



**INSTITUTO
SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA
CONISTOR NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA
en CIENCIA Y TECNOLOGIA
de MATERIALES

**DIFUSIÓN Y ATRAPAMIENTO
DE HIDRÓGENO EN
ALEACIONES Fe-9%Cr**

Leandro Facal

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

“Prof. Jorge A. Sabato”

**Difusión y atrapamiento de hidrógeno en
aleaciones Fe-9%Cr (*)**

por Ing. Leandro Sebastián Facal

Directores

Dr. Pablo Bruzzoni

Dra. Carolina Hurtado Noreña

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2015

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que hicieron posible que pueda llevar a cabo esta tesis. En primer lugar a mis directores Pablo Bruzzoni y Carolina Hurtado Noreña, que me permitieron formar parte del grupo y me acompañaron durante los dos años que trabajé en la tesis. Su apoyo fue incondicional en todo momento y me supieron comprender a pesar de mis dificultades personales y mis horarios que fueron muy complicados. Haberlos conocido me hizo muy feliz y puedo resumir todo lo que siento por ustedes en un GRACIAS.

Al Instituto Sabato, la Universidad Nacional de San Martín y la Comisión Nacional de Energía Atómica por la financiación y la beca que me otorgaron para desarrollar mi tesis. A Ricardo Carranza, la administración del Instituto y todo el cuerpo docente por la invaluable formación que me brindaron durante estos años.

A las personas que colaboraron en la fabricación de la aleación, probetas y tratamientos térmicos: a Mario Acosta, Sergio Ilarri, Héctor Raffaeli, José Caggiano, Horacio Maggiorano, Julio Migliori, Esteban Bisignano, Nicolás Dilala, Julio Papalia, Daniel Goicochea, Manuel Iribarren, Gonzalo Porta, Roberto Fort, Marisol López y Bianca Picchetti.

A Ramón Castillo, Ricardo Montero, Guillermo Arnaldo, Adriana Domínguez y Gonzalo Zbihlei de los laboratorios de metalografía y microscopía electrónica que me ayudaron en la preparación y observación de las muestras.

A Pablo Reynoso y Ariel Danon por realizar los ensayos de DSC y por todo el tiempo de análisis y discusión de los resultados de las mediciones.

A Guillermo Anteri por los invaluable conocimientos transmitidos durante el curso de Aceros y por la asesoría brindada en el desarrollo de la tesis.

A todo el grupo de Daño por Hidrógeno por haberme recibido y ayudado tan amigablemente.

A José Luis Mijares, Ana Marzocca y Edgar Hornus por todos los momentos compartidos, por haber estado cuando los necesitaba y por hacer que todo sea un poco más fácil. Muchas gracias por ser mis amigos.

Para el final lo más importante: no hubiera podido terminar esta tesis sin el apoyo incondicional de mis papás, mi hermano y mi novia. GRACIAS por haber confiado en mí y por haber trabajado conmigo todos los días para que pueda seguir estudiando. Gracias a mis papás porque con el orgullo que sienten por mí me dieron la fuerza necesaria para seguir avanzando cuando mi cabeza no daba más. Gracias a mi hermano por saber cuáles son las palabras adecuadas y por estar conmigo en todo momento. Gracias Lorena por ser mi compañera en este camino y por darme las fuerzas que necesito para lograr cualquier cosa que me proponga.

RESUMEN

En esta tesis se estudia una aleación Fe-9,9%Cr-0,1%C (% en peso) fabricada en el laboratorio. Se analiza particularmente la influencia del Cr en la difusión y el atrapamiento de hidrógeno. Para ello se llevaron a cabo mediciones utilizando la técnica de permeación de hidrógeno en muestras de la aleación con dos condiciones metalúrgicas distintas. Para obtener las dos condiciones metalúrgicas se emplearon dos tratamientos térmicos, el propósito de los mismos es trabajar con estructuras ferríticas. El primer tratamiento térmico se realiza para obtener la fase α . El segundo tratamiento térmico tiene como objetivo la precipitación de la fase α' rica en cromo, si las condiciones de concentración y temperaturas se encuentran dentro del campo bifásico ($\alpha+\alpha'$).

Las mediciones mostraron que la difusión del hidrógeno es más lenta en la segunda condición metalúrgica estudiada y esta diferencia está relacionada con cambios en la matriz ferrítica dado que la precipitación de carburos es similar para las dos condiciones. Este retraso en la difusión puede estar asociado a la precipitación de la fase rica en cromo (α').

Por último se realizaron ajustes de las mediciones experimentales empleando distintos modelos de atrapamiento de hidrógeno. Así, se pudo explicar el comportamiento de la aleación con el primer tratamiento térmico con el modelo de equilibrio local y con el segundo tratamiento con el modelo más general de McNabb y Foster.

ABSTRACT

A laboratory-made Fe-9,9%Cr-0,1%C (wt%) alloy has been studied in the present thesis. Particularly, the effect of the presence of Cr on the hydrogen diffusion and trapping is analyzed. For this purpose, hydrogen permeation measurements were carried out on alloy samples with two different metallurgical conditions. The two metallurgical conditions were achieved through two different thermal treatments in the ferrite field. The first treatment is intended to produce a homogeneous α phase. The object of the second treatment is to achieve the precipitation of the Cr-rich α' phase, whenever the temperature and composition fall in the biphasic ($\alpha+\alpha'$) field.

The measurements showed that the diffusion of hydrogen is slower in the second metallurgical condition. Since the carbide precipitation is similar in both conditions, this difference seems to be related with changes in the ferritic matrix. This delay in the diffusion may be associated with the precipitation of the Cr-rich α' phase.

Finally, simulated permeation transients based on different hydrogen trapping models were fitted to the present experimental measurements. In this way, the behavior of the first metallurgical condition could be explained with the local equilibrium model, and that of the second condition with the more general model of McNabb and Foster.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros 9%Cr-1%Mo han sido muy estudiados en los últimos años debido a que son considerados por el Foro Internacional de Generación IV entre los posibles candidatos a utilizar en la construcción de estos nuevos reactores nucleares [1]. Un sistema simple relacionado con esta familia de aceros es el sistema Fe-Cr-C. En este trabajo se estudiará una aleación fabricada en el laboratorio, esta es Fe-9,9%Cr-0,1%C, de ahora en adelante siempre que no se especifique se presentaran las composiciones de las aleaciones en porcentaje en peso. Se trabajó con la aleación en lugar de algún acero de la familia 9-12%Cr para poder aislar los efectos del cromo y evitar así que los resultados se vean afectados por alguno de los distintos aleantes minoritarios presentes en el acero.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto del Cr en la difusión y el atrapamiento de hidrógeno en la familia de aceros 9-12% Cr. Se aportará información asociada a los diferentes tipos de degradaciones que sufren los materiales utilizados en la construcción de componentes estructurales en reactores de generación de energía. Se trabajará con la aleación Fe-Cr en condiciones que permitan generar la precipitación de la fase ferrítica rica en Cr (α') y se estudiará la influencia de la misma en la difusión y atrapamiento de hidrógeno.

Para caracterizar el material se realizaron una serie de mediciones que involucraron diferentes técnicas, en primer lugar se hicieron mediciones cuantitativas con el objetivo de conocer la composición del material de trabajo. Las dos técnicas aplicadas fueron: análisis de gases por fusión (AGF) y fluorescencia de rayos X (FRX).

Por otro lado se estudió el comportamiento térmico de la aleación, para ello se realizaron mediciones con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry o DSC) a diferentes velocidades de enfriamiento. De esta forma se estudiaron las transformaciones de fase asociadas a la aleación y se pudieron definir los tratamientos térmicos que se usarían posteriormente.

Por último se realizaron mediciones con la técnica de permeación de hidrógeno con el fin de encontrar una correlación entre la difusión/atrapamiento de hidrógeno y las distintas microestructuras obtenidas para esta aleación.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Aceros 9-12%Cr: generalidades, usos y propiedades.

Las plantas de generación de energía alimentadas por combustibles fósiles necesitan operar a altas temperaturas y presiones para aumentar la eficiencia. Es por esto que la construcción de los componentes debe realizarse con materiales que tengan resistencia a las altas temperaturas, resistencia al creep y estabilidad microestructural a las temperaturas de operación. Los primeros materiales que satisfacían los requerimientos eran los aceros de baja aleación que contenían Cr, Mo y V, aunque limitaban la presión y la temperatura de trabajo.

Una mejor opción frente a la alternativa anterior presentaban los aceros inoxidables austeníticos, aún así estos tenían un costo muy elevado y eran susceptibles a fatiga térmica debido a su alto coeficiente de expansión térmica y su baja conductividad térmica.

La solución se dio a principios del siglo pasado cuando se desarrollaron los aceros ferríticos 9-12%Cr [2]. Los primeros contenían del 2 al 5% de Mo, la exigencia que motivó el desarrollo de estos materiales fue la necesidad de obtener una buena resistencia a la corrosión. Posteriormente las exigencias de la industria obligarían la evolución de estos materiales con la adición de elementos formadores de carburos para mejorar las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Actualmente esta familia de aceros es utilizada principalmente en plantas de generación de energía por ciclo de vapor.

Entre las principales ventajas que presenta esta familia de aceros frente a otros se pueden mencionar: su bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia al creep y buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas.

Por otro lado, entre las principales desventajas se destacan la degradación de las propiedades en largas exposiciones a temperaturas altas y ambientes muy agresivos y la susceptibilidad a sufrir corrosión bajo tensión intergranular (IGSCC) en ambientes donde ocurre la producción de hidrógeno. Otra desventaja que podrían presentar estos materiales es la fragilización de los 475°C.

La fragilización de los aceros inoxidable ferríticos a 475°C es un fenómeno muy frecuente que ocurre cuando se expone a estos materiales durante largos periodos de tiempo a temperaturas entre 400 y 500°C. Este tipo de fragilización fue muy difícil de explicar debido a que tiene su origen en la formación de una fase ferrítica rica en Cr (α') que no se puede diferenciar de la fase ferrítica rica en Fe (α) utilizando microscopía óptica o difracción de rayos X. La fragilización se debe a la precipitación muy fina de la fase α' y esta solo se puede resolver con microscopía electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy, TEM) o con la técnica de *atom probe tomography* (APT) debido a que posee una estructura cristalina con parámetro de red muy similar al de la ferrita α y solo se diferencia por el contenido de cromo. La precipitación de la fase α' se puede dar tanto por nucleación y crecimiento como por descomposición espinodal, y provoca un deterioro en las propiedades mecánicas de la aleación que derivan en la fragilización de la misma.

2.2. Sistema Fe-Cr

2.2.1. Diagrama de fases Fe-Cr

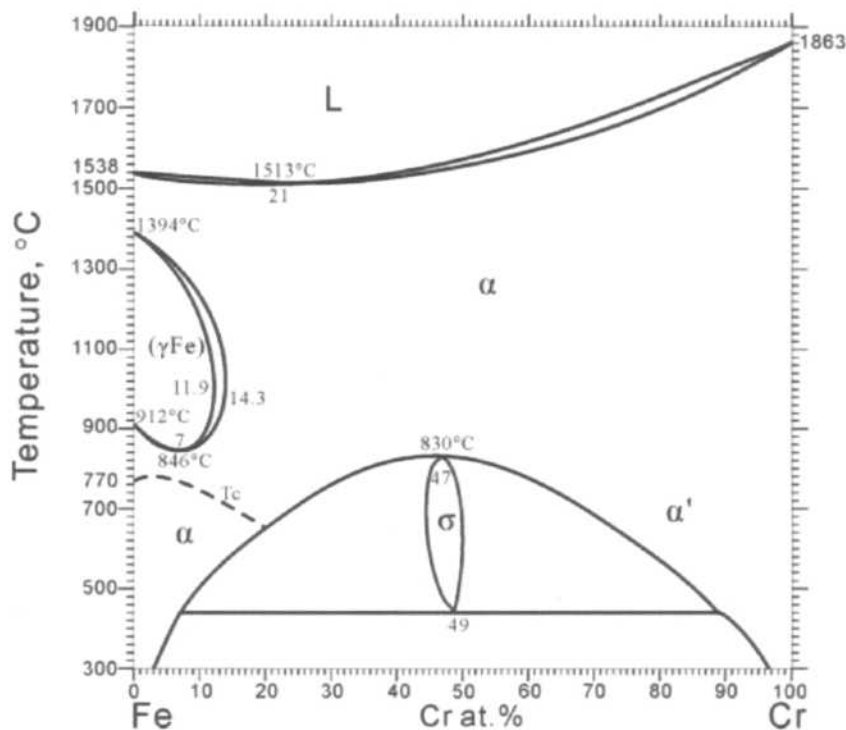


Fig. 2.1: Diagrama de fases Fe-Cr [3].

El sistema Fe-Cr es muy importante y está ampliamente estudiado ya que es la base principal en los aceros inoxidable. En la Fig. 2.1 se presenta el diagrama de fases Fe-Cr [3], en este se puede observar que la fase α ocupa un amplio rango de temperaturas y en general se forma para todas las concentraciones de Cr. Otra característica importante que se destaca en el diagrama es el 'loop austenítico', esto es una zona donde se puede encontrar la fase austenítica (γ), comprendida entre 850 y 1400 °C aproximadamente y, desde Fe puro hasta concentraciones de 14,3 at.% de Cr aproximadamente (12,5% en peso) [4].

A continuación se presenta la Tabla 2.1 que resume las características microestructurales de las distintas fases presentes en el diagrama de la Fig. 2.1. En esta tabla se hace referencia a la estructura martensítica, esta surge como resultado del templado de la austenita y se mencionará posteriormente en el estudio de las aleaciones empleadas.

Tabla 2.1: descripción de las fases involucradas en aleaciones Fe-Cr.

Nombre Fase	Estructura cristalina	Condición magnética	Observaciones
Alpha (α_p)	Ferrita bcc*	paramagnética	Concentraciones menores al 20 at%Cr y temperaturas menores a 750°C
Alpha (α_D)	Ferrita bcc	diamagnética	Estructura rica en Fe, presente a temperaturas superiores a 750°C aprox.
Alpha (α')	Ferrita bcc	diamagnética	Estructura ferrítica rica en Cr
Gamma (γ)	Austenita fcc*	diamagnética	Concentraciones menores al 11,9 at%Cr y temperaturas entre 900 y 1400°C
Martensita	bct*	diamagnética	Estructura resultante del templado de la fase γ o austenita.

*bcc= body-centered cubic (cúbica centrada en el cuerpo); fcc= face-centered cubic (cúbica centrada en las caras); bct= body-centered tetragonal (tetraedral centrada en el cuerpo).

A fin de simplificar la escritura, en lo que resta del texto la fase α rica en Fe paramagnética se denominará α_p mientras que la fase rica en Fe diamagnética se denominará α_D .

2.2.2. Efecto del C. Sistema Fe-Cr-C

El sistema Fe-Cr se puede volver muy complejo de analizar con la adición de un tercer elemento. Uno de los sistemas ternarios más comunes es el sistema Fe-Cr-C. La presencia de C provoca algunos cambios importantes respecto a la aleación Fe-Cr: se puede observar que con el incremento del porcentaje de C se da una estabilización de la fase austenítica. Este efecto ocurre tanto con el C como con la adición de N. Como se puede ver en la Fig. 2.2, a medida que aumenta la concentración de C se puede obtener austenita a concentraciones de Cr mucho mayores.

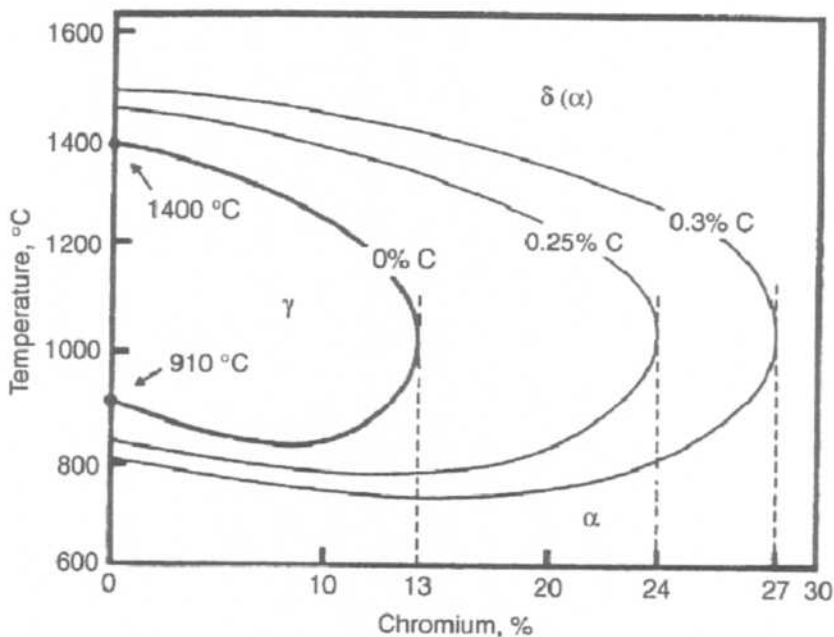


Fig. 2.2: Estabilización de la fase austenítica con el incremento de la concentración de C.

