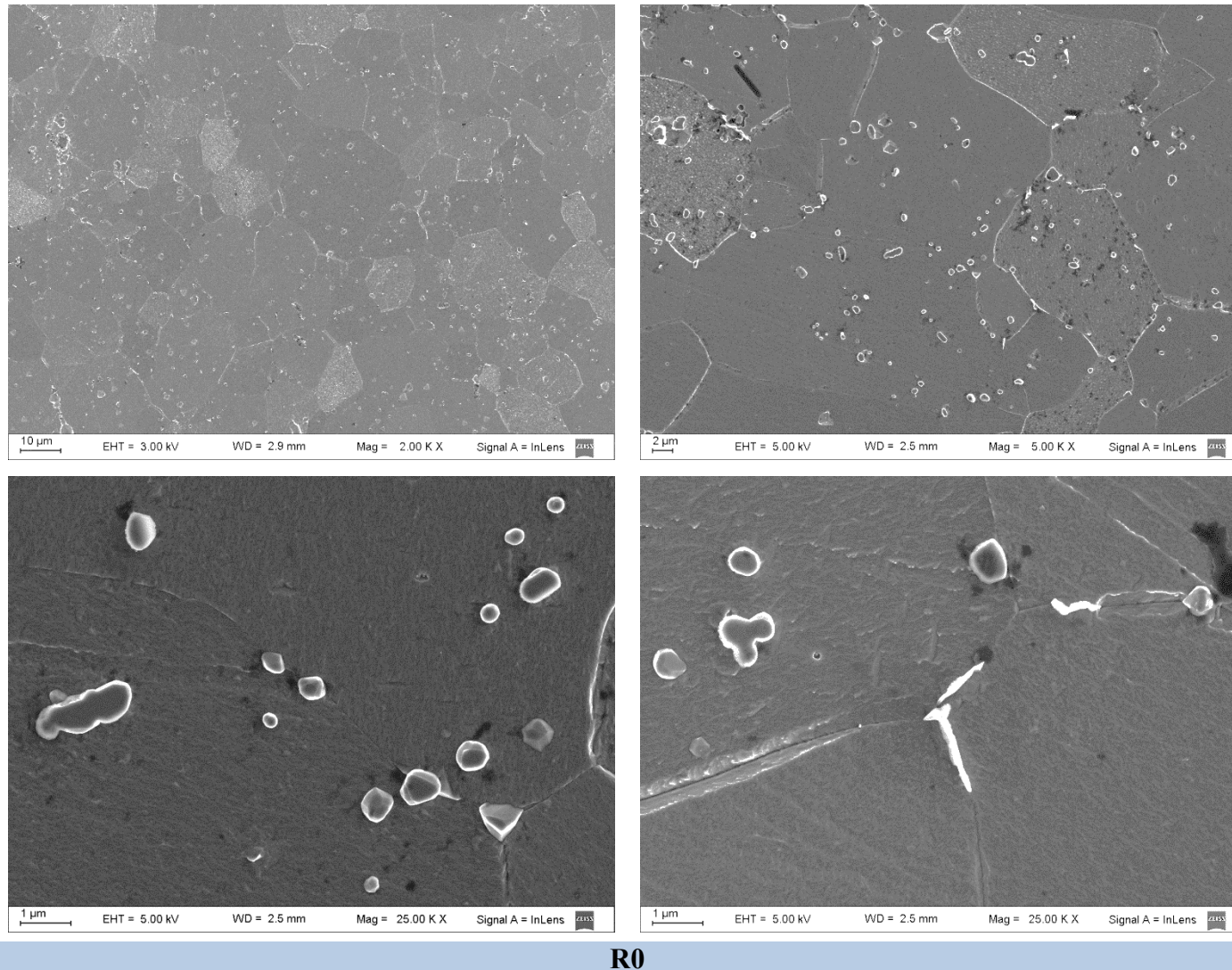
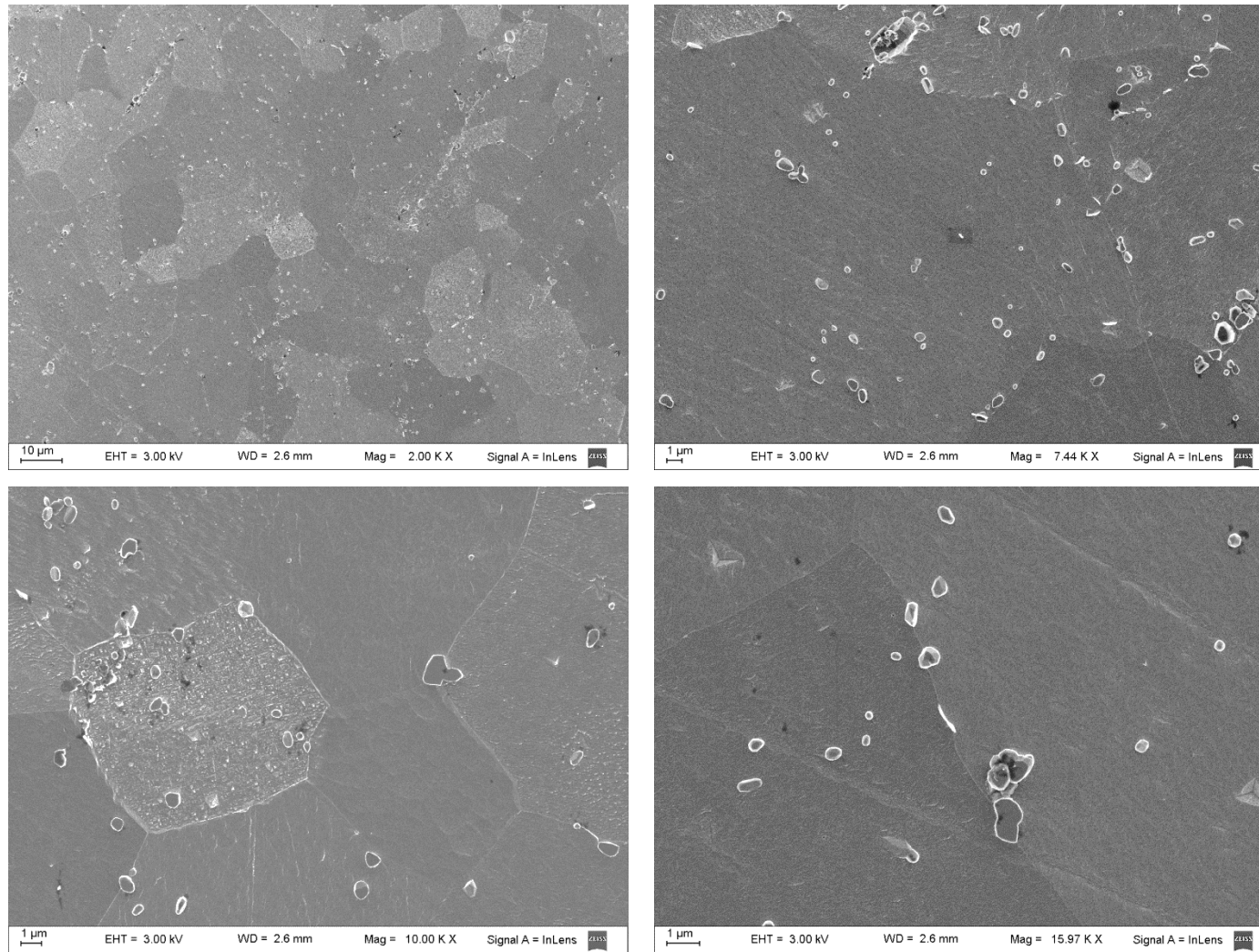
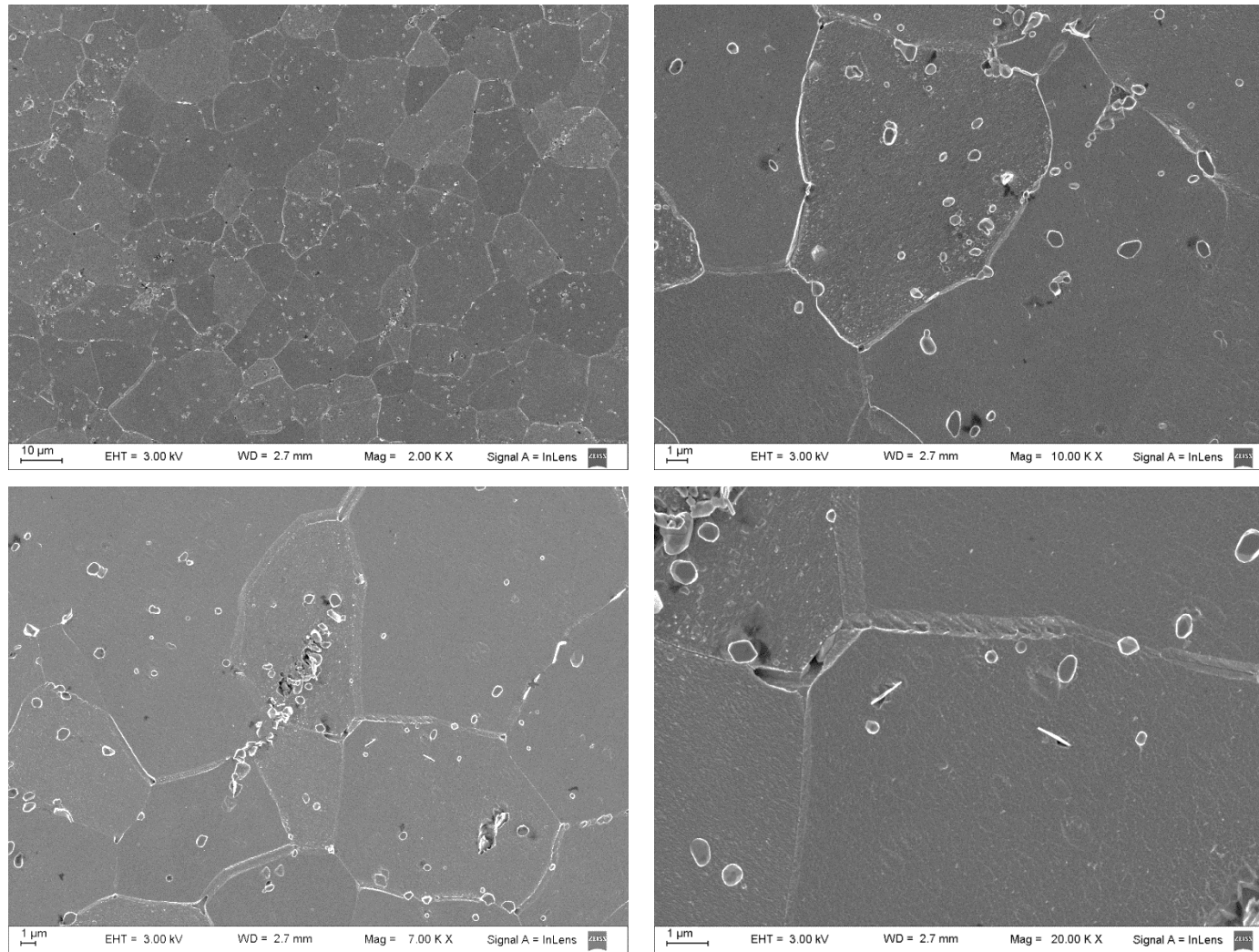


Figura 3.3. Micrografías SEM de la muestra perteneciente al set R0. Magnificación indicada en cada imagen.



R20

Figura 3.4. Micrografías SEM de la muestra perteneciente al set R20. Magnificación indicada en cada imagen.



R200

Figura 3.5. Micrografías SEM de la muestra perteneciente al set R200. Magnificación indicada en cada imagen.

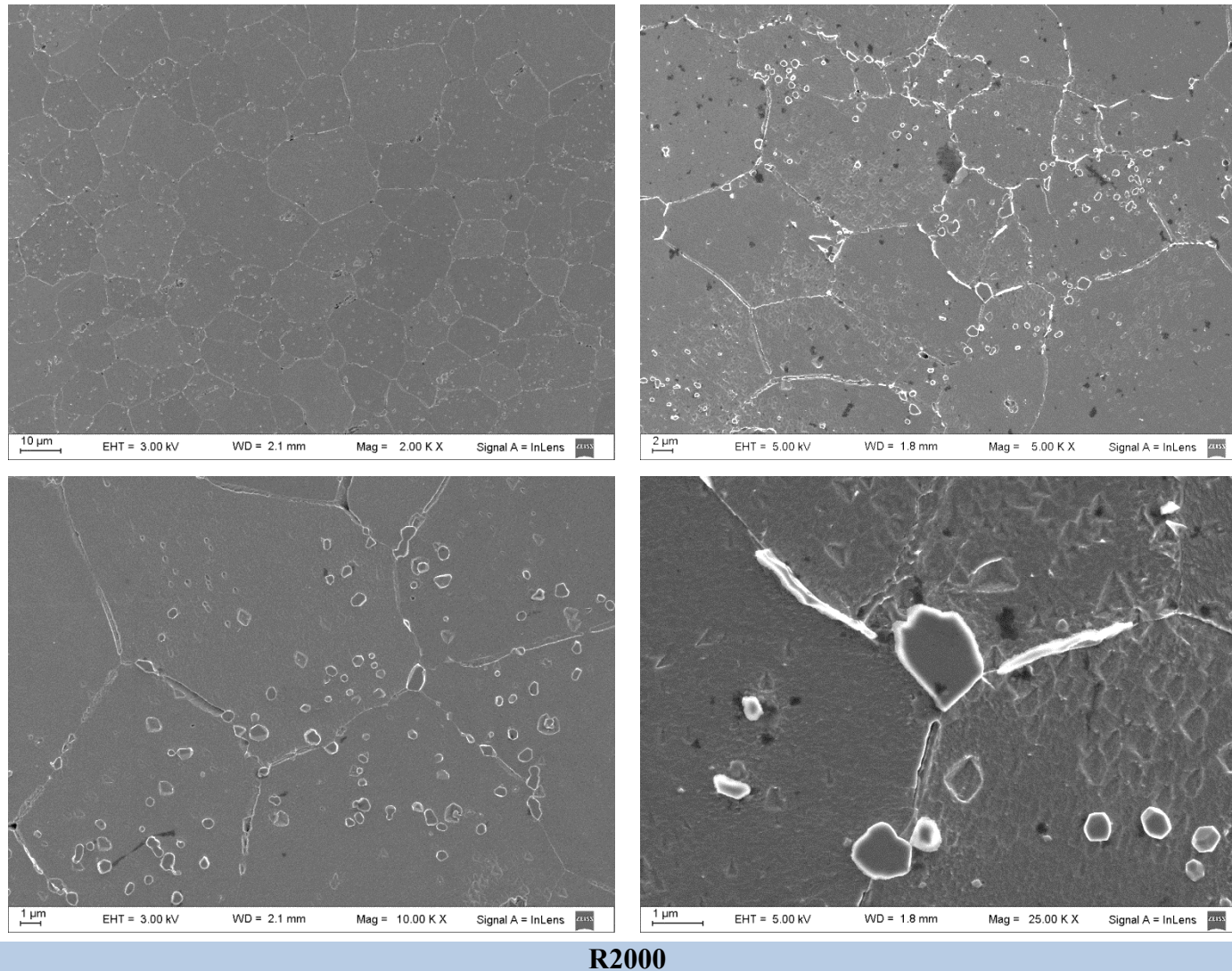


Figura 3.6. Micrografías SEM de la muestra perteneciente al set R2000. Magnificación indicada en cada imagen.

3.1.3 Discusión.

En las micrografías ópticas se observa la estructura de granos ferríticos y carburos esperable para un acero inoxidable ferrítico de 17 % Cr y 0.1 % C en peso (Figura 3.7). Los carburos observados debieran ser del tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$.