Por otro lado el C permite trabajar con una mayor variedad de estados metalúrgicos ya que se pueden obtener estructuras martensíticas y la precipitación de distintos tipos de carburos. Como se puede ver en la Fig. 2.3, un corte en el diagrama de fases del sistema ternario para una concentración de 0.05% de C, es mucho más complejo. Aparecen distintas zonas asociadas a la precipitación de los diferentes tipos de carburos. Como se mencionó anteriormente también se puede observar la presencia de la fase austenítica hasta concentraciones de Cr de aproximadamente 20%.

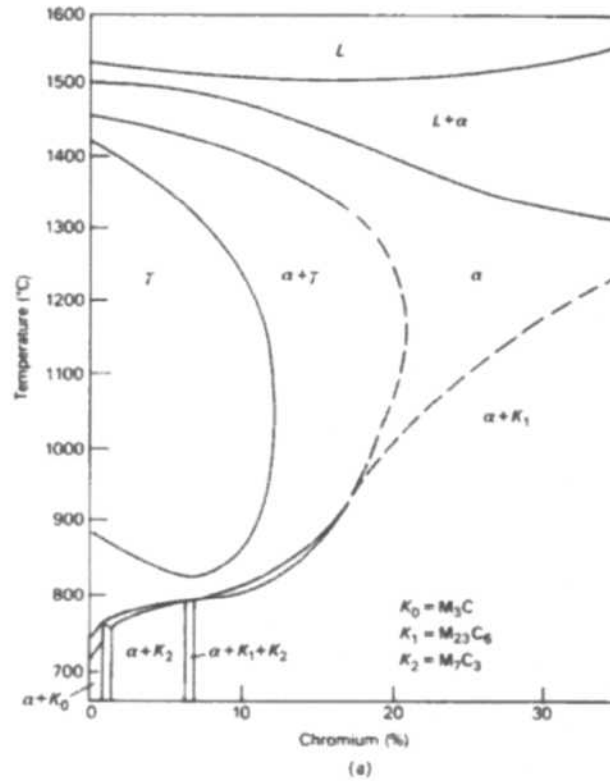


Fig. 2.3: Diagrama de fases ternario Fe-Cr-C para una concentración de 0.05%C [5].

Campo bifásico α - α'

Como se puede observar en la Fig.2.1, para un rango de composiciones entre 10 y 90% atómico de Cr y para temperaturas menores a 475°C se encuentra un campo bifásico que se denomina α - α' . En esta zona se pueden encontrar juntas dos tipos de estructuras ferríticas: una de ellas tiene una composición rica en Fe (α) y la otra rica en Cr (α').

Como se mencionó en 2.1, la formación de la fase α' es la causa de la fragilización a 475°C. Por este motivo es importante conocer si un acero está operando dentro del campo bifásico para saber si existe riesgo de fragilización a 475°C. Recientemente se ha puesto en duda la ubicación del límite de α / α - α' en la zona rica en Fe publicado en la revisión de Chen y Sundman del año 2001 [6]. Trabajos teóricos sugieren que este límite puede estar desplazado hacia mayores concentraciones de Cr. Esta discrepancia necesita ser resuelta y en este trabajo se presentan resultados experimentales que pueden aportar para resolver esta controversia.

2.3. Hidrógeno: Interacción del hidrógeno con los metales.

2.3.1. Introducción a la interacción con el material y daño por hidrógeno.

El hidrógeno interactúa con los metales en la mayoría de los casos como átomo intersticial debido a la gran diferencia de los tamaños atómicos. En esta interacción, el hidrógeno difunde dentro de la estructura cristalina del metal ocupando los diferentes intersticios de la red. Para disminuir la energía asociada a la deformación de la estructura cristalina, la mayor concentración de hidrógeno se aloja en las zonas donde la red se encuentra traccionada [7]. Las zonas más estables para el alojamiento del hidrógeno pueden ser defectos cristalinos como: vacancias, dislocaciones, inclusiones metálicas o no metálicas, precipitados o bordes de grano.

El hidrógeno que deteriora las propiedades de los materiales puede tener origen gaseoso o acuoso. El ingreso del hidrógeno a la estructura metálica se produce en etapas sucesivas. En primer lugar se produce la adsorción mediante la que el hidrógeno se une a la superficie del metal. Cuando el hidrógeno es gaseoso, simultáneamente a la adsorción se produce la disociación del hidrógeno molecular en hidrógeno atómico y este último es el que ingresará a la estructura del material. Este proceso de adsorción con disociación simultánea se denomina quimisorción disociativa. Cuando el hidrógeno es de origen acuoso además de la adsorción tiene que ocurrir la reducción del mismo. Por último el hidrógeno adsorbido penetra en el material desde la superficie hacia el interior de la red metálica (absorción)

El hidrógeno deteriora las propiedades físicas de la estructura cristalina fragilizando el material o haciendo que este pierda ductilidad [8]. Los efectos negativos que provoca el hidrógeno se pueden clasificar en tres grupos: fragilización por hidrógeno, ataque por hidrógeno y fisuración inducida por hidrógeno.

Fragilización por hidrógeno (FPH)

La FPH o “fisuración asistida por hidrógeno” consiste en un deterioro de las propiedades mecánicas, que puede derivar en la rotura catastrófica del material a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Los factores involucrados en la fragilización son: la presencia de hidrógeno en el material, la acción de tensiones internas o externas en el rango elástico y una estructura susceptible. Para que ocurra la FPH es necesario que se presenten estos tres factores; a su vez cuando uno de los tres es muy importante, un pequeño aporte de los dos restantes deriva en la FPH. Para un determinado nivel de tensiones existe una concentración crítica de hidrógeno que hace que localmente se supere la tensión de rotura y se propague o genere una fisura. Por otro lado, para una dada concentración de hidrógeno existe una tensión crítica (menor a la tensión de rotura) que hace que localmente se supere a la tensión de rotura del material y se propague una fisura [9]. La FPH es de carácter reversible si se detecta a tiempo.

Ataque por hidrógeno (APH)

El APH ocurre principalmente en aceros que trabajan a presiones elevadas y temperaturas superiores a los 200°C en presencia de hidrógeno. Cuando el acero está expuesto a temperaturas altas durante un lapso de tiempo comienza la descarburización, espontáneamente el carbono liberado reacciona con el hidrógeno y se da la formación de metano. Como las moléculas de metano son de gran tamaño y no pueden difundir, generalmente nuclean en los bordes de grano y crecen pequeñas burbujas que provocan una fisuración intergranular [9].

Este tipo de daño disminuye la ductilidad del material, es irreversible y en general ocurre en componentes constructivos de refinerías de petróleo o en plantas petroquímicas.

Fisuración inducida por hidrógeno (FIH)

El fenómeno FIH se conoce también como ampollado, ocurre cuando el hidrógeno que se genera en la superficie difunde hacia el interior del material y queda atrapado en bordes de grano o en interfases matriz-inclusión. Una vez que el hidrógeno se alojó en el seno del material se recombina en forma de hidrógeno molecular, allí se produce la nucleación y el

crecimiento de burbujas o cavidades llenas de hidrógeno. Cuando estas cavidades alcanzan una determinada presión el material se deforma y ocurre la separación de las interfases. En algunos casos se pueden formar ampollas que sean visibles sobre la superficie exterior del material [7].

2.3.2. Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros

Estudiar la difusión del hidrógeno en las distintas estructuras metálicas es muy importante ya que los tipos de daños mencionados anteriormente dependen fuertemente de la velocidad con la que difunde el mismo. En el caso de la FIH, si el hidrógeno difunde con mayor rapidez esto provoca una mayor facilidad para la formación de las cavidades de hidrógeno y disminuye las exigencias necesarias para que ocurra el daño.

En la red cristalina del material hay distintas zonas o posiciones entre las que se puede mover o difundir un átomo de hidrógeno. En los aceros ferríticos o martensíticos, los sitios más abundantes o sitios normales de la red (*SNR*) son los intersticios tetraédricos. Cuando ocurre la difusión entre los SNR no hay nada que retenga a los átomos de hidrógeno en un lugar fijo de la estructura. Por otro lado existen zonas de la red cristalina que tienen una mayor energía de interacción con el hidrógeno que los SNR, esto hace que retengan o atrapen al mismo y por eso se las denomina “trampas de hidrógeno” [10]. Las trampas pueden ser discontinuidades en la red cristalina como vacancias, dislocaciones, bordes de grano o precipitados que pueden ser coherentes o no. La afinidad del hidrógeno con las trampas puede darse por distintos motivos, esto podría ser tanto por una buena afinidad química entre el hidrógeno y algún elemento aleante como por una disminución de la energía de deformación de la estructura, asociada a los distintos defectos cristalinos [11].

2.3.2.1. Clasificación y comportamiento de las trampas

La presencia de trampas en los aceros fue propuesta por Darken y Smith en 1949 [12]. En una serie de estudios observaron que la velocidad con la que el hidrógeno evoluciona y sale del material siempre es mucho menor que la velocidad con la que se absorbe. La propuesta explicaba esta variación debido a que el hidrógeno es atrapado en los defectos

de la red cristalina. La solubilidad del hidrógeno en el material aumenta mucho con la presencia de trampas debido a que las mismas representan lugares adicionales a los SNR donde el hidrógeno puede alojarse.

Existen diversas clasificaciones para las trampas de hidrógeno, teniendo en cuenta el origen del atrapamiento se puede clasificar a las trampas como: trampas atractivas, trampas físicas o mixtas [13]. Las trampas atractivas son aquellas que retienen al hidrógeno atrapado por la existencia de una fuerza atractiva, esta fuerza puede ser eléctrica, magnética, un gradiente de tensiones en la red, un gradiente de temperaturas o un gradiente de potencial químico. Por otro lado, las trampas físicas son discontinuidades en la red y son energéticamente estables para almacenar al hidrógeno. Las trampas físicas pueden ser vacancias, átomos intersticiales, inclusiones, dislocaciones, bordes de grano de alto ángulo, interfases incoherentes o cavidades. Por último hay trampas mixtas, un ejemplo serían las dislocaciones de borde, en este caso la trampa tiene una componente atractiva debido al gradiente de tensiones que provoca el defecto, por otro lado también tiene una componente física debido a la discontinuidad de la red en el centro de la dislocación.

Otra posible clasificación puede realizarse teniendo en cuenta la cinética de atrapamiento/desatrapamiento, con este criterio se pueden mencionar: trampas reversibles o irreversibles. Se considera que una trampa de hidrógeno es irreversible cuando el tiempo de permanencia del hidrógeno dentro de la trampa es mucho mayor que el tiempo asociado a su movimiento entre dos SNR [14]. Por otro lado, las trampas reversibles son aquellas donde el tiempo de permanencia del hidrógeno en la trampa es relativamente corto.

2.3.2.2. Teoría de McNabb y Foster

McNabb y Foster propusieron una teoría que tiene en cuenta el efecto de las trampas en la difusión del hidrógeno [15]. En esta teoría se consideran tres diferentes tipos de trampas según la intensidad con la que retienen a un átomo de hidrógeno. El primer grupo son las trampas débiles, estas retienen al hidrógeno pero las energías de interacción son tan bajas que se puede considerar que no afectan la difusión del mismo. En segundo lugar se encuentran las trampas fuertes, estas trampas tienen una energía de

interacción con el hidrógeno tan alta que se puede considerar que un átomo atrapado no vuelve a participar en el proceso difusivo. Estas trampas pueden tener un efecto considerable en el primer transitorio de carga de un material que estaba libre de hidrógeno. Por último existe un tipo de trampa de energía moderada, se denominan trampas activas y son las que afectan fuertemente el proceso difusivo.

En el modelo de McNabb y Foster se plantea que el hidrógeno difunde vía los intersticios normales de la red, la reacción de atrapamiento o captura es el pasaje del hidrógeno de uno de estos intersticios hacia una trampa, mientras que el proceso inverso es la reacción de liberación. Para realizar un enfoque cinético de estas reacciones, es necesario analizar las velocidades de captura y liberación de hidrógeno en las trampas. La velocidad de captura (VC) es el número de átomos de hidrógeno capturados por un tipo de trampas en un segundo y en un diferencial de volumen δV ; esta velocidad es proporcional al número de trampas libres y a la concentración de hidrógeno que difunde.

$$VC = k C_L N_x (1 - \theta_x) \delta V \quad (2.1)$$

Donde:

k: constante cinética de captura.

C_L : concentración de átomos de hidrógeno en los intersticios normales de la red.

N_x : número de trampas presentes en el material por unidad de volumen.

$(1-\theta_x)$: fracción de trampas libres.

Por otro lado, la velocidad de liberación de hidrógeno (VL) es la cantidad de átomos que son liberados por un tipo de trampas en un segundo en un diferencial de volumen δV , es proporcional al número de trampas ocupadas y está dado por:

$$VL = p N_x \theta_x \delta V \quad (2.2)$$

Donde p es la constante cinética de liberación de hidrógeno.

En el balance de materia de un diferencial de volumen que intercambia hidrógeno con su entorno según la ley de Fick, el modelo de McNabb y Foster incluye un término adicional

relacionado al atrapamiento. Para ello se considera que solo hay un tipo de trampa presente en el material y que cada una de estas admite solo un átomo de hidrógeno.

Utilizando el balance de masa y la velocidad del incremento del número de átomos de hidrógeno en la población atrapada (que surge de la diferencia entre las velocidades de atrapamiento y liberación) se llega a un sistema de dos ecuaciones diferenciales que normalmente no tiene solución analítica y se debe resolver por un método numérico. McNabb y Foster consideraron el caso en que las velocidades de atrapamiento y liberación son altas en comparación con la velocidad de difusión. Esa es la llamada hipótesis de equilibrio local. Con esta hipótesis y suponiendo que la fracción de trampas ocupadas Θ_x es despreciable frente a la unidad, McNabb y Foster obtuvieron una expresión para el coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , que se detalla a continuación:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1 + N_x \frac{k}{p}} \quad (2.3)$$

Como se puede observar en la Ec. 2.3 el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) siempre es menor que el coeficiente de difusión de la red libre de trampas (D_L) y a su vez, disminuye a medida que aumenta la concentración de trampas en la red cristalina y a medida que aumenta la relación k/p .

2.3.2.3. Modelo de Oriani

El modelo de Oriani toma como punto de partida el modelo de McNabb y Foster y analiza el caso de equilibrio local entre la población de hidrógeno que difunde y la que se encuentra en las trampas [16].

Para el modelo de Oriani existen dos tipos de sitios donde puede alojarse el hidrógeno, los más abundantes son los SNR (L) que son los sitios que se ocupan durante la difusión, por otro lado están los sitios trampa (X) que son energéticamente más estables para almacenar el hidrógeno. Cuando un átomo de hidrógeno se desplaza desde un sitio L hacia otro X disminuye su energía, este movimiento se puede representar por la siguiente ecuación:

$$(H - L) + X = L + (H - X) \quad \Delta E_X \quad (2.4)$$

Donde:

(H-L): SNR ocupado con un átomo de hidrógeno.

(H-X): sitio trampa ocupado con un átomo de hidrógeno.

En el modelo de Oriani, al igual que en el modelo de McNabb y Foster, se hace un análisis a partir de la ley de Fick considerando varias suposiciones. Como se mencionó anteriormente la condición más importante es la de equilibrio local entre la población de hidrógeno que difunde en los SNR y la que se encuentra atrapada, tanto en el estado estacionario como en los distintos transitorios de carga o descarga de hidrógeno. Por otro lado se considera que no hay interacción entre dos átomos de hidrógeno que se encuentran atrapados en sitios próximos.

Con las suposiciones mencionadas Oriani pudo expresar al coeficiente de difusión aparente como se detalla en la Ec. 2.5:

$$D_{ap} = D_L \left[\frac{c_L}{c_L + c_x(1 - \theta_x)} \right] \quad (2.5)$$

Donde:

D_{ap} : coeficiente de difusión aparente.

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

C_L : concentración de hidrógeno en SNR.

C_x : concentración de hidrógeno en sitios trampa.

Θ_x : fracción de sitios trampa ocupados con átomos de hidrógeno.

Si consideramos que $\Theta_x \ll 1$ y trabajamos la expresión anterior llegamos a la Ec. 2.3 expresada en el modelo de McNabb y Foster. Por otro lado, si consideramos que $\Theta_x \approx 1$ llegamos a que el coeficiente de difusión aparente es igual al coeficiente de la red libre de trampas $D_{ap} = D_L$, por lo que el proceso difusivo no se vería afectado por la presencia de las trampas, hecho que coincide con la descripción de las trampas fuertes realizado por McNabb y Foster.

La condición de equilibrio local propuesta por Oriani deja de tener sentido cuando el proceso difusivo ocurre en un tiempo demasiado corto y la población de hidrógeno atrapado no tiene tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio local con la población que difunde. Las dos condiciones que favorecen el equilibrio local son un tamaño de muestra grande y un coeficiente de difusión bajo, de modo que la constante de tiempo de la difusión L^2/D es alta.

2.3.2.4. Cálculo del coeficiente de difusión, tiempo tangente y time-lag.

Los ensayos de permeación de hidrógeno se describen de forma detallada en la sección 3.5.3. Para dar una idea general se puede decir que los ensayos de permeación se realizan en una celda electroquímica de dos compartimientos: uno de carga y otro de detección. Estos compartimientos están separados por la probeta o membrana del material que se desea ensayar. En el ensayo se hace pasar hidrógeno a través de la membrana, ingresando el mismo por uno de los lados que se denomina superficie de entrada y se mide el flujo de salida por el lado opuesto que se denomina superficie de salida. En

particular, en un ensayo de permeación con detección electroquímica se mide una corriente de oxidación del hidrógeno que llega a la superficie de salida.

Para poder analizar los resultados obtenidos experimentalmente a partir de la técnica de permeación de hidrógeno, es necesario encontrar una solución a la ley de Fick (Ec. 2.6) que satisfaga las condiciones de borde establecidas inicialmente (Ec. 2.7).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

$$i(t)_{x=L} = -D_{ap}AF \left(\frac{\partial c_s(t)}{\partial x} \right) \quad (2.7)$$

Donde:

A: área superficial de la muestra.

D_{ap} : coeficiente de difusión.

F: constante de Faraday.

L: espesor de la membrana.

(dc_s/dx) : gradiente de concentración de hidrógeno en la superficie de salida.

Devanathan y Stachurski [17] utilizaron el método del "time lag" para el cálculo del coeficiente de difusión del material. En un transitorio de crecimiento, la concentración inicial de hidrógeno es uniforme en toda la membrana, a tiempo $t=0$ se fija una concentración C_1 en el lado correspondiente a la celda de carga. En la celda de detección se miden la densidad de corriente y el tiempo mientras se mantiene $C_L=0$. El hidrógeno total que emerge del lado de detección se calcula como $\int i_L dt$. Si se grafica este en función del tiempo puede observarse que la pendiente de esta curva crece y alcanza un valor constante, a partir del momento en el que i_L es constante. Si se extrapola esta línea recta, el tiempo donde esta línea corta al eje del tiempo corresponde al "time-lag" (t_L).

Por otro lado, para calcular el tiempo tangente se grafica la densidad de corriente i_L en función del tiempo, se define como $t=0$ al momento en el que se cambian las condiciones en la celda de carga. El tiempo tangente (t_{tang}) corresponde a la intersección entre el eje del tiempo y la recta tangente en el punto de inflexión de la curva $i_{L(t)}$ vs. t [18].

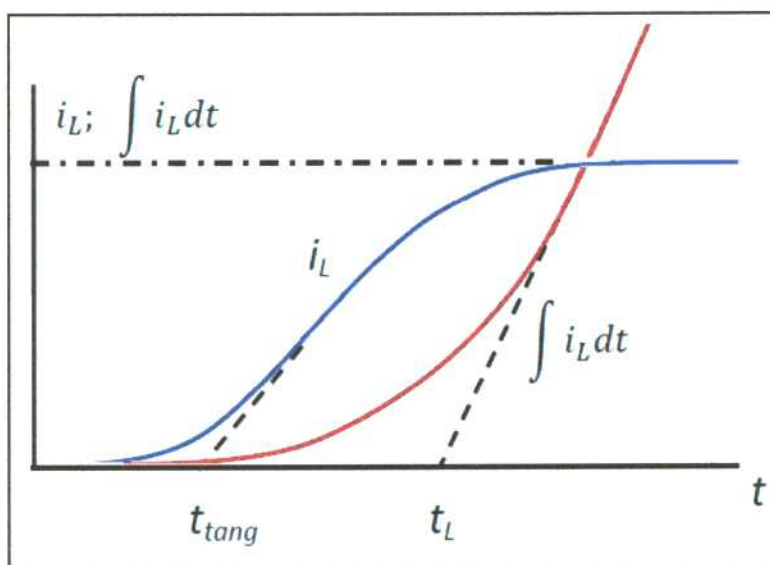


Fig.2.4: Esquema del cálculo correspondiente al t_{lag} y t_{tang} [18]

Las expresiones para el cálculo del *tiempo tangente* y *time-lag* a partir de una medición experimental de permeación se detallan en las ecuaciones 2.8 y 2.9 respectivamente.

$$t_{tang} = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (2.8)$$

$$t_L = \frac{1}{6} \frac{L^2}{D} \quad (2.9)$$

2.3.3. Antecedentes en difusión y atrapamiento

Este trabajo surgió como una línea de investigación posterior asociada a la tesis doctoral de la Dra. Carolina Hurtado Noreña [19], en su tesis estudió la difusión y atrapamiento de hidrógeno en dos aceros de la familia 9-12%Cr y en una aleación Fe-Cr fabricada en el laboratorio a partir de los elementos puros. En este trabajo logró establecer una relación entre la difusión de hidrógeno y la microestructura de los aceros, poniendo mayor énfasis en la relación entre la difusión de hidrógeno y los distintos tipos de precipitados identificados en las diferentes microestructuras obtenidas en cada material a partir de los diferentes tratamientos térmicos realizados.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Material utilizado y preparación de las probetas

Para llevar a cabo este trabajo se utilizó una aleación de Fe-9,9%Cr-0,1%C fabricada en el laboratorio. Esta aleación se fabricó partiendo de Fe de alta pureza, el proveedor del material es CORDES, el mismo se encontraba en forma de granallas de 1-2 mm y la pureza de las mismas era del 99,98%. El Cr utilizado también era de alta pureza pero el mismo se encontraba en trozos de 10-50 mm y la pureza de estos era del 99,39%.

Las impurezas en el lote de Fe eran: 0,0007% C y 0,0013% S. Por otro lado, en el lote de Cr las impurezas mayoritarias eran: 0,18% Fe, 0,15% Si, 0,10% Al y 0,018% C.

3.1.1. Preparación de la aleación

Para fabricar la aleación se fraccionó el material de modo de obtener un lingote de 333 g, la fundición se llevó a cabo en un horno de inducción del Departamento de Transformaciones de Fase de la Gerencia de Materiales. La fundición se realizó en un crisol de alúmina y la colada en una lingotera de grafito, las dimensiones de la cavidad de la lingotera era de 3 cm de ancho, 1,1 cm de espesor y 15 cm de profundidad.

En una primera fundición se produjo la rotura del crisol debido al calentamiento excesivo. Parte del material se perdió por estar contaminado con alúmina del crisol roto, se estimó que la pérdida de material fue de 32 g de Fe. Luego de la primera fundición se obtuvo un lingote que presentaba un rechupe importante y un poro grande que se pudo observar luego de un corte transversal.

Debido a los inconvenientes mencionados se repuso el material perdido y se realizó una segunda fundición. Esta se realizó sin problemas y se obtuvo un lingote de 12 cm de largo, 3 cm de ancho y 1,12 cm de espesor. Luego de la fundición, se cortó una porción del lingote de 2,5 cm de longitud que correspondía al rechupe, una parte del corte se descartó y otra parte se utilizó para realizar el análisis de FRX. Posteriormente se realizó un rectificado y un pulido de las superficies del lingote: se disminuyó su tamaño, finalmente las medidas del mismo eran: 9,16 cm de largo; 2,94 cm de ancho y 1,04 cm de espesor. La masa del lingote era de 213,08 g.

3.1.2. Laminación del material

La siguiente etapa consistió en la preparación de las probetas para las distintas técnicas experimentales desarrolladas. Se laminó en frío el lingote en cuatro etapas y luego de cada una de estas se realizó un tratamiento de recocido al material durante 4 horas a 980°C para recuperar la estructura deformada en la laminación. Cabe destacar que para las primeras laminaciones las disminuciones de espesor eran del orden de 0,5 mm por pasada, mientras que para las dos últimas laminaciones se disminuyó a 0,25 mm por pasada para poder alcanzar mayores niveles de deformación sin producir fisuras en el material.

Como resultado de las etapas de laminación del lingote se obtuvieron dos láminas de 2,03 mm de espesor, 2 láminas de 0,71 mm de espesor y 2 láminas de 0,32 mm de espesor. Luego del pulido de las mismas quedarían probetas de espesores 2,00mm, 0,70mm y 0,30mm respectivamente.

3.1.3. Preparación de las probetas

Para realizar el análisis de la composición química de la aleación con la técnica AGF se necesitan aproximadamente 2 g del material para cada medición y el mismo debe estar en forma de granallas o virutas. Para obtener las virutas se utilizó un torno de mecanizado convencional y las mismas se obtuvieron a partir de un trozo sobrante de una lámina de espesor 2,03 mm. El arranque de las virutas se realizó en la dirección del espesor por lo que se obtuvieron hojuelas muy cortas, de menos de 2 mm de largo.

Para realizar la medición de FRX es necesario contar con una superficie plana y pulida con un diámetro entre 15 y 48 mm, para obtener esta probeta se utilizó una parte del primer corte que se realizó para quitar la zona con rechupe. Se cortó una pieza con forma de paralelepípedo que después de ser pulida medía 17 mm de ancho, 17 mm de largo y 8 mm de espesor.

Las probetas para las mediciones de DSC tienen que tener una superficie plana y deben entrar en un crisol cilíndrico que tiene un diámetro interior de 3 mm. Para cumplir con este requisito se cortaron probetas cúbicas de 2 mm de lado, estas se obtuvieron a partir

de las láminas de 2,03 mm de espesor que fueron producto de la laminación. Para llevar a cabo la medición de DSC no es necesaria la preparación de la superficie de las probetas.

Las probetas para realizar microscopía óptica y electrónica de barrido no tienen que cumplir requisitos en cuanto al tamaño, solo tienen que contar con una cara plana de algunos mm². Se utilizaron como probetas algunos recortes con forma irregular de las láminas de 2,03 mm de espesor. Para facilitar la manipulación de las probetas se realizó la inclusión de las mismas en unos cilindros plásticos utilizando un polímero acrílico.

Las probetas para realizar los ensayos de permeación de hidrógeno son láminas con forma circular de 35 mm de diámetro y de espesores 2,0; 0,7 y 0,3 mm. Para fabricar las mismas se laminó el material hasta el espesor necesario y luego se realizó el corte de los círculos. Para el espesor de 2 mm, los círculos se cortaron utilizando un torno de mecanizado convencional. Por otro lado, el corte de las probetas circulares de 0,7 y 0,3 mm se realizó utilizando unas tijeras convencionales muy afiladas. Como resultado final de los cortes se obtuvieron 12 probetas circulares de 35 mm de diámetro: 4 de 2 mm de espesor; 4 de 0,7 mm y 4 de 0,3 mm.

3.2. Tratamientos térmicos

Luego de haber preparado las probetas para los ensayos de permeación se procedió a realizar los tratamientos térmicos para modificar la microestructura de la aleación. Se encapsularon las probetas en tubos de cuarzo bajo atmósfera de argón y luego se realizaron los tratamientos correspondientes en un horno eléctrico.

Para llevar a cabo los ensayos de permeación de hidrógeno se propusieron dos tratamientos térmicos distintos para la aleación. La elección de los tratamientos se realizó luego de haber analizado el comportamiento térmico de la aleación mediante DSC. Cada uno de los tratamientos se efectuó sobre un par de probetas de cada espesor.

El primer tratamiento consistió en el calentamiento del material hasta 790°C, dentro del campo ferrítico se mantuvo la temperatura durante 4 h y luego se procedió al enfriamiento en aire hasta temperatura ambiente. En este caso se busca retener la estructura de alta temperatura, ferrita rica en Fe (α). El segundo tratamiento consistió en el calentamiento del material hasta 790°C, se mantuvo la temperatura durante 4 h, luego

se enfrió la muestra hasta 450°C y se mantuvo la temperatura durante 65 h. Finalmente se procedió al enfriamiento en aire hasta temperatura ambiente. En este caso se busca que, si la temperatura de 450°C y la composición de la aleación corresponden a un punto dentro del campo bifásico, tenga lugar la aparición de la fase ferrítica rica en Cr (α'). En la tabla 3.1 se presenta un resumen de los dos tratamientos térmicos realizados.

Tabla 3.1: Tratamientos térmicos.

Tratamientos térmicos	
1	Calentamiento del material hasta 790°C, se mantiene la temperatura durante 4h y luego se enfría en aire hasta temperatura ambiente.
2	Calentamiento del material hasta 790°C, se mantiene la temperatura durante 4h, se enfría en horno hasta 450°C, se mantiene la temperatura durante 65h y luego se enfría en aire.

3.3. Técnicas de caracterización del material

3.3.1. Análisis de la composición: análisis químico y FRX

Para determinar la composición de la aleación fabricada en el laboratorio se recurrió a la División de Servicios Analíticos de la Gerencia de Química del CAC, se utilizaron dos técnicas diferentes. La primera medición se realizó con la técnica de FRX y el objetivo de esta medición era poder cuantificar la concentración de Cr en la aleación. Por otro lado se realizó un análisis de la composición con la técnica AGF y el objetivo del mismo era determinar la concentración de C, O y N en la aleación.

3.3.2. Mediciones DSC

Para estudiar el comportamiento térmico del material se utilizó la técnica DSC. Con estas mediciones se pretende principalmente conocer las propiedades térmicas de la aleación y a su vez poder definir los tratamientos térmicos que se utilizarían en la preparación de las probetas para los ensayos de permeación de hidrógeno.

Para la técnica de DSC se utilizó el equipo SETARAM modelo LABSYS EVO, este consiste en un horno con atmósfera inerte de argón que contiene dos crisoles cerámicos: un crisol donde se coloca la muestra y un crisol de referencia que se deja vacío. En el ensayo se hace un barrido de temperatura y se mide la diferencia de flujo de calor entre los dos crisoles. De esta forma se ponen en evidencia las transformaciones de fase que ocurren

en el intervalo de barrido mediante picos endotérmicos o exotérmicos de flujo de calor. El análisis de estos picos permite obtener información característica de la transformación: el intervalo de temperaturas en que ocurre y el cambio de entalpía.

Posteriormente se desarrollaran con más detalle las transformaciones de A partir del diagrama de equilibrio Fe-Cr-C de la Fig. 2.3 se definió un intervalo de barrido de temperatura entre 50 y 1000°C. A 1000°C el material se encuentra completamente en estado austenítico; de esta forma, en la rampa de enfriamiento se pueden observar las transformaciones γ - α , y γ -Martensítica. Cada una de estas transformaciones puede involucrar tanto la transformación magnética (cambio de diamagnético a paramagnético) como un cambio de la estructura cristalina. Inicialmente la estructura es γ FCC y puede transformarse a α BCC o Martensita BCT.

El experimento de DSC consistió en dos ciclos de calentamiento-enfriamiento. El primer calentamiento entre temperatura ambiente y 1000°C cumple la función de llevar la muestra a un estado de partida definido (fase γ). El análisis de los picos de DSC se realizó sobre las curvas de flujo de calor del primer enfriamiento y del segundo calentamiento. Durante la primera rampa de enfriamiento ocurren las transformaciones que se pretende analizar; durante el segundo calentamiento se analizan los picos provenientes de las fases resultantes del enfriamiento previo.

En todos los casos la velocidad de calentamiento fue de 50°C/min. En cambio, los enfriamientos se hicieron a velocidades nominales de 4, 10, 50 y 90°C/min con la finalidad de comparar los comportamientos de la aleación en función de la velocidad de enfriamiento.

3.3.3. Microscopía óptica y electrónica de barrido

Las muestras metalográficas se prepararon puliendo el material con papel de SiC desde granulometría 220 hasta 600. A continuación se realizó un pulido mecánico en paño, usando un abrasivo de pasta de diamante de 6 μm y 1 μm . Para revelar la microestructura de las muestras se utilizó vilella (1 g de ácido pícrico por cada 100 ml de etanol), con un tiempo de ataque de 1 min aproximadamente.

Para la observación de las microestructuras de las muestras se utilizaron: un microscopio óptico Olympus BX60M y un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 200, ambos de la Gerencia de Materiales del CAC.

3.4. Permeación de hidrógeno

La técnica de permeación de hidrógeno sirve para analizar la difusión del hidrógeno a través de una lámina del material de estudio denominada membrana de permeación [20]. Empleando esta técnica es posible determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en metales.