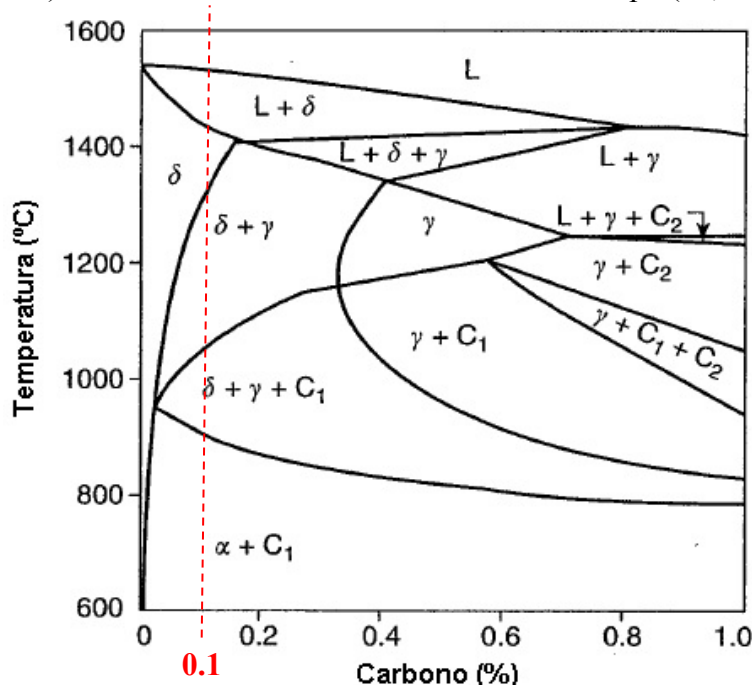


Figura 3.7. Diagrama pseudobinario Fe-Cr-C para 17 % Cr. C_1 es el carburo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ y C_2 el carburo $(Cr,Fe)_7C_3$. Adaptado al castellano de [40].

Se observan también en todas las muestras indicaciones alargadas con una orientación preferencial, que aparecen en las micrografías como hileras de pequeños círculos consecutivos muy próximos, en tono oscuro. La observación posterior en el microscopio electrónico de barrido (Figura 3.8) sugiere que estas indicaciones se pueden atribuir a un sobreaque localizado del reactivo utilizado para revelar la microestructura, en zonas donde existe una mayor densidad de carburos precipitados, alineados. Esta aglomeración de carburos alineados podría provenir del proceso de manufactura de la chapa (Figura 3.9).

No se observa en las micrografías ópticas otras características microestructurales atribuibles al envejecimiento.

Las micrografías SEM muestran tres morfologías de precipitados presentes en todas las muestras observadas, independientemente del tiempo de envejecimiento: un precipitado globular presente en gran cantidad en todas las muestras, con diámetros aproximados en el rango 0.5-1.0 μm ; un precipitado alargado intragranular de escasa abundancia; y un precipitado alargado, más abundante, localizado en los bordes de grano, observado en mayor cantidad en la muestra perteneciente al set más envejecido (R2000).

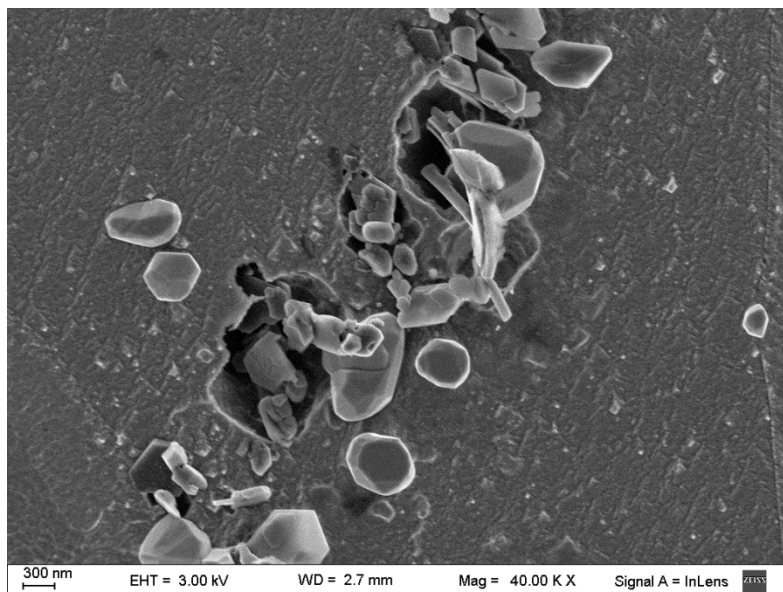


Figura 3.8. Detalle del ataque localizado producido por el reactivo utilizado en las zonas con carburos alineados. Magnificación indicada en la imagen.

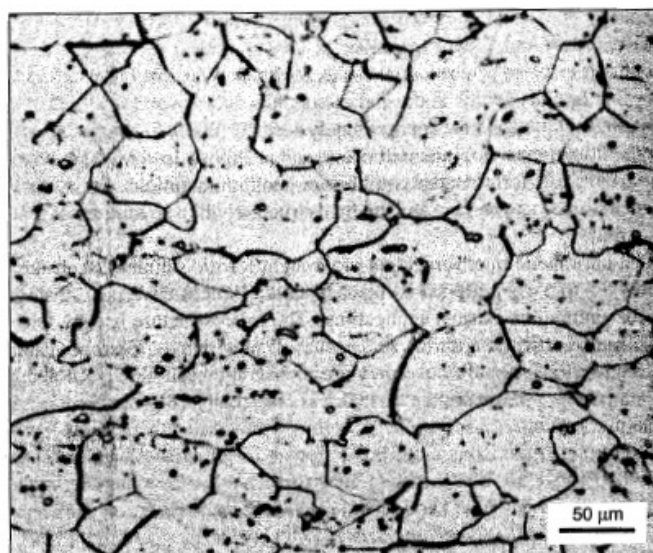


Figura 3.9. Micrografía perteneciente a una chapa de acero tipo 430 laminada en caliente, enfriada lentamente desde 850 °C. La microestructura consiste en ferrita y carburos formados en la dirección de laminación [40].

El análisis de composición química de los precipitados por espectrometría de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) indica la presencia de Fe, Cr y C en los precipitados de tipo globular seleccionados como testigos (Figura 3.11), sugiriendo que dicha morfología puede corresponder a los carburos $(Cr,Fe)_{23}C_6$.

El análisis EDS de los precipitados de morfología alargada, intragranulares (Figura 3.12) y de los precipitados de morfología alargada, localizados en borde de grano (Figura 3.13), muestran la presencia de N, elemento que no fue detectado en ninguna otra zona de las muestras. Dada la baja solubilidad del nitrógeno en la ferrita a baja temperatura, es esperable que el nitrógeno presente como impureza en la aleación forme nitruros durante la solidificación. La gran longitud de algunos de los precipitados

observados (hasta 5 μm) podría deberse a la coalescencia de los nitruros presentes en el material durante el tratamiento térmico de recocido a 900 °C realizado.

Las micrografías SEM muestran también un mayor ataque del reactivo utilizado sobre la matriz ferrítica (Figura 3.10) para la muestra correspondiente al set con mayor tiempo de envejecimiento (R2000). Esto podría deberse a un empobrecimiento de Cr con la exposición prolongada a 475 °C, y la consecuente disminución de la resistencia de la fase matriz al ataque químico. No se observan otras características microestructurales atribuibles al envejecimiento.

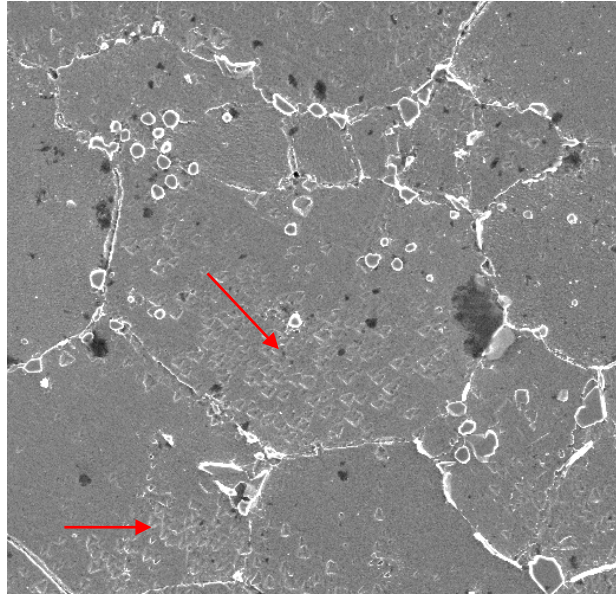


Figura 3.10. Detalle del ataque sobre la matriz en la muestra perteneciente al set R2000. Magnificación original 5000x.

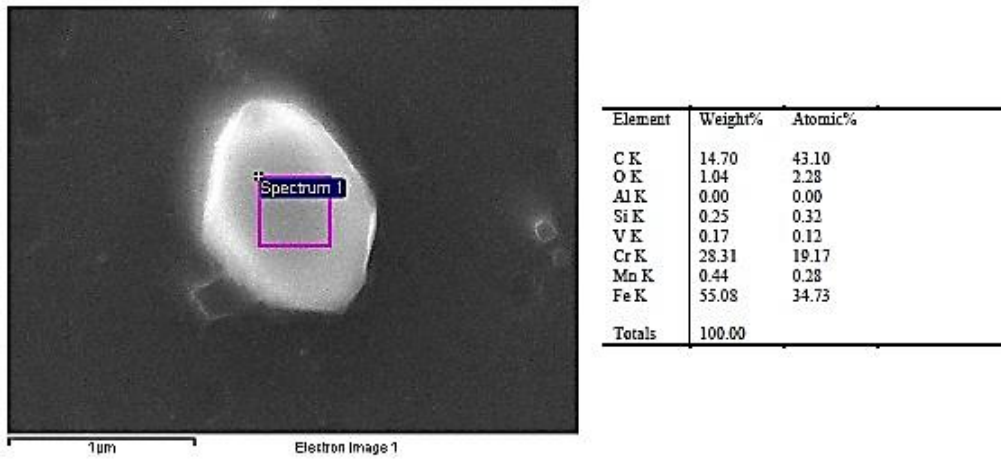


Figura 3.11. Análisis EDS de un precipitado de morfología globular.

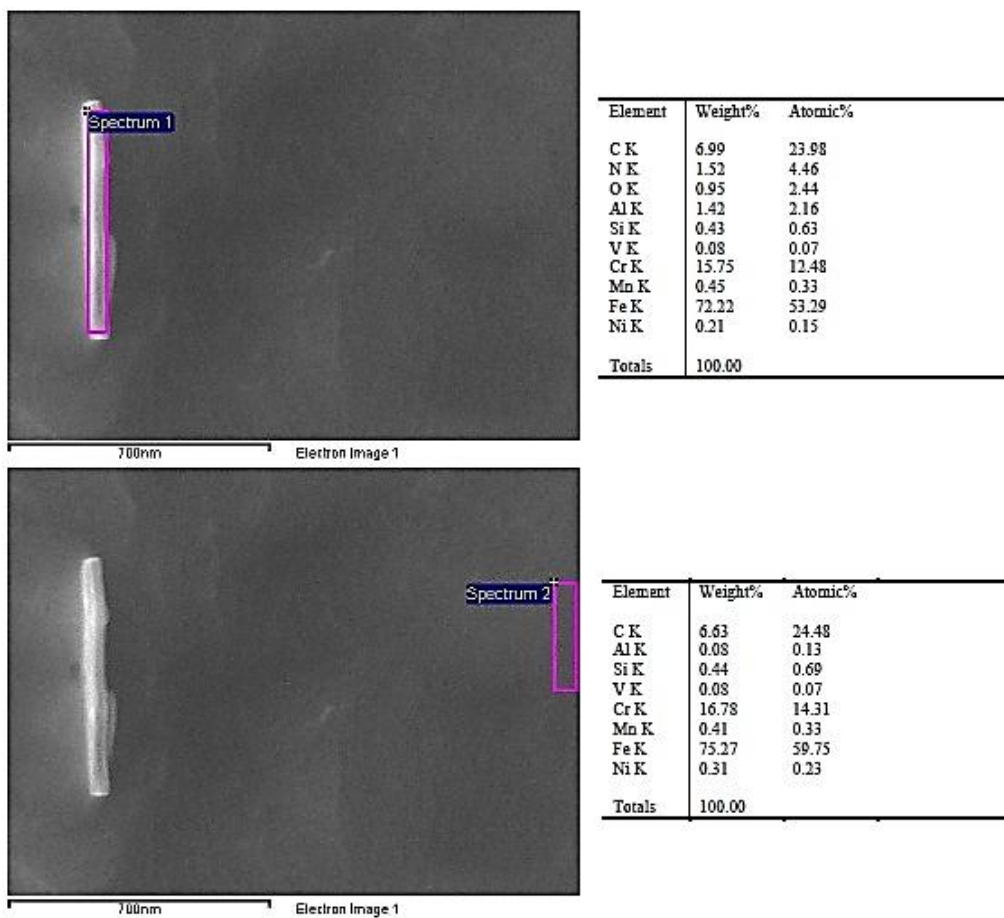


Figura 3.12. Análisis EDS de un precipitado de morfología alargada, intragranular.

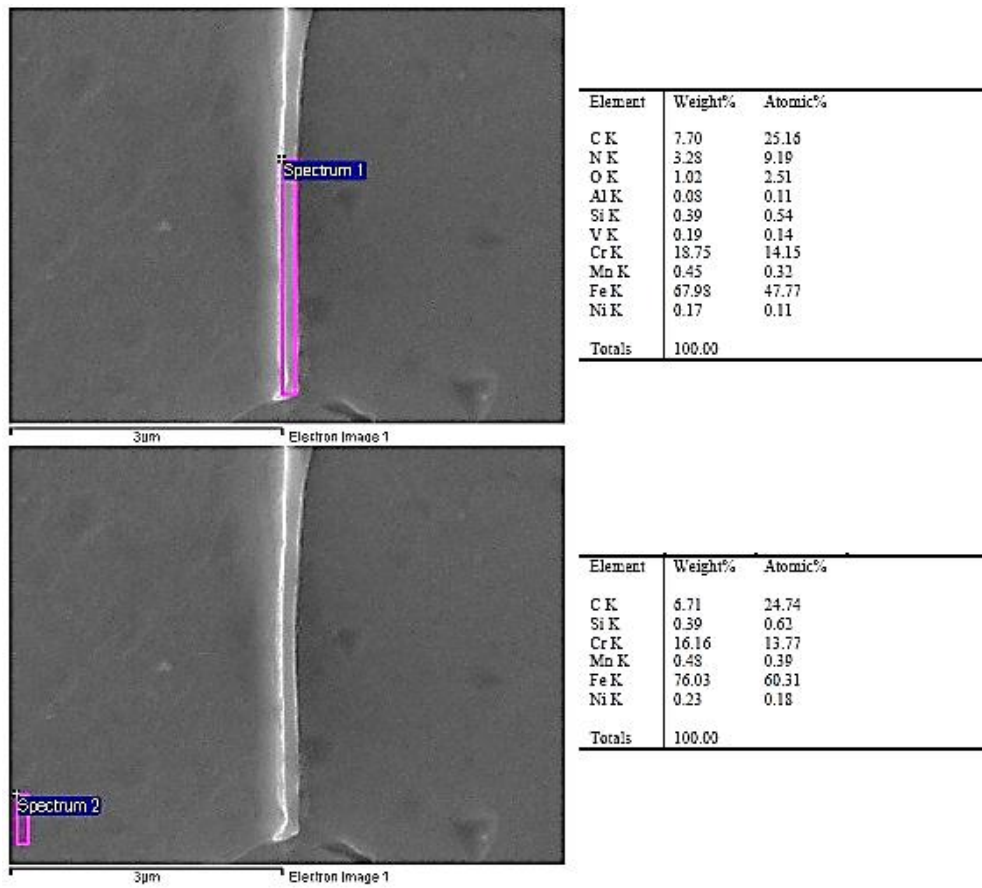


Figura 3.13. Análisis EDS de un precipitado de morfología alargada, localizado en el borde de grano.

3.2 Análisis de la descomposición de la fase matriz en regiones ricas en Fe y ricas en Cr mediante espectroscopia Mössbauer

3.2.1 Consideraciones previas.

Todos los espectros Mössbauer que se presentan en esta subsección fueron adquiridos en geometría de transmisión, con una fuente de Co^{57} en matriz de Rh a aceleración constante. Se midieron a temperatura ambiente, en un rango de velocidades entre -10 y 10 mm/s.

Los corrimientos isoméricos (IS) que se indican en las tablas de resultados están referidos al centro del espectro perteneciente al Fe metálico puro.

Los espectros fueron ajustados utilizando el software Normos, el cual se basa en el Método de Brand [45]. En una primera instancia se utilizó la modalidad de ajuste por sitios; teniendo en cuenta esos resultados se realizó posteriormente un ajuste por distribuciones y con esa nueva información se refinó el ajuste por sitios anterior. Ambos métodos de ajuste proveen información valiosa para la interpretación de los espectros adquiridos.

3.2.2 Resultados de los experimentos de espectroscopia Mössbauer.

3.2.2.1 Ajuste por sitios.

En la Figura 3.14 se presentan los espectros Mössbauer adquiridos y el ajuste por sitios correspondiente. Se observa que todos los espectros muestran un patrón similar con seis líneas distinguibles, ensanchadas respecto de aquellas observadas en el espectro del Fe metálico puro de calibración (Figura 2.11), debido a la multiplicidad de entornos del Fe existentes por la presencia del Cr principalmente, que es el aleante mayoritario en este acero (2.2.1). No se observa estructura en forma de hombros en los picos más externos del espectro.

Debido a la complejidad de estos espectros, que son el resultado de varios sextetos, se debe adoptar un criterio para realizar los ajustes correspondientes. Se decidió entonces, para ajustar la fase matriz, utilizar en primera aproximación los valores de campo magnético hiperfino (H) con mayor probabilidad de aportar al espectro en función del contenido de Cr de la aleación. Para ello se siguió la metodología propuesta por Wertheim, que fue abordada en la sección 1.3.4.1. Según ese modelo se tomaron valores de $N \leq 6$, donde $N = n + m$ (cantidad de vecinos Cr en la primera y segunda esferas de coordinación) -ya que éstos representan más del 99% de las contribuciones al espectro Mössbauer-, y se modeló entonces a la matriz con 7 subespectros (uno para cada valor de N: 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros hiperfinos correspondientes al ajuste por sitios de la fase matriz. En primer lugar se corrobora que los campos magnéticos hiperfinos para cada subespectro de una misma muestra decrecen con el contenido de Cr sustituido (átomo no magnético), en concordancia con el modelo de Wertheim. La probabilidad de contribuir al espectro

asociada a cada subespectro del ajuste de la muestra R0 (muestra más cercana a las condiciones de las experiencias de Wertheim por no estar envejecida) -reflejada en su área relativa %-, muestra un buen acuerdo con la tendencia de los resultados del modelo de Wertheim, particularmente para los sitios con menos vecinos Cr (ANEXO A). Se observa además que con el envejecimiento se incrementa el área relativa de los subespectros correspondientes a los sitios con menor cantidad de vecinos Cr (N=0 y N=1), (Figura 3.15). Esto significa que se fortalece el aporte al espectro de los entornos más ricos en Fe.

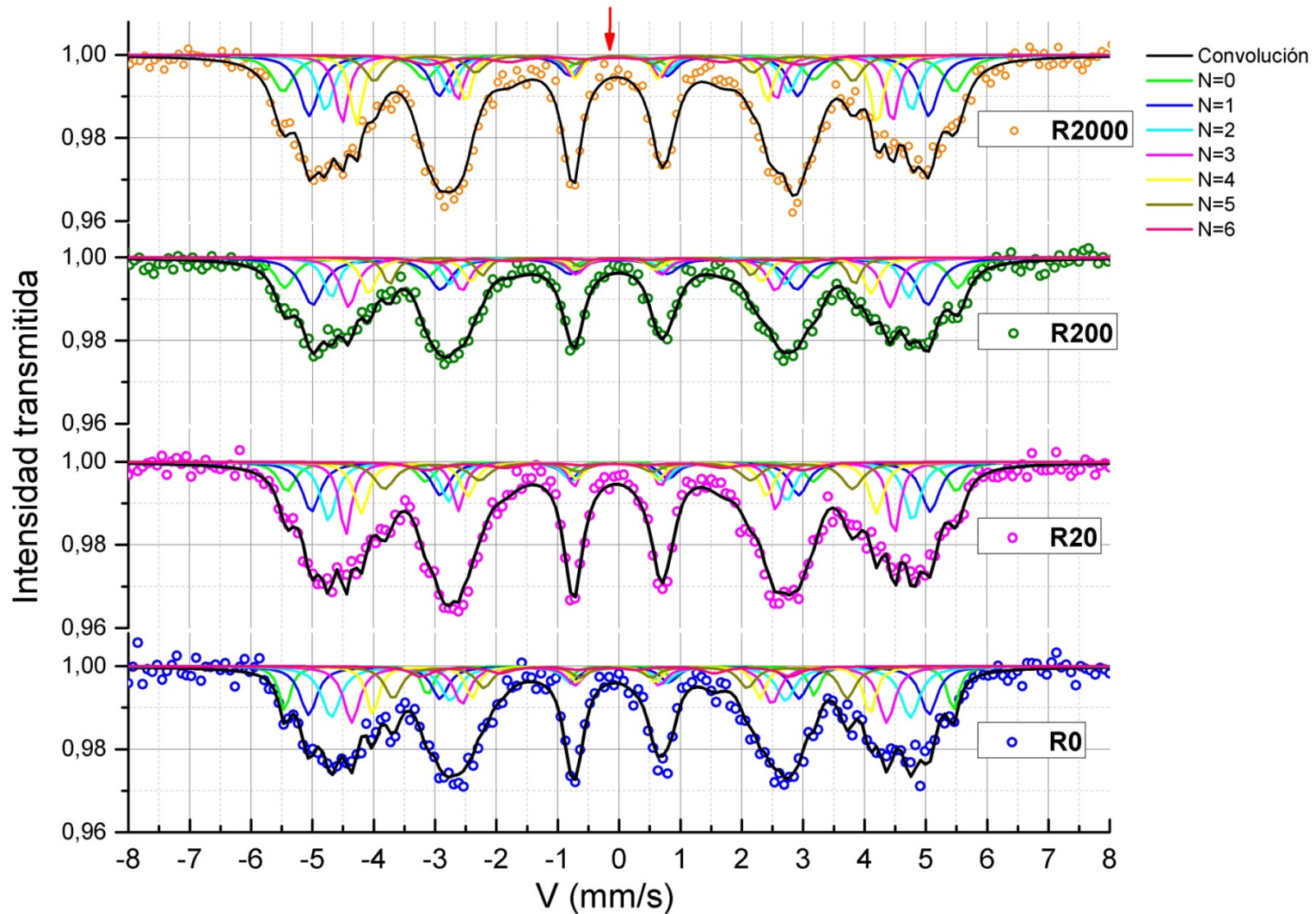


Figura 3.14. Espectros Mössbauer ajustados por sitios. Se observan en círculos vacíos los puntos experimentales, en líneas de color los subespectros correspondientes a los distintos sitios ajustados y en línea llena negra la convolución de dichos subespectros.

N	Parámetro	Muestra			
		R0	R20	R200	R2000
0	Área relativa	0.08	0.10	0.15	0.18
	Ancho de línea	0.22	0.33	0.38	0.42
	H	33.78	33.84	34.04	33.97
	IS	0.013	0.023	0.036	0.004
	QS	-0.032	0.035	0.001	-0.009
1	Área relativa	0.19	0.20	0.31	0.23
	Ancho de línea	0.33	0.35	0.44	0.37
	H	31.35	31.29	31.10	31.33
	IS	0.000	0.019	0.001	-0.006
	QS	-0.015	0.022	0.023	0.008
2	Área relativa	0.24	0.18	0.12	0.15
	Ancho de línea	0.37	0.30	0.29	0.35
	H	29.28	29.52	29.21	29.64
	IS	0.003	0.002	-0.007	-0.002
	QS	0.043	0.048	0.038	-0.010
3	Área relativa	0.19	0.13	0.18	0.12
	Ancho de línea	0.31	0.23	0.32	0.26
	H	27.05	27.72	27.37	27.82
	IS	-0.017	-0.007	-0.004	-0.033
	QS	0.035	0.045	0.009	0.004
4	Área relativa	0.10	0.13	0.11	0.10
	Ancho de línea	0.24	0.28	0.29	0.23
	H	25.14	26.06	25.40	26.30
	IS	-0.008	-0.015	-0.018	-0.038
	QS	0.085	0.026	0.062	0.003
5	Área relativa	0.12	0.15	0.06	0.09
	Ancho de línea	0.33	0.41	0.25	0.36
	H	22.97	23.66	23.50	24.19
	IS	-0.020	-0.038	0.001	-0.083
	QS	0.074	0.055	0.085	-0.013
6	Área relativa	0.07	0.11	0.08	0.13
	Ancho de línea	0.45	0.64	0.69	0.70
	H	18.65	18.99	18.67	18.78
	IS	-0.208	-0.080	-0.016	-0.070
	QS	-0.030	-0.002	-0.036	-0.026
χ^2		1.246	1.339	1.110	1.332
Unidades: Área relativa (1/100 %), Ancho de línea (mm/s), H (Tesla), IS (mm/s), QS (mm/s).					

Tabla 3.1. Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste por sitios.

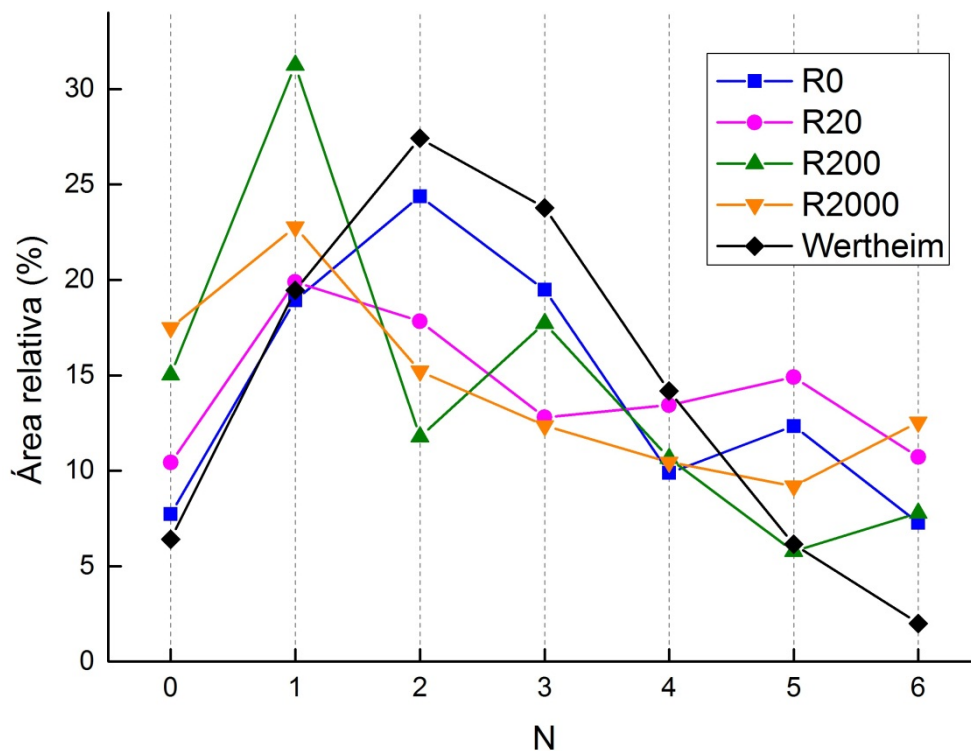


Figura 3.15. Evolución del área relativa de los subespectros correspondientes a los sitios ajustados.

Al observar la evolución de los espectros en función del envejecimiento se advierte un desplazamiento lateral, que se evidencia en la separación progresiva de las líneas más externas del espectro. Esto se traduce en un incremento del campo magnético hiperfino.

La inspección visual del espectro correspondiente a la muestra R2000 sugiere la presencia de un subespectro paramagnético incipiente alrededor de velocidad cero. El ajuste de este subespectro es abordado en la sección siguiente.

3.2.2.2 *Ajuste por distribuciones.*

En la Figura 3.17 se presentan los espectros Mössbauer adquiridos y la convolución del ajuste por distribuciones correspondiente. Se consideró una única distribución del campo magnético hiperfino en el rango de 10 a 39 Tesla, con un paso de 1 Tesla. En el caso particular de la muestra con mayor tiempo de envejecimiento, R2000, a la distribución de H fue necesario adicionarle un sitio correspondiente a un subspectro paramagnético de una línea, para tener un buen ajuste (Figura 3.18).

La Tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos para los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste por distribuciones. Se observa que el campo magnético hiperfino promedio aumenta con el tiempo de envejecimiento (Figura 3.16), en sintonía con los resultados observados mediante el ajuste por sitios. Este aumento en H se debe al empobrecimiento de Cr en la matriz.

Muestra	Distribución				Subespectro paramagnético			χ^2
	Área %	H promedio	IS promedio	QS	Área %	Ancho de línea	IS	
R0	100	27.34	-0.007	0.0455	-	-	-	1.196
R20	100	27.47	-0.009	0.0393	-	-	-	1.027
R200	100	28.16	-0.022	0.0036	-	-	-	1.281
R2000	>99	28.22	-0.022	0.0096	<1	0.194	-0.13	1.240

Unidades: H (Tesla), IS (mm/s), QS (mm/s).

Tabla 3.2. Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste por distribuciones.

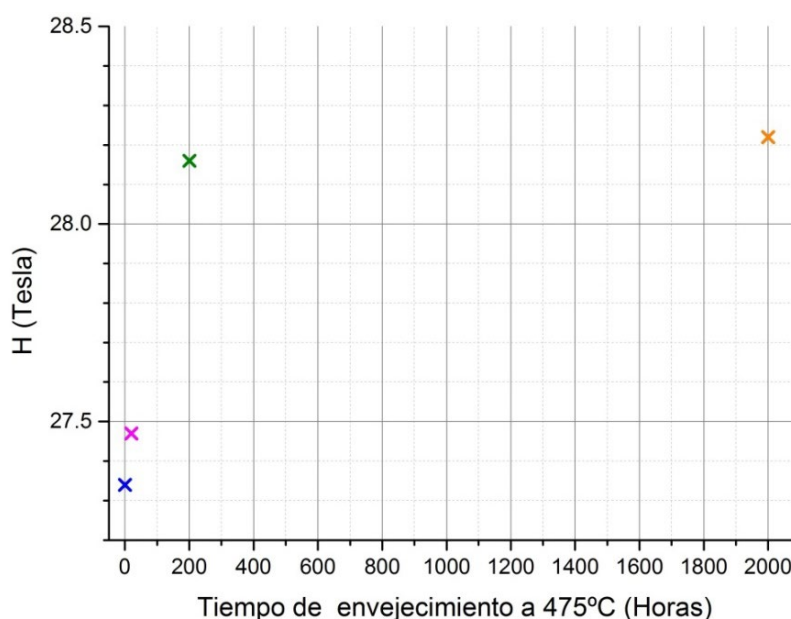


Figura 3.16. Campo magnético hiperfino promedio obtenido del ajuste por distribuciones en función del tiempo de envejecimiento.