3.4.1. Tratamientos de la superficie

Como primer paso se pulieron las superficies de las probetas para asegurar que sean planas. Se realizó un pulido mecánico con papeles de SiC desde granulometría 220 hasta 600. Luego se prosiguió con un pulido electroquímico para eliminar la deformación producida por el pulido mecánico.

En el pulido electroquímico se debe eliminar una capa de 10 μm aproximadamente, que es el espesor de la zona deformada por el pulido previo. Para llevar a cabo el electropulido se utiliza una solución de HClO_4 10% en butil cellosolve a una temperatura menor que 5°C. La solución se coloca en un recipiente de acero inoxidable, el conjunto se coloca en un baño de hielo con sal para mantener la temperatura y todo el procedimiento se realiza bajo agitación magnética para generar el movimiento de la solución.

Para configurar el circuito eléctrico se fija el voltaje de la fuente en 40 V a circuito abierto, se conecta el borne positivo en la probeta y el negativo en el recipiente de acero inoxidable. Con la temperatura del baño por debajo de 5°C se sumerge la probeta en la solución, se enciende la fuente y se controla que el voltaje se mantenga entre 32 y 35 V. El control de la disminución de espesor de la probeta se realiza pesando la misma periódicamente para controlar la pérdida de masa.

3.4.2. Paladiado de la superficie

La última etapa en la preparación de las probetas para la permeación consiste en la electrodeposición de una fina película de paladio (10 nm aprox.) sobre cada una de las caras de las mismas. El objetivo del paladiado es permitir el ingreso del hidrógeno en el material y la detección cuantitativa del mismo en la superficie de salida [21]. Para realizar la electrodeposición se usó una solución de $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{-2}$ que contiene 0,004 g/ml de Pd, una corriente de deposición de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un tiempo de deposición de 40 minutos.

3.4.3. Celda de permeación y descripción del método

Los ensayos de permeación de hidrógeno se realizan en una celda electroquímica de dos compartimientos que se encuentran separados por la probeta de permeación (membrana), como se puede observar en la Figura 3.1 [22]. Un lado de la celda se conoce como “celda de carga”, en esta se hace circular el hidrógeno gaseoso que será absorbido por el material durante el ensayo. El otro lado de la celda se conoce como “celda de detección”, en esta se detecta la cantidad de hidrógeno que sale de la probeta con un método electroquímico. La celda de detección se llena con una solución acuosa de NaOH 0,1 M que está en contacto con la superficie de salida de la membrana de permeación y se usa como electrolito para la conducción de la corriente. Esta solución se desgasa constantemente con un burbujeo de nitrógeno. Se utiliza un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Pd/PdH en NaOH 0,1 M. El potencial de este electrodo es típicamente -0,730 V vs. Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Este potencial se verificó antes de las mediciones con un electrodo de calomel saturado.

Todo el conjunto formado por las celdas de carga y detección se sumerge en un baño de silicona termostatzado.

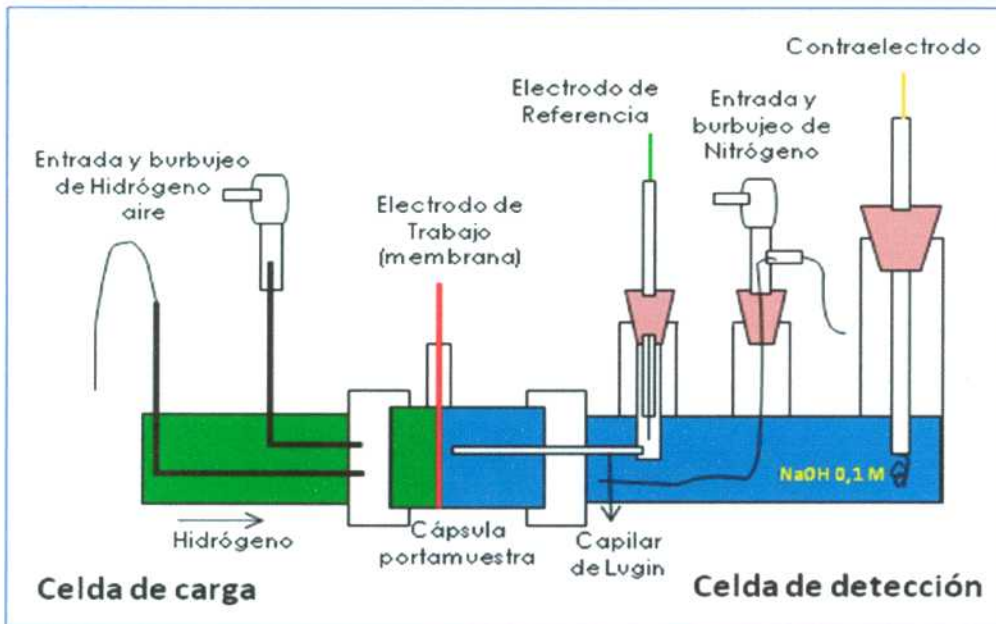


Fig. 3.1: Esquema de la celda utilizada para la permeación de hidrógeno.

El potencial en la celda de detección se mantiene a +0,200 V (ENH), para oxidar el hidrógeno que emerge de la superficie de salida y medir la densidad de corriente i_H [A/cm²]. Con el valor de i_H se calculó el flujo de hidrógeno J_H [mol H/cm²s], de acuerdo a: $J_H = i_H / F$, siendo F la constante de Faraday.

Luego de armar la celda según la descripción anterior, el primer paso previo a la permeación es un desgasado de la probeta durante 16 h a 70°C hasta que la corriente de fondo se estabilice, este se realiza con el objetivo de desgasar el hidrógeno que puede haber quedado remanente de la etapa de paladiado y a su vez reducir la corriente de disolución anódica del metal en la superficie de salida.

Después de realizar el primer desgasado se fija la temperatura del baño a la primera temperatura de trabajo, y se continúa con el desgasado, hasta que la corriente de fondo alcance nuevamente un valor estable. Luego de la estabilización de la temperatura se comienza con el primer transitorio de permeación de hidrógeno. Para ello se conecta el hidrógeno gaseoso a la celda de carga. Luego de que transcurrió un periodo de tiempo, que depende del material y el espesor de la probeta, la corriente medida en la superficie de salida aumenta desde el valor de fondo hasta alcanzar un valor estacionario. Una vez que se alcanzó el valor estable de la corriente, se corta la carga de hidrógeno y se inyecta aire purificado. El aire desplaza al hidrógeno y el valor medido de la corriente comienza a

disminuir hasta alcanzar un valor estacionario que coincide con la corriente de fondo inicial.

El valor de la corriente i_H se obtiene como la diferencia entre la corriente medida y la corriente de fondo. En la Figura 3.2 se esquematiza un ciclo completo de permeación y desgasado.

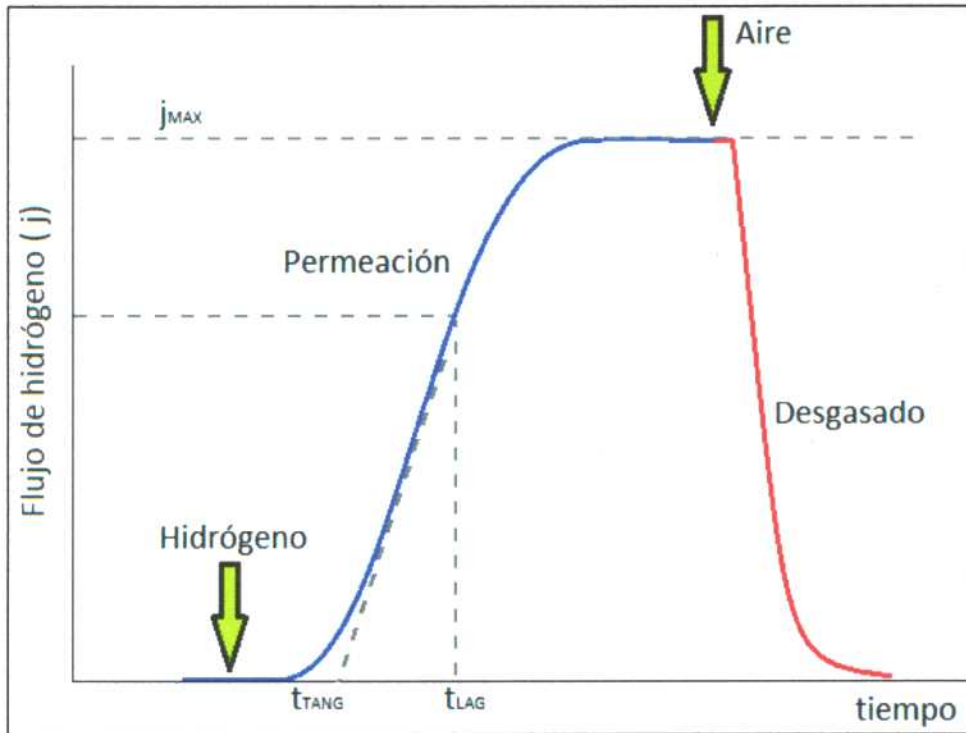


Fig. 3.2: Esquema de un ciclo completo de permeación y desgasado de hidrógeno.

Los ensayos de permeación se realizaron a temperaturas de 30, 50 y 70°C para cada condición metalúrgica y cada espesor de probeta, obteniendo transitorios de crecimiento y decaimiento para todas las temperaturas. A su vez se realizaron dos mediciones en paralelo para cada temperatura y espesor. Las temperaturas se mantuvieron constantes el tiempo necesario para que se completen los transitorios de crecimiento y decaimiento, este tiempo depende principalmente de la condición metalúrgica del material.

A partir de los transitorios experimentales pueden calcularse los coeficientes de difusión aparente (D_{ap}) del material utilizando los métodos del "time lag" y "tiempo tangente", tanto para la permeación como para el desgasado.

3.4.4. Cálculo de transitorios de permeación: Modelo de Equilibrio Local

A partir de los transitorios experimentales de permeación es posible calcular los valores de los parámetros de atrapamiento D_{ap} , N y ΔG involucrados en cada transitorio, donde D_{ap} [cm^2/s] es el coeficiente de difusión, N [mol/cm^3] la densidad de los sitios trampa y ΔG [kJ/mol] la energía libre de atrapamiento. Para calcular estos parámetros se usó un software que se basa en el modelo de McNabb y Foster de trampas saturables para el hidrógeno con leyes cinéticas simples de atrapamiento y desatrapamiento. Este software fue desarrollado por Pablo Bruzzoni y es el mismo que utilizaron Castaño y colaboradores [23]. A su vez se considera la condición de equilibrio local descrita por Oriani [16].

Como se mencionó anteriormente la ecuación 2.3 solo es válida para trampas débiles donde $\Theta_x \ll 1$. Como se puede observar en la ecuación 2.3 existirán varias combinaciones de N y ΔG que producirán el mismo valor de D_{ap} , por lo que no se pueden determinar los parámetros de ajuste con un único transitorio de permeación.

Otra característica importante de la permeación que ocurre en presencia de trampas débiles es que debe coincidir el transitorio experimental con el teórico calculado a partir de la ley de Fick usando como coeficiente de difusión el D_{ap} .

Por otro lado, en presencia de trampas fuertes el transitorio de permeación se distorsiona respecto al que se esperaría si se cumpliera la ley de Fick y de esa distorsión se puede obtener información para calcular los valores particulares de N y ΔG .

Una característica importante que permite detectar la presencia de trampas fuertes es que el coeficiente de difusión depende del método de cálculo empleado. De esta forma el menor valor para D_{ap} se obtiene a partir del transitorio creciente calculado con el t_{TANG} , los coeficientes calculados con el método del t_{LAG} son aproximadamente iguales y menores al anterior y finalmente el mayor valor de D_{ap} es el calculado con el método de t_{TANG} para el transitorio decreciente. Resumiendo:

$$D_{TANG, \text{crec}} < D_{LAG, \text{crec}} \approx D_{LAG, \text{dec}} < D_{TANG, \text{dec}}$$

Por otro lado para un sistema con trampas débiles, el coeficiente de difusión es el mismo independientemente del método de cálculo, como se mencionó anteriormente esto hace

que coincidan el transitorio calculado con la ley de Fick (con $D=D_{ap}$) y el experimental. El valor crítico para definir si una trampa es fuerte es aproximadamente 30KJ/mol. Dependiendo de las condiciones experimentales.

En este software se considera que la fracción de trampas ocupadas por el hidrógeno (θ_x) no puede ser despreciada respecto a la unidad en caso de que se cuente con la presencia de trampas de hidrógeno fuertes en la red del material. Con esta consideración, la ecuación de la difusión correspondiente a la segunda Ley de Fick no tiene una solución analítica, por lo que es necesario resolverla utilizando un método numérico. Para el caso de trampas débiles, la situación es diferente, ya que en este caso $\theta_x \ll 1$ y entonces se puede encontrar una solución analítica a la ecuación; a su vez esto implica que el efecto de las trampas débiles solo se refleja en el valor de D_{ap} . El presente modelo considera la presencia de un sólo tipo de trampa de moderada energía (fuertes).

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

1. La membrana de permeación se considera como una placa plana infinita de espesor L y el problema de difusión es unidireccional y normal a la placa.
2. La placa se divide en m partes iguales de espesor L/m .
3. El proceso de difusión y atrapamiento se desarrolla desde una condición inicial definida en pasos de igual duración Δt . El valor de Δt es lo suficientemente pequeño para evitar la inestabilidad del sistema.
4. Durante cada paso se llevan a cabo diferentes operaciones: la cantidad de hidrógeno que se intercambia entre capas adyacentes se calcula empleando la Ley de Fick, para ello se estiman los gradientes de concentración por el método de diferencias finitas; la nueva concentración de hidrógeno en la red se calcula en cada elemento de volumen; el hidrógeno se acumula tanto en sitios trampa como en los SNR; el flujo de permeación en el lado de salida, es calculado empleando la Ley de Fick.
5. El tiempo total es $n \Delta t$, donde n es el número total de pasos a realizar.

Los transitorios teóricos de permeación se calcularon considerando $m=20$, la presencia de trampas débiles y un tipo de trampas de media energía.

En el software, se ingresaron los valores de espesor de la membrana de permeación L [cm], temperatura del transitorio T [K], densidad de corriente neta de hidrógeno en el estado estacionario i_{ee} [A/cm²]. Además se ingresaron los valores iniciales de los parámetros de difusión: D_{ap} , N y ΔG ; siendo D_{ap} [cm²/s] el coeficiente de difusión aparente, N la densidad de sitios trampa [mol/cm³] y ΔG es el módulo de la energía libre de atrapamiento [kJ/mol]. Estos últimos se modificaban continuamente a partir de los sucesivos ajustes, a fin de obtener el menor error. Todos los valores ingresados al software, i_{ee} , D_{ap} , N , ΔG , pueden elegirse como variables o fijos al momento de efectuar el ajuste. En cambio los parámetros L y T son fijos. El criterio de ajuste del software empleado es la reducción de la diferencia media cuadrática entre los puntos calculados y los experimentales [23].

El cálculo del transitorio teórico se realiza considerando que el hidrógeno difunde en un medio con un coeficiente de difusión D_{ap} y es retenido en trampas de hidrógeno que presentan una densidad N . La energía libre de atrapamiento de las trampas es ΔG y se verifica el equilibrio local entre el hidrógeno que difunde y el hidrógeno atrapado, el cual está regido por una constante de equilibrio K . Esta última se obtiene a partir de ΔG mediante la expresión (3.1):

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (3.1)$$

Ec. 3.1: relación entre K y ΔG .

La constante de equilibrio K se define de acuerdo a Turnbull y colaboradores [24] como:

$$K = \frac{\theta_x}{C_H(1-\theta_x)} \quad (3.2)$$

Ec. 3.2: Definición de K según Turnbull y colaboradores [24]

Donde:

C_H : concentración de hidrógeno en los SNR.

θ_x : fracción de trampas ocupadas.

Debe tenerse en cuenta que el coeficiente de difusión resultante del ajuste no es el verdadero coeficiente de difusión entre SNR, sino que de acuerdo a la teoría de Oriani [16], está afectado por trampas débiles, es decir que por su baja energía de atrapamiento presentan una fracción ocupada despreciable respecto a la unidad. Un material con trampas débiles de este tipo cumple estrictamente con la ley de Fick y presenta macroscópicamente un coeficiente de difusión aparente D_{ap} dado por la Ecuación (3.3). Esta ecuación de acuerdo a Turnbull y colaboradores [24], quienes definen la constante de equilibrio en función de la concentración molar de hidrógeno en los SNR, c_H (mol/cm^3), puede ser escrita como:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1+KN} \quad (3.3)$$

Donde:

D_{ap} : coeficiente de difusión aparente resultante del ajuste.

K : constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento de trampas débiles.

N : densidad de trampas débiles.