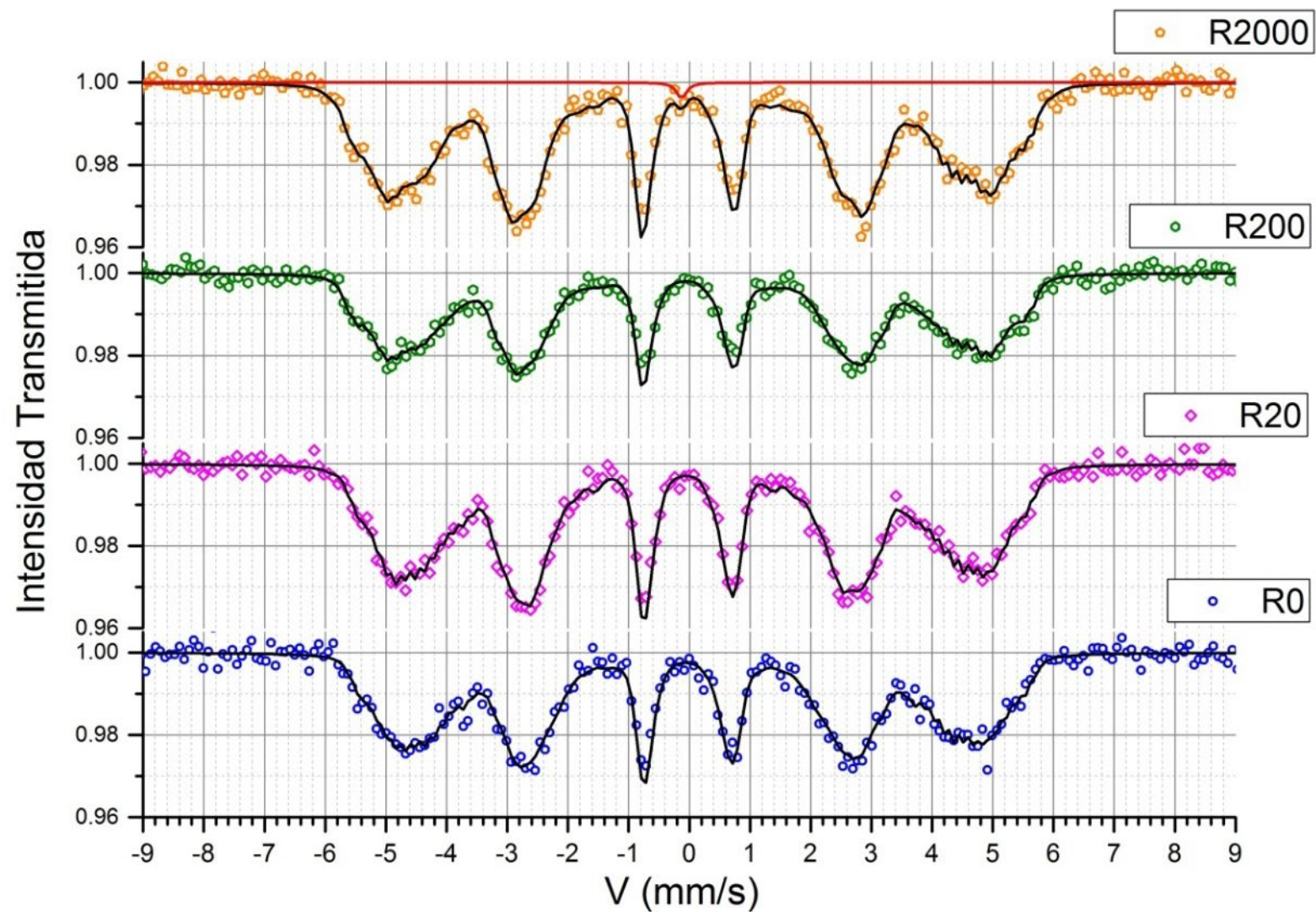


Figura 3.17. Espectros Mössbauer ajustados por distribuciones. Se destaca en rojo en el espectro de la muestra R2000 el subespectro paramagnético ajustado.

El valor de corrimiento isomérico obtenido para el ajuste del espectro paramagnético, $IS = -0.13 \text{ mm/s}$, concuerda con los valores hallados por Solomon y Levinson para aleaciones de Fe con 72 y 80 % Cr en peso ($IS \approx -0.12 \text{ mm/s}$) [23], (Figura 3.18). Estos autores argumentan que de observarse un pico paramagnético atribuible a la fase α' , entonces se debe esperar que su corrimiento isomérico se corresponda con el observado para esas aleaciones, ya que su contenido de Cr es del orden del observado en esa fase.

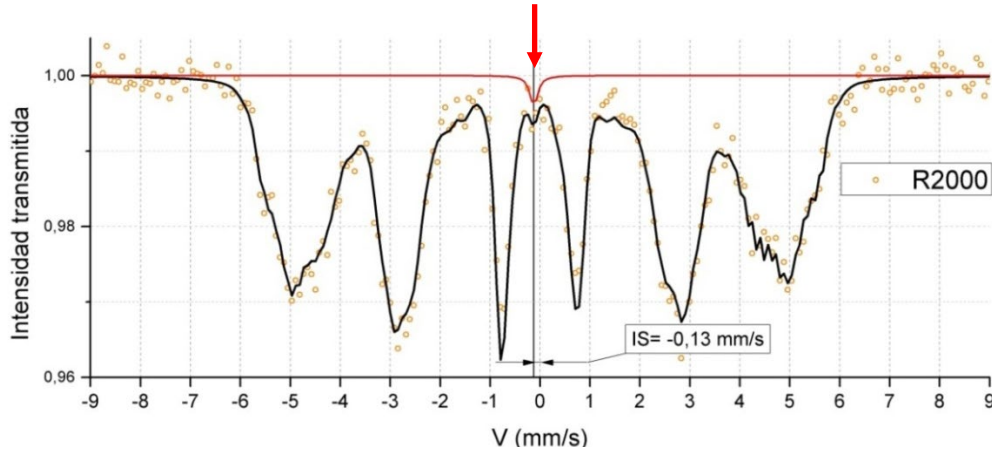


Figura 3.18. Espectro correspondiente a la muestra R2000. Se destaca en rojo el subespectro paramagnético ajustado.

La Figura 3.19 muestra la evolución de las curvas de distribución de probabilidad con los distintos tiempos de envejecimiento. Las probabilidades fueron normalizadas con el objeto de visualizar más fácilmente el desplazamiento de las curvas. Se observa un corrimiento hacia mayores valores de campo magnético hiperfino, sin ensanchamiento de las distribuciones.

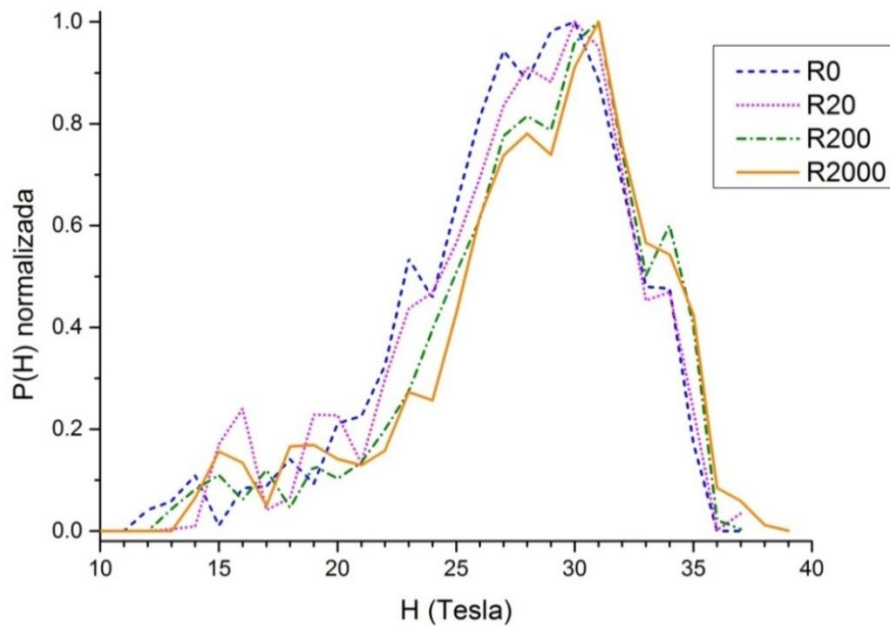


Figura 3.19. Curvas de distribución de probabilidades del campo magnético hiperfino normalizadas obtenidas para los distintos tiempos de envejecimiento.

3.2.3 Discusión.

El contenido de Cr presente en la fase matriz influye en el campo magnético hiperfino (H) medido; cuando el contenido de Cr disminuye, H aumenta en consecuencia.

Si las coordenadas (temperatura, % Cr) definen un punto fuera del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr, no hay separación de la solución sólida y el contenido de Cr en la matriz se mantiene constante con el envejecimiento. En nuestro caso, ambos métodos de ajuste utilizados fueron consistentes en revelar un incremento progresivo de H con el tiempo de envejecimiento (rápido hasta 200 hrs y luego más lento, similar a lo observado por Solomon en aleaciones Fe-24 Cr y Trindade en Fe-25 Cr). Además, luego de 2000 hrs de envejecimiento los picos se ven más definidos y se observa una incipiente contribución paramagnética (pico de absorción cerca del cero de velocidad).

Aunque según lo expresado por algunos autores es factible observar un incremento del campo magnético hiperfino fuera del gap de miscibilidad, en ese caso este se debe a un reordenamiento de los átomos de Cr y está acompañado por el desarrollo de líneas secundarias y ensanchamiento en las zonas de alta velocidad del espectro, y la ausencia de un aporte paramagnético [22]. En el caso estudiado, el incremento del campo magnético hiperfino sin desarrollo de líneas secundarias y la aparición de un aporte paramagnético son indicios de la disminución de la concentración de Cr en la matriz por la precipitación de una fase rica en ese elemento [8]. Es decir, se puede asegurar que la combinación de composición de la aleación y temperatura de envejecimiento para este caso determinan un punto dentro del *gap* de miscibilidad.

Queda entonces tratar de discernir el tipo de mecanismo de precipitación de la fase rica en Cr (α').

En la sección 1.3.4 se señaló que la precipitación por nucleación y crecimiento tiene como característica la visualización en el espectro Mössbauer de un aporte paramagnético desde pocas horas de envejecimiento debido a la aparición del precipitado α' con la composición de equilibrio. En el caso estudiado recién comienza a vislumbrarse un indicio de aporte paramagnético a partir de las 2000 horas de envejecimiento. Para contenidos de Cr del orden del que posee la aleación estudiada (≈ 18 % at. Cr), el hecho de no haber detectado el aporte paramagnético del precipitado desde el inicio del proceso de envejecimiento no descarta que el mecanismo de precipitación de la fase rica en Cr haya sido nucleación y crecimiento. Una baja fracción de Fe total en la fase rica en Cr dificulta su detección desde el inicio del proceso [8]. Si se toma como referencia el sistema binario Fe-Cr, para 18 % at. de Cr, según el diagrama de fases se tiene en el equilibrio una fracción de Fe total en la fase rica en Cr de solo 1.2 por ciento aproximadamente.

Como se desprende de los resultados, el empobrecimiento gradual de Cr de la matriz a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento trae aparejado el aumento de la concentración de Fe en esa fase y por consiguiente el aumento de valor del campo

magnético hiperfino observado. Por otra parte, los resultados obtenidos del ajuste por distribuciones refuerzan la hipótesis de precipitación por nucleación y crecimiento. El desplazamiento de las curvas de distribución de probabilidad sin ensanchamiento de las distribuciones es característico de este mecanismo [44].

Nuestros resultados no se contradicen con los de De Nys y Gielen [22] quienes determinaron la precipitación de la fase rica en Cr por nucleación y crecimiento en una aleación Fe-21 % at de Cr envejecida a 470 °C (observando la contribución paramagnética a partir de 410 horas de envejecimiento) y por descomposición espinodal para aleaciones con mayores contenidos de Cr (30, 40 y 50 %). Tampoco contradicen a los de Chandra y Schwartz [8], quienes tomaron espectros para aleaciones Fe-24 y Fe-60 % at Cr envejecidas a 475 °C y vieron que en la primera el proceso de descomposición era por nucleación y crecimiento (vislumbrando la componente paramagnética después de 1738 horas de envejecimiento y no desde el inicio del proceso al igual que en nuestro caso) y en la segunda por descomposición espinodal. Ellos también estimaron que la solubilidad del Cr en Fe- α a 475 °C rondaba el 12 % at.

Johnson, Ridout y Cranshaw [46] encontraron una relación empírica entre el valor de campo magnético hiperfino del Fe con el contenido de distintos elementos añadidos como impurezas, entre ellos el Cr. Esta misma relación fue la utilizada por Chandra y Schwartz para su estimación de la solubilidad del Cr a 475 °C en una aleación Fe – 24 % at. Cr. En nuestro caso, con un contenido de Cr de 18 % at., el valor obtenido, considerando el valor de H correspondiente al sitio más probable del espectro del set R2000 (N=1, H=31.33 T), es ≈ 7 % at. Esta primera estimación podría refinarse, teniendo en cuenta que el ajuste fue realizado utilizando un número limitado de sitios y que la aleación contiene otros elementos de aleación que modifican H, además del Cr, y cuyo efecto no fue considerado.

En cuanto al límite para la línea espinodal, Chandra y Schwartz adhieren a la hipótesis de que las aleaciones con contenidos de Cr entre 12 y 30 % atómico descomponen vía nucleación y crecimiento [8] y las que tienen mayores contenidos de Cr por descomposición espinodal; sin embargo, estudios posteriores pusieron en discusión este tema y algunos autores sitúan el límite por debajo de 22 % at Cr [23].

Nuestras observaciones concuerdan plenamente con los resultados presentados por Sephton en su tesis doctoral [47] para una aleación con la misma composición y temperatura de envejecimiento que la nuestra. Los precipitados de α' fueron observados luego de un largo período de envejecimiento, cuando las fracciones en volumen de los clusters ricos en Cr se vuelven lo suficientemente grandes como para ser detectados.

3.3 Comportamiento frente al hidrógeno

3.3.1 Consideraciones previas.

De los ensayos de permeación de hidrógeno se obtuvieron registros de densidad de corriente de hidrógeno (i_H) vs. tiempo de ensayo (t) para dos probetas de cada set de muestras (Tabla 3.3).

Estos registros i_H vs. t fueron normalizados por el espesor de cada probeta (L), con el objetivo de facilitar su comparación. Luego los datos adquiridos se presentan como curvas $i_H L$ vs. $t L^{-2}$ (3.3.2).

Los ensayos se realizaron en forma sucesiva a 30, 50, 70 y 90 °C. Solo en el caso de los ensayos a 30 °C se ejecutan dos ciclos consecutivos (1ro. y 2do.) de permeación-desgasado a una misma temperatura (Figura 3.20). Esta práctica tiene por objetivo revelar la presencia de trampas de alta energía que se manifiesta en un adelantamiento del segundo ciclo respecto del primero, como ya se mencionó cuando se describió la técnica.

Del análisis de los registros de los ensayos normalizados se obtuvieron el coeficiente de permeación de hidrógeno (ϕ_H), el coeficiente de difusión de hidrógeno aparente calculado por el método del tiempo tangente para la permeación ($D_{tan,p}$) y desgasado ($D_{tan,d}$) y el coeficiente de difusión de hidrógeno aparente calculado por el método del *time-lag* para la permeación ($D_{lag,p}$) y desgasado ($D_{lag,d}$), (2.3.2.2).

Los registros obtenidos para los ciclos a 30 °C de la muestra M12 (set R200) no pudieron ser analizados debido a una adquisición afectada por ruido eléctrico. Se optó entonces por repetir un único ciclo a esa temperatura, a continuación del último transitorio a 90 °C.

Set	Muestras	Espesor, L (mm)
R0	M4	0.158
	M5	0.277
R20	M7	0.243
	M8	0.276
R200	M10	0.282
	M12	0.261
R2000	M1	0.300
	M2	0.295

Tabla 3.3. Identificación de las muestras ensayadas.

3.3.2 Resultados de los ensayos de permeación.

3.3.2.1 Registros obtenidos de los ensayos.

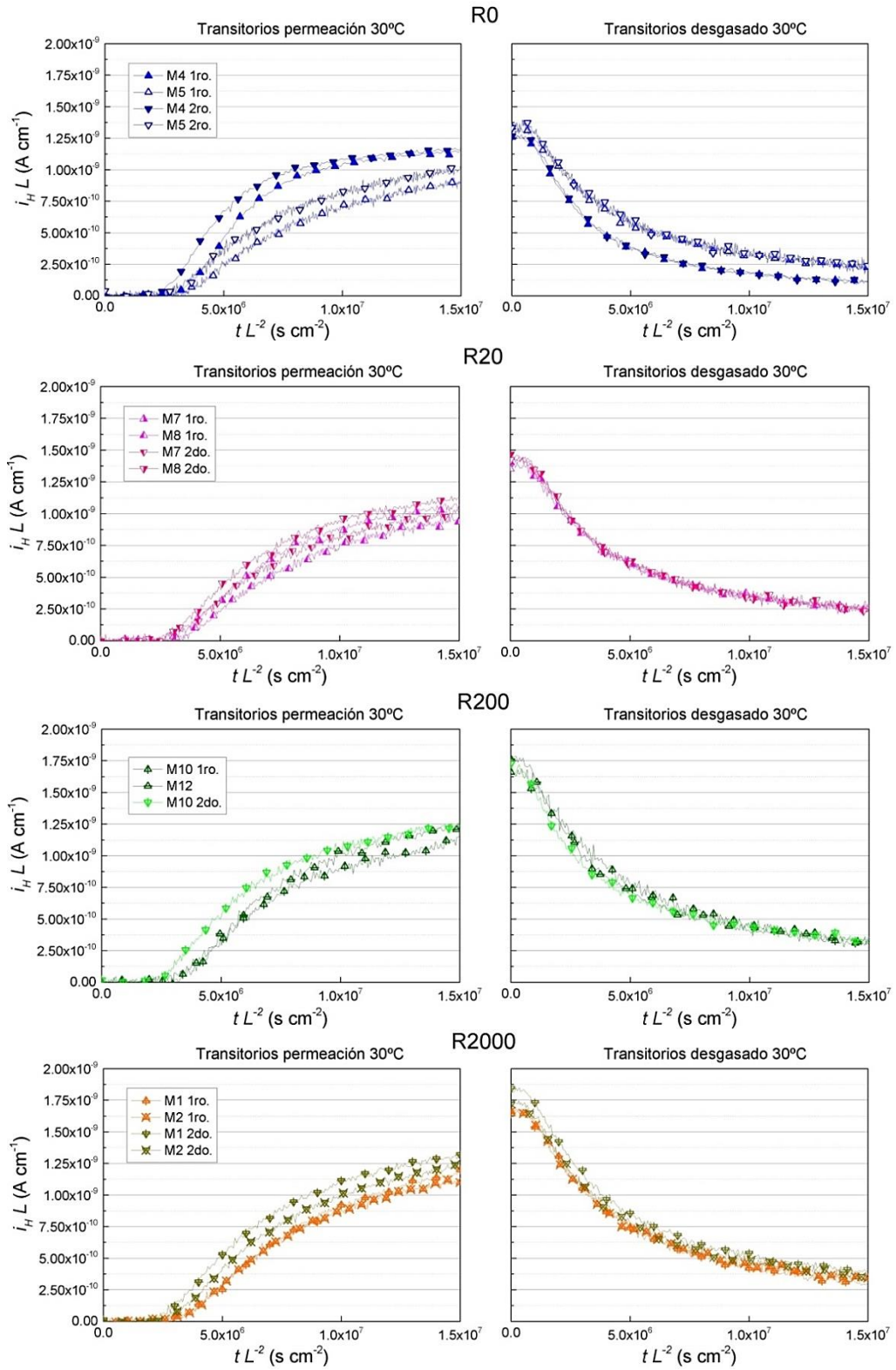


Figura 3.20. Primer (1ro.) y segundo (2do.) ciclos de permeación -desgasado a 30 °C. Las muestras M4 y M5 pertenecen al set R0; M7 y M8 al set R20; M10 y M12 al set R200; M1 y M2 al set R2000. Para la muestra M12 se muestra el ciclo de permeación-desgasado realizado luego del último transitorio a 90 °C. Escala seleccionada para ampliar la zona de interés, no se muestran los registros completos.

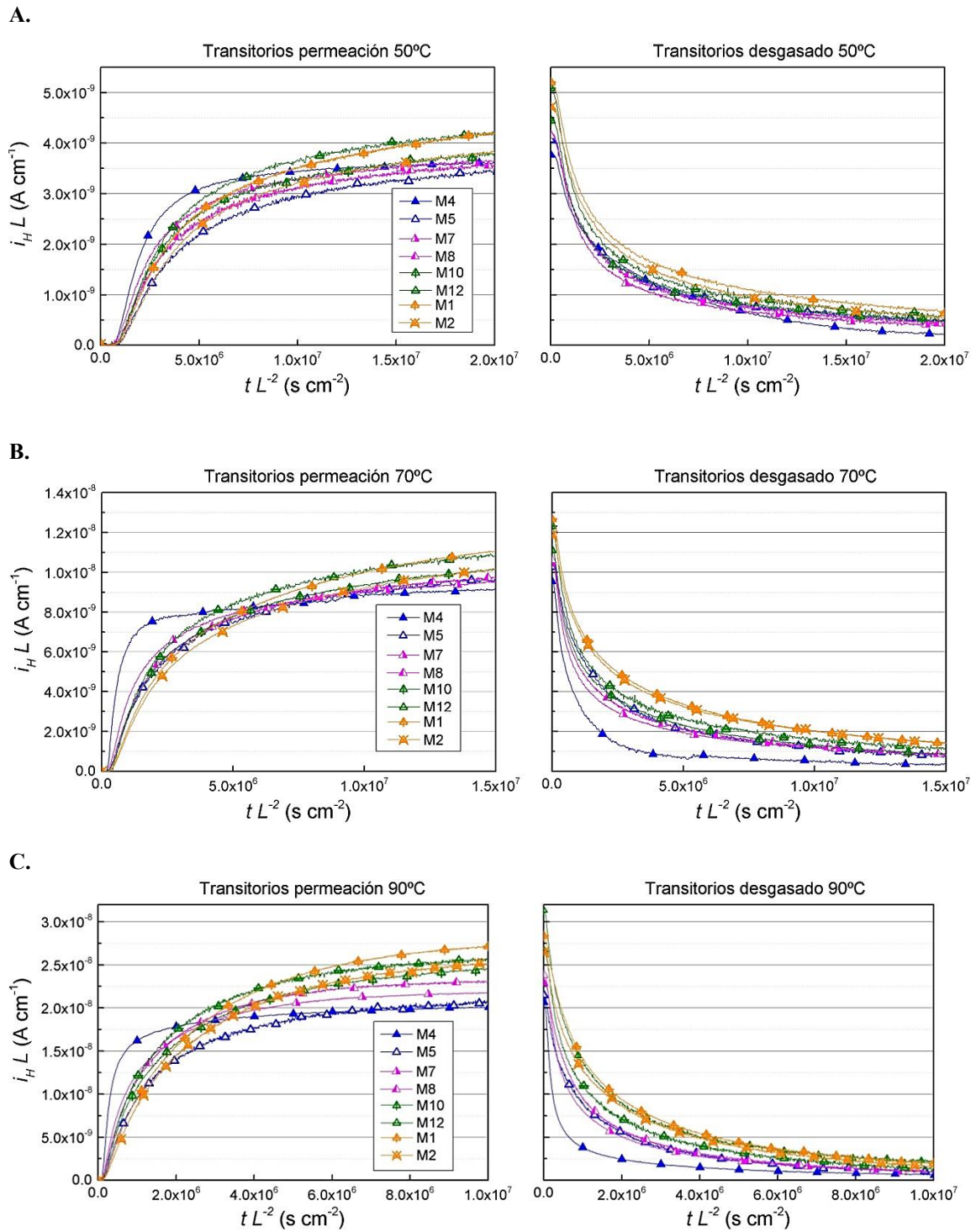


Figura 3.21. Transitorios de permeación y desgasado a 50, 70 y 90 °C, recuadros A, B y C respectivamente. Las muestras M4 y M5 pertenecen al set R0; M7 y M8 al set R20; M10 y M12 al set R200; M1 y M2 al set R2000. La escala fue seleccionada para ampliar la zona de transición, no muestran los registros completos.

3.3.2.2 *Coefficiente de permeación de hidrógeno, ϕ_H .*

El coeficiente de permeación se obtiene a partir del flujo de hidrógeno en el estado estacionario (24), para cada temperatura de ensayo.

$$\phi_H = \frac{i_{h\infty} L}{F} \frac{1}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (24)$$

donde: $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$, regulada por el generador de hidrógeno, y $i_{h\infty} L$ es la densidad de corriente de permeación de hidrógeno normalizada en el estado estacionario, obtenida del registro del ensayo de permeación.

Los valores informados en la Tabla 3.4 corresponden al promedio entre los resultados de los transitorios de permeación y desgasado, para cada una de las muestras.

La energía de activación para la permeación (E_ϕ) se obtiene como la pendiente de la regresión lineal de $\ln(\phi_H)$ vs. $1/T$, donde T es la temperatura de ensayo expresada en K.

Set	Muestra	Temperatura (°C)					E_ϕ (kJ/mol)
		30 (1ro.)	30 (2do.)	50	70	90	
R0	M4	1.31E-14	1.32E-14	3.96E-14	9.96E-14	2.14E-13	42.9
	M5	1.37E-14	1.39E-14	4.23E-14	1.06E-13	2.23E-13	
R20	M7	1.47E-14	1.52E-14	4.29E-14	1.06E-13	2.35E-13	42.6
	M8	1.43E-14	1.50E-14	4.29E-14	1.09E-13	2.44E-13	
R200	M10	1.69E-14	1.72E-14	4.65E-14	1.14E-13	3.19E-13	42.4
	M12 (*)	-	1.87E-14	5.16E-14	1.27E-13	2.74E-13	
R2000	M1	1.75E-14	1.89E-14	5.37E-14	1.31E-13	2.93E-13	42.2
	M2	1.73E-14	1.80E-14	4.90E-14	1.23E-13	2.76E-13	

(*) Los registros obtenidos para los transitorios 1 y 2 a 30 °C de la muestra M12 no pudieron ser analizados debido a una adquisición afectada por ruido eléctrico. El dato consignado en la tabla corresponde a un ensayo a 30 °C realizado a continuación del último transitorio a 90 °C.

Tabla 3.4. Coeficientes de permeación de hidrógeno (ϕ_H , $\text{mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$) calculados como el promedio entre los transitorios de permeación y desgasado, y energías de activación para la permeación (E_ϕ) correspondientes.

Se observa en el coeficiente de permeación de hidrógeno calculado una tendencia a aumentar progresivamente su valor con el tiempo de envejecimiento, para todas las temperaturas de ensayo (Figura 3.22).

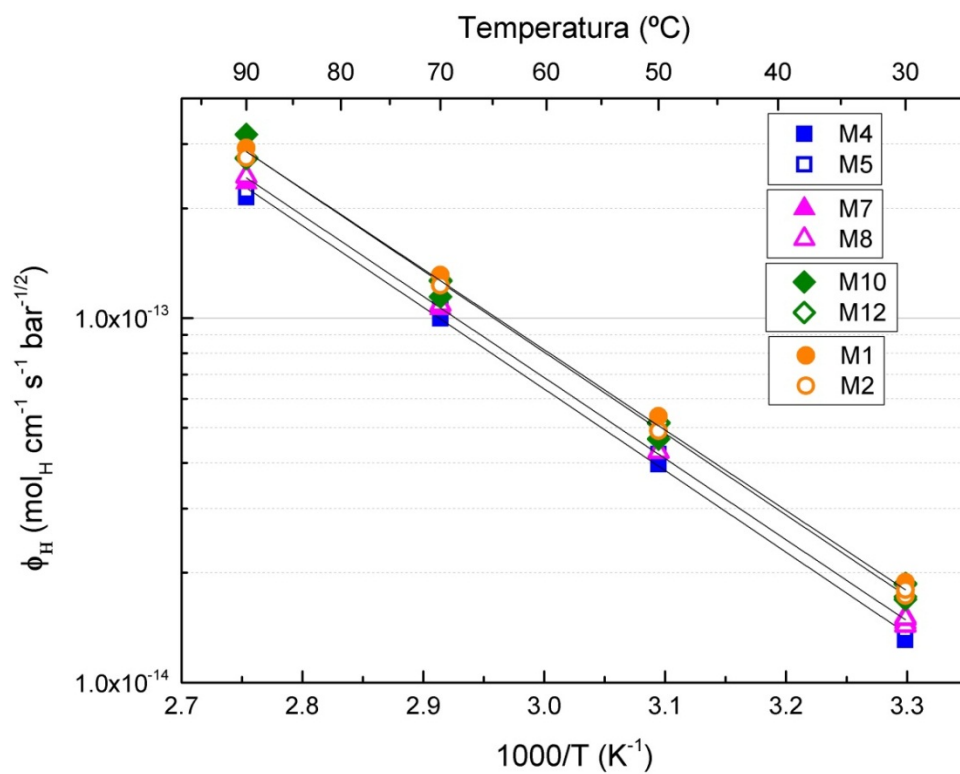


Figura 3.22. Coeficientes de permeación calculados, representados en un gráfico tipo Arrhenius.

3.3.2.3 *Coefficientes de difusión aparente calculados por los métodos del tiempo tangente (D_{tan}) y del time-lag (D_{lag}).*

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión de hidrógeno aparente, calculado por el método del tiempo tangente para los transitorios de permeación y desgasado de cada una de las probetas ensayadas:

D (cm ² s ⁻¹)	Set	Muestras	Temperatura (°C)					
			30 (1ro.)	30 (2do.)	50	70	90	
$D_{tan, p}$	R0	M4	1.49E-08	1.91E-08	6.32E-08	2.24E-07	4.72E-07	
		M5	1.42E-08	1.57E-08	5.23E-08	1.42E-07	2.93E-07	
	R20	M7	1.45E-08	1.80E-08	6.24E-08	1.72E-07	4.23E-07	
		M8	1.38E-08	1.46E-08	5.49E-08	1.53E-07	3.99E-07	
	R200	M10	1.29E-08	1.45E-08	4.53E-08	1.41E-07	3.41E-07	
		M12	x	1.12E-08	4.35E-08	1.14E-07	2.79E-07	
	R2000	M1	1.32E-08	1.82E-08	4.83E-08	1.13E-07	2.33E-07	
		M2	1.17E-08	1.54E-08	4.19E-08	1.20E-07	2.08E-07	
	$D_{tan, d}$	R0	M4	6.49E-08	6.10E-08	2.24E-07	6.06E-07	1.31E-06
			M5	6.60E-08	8.37E-08	1.92E-07	3.96E-07	8.70E-07
R20		M7	6.34E-08	6.22E-08	2.09E-07	5.39E-07	5.66E-07	
		M8	6.09E-08	6.96E-08	2.11E-07	5.17E-07	9.95E-07	
R200		M10	3.64E-08	5.56E-08	1.90E-07	5.47E-07	1.18E-06	
		M12	x	7.38E-08	2.30E-07	6.31E-07	6.64E-07	
R2000		M1	5.64E-08	6.78E-08	2.30E-07	5.22E-07	1.41E-06	
		M2	5.96E-08	6.49E-08	2.09E-07	5.18E-07	7.26E-07	

Tabla 3.5. Coeficientes de difusión aparente calculas por el método del tiempo tangente.