Por lo tanto, el valor D_{ap} obtenido por el procedimiento de ajuste contiene información sobre las trampas débiles o de baja energía de unión. En cambio, las trampas fuertes o de alta energía de unión que tienen una fracción ocupada θ no despreciable respecto a la unidad, están explícitamente caracterizadas con los parámetros N y ΔG . El valor de ΔG que arroja el procedimiento de ajuste ha sido obtenido a partir de una constante de equilibrio definida en función de la concentración de hidrógeno en trampas débiles más NILS, la cual es superior a la concentración de hidrógeno en NILS. Para obtener el valor de ΔG referido a los NILS, el programa de ajuste realiza una corrección tal como se describe en [22]. Esta corrección se calcula a partir de la Ec.(3.4).

$$\Delta G_{corregido} = \Delta G_{ajuste} - RT \ln \left[\frac{D_L}{D_{ajuste}} \right] \quad (3.4)$$

Donde:

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

R : constante universal de los gases.

T : temperatura absoluta.

$\Delta G_{corregido}$: energía libre de atrapamiento referida a los NILS.

La Ecuación (3.4) utiliza el coeficiente de difusión de hidrógeno en una red de hierro puro recocido, que se aproxima al de una red bcc ideal de hierro sin defectos. Esto significa que los sitios intersticiales considerados SNR son aquellos que están rodeados exclusivamente por átomos de hierro. Los materiales estudiados en este caso tienen un alto contenido de elementos de aleación (9,9% de Cr en peso), así que los SNR descritos más arriba pueden ser más hipotéticos que reales. De todas formas, la Ecuación (3.4) proporciona un estado de referencia definido que puede servir para hacer comparaciones entre diferentes materiales.

Los valores de D_L usados en la Ecuación (3.4) fueron calculados a partir de la Ecuación (3.5) presentada por Riecke und Bohnenkamp [25] y son presentados en la Tabla 3.2.

$$D_L = 5,1 \times 10^{-4} \exp\{(-4,15 \text{ kJ/mol})/RT\} \quad (3.5)$$

Tabla 3.2: Coeficientes de difusión de la red de Fe puro recocido.

T [°C]	D_L
30	9,87E-05
50	1,09E-04
70	1,20E-04

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

3.4.5. Cálculo de transitorios de permeación: Modelo de McNabb y Foster

Para realizar el cálculo de los transitorios teóricos con el modelo de McNabb y Foster se utilizó un software cuyo funcionamiento es similar al descrito anteriormente para el modelo de equilibrio local, solo que no cuenta con la condición de equilibrio local propuesta en el modelo de Oriani. Otra diferencia operativa entre este software y el anterior está en que la carga de transitorios experimentales se realiza por ciclos completos, es decir que en este caso se realiza el ajuste para cada ciclo de permeación/desgasado y se obtiene un juego de parámetros teóricos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del material

4.1.1. Composición

Mediante los análisis de FRX realizados por la División de Servicios Analíticos de la Gerencia de Química del CAC, se pudo determinar que la concentración de Cr en la aleación era del $9,9 \pm 0,2\%$. Por otro lado, con la técnica AGF se determinó que la concentración de C en la aleación era $0,10 \pm 0,01\%$, la concentración de N era de 12 ppm y el oxígeno presente en la aleación era despreciable y no se podía medir con la técnica.

La presencia de C en la aleación fue una complicación que surgió en el proceso de fundición del material, la situación ideal buscada era obtener una aleación solo de Fe y Cr. A pesar del inconveniente se decidió trabajar con esta aleación por dos razones: en primer lugar, la presencia de carbono en esos niveles no debería interferir con la formación de la fase rica en Cr α' , ya que este se encontrará mayormente en forma de finos carburos estables [26]. Por otro lado es interesante que el contenido de carbono de la aleación es prácticamente el mismo que en los aceros 9%Cr comerciales y se pueden estudiar los carburos de cromo exclusivamente sin la interferencia de los otros elementos aleantes (Mo, V y Nb) presentes en los aceros comerciales.

4.1.2. Comportamiento térmico

La Fig. 4.1 esquematiza una corrida típica de una medición DSC. En ella se han representado los resultados del primer enfriamiento desde 1000°C y del segundo calentamiento realizado a continuación.

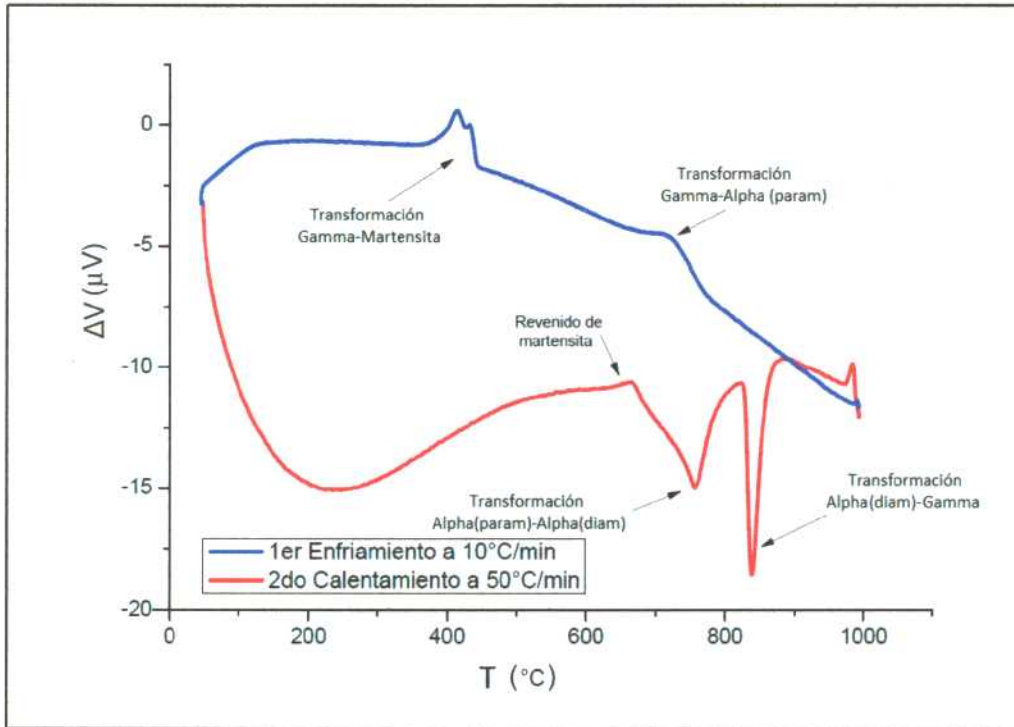


Fig. 4.1: Esquema de una corrida típica de medición DSC.

En el eje de ordenadas se representa una magnitud proporcional al flujo de calor ΔV (μV), medida como la diferencia de potencial entre dos termocuplas ubicadas en el crisol de la muestra y en el crisol de referencia respectivamente. En el eje de abscisas se representa la temperatura de la muestra.

La Fig. 4.1 muestra que durante el enfriamiento desde el campo austenítico aparecen dos picos exotérmicos ubicados aproximadamente a 700 y $400^{\circ}C$. El pico a $700^{\circ}C$ corresponde a la transformación $\gamma \rightarrow \alpha_p$; esta transformación surge de la superposición de dos transformaciones: $\gamma \rightarrow \alpha_D$ y $\alpha_D \rightarrow \alpha_p$. El pico a $400^{\circ}C$ corresponde a la transformación $\gamma \rightarrow$ martensita de la fase γ que no transformó a α_p . Durante el calentamiento subsecuente se observan un pico exotérmico y dos picos endotérmicos ubicados aproximadamente a 650 , 750 y $830^{\circ}C$ respectivamente. El pico a $650^{\circ}C$ corresponde al revenido de la martensita que había transformado en el enfriamiento anterior. El pico a $750^{\circ}C$ está

asociado a la transformación $\alpha_p \rightarrow \alpha_D$ y el pico a 830°C corresponde a la transformación $\alpha_D \rightarrow \gamma$. En la Tabla 4.1 se resumen las transformaciones presentes en la Fig. 4.1.

Tabla 4.1: Resumen de transformaciones de fases de la Fig. 4.1

Transformación	Rampa	Estructura inicial	Estructura final	Temperatura Aproximada
austenita - ferrita	Enfriamiento	fase γ (FCC)	fase α_p (BCC)	700°C
austenita - martensita	Enfriamiento	fase γ (FCC)	martensita (BCT)	400°C
revenido de martensita	Calentamiento	martensita (BCT)	ferrita + carburos	650°C
transformación magnética	Calentamiento	fase α_p (BCC)	fase α_D (BCC)	750°C
ferrita - austenita	Calentamiento	fase α_D (BCC)	fase γ (FCC)	830°C

Según la velocidad de enfriamiento algunos de los picos mencionados pueden tener mayor o menor intensidad y aun desaparecer, como se verá más adelante.

Para poder comparar las curvas de DSC obtenidas de distintas muestras y a diferentes velocidades de enfriamiento o calentamiento, el flujo de calor fue normalizado dividiéndolo por dicha velocidad, por la masa de la muestra y multiplicando el mismo por la masa molar. El flujo de calor normalizado se expresó en J/(mol °C) empleando un coeficiente de corrección de unidades obtenido a partir de una corrida de calibración con hierro de alta pureza.

Para calcular el coeficiente de corrección de unidades se realizó una medición utilizando una probeta de 75 mg de Fe de alta pureza. Esta medición consistió en un ciclo doble de calentamiento-enfriamiento desde 50°C hasta 1000°C, a una velocidad de 10°C/min. Sobre estas curvas se midieron las áreas de los picos correspondientes a la transformación β - γ , tanto en la rampa de calentamiento como en la de enfriamiento. Posteriormente se promediaron los dos valores y se comparó este promedio con el valor de energía asociado a la transformación β - γ informado por Kubashevski [27]. En la Fig. 4.2 se esquematiza la corrida de calibración de Fe de alta pureza.

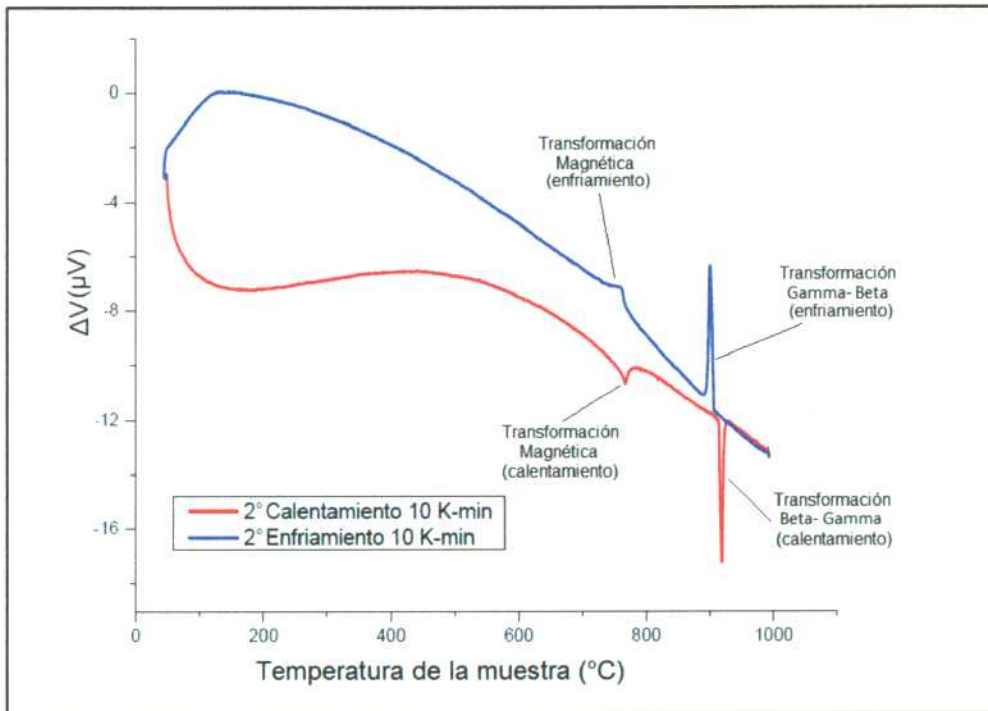


Fig. 4.2: Corrida de calibración para el cálculo del coeficiente de corrección de unidades.

Las áreas de los picos asociados a la transformación β - γ son aproximadamente: $118000 \mu V s/mol$ para la rampa de calentamiento y $136000 \mu V s/mol$ para la de enfriamiento. El promedio de estos valores es $127000 \mu V s/mol$ y la energía asociada a la transformación de acuerdo a lo informado por Kubashevski [27] es $900 J/mol$. Teniendo en cuenta los valores mencionados se puede decir que el coeficiente de corrección de unidades es $7,1 \times 10^{-3} J/\mu V s$.

En las Fig. 4.3 y 4.4 se muestran las curvas DSC normalizadas resaltando los picos netos de las transformaciones luego de restar la línea de base. En la figura 4.3, los picos ubicados aproximadamente a $400^{\circ}C$ corresponden a la transformación $\gamma \rightarrow$ martensita mientras que los ubicados a $700^{\circ}C$ corresponden a la superposición de las transformaciones $\gamma \rightarrow \alpha_D$ y $\alpha_D \rightarrow \alpha_P$. En la figura 4.4, los picos ubicados a $650^{\circ}C$ corresponden al revenido de la martensita que transformó en el enfriamiento anterior, los picos a $750^{\circ}C$ corresponden a la transformación $\alpha_P \rightarrow \alpha_D$ y los ubicados a $850^{\circ}C$ corresponden a la transformación $\alpha_D \rightarrow \gamma$.

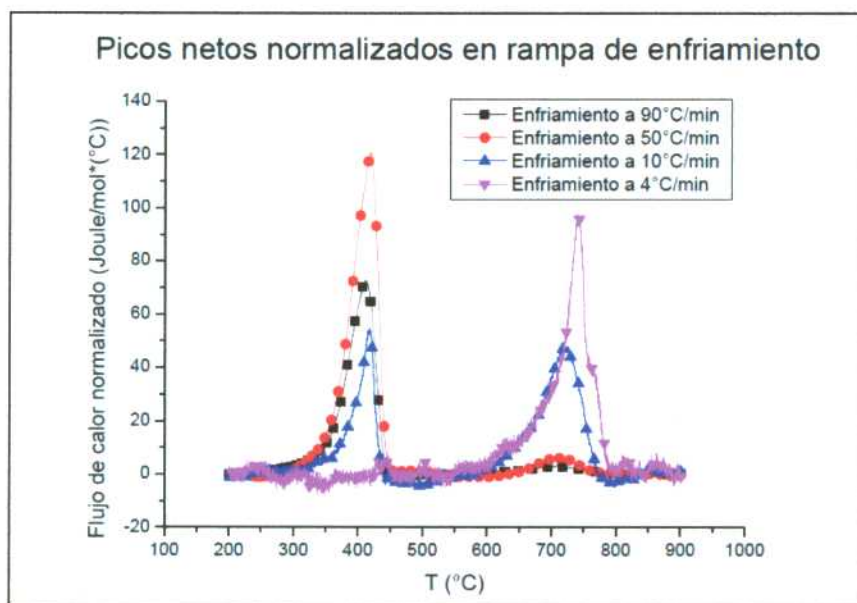


Fig. 4.3: Picos netos normalizados en rampas de enfriamiento a distintas velocidades.

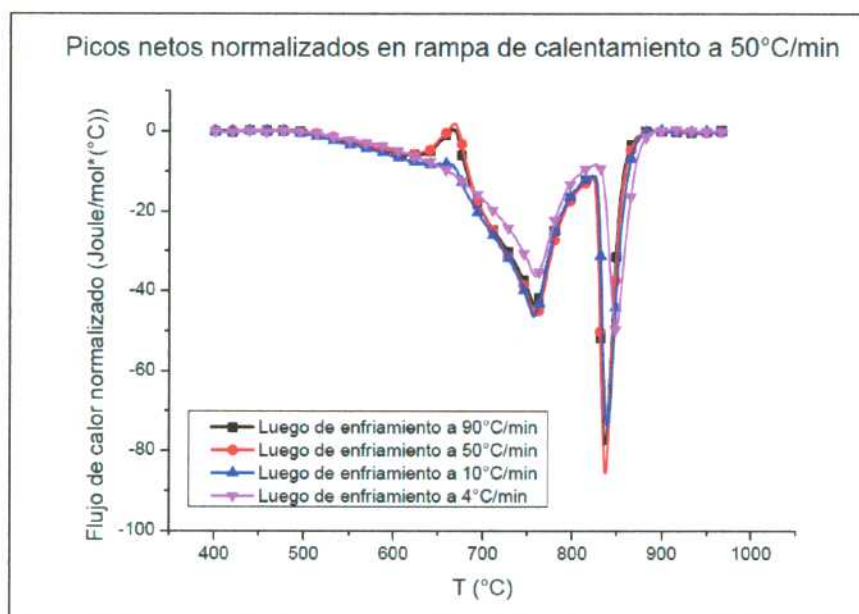


Fig. 4.4: Picos netos normalizados en rampas de calentamiento a 50°C/min.

Como se puede observar en la Fig. 4.3, para la rampa de enfriamiento a 4°C/min no ocurre la transformación martensítica dado que esta velocidad de enfriamiento es muy baja, por lo que no se observa el pico de energía asociado a esta transformación y el total de la muestra se transforma de la fase γ a la fase α_p . Por otro lado, en la Fig. 4.4 se puede verificar que en el calentamiento subsecuente no se observa el pico de energía asociado al revenido de la martensita.

Como se mencionó más arriba, en la rampa de enfriamiento la transformación magnética ocurre tan pronto desaparece la fase austenita, y de esta manera queda superpuesta ya sea a la transformación γ - α_D o a la transformación martensítica. Sin embargo, a la velocidad de enfriamiento de 4°C/min (la más baja de las estudiadas) la presencia de un hombro a 770°C aproximadamente parece insinuar una separación entre la transformación γ - α_D y la transformación α_D - α_P . En cambio, para las rampas de calentamiento el pico de la transformación magnética está muy bien definido y presenta su punto máximo a $753 \pm 1^\circ\text{C}$.

Para la rampa de enfriamiento a 10°C/min se observa un pico menor asociado a la transformación γ - α_P y otro asociado a la transformación martensítica. En la Fig. 4.4 se verifica la aparición de un pico de revenido de la martensita que transformó en el enfriamiento anterior.

Para la rampa de enfriamiento a 50°C/min se observa un pico de transformación γ - α_P muy pequeño en comparación con los observados para las velocidades de enfriamiento menores. A su vez el pico de la transformación martensítica es más grande dado que a esta velocidad de enfriamiento la mayor parte de la muestra transforma a martensita. También se puede verificar que en el calentamiento posterior aparece un pico de revenido más grande que en la muestra enfriada a 10°C/min.

Para la rampa de enfriamiento a 90°C/min el pico de la transformación γ - α_P es prácticamente despreciable frente a los picos obtenidos con menores velocidades de enfriamiento, por lo que se puede decir que en este caso la transformación de la muestra a martensita es prácticamente completa.

Las energías involucradas en las distintas transformaciones se obtuvieron determinando el área de los picos normalizados correspondientes. En las rampas de calentamiento se midieron las energías de las transformaciones α_P - α_D , α_D - γ y de revenido de martensita. Por otro lado en las rampas de enfriamiento se midieron las energías de las transformaciones γ - α_P y γ -martensítica. Los valores obtenidos se presentan en las tablas 4.2 y 4.3.

Tabla 4.2: Valores de energías medidos en rampa de enfriamiento

	Pico de la transformación martensítica (kJ/mol)	Pico de la transición γ - α_p (kJ/mol)
Enfriamiento a 4°C/min	No se observa	5,68
Enfriamiento a 10°C/min	2,18	3,53
Enfriamiento a 50°C/min	6,39	0,50
Enfriamiento a 90°C/min	4,10	0,35

Tabla 4.3: Valores de energías medidos en rampa de calentamiento

	Revenido de martensita (kJ/mol)	Transición α_p - α_D (kJ/mol)	Transición α_D - γ (kJ/mol)
Luego de Enfriam. a 4°C/min	No se observa	3,85	1,54
Luego de Enfriam. a 10°C/min	-0,39	5,24	1,98
Luego de Enfriam. a 50°C/min	-0,59	4,72	2,03
Luego de Enfriam. a 90°C/min	-0,53	4,67	1,87

Los valores informados en la Tabla 4.2 muestran que, a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, la energía correspondiente a la transformación $\gamma \rightarrow \alpha_p$ disminuye mientras que la energía correspondiente a la transformación martensítica aumenta. Esto indica que la fracción de fase austenita que se transforma en martensita aumenta con la velocidad de enfriamiento. Sin embargo, el comportamiento del pico de la transformación martensítica a altas velocidades de enfriamiento (50 - 90 °C/min) es anómalo.

Esta anomalía está asociada al hecho que para velocidades de enfriamiento muy altas, la velocidad de enfriamiento nominal no coincide con la velocidad de enfriamiento real de la probeta. Cuando se baja la temperatura del horno muy rápido la inercia térmica de la probeta hace que esta se enfríe más lentamente que el horno, es decir que la velocidad de enfriamiento real de la probeta es menor que la nominal. El desfase entre las velocidades de enfriamiento se incrementa a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento del horno. En conclusión es necesario realizar un estudio más detallado para evaluar los resultados a velocidades de enfriamiento superiores a 50 °C/min.

La transformación magnética observada en la rampa de calentamiento se extiende en un amplio intervalo de temperaturas, aproximadamente 200°C [27] y se superpone con el pico exotérmico de revenido de la martensita. Por esa razón, el trazado de la línea de base se dificulta y las energías informadas en las dos primeras columnas de la tabla 4.3

presentan alguna incerteza. En la tercera columna de la tabla 4.3 se informa el cambio de entalpía asociado a la transformación magnética $\alpha_D \rightarrow \gamma$ correspondiente a la aleación Fe-9,9%Cr-0,1%C objeto del presente estudio. El promedio de estos valores duplica aproximadamente al de 0,9 kJ/mol informado por Kubashevski para Fe puro [27].

Luego de haber realizado varias mediciones de DSC se puede decir que, a pesar de la dispersión de los resultados, se puede aprovechar al máximo el potencial de la técnica. Trabajando con esta aleación se pudieron diferenciar todas las transformaciones que ocurrieron en el intervalo de temperaturas y se pudo hacer un análisis cuantitativo a pesar de la cantidad acotada de mediciones.

Por otra parte a partir de las mediciones de DSC se comprobó claramente el campo de estabilidad de la fase α y se diseñaron los tratamientos térmicos para estudiar el comportamiento del material frente al hidrógeno. Ambos tratamientos comprendieron un primer calentamiento en el campo ferrítico cerca de su límite superior seguido de un enfriamiento al aire (tratamiento 1) o bien un envejecimiento a 450°C (tratamiento 2). En la Tabla 4.4 se resumen suevamente los dos tratamientos térmicos usados.

Tabla 4.4: Tratamientos térmicos.

Tratamientos térmicos	
1	Calentamiento del material hasta 790°C, se mantiene la temperatura durante 4h y luego se enfría en aire hasta temperatura ambiente.
2	Calentamiento del material hasta 790°C, se mantiene la temperatura durante 4h, se enfría en horno hasta 450°C, se mantiene la temperatura durante 65h y luego se enfría en aire.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo del primer tratamiento térmico es retener a temperatura ambiente la estructura α , mientras que con el segundo tratamiento se busca generar la precipitación de la fase α' .

4.1.3. Microestructura

A continuación se presentan las micrografías obtenidas de la aleación para dos de las muestras que se midieron utilizando la técnica de DSC y dos muestras correspondientes a los tratamientos térmicos finales que se utilizaron para las probetas de permeación de hidrógeno. Las observaciones se realizaron por microscopía electrónica de barrido convencional (Scanning Electron Microscope, SEM).

Micrografías de las muestras de DSC

A continuación se presentan las micrografías correspondientes a las muestras analizadas con la técnica de DSC. En la Fig. 4.5 se puede ver la micrografía correspondiente a la muestra que se sometió a rampas de enfriamiento de 4°C/min. En esta figura se puede observar una estructura ferrítica con un tamaño de grano heterogéneo.

La Fig. 4.6 corresponde a la micrografía de la muestra que se sometió a rampas de enfriamiento de 90°C/min. En esta figura se puede observar una estructura típica de una martensita en listones.

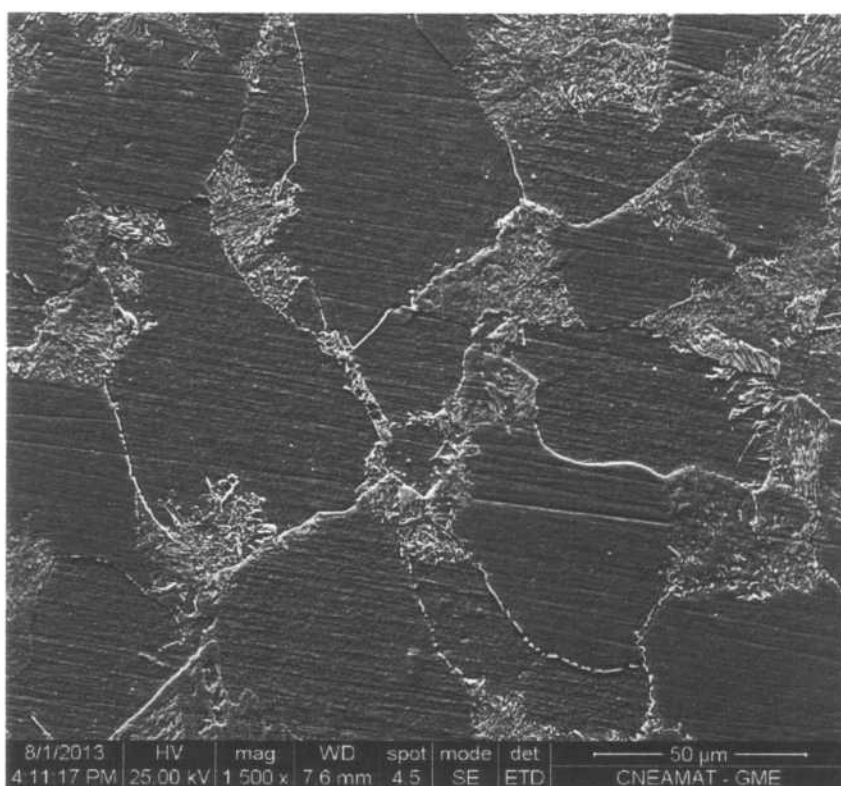


Fig. 4.5: Micrografía correspondiente a la muestra de DSC que se enfrió a 4°C/min.

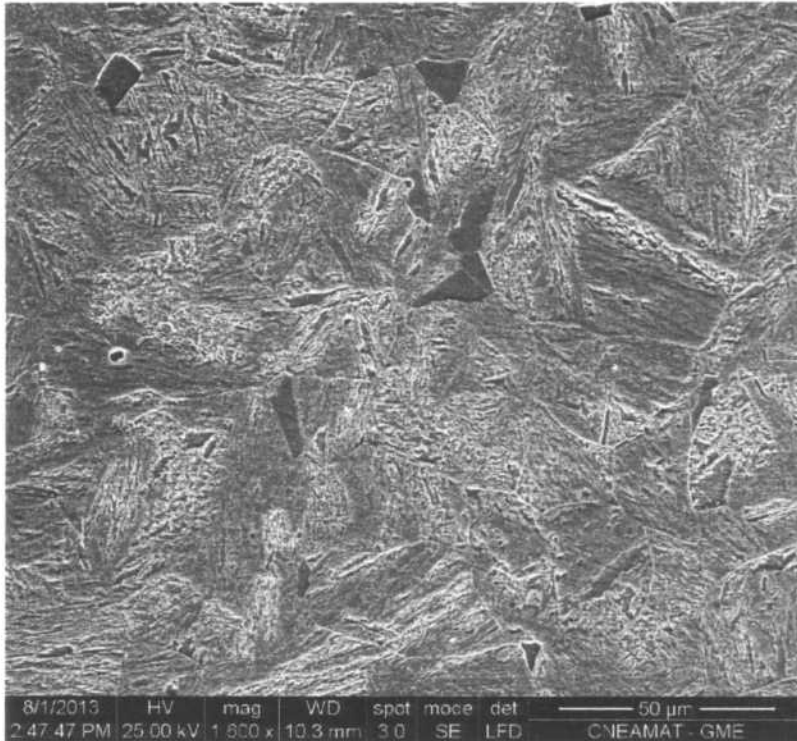


Fig. 4.6: Micrografía correspondiente a la muestra de DSC que se enfrió a 90°C/min.

Tratamiento Térmico 1

En las Figs. 4.7 y 4.8 se presentan las micrografías correspondientes a la muestra que fue sometida al tratamiento térmico 1. Este tratamiento consiste en el calentamiento del material hasta 790°C, se mantiene la temperatura durante 4h y luego se enfría en aire hasta temperatura ambiente. Se puede observar una estructura principalmente ferrítica, donde se aprecia claramente el borde de los granos ferríticos y que el tamaño de estos es heterogéneo. Se pueden observar precipitados tanto en los bordes de grano como dentro de ellos. De acuerdo a la literatura, se puede decir que los carburos observados podrían corresponder a carburos ricos en Cr del tipo $M_{23}C_6$ [28].

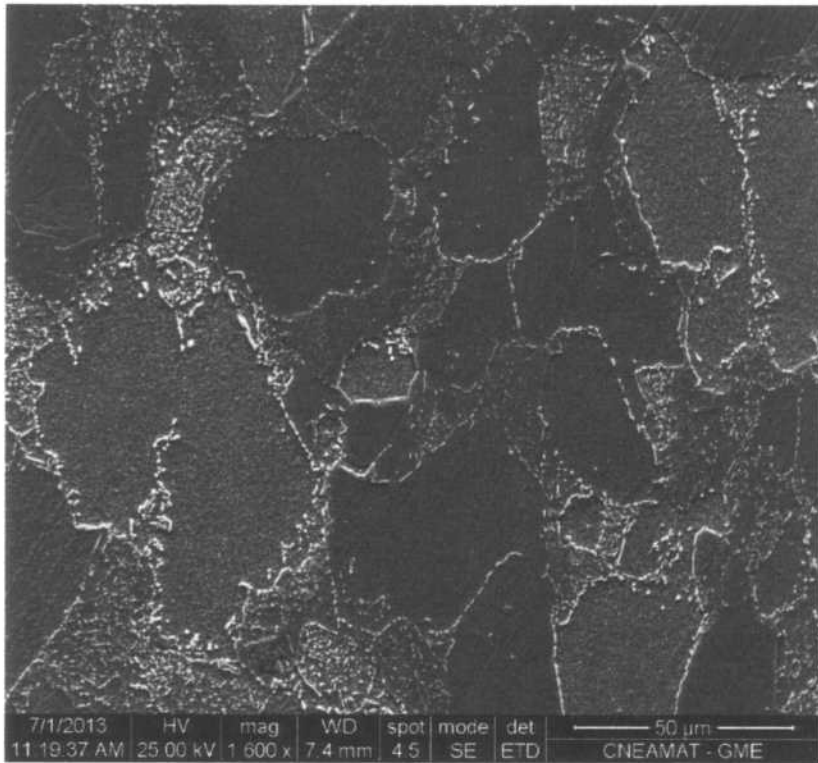


Fig. 4.7: Micrografía correspondiente al tratamiento térmico 1 a 1600X.

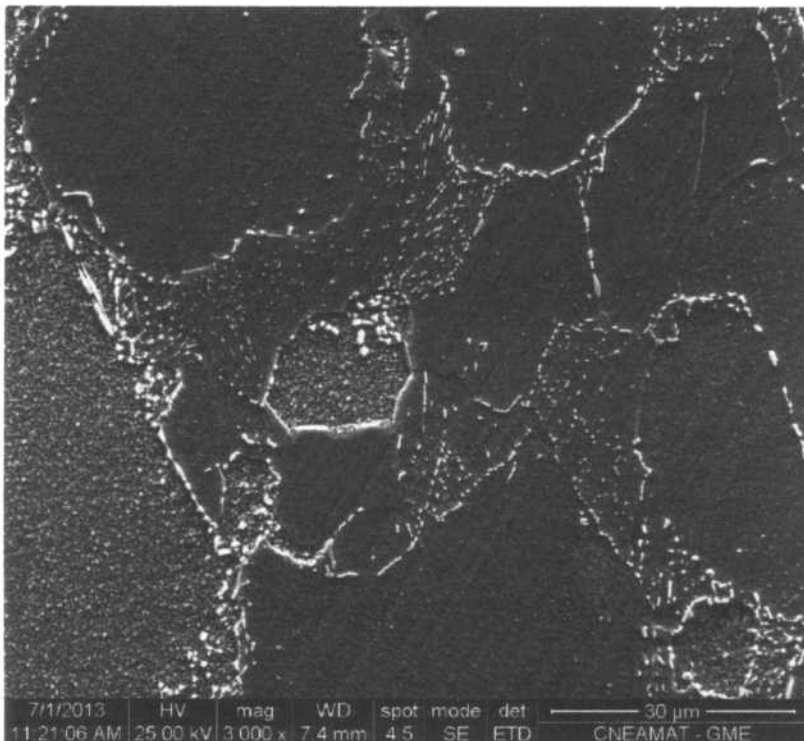


Fig. 4.8: Micrografía correspondiente al tratamiento térmico 1 a 3000X.