En la Figura 3.23 se observa que los coeficientes de difusión aparente calculados por el método del tiempo tangente para el transitorio de desgasado son siempre superiores a los correspondientes al transitorio de permeación.

El coeficiente de difusión aparente calculado por el método del tiempo tangente para el transitorio de permeación muestra una leve tendencia a disminuir su valor con el tiempo de envejecimiento.

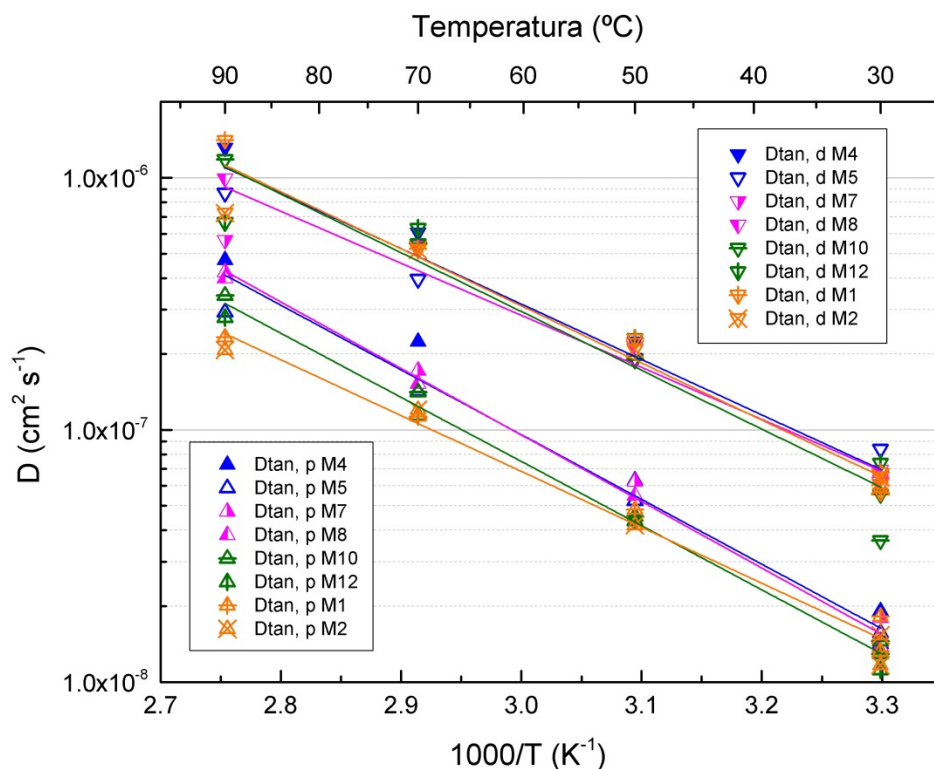


Figura 3.23. Coeficientes de difusión aparente calculados por el método del tiempo tangente, para los transitorios de permeación (p) y desgasado (d), presentados en un gráfico tipo Arrhenius.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión de hidrógeno aparente, calculado por el método del *time-lag* para los transitorios de permeación y desgasado de cada una de las probetas ensayadas:

D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Set	Muestras	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
			30 (Iro.)	30 (2do.)	50	70	90
$D_{lag, p}$	R0	M4	2.02E-08	2.10E-08	2.74E-08	4.42E-08	1.11E-07
		M5	9.75E-09	1.24E-08	1.54E-08	4.00E-08	6.83E-08
	R20	M7	1.11E-08	9.50E-09	1.92E-08	4.25E-08	7.60E-08
		M8	9.14E-09	8.33E-09	1.66E-08	3.61E-08	9.13E-08
	R200	M10	6.34E-09	1.02E-08	1.35E-08	3.70E-08	7.91E-08
		M12	x	7.09E-09	1.60E-08	2.78E-08	7.48E-08
	R2000	M1	1.03E-08	9.32E-09	1.20E-08	2.45E-08	6.06E-08
		M2	9.46E-09	1.03E-08	1.30E-08	2.19E-08	5.24E-08
$D_{lag, d}$	R0	M4	2.41E-08	2.48E-08	2.16E-08	7.19E-08	9.91E-08
		M5	1.65E-08	1.61E-08	1.66E-08	3.68E-08	7.28E-08
	R20	M7	1.48E-08	1.47E-08	2.19E-08	3.44E-08	7.97E-08
		M8	1.42E-08	1.55E-08	2.10E-08	3.62E-08	7.43E-08
	R200	M10	1.19E-08	9.92E-09	1.93E-08	3.65E-08	4.32E-08
		M12	x	1.62E-08	1.93E-08	3.12E-08	7.54E-08
	R2000	M1	1.63E-08	1.06E-08	1.78E-08	2.71E-08	5.52E-08
		M2	1.24E-08	1.23E-08	2.01E-08	2.44E-08	6.33E-08

Tabla 3.6. Coeficientes de difusión aparente calculados por el método del *time-lag*.

En la Figura 3.24 se grafican en conjunto los resultados obtenidos para los ciclos de permeación y desgasado, mientras que en la Figura 3.25 se los grafica por separado para permitir una mejor visualización.

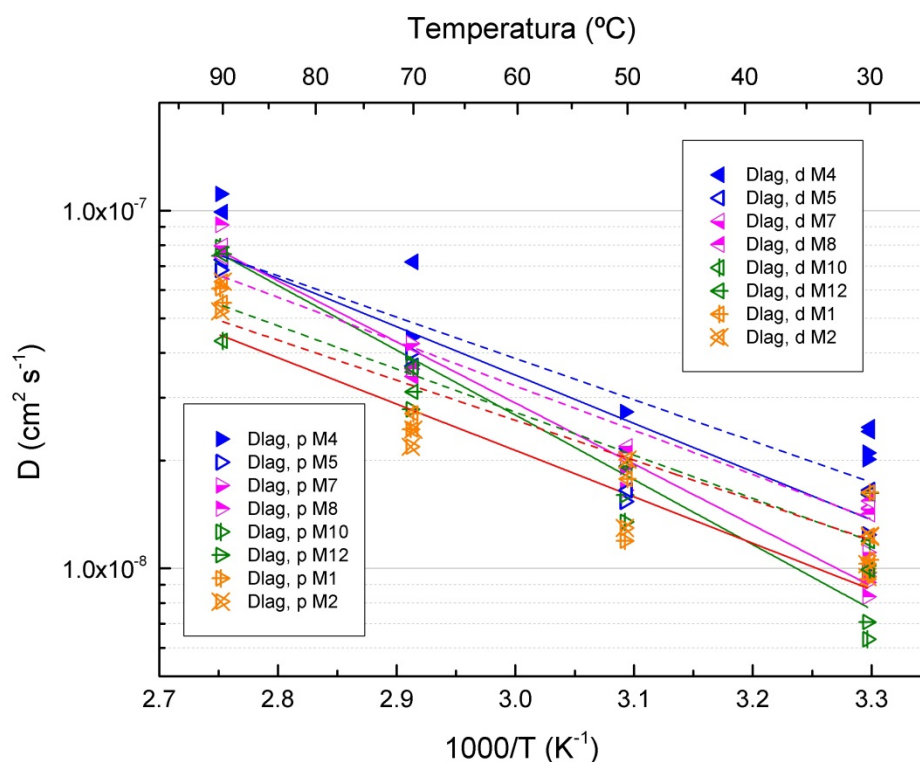


Figura 3.24. Coeficientes de difusión aparente calculados por el método del time-lag, para los transitorios de permeación (p) y desgasado (d), presentados en un gráfico tipo Arrhenius.

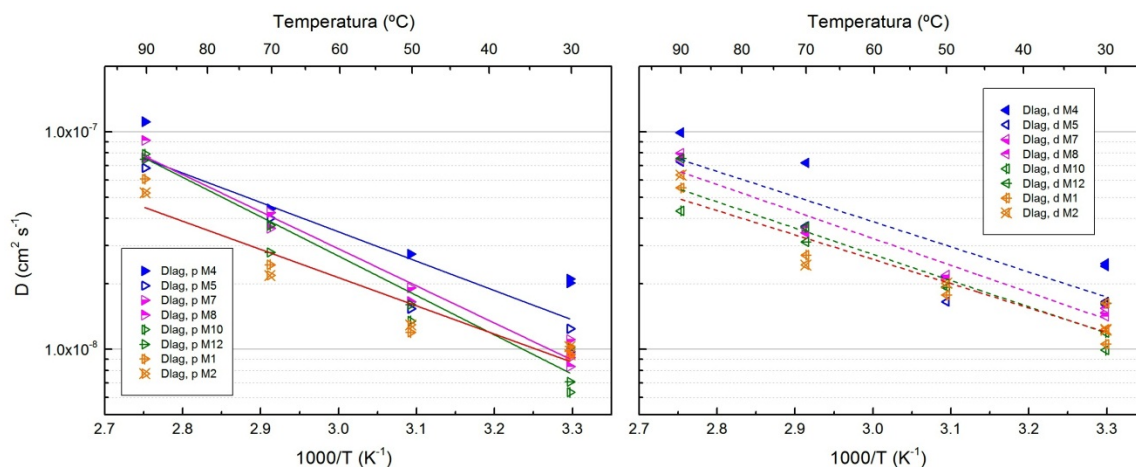


Figura 3.25. Coeficientes de difusión aparente calculados por el método del time-lag, para los transitorios de permeación (p) y desgasado (d), presentados por separado en sendos gráficos tipo Arrhenius.

No se observa una tendencia definida para los valores calculados en función del tiempo de envejecimiento. En la discusión se volverá sobre estos resultados.

La energía de activación para la difusión (E_D) se obtiene como la pendiente de la regresión lineal de $\ln(D)$ vs. $1/T$, donde T es la temperatura de ensayo expresada en K y D es el coeficiente de difusión aparente calculado para los transitorios de permeación y desgasado, por los dos métodos utilizados (Tabla 3.7).

Set	Muestra	$E_{D_{tan,p}}$	$E_{D_{tan,d}}$	$E_{D_{lag,p}}$	$E_{D_{lag,d}}$
R0	M4	54.1	45.0	19.8	29.4
	M5	45.9	37.7	25.2	18.0
R20	M7	50.1	36.7	30.7	24.1
	M8	50.9	42.3	34.7	23.4
R200	M10	49.4	50.8	34.7	22.4
	M12	48.7	35.3	34.7	22.9
R2000	M1	41.7	47.2	26.1	20.5
	M2	43.2	39.5	23.6	22.4

Tabla 3.7. Energía de activación para la difusión expresa en kJ/mol.

Las energías de activación determinadas por los distintos métodos no muestran una tendencia definida con el tiempo de envejecimiento. Los valores de energía correspondientes al método del *time-lag* son notablemente menores a los correspondientes al método del tiempo tangente.

3.3.3 Discusión.

3.3.3.1 Respecto al comportamiento de los registros $i_H L$ vs. $t L^{-2}$.

Duración de los transitorios.

La primera observación que surge de analizar los registros de los ensayos de permeación de hidrógeno es que el material exige tiempos excepcionalmente elevados para alcanzar el régimen de flujo estacionario. Tomando como ejemplo del comportamiento general del material el registro correspondiente al primer transitorio de permeación a 30 °C perteneciente a la probeta M7 del set R20 cuyo espesor era de 0.243 mm (uno de los ensayos más prolongados realizados), aún luego de un tiempo normalizado de ensayo $t L^{-2} = 1.6 \times 10^8 \text{ s/cm}^2$, equivalente a aproximadamente 26 horas, no se alcanzó el estado estacionario (Figura 3.26). Este comportamiento se mostró independiente del tiempo de envejecimiento.

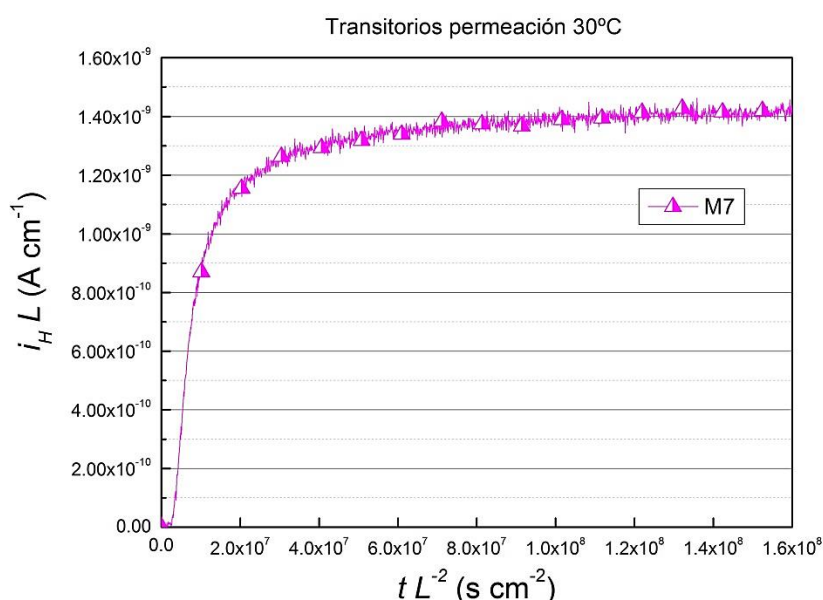


Figura 3.26. Registro del transitorio de permeación a 30 °C perteneciente a la muestra M7, set R200.

Se puede poner en perspectiva lo mencionado en el párrafo anterior recordando la estimación de Pickering para el espesor máximo de la membrana de permeación (0). Se deduce que el criterio asumido por este investigador es que un tiempo de ensayo de un cuarto de la constante de tiempo de la difusión ($L = 2\sqrt{D \cdot t} \rightarrow t = \frac{1}{4} \left(\frac{L^2}{D}\right)$) debiera ser suficiente para que se alcance el estado estacionario en el flujo de hidrógeno.

Considerando nuevamente el primer transitorio creciente a 30 °C para la probeta M7 del set R20 y el coeficiente de difusión aparente calculado por el método del tiempo tangente correspondiente ($1.45 \text{E-}08 \text{ cm}^2/\text{s}$), se tiene $\frac{L^2}{D} = 40723$ segundos. Si se compara con el tiempo de ensayo, se encuentra que aún luego de 2.3 veces la constante de tiempo no se alcanzó el régimen estacionario, contrastando fuertemente con el

criterio de Pickering y dando cuenta de la lentitud con la que transcurren los transitorios.

Si se lo compara en términos de un tiempo característico del transitorio, por ejemplo, el tiempo tangente, se tiene que el tiempo normalizado de ensayo referido antes ($t L^{-2} = 1.6 \times 10^8 \text{ s/cm}^2$) es casi 46 veces el tiempo tangente normalizado correspondiente al transitorio analizado ($t_{tan} = 3.5 \times 10^6 \text{ s/cm}^2$). La experiencia del grupo en aleaciones base Fe indica que el estado estacionario se alcanza en tiempos normalizados del orden de 10 a 20 veces el tiempo tangente.

Estas observaciones respecto de la duración de los transitorios impactan en el cálculo del coeficiente de permeación de hidrógeno y, fundamentalmente, en el coeficiente de difusión aparente cuando se utiliza el método del time-lag. Esto se discutirá en las respectivas subsecciones.