4.1.3.1. Tratamiento Térmico 2

En la Fig. 4.9 se presenta la micrografía correspondiente a la muestra con el tratamiento térmico 2. Este tratamiento consiste en el calentamiento del material hasta 790°C, se mantiene la temperatura durante 4h, se enfría en horno hasta 450°C, se mantiene la temperatura durante 65h y luego se enfría en aire. En esta figura se puede observar una estructura completamente ferrítica, se aprecia claramente el borde de los granos ferríticos y el tamaño de grano heterogéneo. En la Fig.4.10 se pueden observar los precipitados en borde y dentro de los granos y al igual que para el tratamiento 1 los carburos podrían ser del tipo $M_{23}C_6$ ricos en Cr.

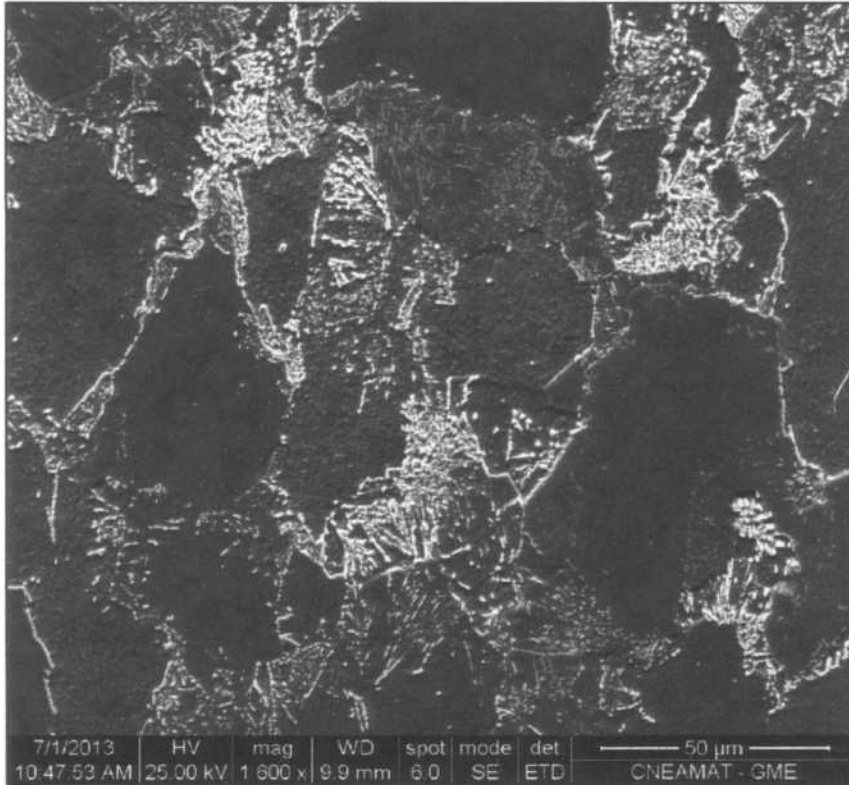


Fig. 4.9: Micrografía correspondiente al tratamiento térmico 2 a 1600X.

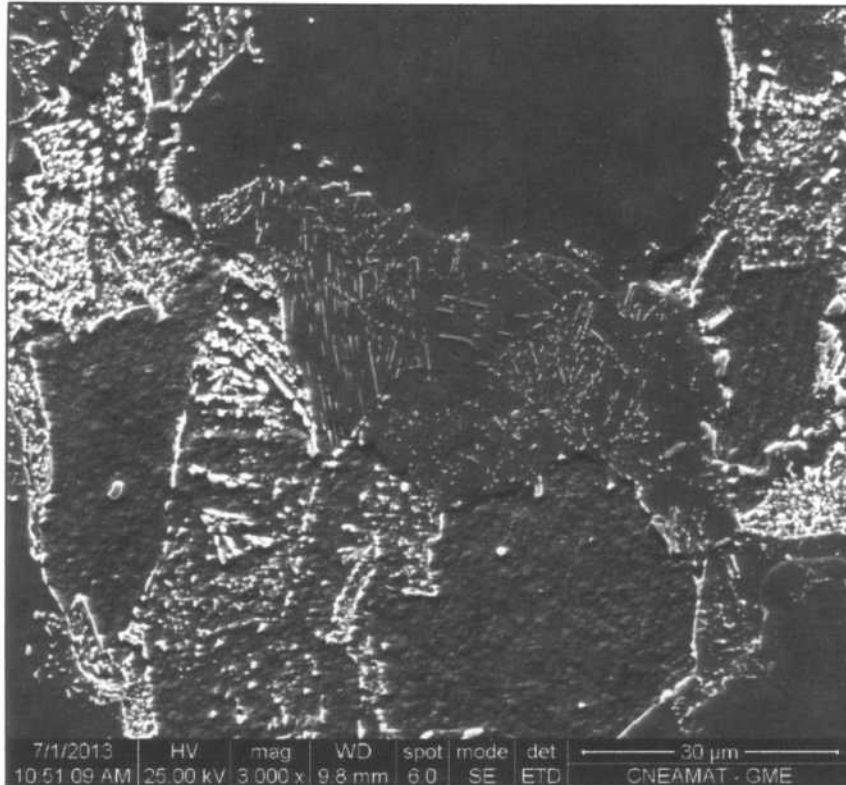


Fig. 4.10: Micrografía correspondiente al tratamiento térmico 2 a 3000X.

Analizando las Fig. 4.7 a 4.10 se puede ver las diferencias entre los dos tratamientos térmicos empleados. Se puede apreciar que para la misma magnificación (3000 X) los carburos correspondientes al tratamiento térmico 2 alcanzaron un tamaño mayor. Esto se debe a que el material estuvo expuesto a temperaturas de 450°C durante un intervalo de tiempo de 65 h por lo que los carburos tuvieron mucho más tiempo para crecer luego de la nucleación.

4.1.3.2. Permeación de Hidrógeno

En las Figs. 4.11-4.16 se presentan los gráficos correspondientes a los transitorios de crecimiento y decaimiento obtenidos para la aleación en las dos condiciones metalúrgicas estudiadas. La densidad de corriente (i_H) y el tiempo (t) fueron normalizados por el espesor de la probeta para poder comparar las mediciones. Las magnitudes representadas son: i_{HL} y t/L^2 . Los gráficos presentados corresponden a una sola de las dos probetas ensayadas para cada condición.

Se adoptó una nomenclatura particular para nombrar a las probetas de permeación, por ejemplo en la probeta T1E1, T1 corresponde al tratamiento térmico 1 y E1 al primer espesor de probetas. Para el tratamiento térmico 1 los espesores son: E1=0,168 y 0,178 mm; E2=0,055 y 0,056 mm; E3=0,033 y 0,032 mm. Para el tratamiento térmico 2 los espesores son: E1=0,199 y 0,201 mm; E2=0,067 y 0,063 mm; E3=0,032 y 0,032 mm.

4.1.4. Tratamiento Térmico 1

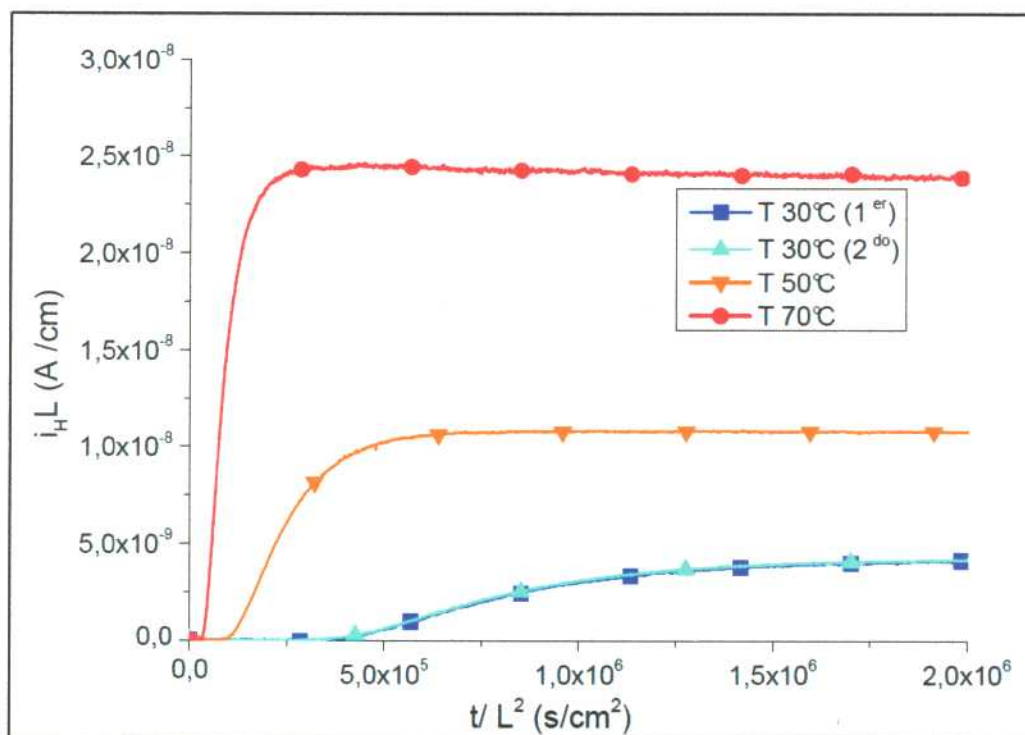


Fig. 4.11 a): Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento T1 E1.

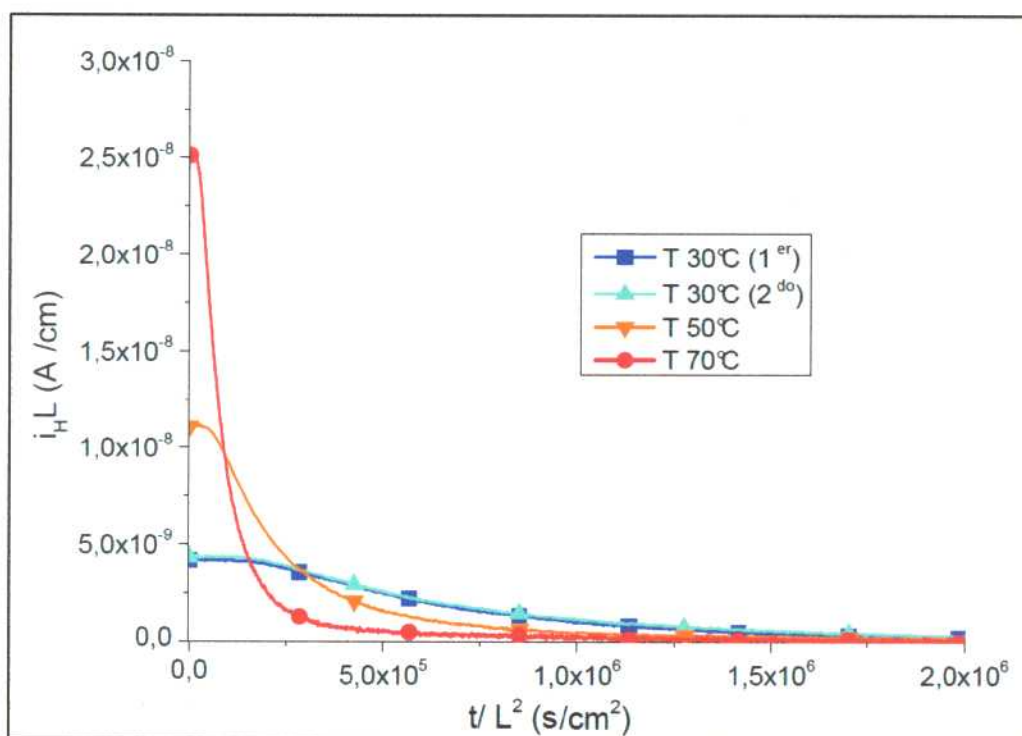


Fig. 4.11 b): Transitorios de permeación de hidrógeno de decaimiento para T1 E1.

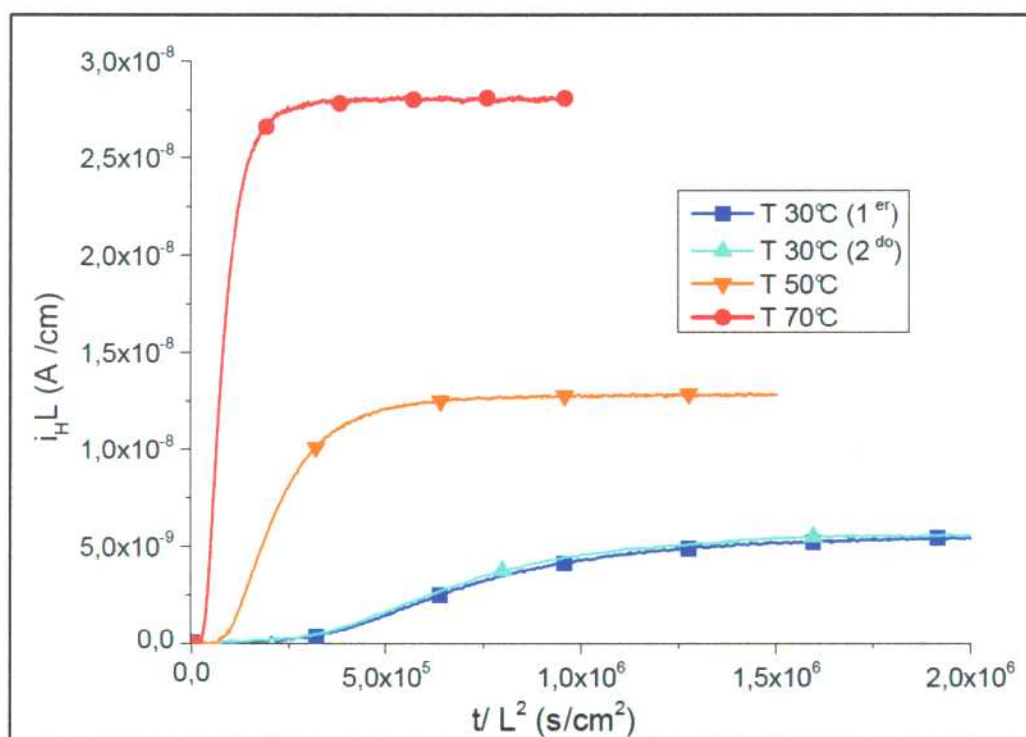


Fig. 4.12 a): Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento para T1 E2.

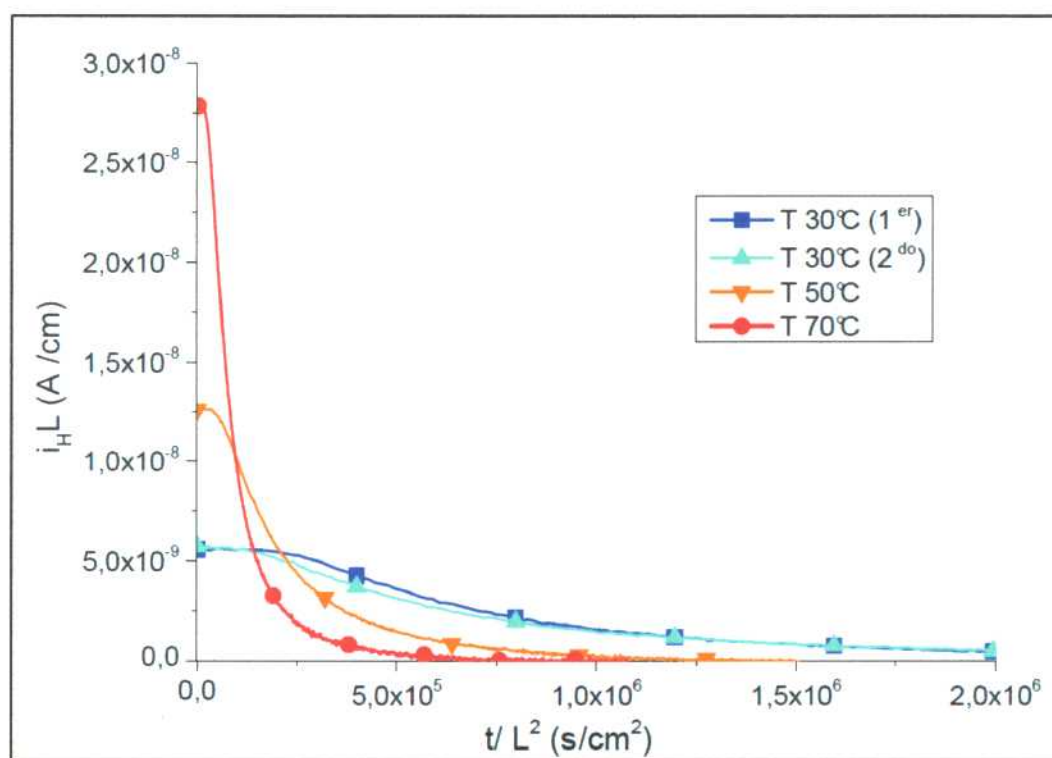


Fig. 4.12 b): Transitorios de permeación de hidrógeno de decaimiento para T1 E2.