Desplazamiento entre los ciclos permeación-desgasado a 30 °C sucesivos: trampas de alta energía.

Otra observación que surge del comportamiento de los transitorios es que no se observaron desplazamientos relevantes entre los primeros y segundos ciclos de permeación-desgasado a 30 °C. Esto indica la ausencia de trampas de alta energía para el hidrógeno en todas las condiciones metalúrgicas ensayadas.

Comportamiento de la muestra M4

Al observar los registros de los ensayos (Figura 3.20 y Figura 3.21) se observa que la muestra M4 muestra transitorios normalizados que se desarrollan más rápidamente que en las demás muestras, a todas las temperaturas de ensayo. Esto se traduce en la determinación de coeficientes de difusión aparente algo mayores.

La diferencia fundamental que tiene esta muestra con las demás es que su espesor resultó, no adrede, del orden de la mitad del de las otras (Tabla 3.3). Se esperaba que al normalizar los registros con el espesor de cada una de las muestras su comportamiento sea similar, sin embargo en este caso se reveló un efecto de espesor.

Para intentar interpretar estos resultados se realizó una simulación de una serie de transitorios de permeación teóricos con tres espesores de membrana distintos, 0.075 mm, 0.15 mm y 0.30 mm, para una misma densidad de corriente de hidrógeno normalizada en el estado estacionario. El software utilizado se encontraba disponible en la División de Hidrógeno en Materiales y está basado en la teoría de McNabb y Foster (1.4.2.2). Se plantearon dos situaciones: en la primera el material presenta dos poblaciones de trampas, ambas en equilibrio local, es decir, las constantes cinéticas de atrapamiento y liberación son tales que la reacción de atrapamiento-liberación transcurre mucho más rápido que el tiempo correspondiente al proceso difusivo. En el segundo caso se considera la presencia de dos poblaciones de trampas de distinta naturaleza, una en equilibrio local y otro del tipo general de McNabb y Foster, en las cuales la reacción de atrapamiento-liberación transcurre en un tiempo del mismo orden que el tiempo involucrado en el proceso difusivo.

En la Figura 3.27 se observa que la teoría predice el comportamiento observado en la muestra M4 cuando se considera la existencia de trampas de cinética lenta (fuera del equilibrio local) conviviendo con otras en equilibrio local. Se podría inferir que, a medida que el espesor se reduce, la cinética de atrapamiento de las trampas fuera del equilibrio local resulta tan lenta frente a la difusión que el hidrógeno que difunde prácticamente no tiene tiempo de interactuar con ellas, asemejándose más el comportamiento del transitorio a una situación de equilibrio local. Finalmente, en el caso en que solo existen trampas en equilibrio local los registros normalizados para los tres espesores confluyen en una única curva.

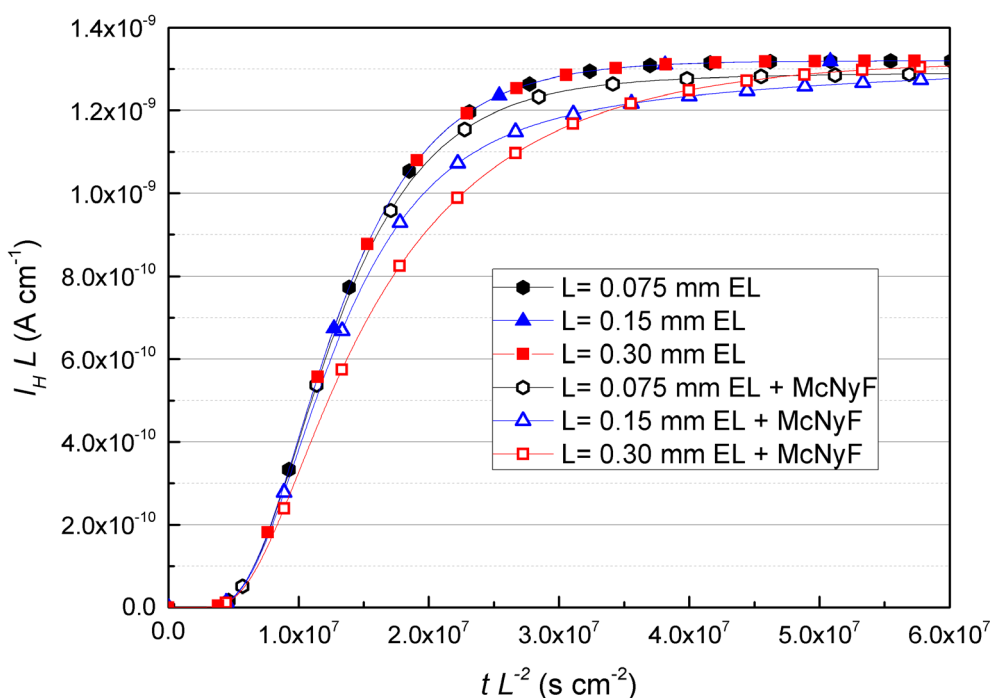


Figura 3.27. Transitorios teóricos simulados para tres espesores de membrana distintos. La sigla EL hace referencia a la consideración de trampas en equilibrio local, mientras que la sigla EL + McNyF hace referencia a la combinación de un tipo de trampa en equilibrio local y otro general de McNabb y Foster.

3.3.3.2 Respecto al coeficiente de permeación de hidrógeno.

Los resultados concernientes al coeficiente de permeación de hidrógeno (ϕ_H) mostraron una tendencia a aumentar progresivamente con el tiempo de envejecimiento. Al graficar los resultados experimentales de los demás sets sobre el coeficiente de permeación del set R0 para una determinada temperatura vs. tiempo de envejecimiento, se observa que existe una clara tendencia al aumento del coeficiente de permeación con el envejecimiento (Figura 3.28). Para el mayor envejecimiento se encontró un incremento del coeficiente de permeación en el orden del 25 % a 35 %. En el caso del set R0 el tiempo de envejecimiento no es estrictamente 0 hs, sino que se consideró el tiempo promedio de permanencia entre $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el enfriamiento, que resultó ser de 1/12 horas (5 minutos).

Si se recuerda lo discutido acerca de la lentitud de los transitorios y la dificultad en alcanzar el estado estacionario (subsección anterior), se podría poner en duda la validez de los resultados obtenidos para el coeficiente de permeación, ya que estos surgen del valor de la densidad de corriente en el estado estacionario precisamente. Sin embargo se esperaría que esto no repercutiera demasiado en los valores calculados ya que la densidad de corriente tiende lentamente a una asíntota.

Con el fin de ahondar sobre el asunto se recurrió al mismo software mencionado anteriormente, pero en este caso ajustando los datos experimentales con las formulas teóricas para poder estimar el valor de la asíntota a la que tendían los registros. Estos resultados se observan en la Figura 3.28 identificados con cruces. Se observa que efectivamente se conserva la tendencia señalada para el coeficiente de permeación, apoyando la validez de los cálculos realizados a partir de los registros experimentales.

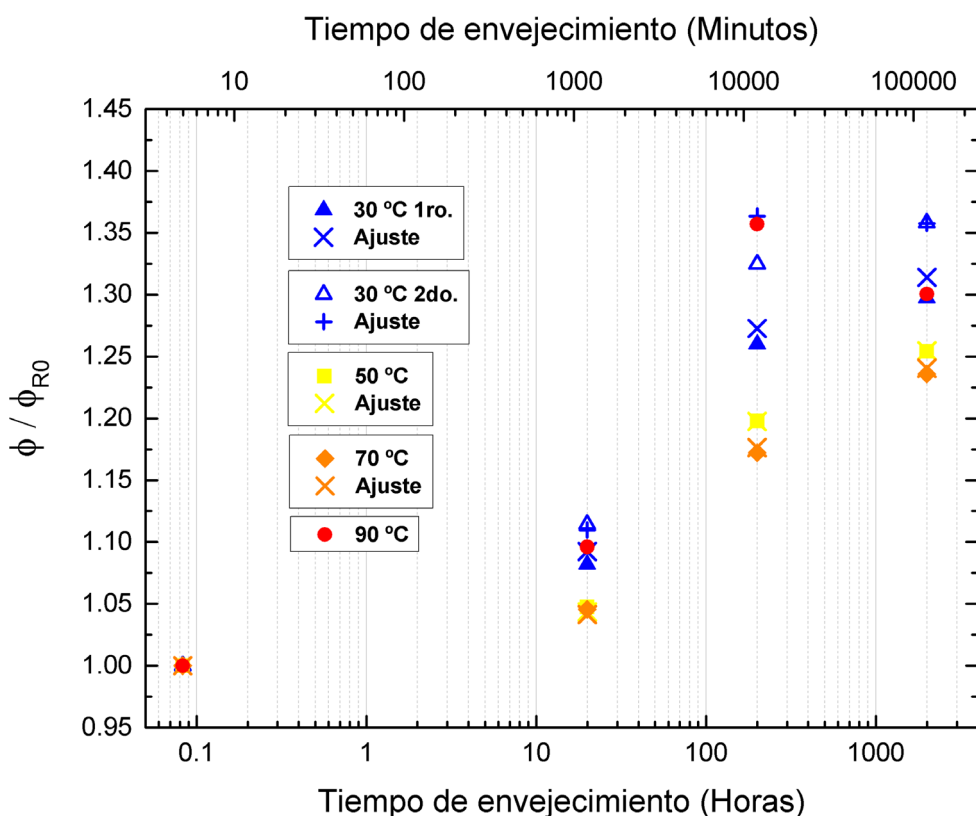


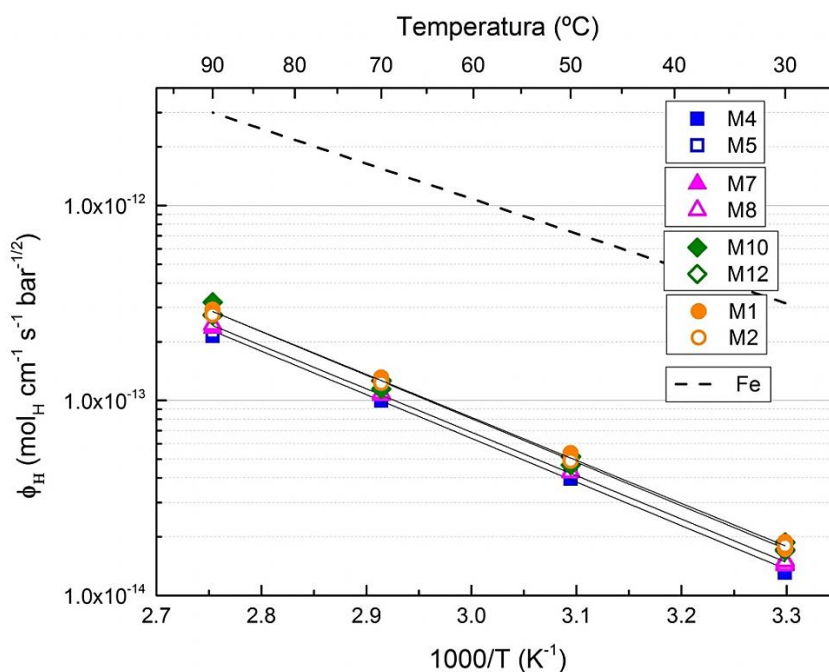
Figura 3.28. Evolución del coeficiente de permeación de hidrógeno (promedio entre probetas) con el tiempo de envejecimiento.

Continuando con la discusión de los resultados obtenidos, al superponer en un la ley de variación para el coeficiente de permeación de hidrógeno del Fe puro recocido obtenida experimentalmente por Riecke [41] y nuestros cálculos, se observó que los coeficientes de permeación de hidrógeno del acero ensayado son un orden de magnitud menores a aquel del Fe puro recocido.

Bruzzoni y Pasianot [42] estudiaron la interacción del hidrógeno con el sistema Fe-Cr haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y encontraron que los átomos de Cr sustitucionales repelen al hidrógeno,

impactando principalmente en la solubilidad, resultando en una reducción del coeficiente de permeación de hidrógeno respecto del Fe puro de aproximadamente un orden de magnitud.

El aumento del coeficiente de permeación de hidrógeno con el tiempo de envejecimiento se puede explicar en el hecho de que al producirse la precipitación de la fase α' rica en Cr se reduce el contenido de ese elemento en la matriz de α -Fe, incrementando la solubilidad del hidrógeno.



Nota: La recta ϕ_H^{Fe} vs. $1/T$ responde a la expresión $\phi_H^{Fe} = \phi_0^{Fe} \cdot e^{(-\frac{E_\phi^{Fe}}{RT})}$, donde: $\phi_0^{Fe} = 2.57 \times 10^{-7} \text{ mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$; $E_\phi^{Fe} = 34300 \text{ J/mol}$ y $R = 8.3144 \text{ J/mol K}$ [41].

Figura 3.29. Coeficientes de permeación calculados frente al comportamiento del Fe puro recocido, representados en un gráfico tipo Arrhenius.

3.3.3.3 Respecto de los coeficientes de difusión de hidrógeno aparentes.

En primer lugar nos referiremos a los cálculos realizados con el método del time-lag, siguiendo la línea de lo señalado en párrafos anteriores sobre la extensa duración de los transitorios en este material. Como la determinación del time-lag t_{lag} resulta de la integración de la densidad de corriente entre 0 y el tiempo en el que se alcanzó el flujo estacionario, la dificultad de determinar sistemáticamente este punto en nuestros registros de ensayo tiene asociada una dispersión que dificultó la visualización una tendencia en los resultados.

Por otro lado, al graficar los coeficientes de difusión de hidrógeno aparente para los transitorios de permeación y desgasado, obtenidos por ambos métodos utilizados, se observó que los mayores valores correspondían a los coeficientes de difusión aparente calculados por el método del tiempo tangente para el transitorio de desgasado. En

segundo lugar se hallaban los coeficientes de difusión aparente calculados por el método del tiempo tangente para el transitorio de permeación, y por debajo de estos se encontraban los coeficientes de difusión aparente calculados por el método del *time-lag* para los transitorios de permeación y desgasado (Figura 3.30).

Se puede verificar matemáticamente [43] que en el caso en que se supone la presencia de trampas de moderada energía en equilibrio local con los sitios normales de la red (hipótesis de Oriani), y cuya fracción de ocupación θ_X no es despreciable frente a la unidad se cumple que:

$$D_{tan,p} < D_{lag,p} \approx D_{lag,d} < D_{tan,d} \quad (25)$$

Si por el contrario $\theta_X \ll 1$, el valor del coeficiente de difusión no depende del método de cálculo utilizado.

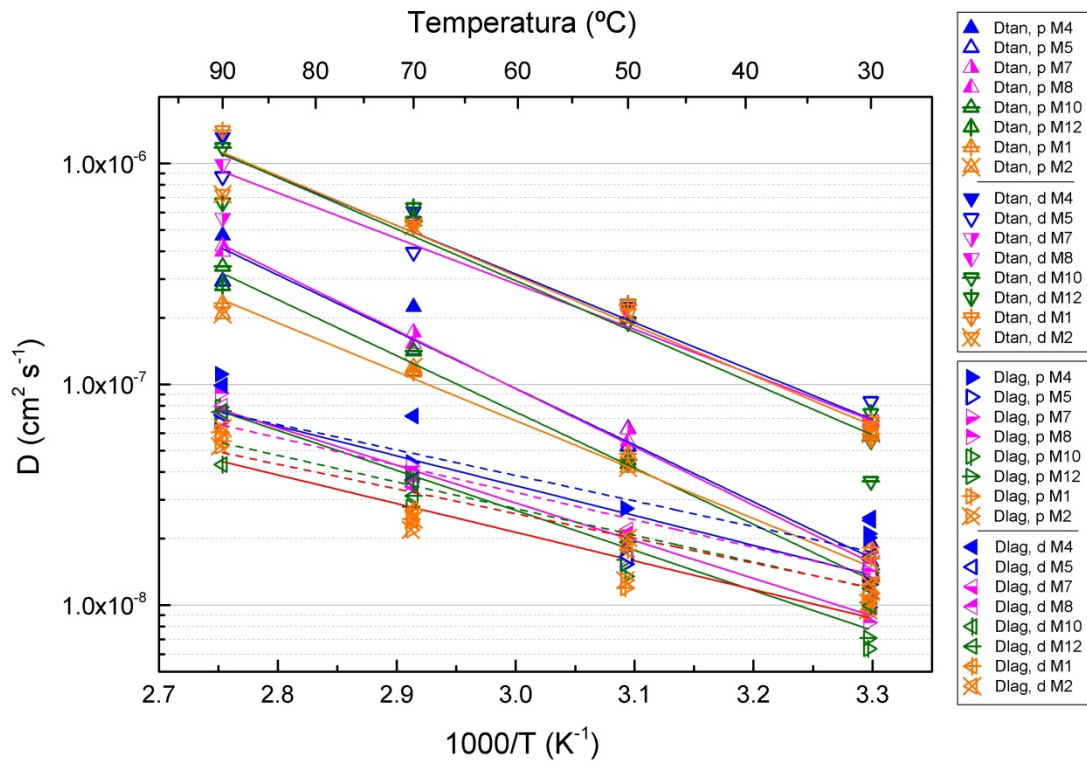


Figura 3.30. Coeficientes de difusión aparente calculados para los transitorios de permeación y desgasado, por ambos métodos utilizados. Gráfica tipo Arrhenius.

Al observar los resultados obtenidos se vio que no se cumple (25) y por lo tanto, sumado a lo expuesto sobre la extensa duración de los transitorios y al comportamiento de la muestra M4, es un indicio más del no cumplimiento de la hipótesis de equilibrio local.

Se deduce entonces que para describir el comportamiento del material habría que recurrir al modelo más general propuesto por McNabb y Foster que contempla la presencia de trampas con una cinética de captura y liberación lenta en comparación con la constante de tiempo del proceso difusivo L^2/D . La naturaleza de estas trampas cuya existencia se postula escapa a los objetivos del presente trabajo; sin embargo se descarta

su origen en la precipitación de la fase α' bajo estudio, ya que el comportamiento se mostró independiente del tiempo de envejecimiento y fue observado inclusive en las muestras sin envejecer.

CONCLUSIONES

- La Espectroscopia Mössbauer es una herramienta poderosa para detectar los precipitados ricos en Cr (fase α') ya que es extremadamente sensible a pequeños cambios en la microestructura y en las propiedades magnéticas locales. La fase α' se distingue fácilmente de la matriz ferrítica porque la primera es paramagnética (espectro de una línea) mientras que la segunda es ferromagnética (patrón de 6 líneas). Además las propiedades magnéticas de la matriz dependen del contenido de Cr en la solución sólida.
- Se puede asegurar que la combinación de composición de la aleación y temperatura de envejecimiento en el caso estudiado determinan un punto dentro del *gap* de miscibilidad.
- Se observaron claros indicios que apuntan a la hipótesis de precipitación de fase α' mediante el proceso de *nucleación y crecimiento*.
- El comportamiento frente al hidrógeno del acero estudiado con el tiempo de envejecimiento a 475 °C se ve impactado particularmente en el coeficiente de permeación de hidrógeno, observándose un aumento promedio del 30% para las muestras más envejecidas en comparación con las muestras sin envejecer.
- Se descartó a los precipitados ricos en Cr como posibles trampas de alta energía para el hidrógeno.
- La precipitación de la fase rica en Cr no afecta significativamente a los coeficientes de difusión de hidrógeno aparente, calculados por los métodos del tiempo tangente y del *time-lag*.
- El material seleccionado para el estudio evidencia la presencia de trampas de cinética de atrapamiento lenta (fuera del equilibrio local), cuya naturaleza no pudo ser determinada mediante los estudios realizados y escapa al alcance de este trabajo. Sin embargo el comportamiento de estas trampas se mostró independiente del tiempo de envejecimiento, e incluso presente en las muestras sin envejecer. De allí que se descarte que su presencia se deba a la precipitación de la fase rica en Cr.

TRABAJOS A FUTURO

Sería de interés poder realizar el estudio de muestras con tiempos de envejecimiento tanto inferiores a 20 horas como mayores a 2000 horas para tener mayor información de las instancias iniciales y más avanzadas del proceso. Se plantea entonces como trabajo a futuro realizar al menos un envejecimiento durante 4000 horas para verificar el crecimiento en la intensidad de la contribución paramagnética.

Los estudios realizados pueden complementarse con un análisis por microscopía electrónica de transmisión con el fin de evaluar si la fase α' es detectable por ese medio, en las condiciones experimentales planteadas. A su vez permitiría identificar positivamente los precipitados de otro origen (globulares y alargados) observados.

Se podría indagar en la naturaleza de las trampas fuera del equilibrio local observadas en el material seleccionado para el estudio.

REFERENCIAS

- [1] G. Bonny, D. Terentyev, and L. Malerba, "On the α - α' miscibility gap of Fe-Cr alloys," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 1193–1196, Dec. 2008.
- [2] C. Hurtado Noreña, "Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros martensítico-ferríticos con alto contenido de cromo," 2012.
- [3] "The Generation IV International Forum." [Online]. Available: https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9260/public.
- [4] P. J. Grobner, "The 885 °F (475 °C) embrittlement of ferritic stainless steel," *Metall. Trans.*, vol. 4, pp. 251–260, 1973.
- [5] R. M. Fisher, E. J. Dulis, and K. G. Carroll, "Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels," *Trans. AIME*, vol. 197, pp. 690–695, 1953.
- [6] G. E. Totten, *Steel heat treatment: metallurgy and technologies*. Taylor & Francis Group, LLC., 2006.
- [7] A. J. Lena and M. F. Hawkes, "475°C (885°F) embrittlement in stainless steels," *JOM*, vol. 6, no. 5, pp. 607–615, May 1954.
- [8] D. Chandra and L. H. Schwartz, "Mössbauer Effect Study of the 475°C Decomposition of Fe-Cr," *Metall. Trans.*, vol. 2, pp. 511–519, 1971.
- [9] H. K. D. H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels: microstructure and properties*, Tercera ed. Elsevier, 2006.
- [10] J. R. Davies, Ed., *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels*. ASM International, 1994.
- [11] M. Bonardi and A. Casaroli, *Stainless Steels*. Lucefin S. p. A., 2014.
- [12] R. O. Williams, "Further studies of the iron-chromium system," *Trans. TMS-AIME*, vol. 212, pp. 497–502, 1958.
- [13] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in metals and Alloys*, Segunda ed. Springer Science+Business Media, LLC, 1992.
- [14] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, and Y. Du, "Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 125–152, 2010.
- [15] H. Kuwano, "Mössbauer effect study on the miscibility gap of the iron-chromium binary system," *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 26, no. 7, pp. 473–481, 1985.
- [16] J. O. Andersson and B. Sundman, "Thermodynamic properties of the Fe-Cr system," *Calphad*, vol. 11, no. 1, pp. 83–92, 1987.
- [17] G. Bonny, D. Terentyev, and L. Malerba, "New contribution to the thermodynamics of Fe-Cr alloys as base for ferritic steels," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 31, no. 5, pp. 439–444, 2010.
- [18] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd., 1971.

- [19] A. L. Veiga, "Avances en Espectroscopia Mössbauer: Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable," Universidad Nacional de La Plata, 2008.
- [20] C. P. Ramos, "Fundamentos de la Espectroscopia Mössbauer," in *Curso de Posgrado para el instituto Sabato, 2do. cuatrimestre*, 2017.
- [21] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, "Range of the exchange interaction in iron alloys," *Physical Review Letters*, vol. 12, pp. 24–27, 1964.
- [22] T. De Nys and P. M. Gielen, "Spinodal decomposition in the Fe-Cr system," *Metall. Trans.*, vol. 2, pp. 1423–1428, 1971.
- [23] H. D. Solomon and L. M. Levinson, "Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels," *Acta Metall.*, vol. 26, no. 3, pp. 429–442, Mar. 1978.
- [24] J. Ovejero García, *Degradación de los aceros por efectos del hidrógeno*, 1ra. edici. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA, 2016.
- [25] R. K. Dayal and N. Parvathavarthini, "Hydrogen embrittlement in power plant steels," *Sadhana*, vol. 28, no. 3–4, pp. 431–451, Jun. 2003.
- [26] L. S. Darken and R. P. Smith, "Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid," *Corrosion*, vol. 5, no. 1, pp. 1–16, 1949.
- [27] A. McNabb and P. K. Foster, "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 227, pp. 618–626, 1963.
- [28] R. A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel," *Acta Metall.*, vol. 18, no. 1, pp. 147–157, 1970.
- [29] "ASTM A 240/A 240M - 04a Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications," 2004.
- [30] "Microscopía electrónica: Barrido y Transmisión." [Online]. Available: <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>.
- [31] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, "Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales," *Ciencia e Investigación*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013.
- [32] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 270, pp. 90–102, Oct. 1962.
- [33] N. Boes and H. Züchner, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals," *J. Less-Common Met.*, vol. 49, pp. 223–240, 1976.
- [34] H. W. Pickering, "A review of the mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems," *Annual report to Office of Naval Research, The Pennsylvania State University*, pp. 9–10, 1990.
- [35] G. J. Long, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, 1984.

- [36] G. J. Long, T. E. Cranshaw, and G. Longworth, "The ideal Mössbauer effect absorber thickness," *Mössbauer Eff. Ref. Data J.*, vol. 6, no. 2, pp. 42–49, 1983.
- [37] "AISI Type 430 Stainless Steel annealed sheet Datasheet," *ASM Aerospace Specification Metals Inc.* [Online]. Available: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=mq430an>.
- [38] R. A. Brand, "WinNormos-for-Igor Users Manual Version 3.0." Laboratorium für Angewandte Physik - Universität Duisburg - Germany, 2009.
- [39] G. F. Vander Voort, "Etchants for iron and steel," in *Metallography, principles and practice.*, ASM International, 1999, p. 647.
- [40] J. C. Lippold and D. J. Kotecki, *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Wiley-Interscience, 2005.
- [41] E. Riecke, "Untersuchungen zum Einfluß des Stahlgefüges auf die stationäre Wasserstoffpermeation," *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 32, pp. 66–72, 1981.
- [42] P. Bruzzoni and R. C. Pasianot, "A DFT study of H solubility and diffusion in the Fe-Cr system," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 154, no. April, pp. 243–250, 2018.
- [43] P. Bruzzoni, "Microestructura, actividad de hidrógeno y difusión de hidrógeno en aceros inoxidables 13Cr modificados.," in *Primer Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía - HYFUSEN*, 2005, p. Artículo 1.7.
- [44] B. Trindade and R. Vilar, "Influence of nickel on 475°C embrittlement of Fe-Cr-Ni alloys: Mössbauer effect study," *Hyperfine Interactions*, vol. 66, no. 1–4. pp. 351–358, 1991.
- [45] R. A. Brand, "WinNormos for Igor." 2010.
- [46] C. E. Johnson, M. S. Ridout, and T. E. Cranshaw, "The Mössbauer effect in iron alloys," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 81, no. 6, pp. 1079–1090, 1963.
- [47] M. Sephton, "Strengthening of a cold worked 17% chromium ferritic stainless steel by heat treatment," *MEng dissertation, University of Pretoria*, 1997. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/2263/29989>.

ANEXO A

Ecuaciones del modelo de Wertheim para el Cr como impureza en una matriz de Fe:

$$H_{(c,m,n)} = H_0 (1 + a \cdot n + b \cdot m)(1 + k \cdot c) \text{ (Tesla)}$$

$$P_{(c,m,n)} = \binom{8}{n} \binom{6}{m} c^{n+m} (1 - c)^{14-n-m},$$

donde $H_0 = 33.1$ Tesla, $c = 17.82$ % at. Cr; $a = -0.076$, $b = -0.07$ y $k = 0.4$. Evaluando el modelo para todas las posibles combinaciones de los parámetros n ($n = 0 \dots 8$) y m ($m = 0 \dots 6$).

%at. Cr	Corte en N=6						
0,1782							
N=n+m	n	m	H Fe(%Cr) Wertheim	p(H)	H promedio (N)	Probabilidad (N)	Probabilidad acumulada (N)
0	0	0	35,459	0,0641	35,459	0,064	0,064
1	0	1	32,977	0,0834			
1	1	0	32,516	0,1112	32,747	0,195	0,259
2	0	2	30,495	0,0452			
2	1	1	30,034	0,1446			
2	2	0	29,573	0,0844	30,034	0,274	0,533
3	0	3	28,013	0,0131			
3	1	2	27,552	0,0784			
3	2	1	27,091	0,1098			
3	3	0	26,630	0,0366	27,321	0,238	0,771
4	0	4	25,531	0,0021			
4	1	3	25,070	0,0227			
4	2	2	24,609	0,0595			
4	3	1	24,148	0,0476			
4	4	0	23,687	0,0099	24,609	0,142	0,912
5	0	5	23,049	0,0002			
5	1	4	22,588	0,0037			
5	2	3	22,127	0,0172			
5	3	2	21,666	0,0258			
5	4	1	21,205	0,0129			
5	5	0	20,744	0,0017	21,896	0,062	0,974
6	0	6	20,566	0,0000			
6	1	5	20,105	0,0003			
6	2	4	19,644	0,0028			
6	3	3	19,184	0,0075			
6	4	2	18,723	0,0070			
6	5	1	18,262	0,0022			
6	6	0	17,801	0,0002	19,184	0,020	0,994

Campo magnético hiperfino (H) (Tesla) y probabilidad asociada para las distintas cantidades de vecinos Cr del átomo de Fe, calculados mediante el modelo de Wertheim [21].

7	1	6	17,623	0,0000			
7	2	5	17,162	0,0002			
7	3	4	16,701	0,0012			
7	4	3	16,240	0,0020			
7	5	2	15,779	0,0012			
7	6	1	15,318	0,0002			
7	7	0	14,857	0,0000	16,240	0,005	0,999
8	2	6	14,680	0,0000			
8	3	5	14,219	0,0001			
8	4	4	13,758	0,0003			
8	5	3	13,297	0,0004			
8	6	2	12,836	0,0001			
8	7	1	12,375	0,0000			
8	8	0	11,914	0,0000	13,297	0,001	0,99985
9	3	6	11,737	0,0000			
9	4	5	11,276	0,0000			
9	5	4	10,815	0,0001			
9	6	3	10,354	0,0000			
9	7	2	9,893	0,0000			
9	8	1	9,432	0,0000	10,585	0,000	
10	4	6	8,794	0,0000			
10	5	5	8,333	0,0000			
10	6	4	7,872	0,0000			
10	7	3	7,411	0,0000			
10	8	2	6,950	0,0000	7,872		
11	5	6	5,851	0,0000			
11	6	5	5,390	0,0000			
11	7	4	4,929	0,0000			
11	8	3	4,468	0,0000	5,159		
12	6	6	2,908	0,0000			
12	7	5	2,447	0,0000			
12	8	4	1,986	0,0000	2,447		
13	7	6	-0,035	0,0000			
13	8	5	-0,496	0,0000			
14	8	6	-2,979	0,0000			
				1,0000			

Campo magnético hiperfino (H) (Tesla) y probabilidad asociada para las distintas cantidades de vecinos Cr del átomo de Fe, calculados mediante el modelo de Wertheim [21]. (Continuación)

En esta tabla los distintos colores distinguen los grupos de configuraciones n-m correspondientes a un mismo número de vecinos Cr. En la columna p(H) se destaca la configuración n-m con mayor probabilidad dentro de cada grupo.