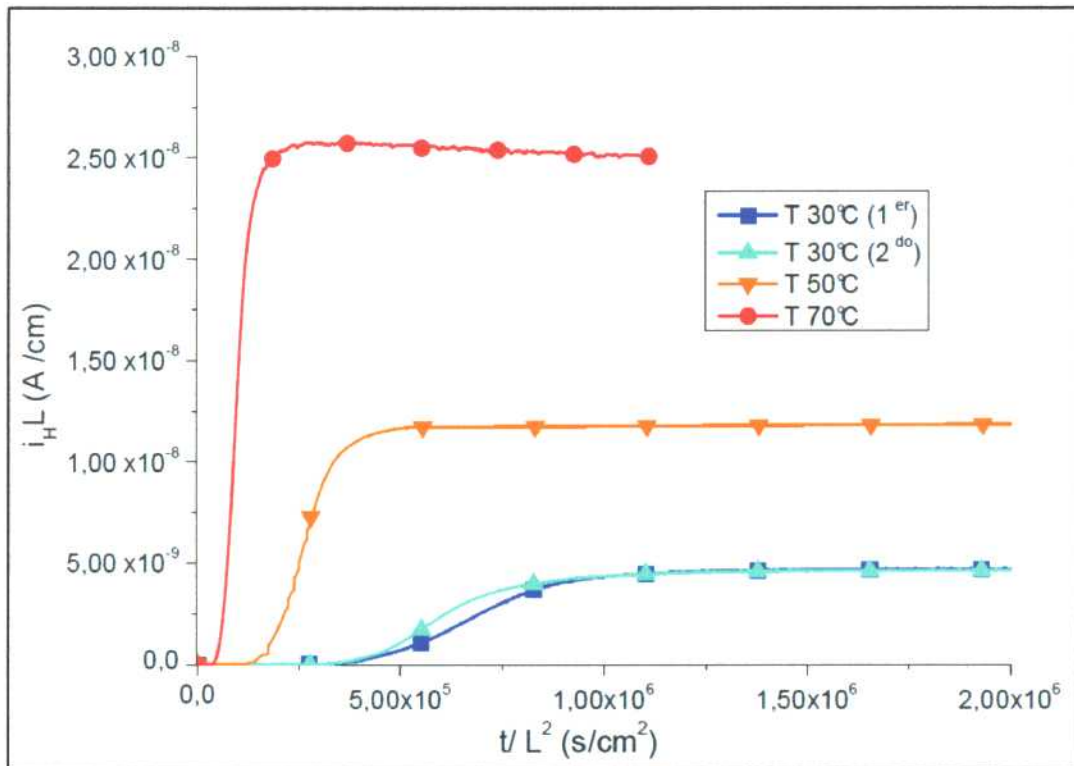


Fig. 4.13 a): Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento para T1 E3.

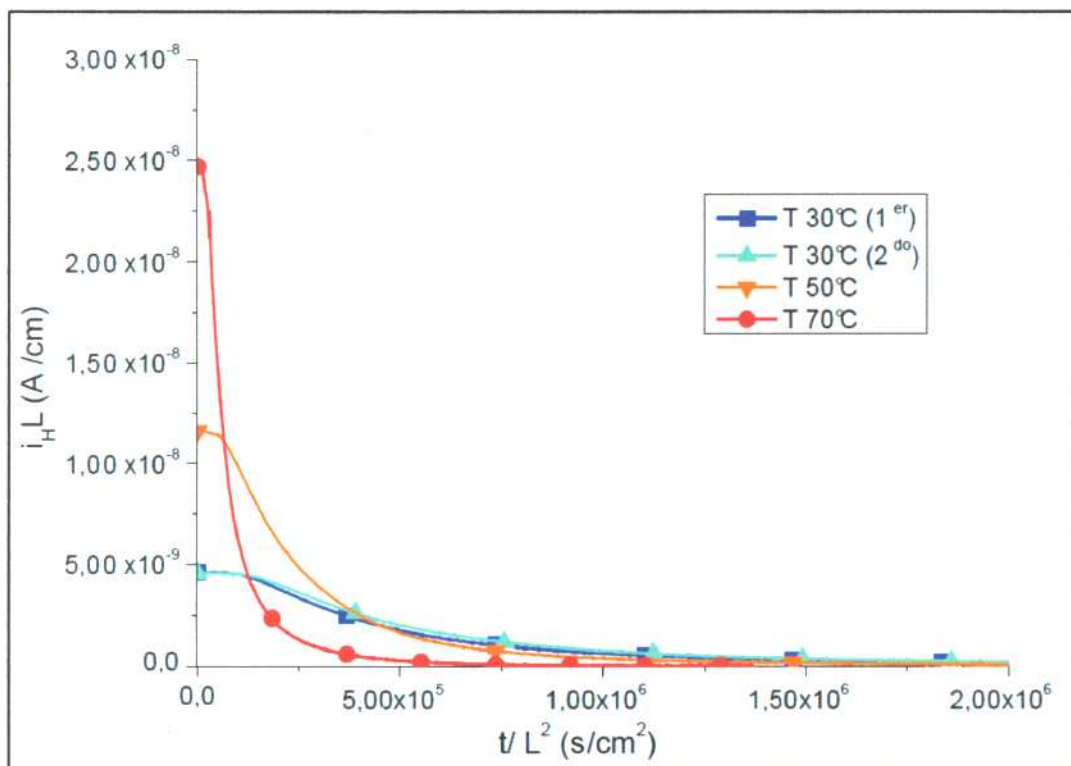


Fig. 4.13 b): Transitorios de permeación de hidrógeno de decaimiento para T1 E3.

4.1.5. Tratamiento Térmico 2

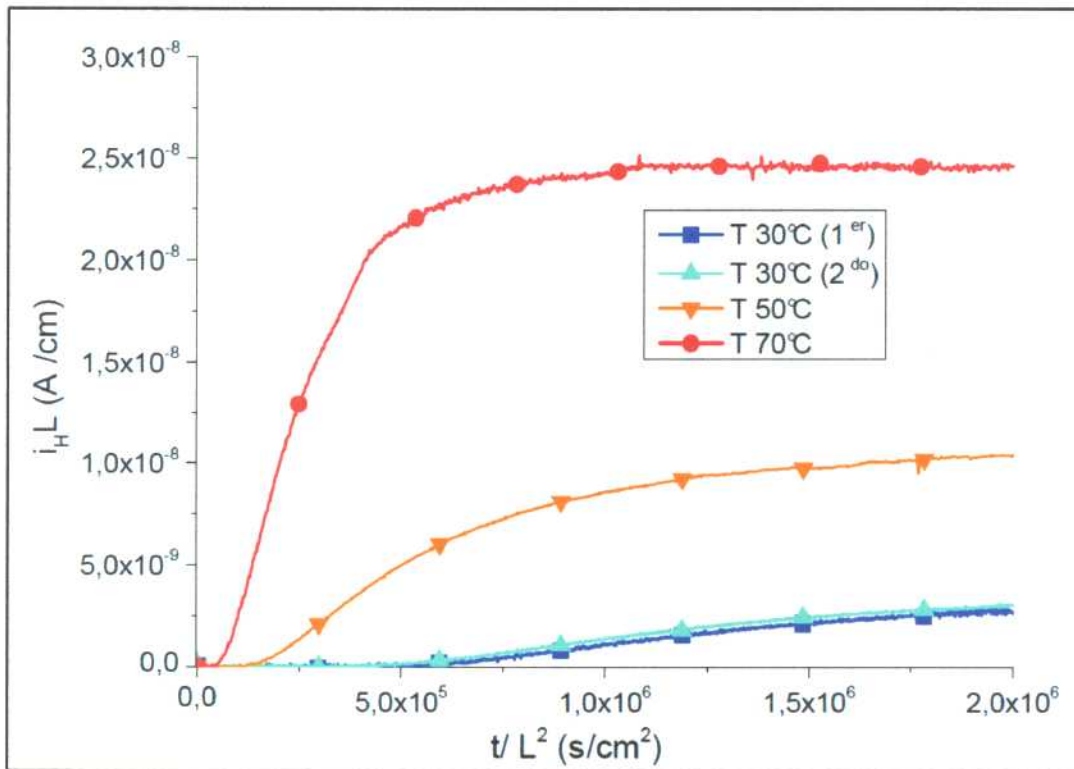


Fig. 4.14 a): Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento para T2 E1.

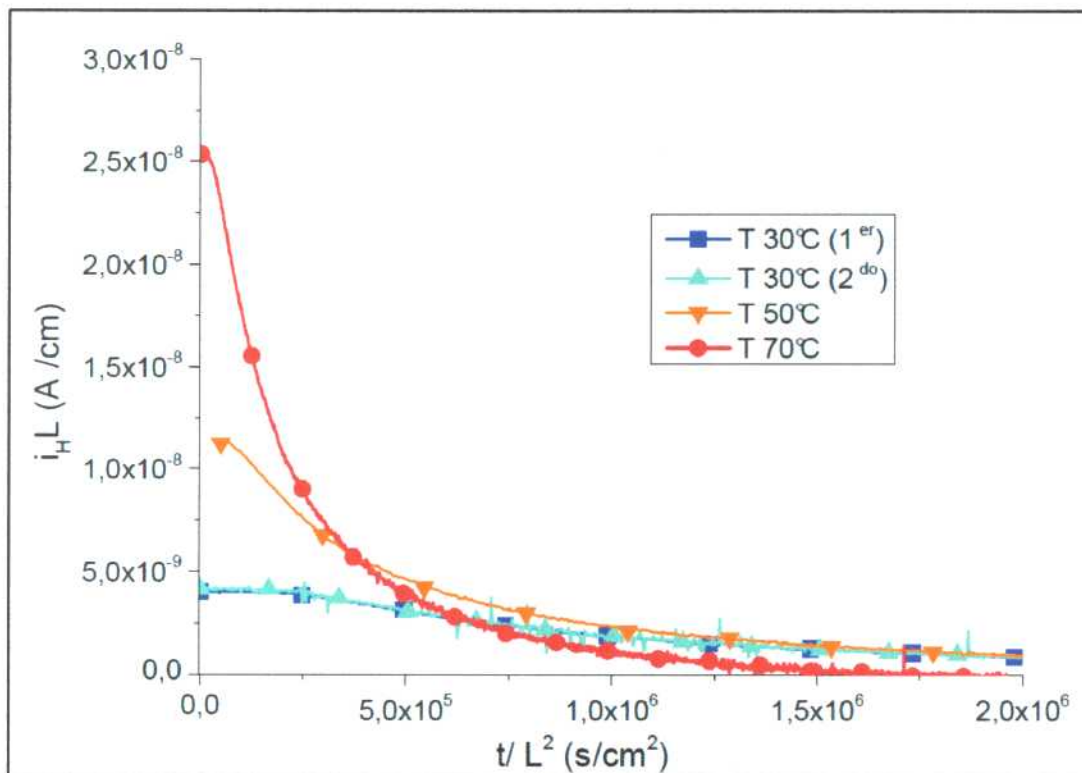


Fig. 4.14 b): Transitorios de permeación de hidrógeno de decaimiento para T2 E1.

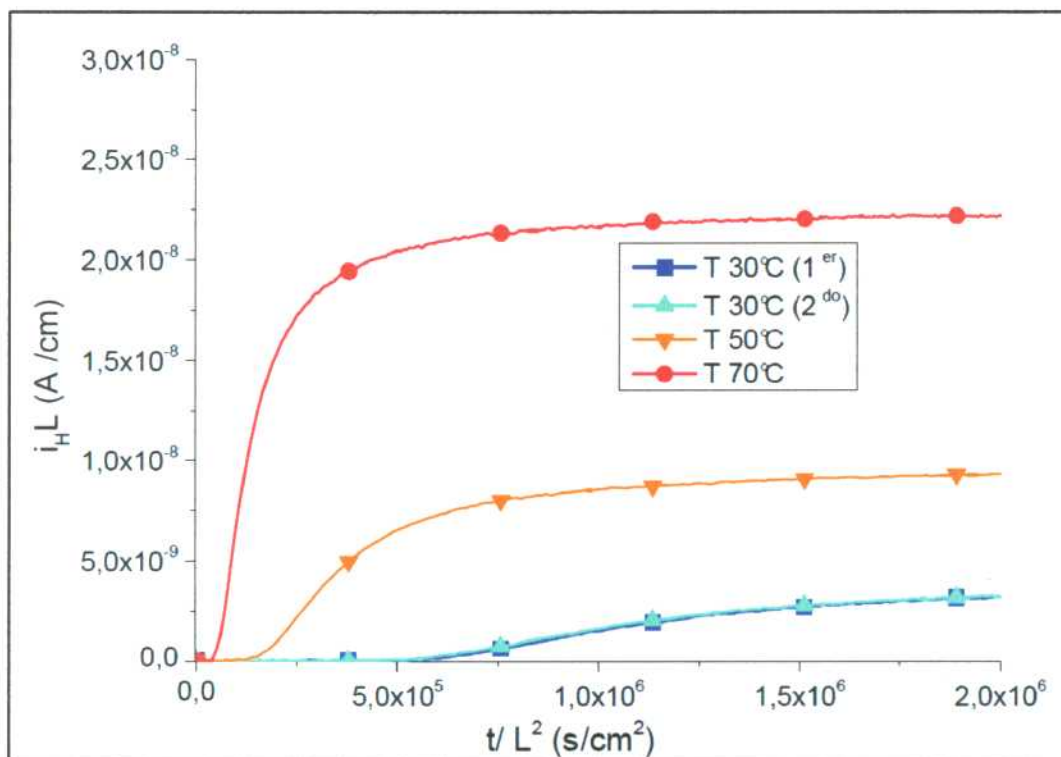


Fig. 4.15 a): Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento para T2 E2.

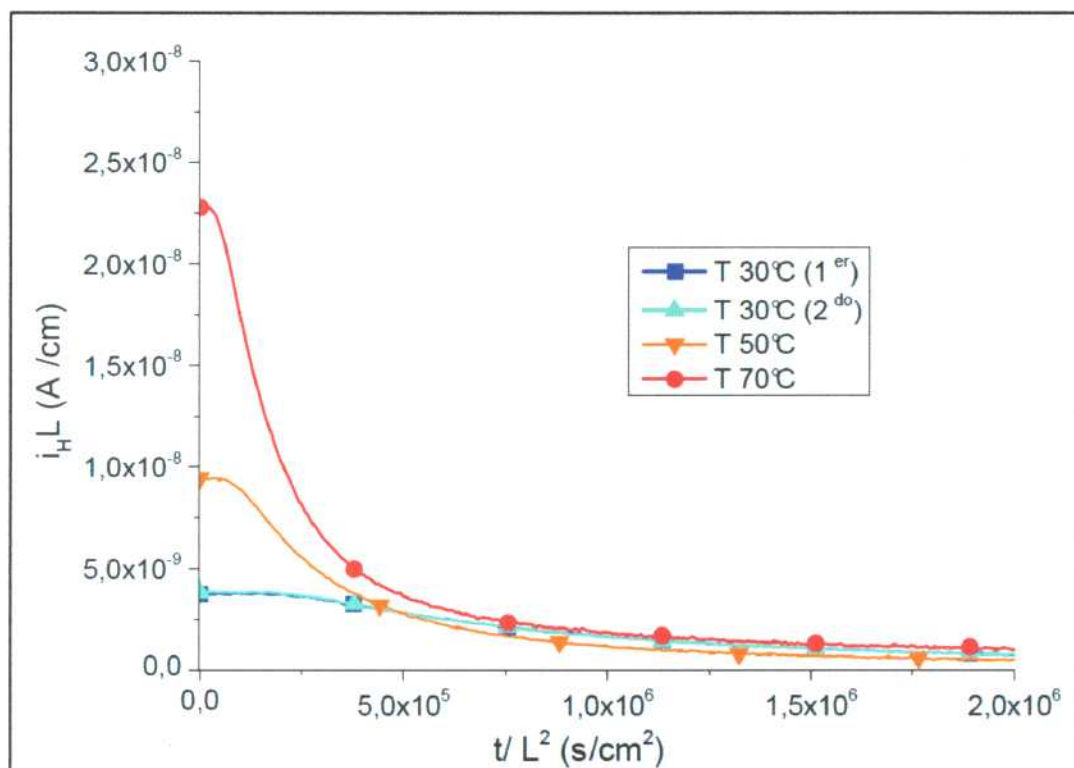


Fig. 4.15 b): Transitorios de permeación de hidrógeno de decaimiento para T2 E2.

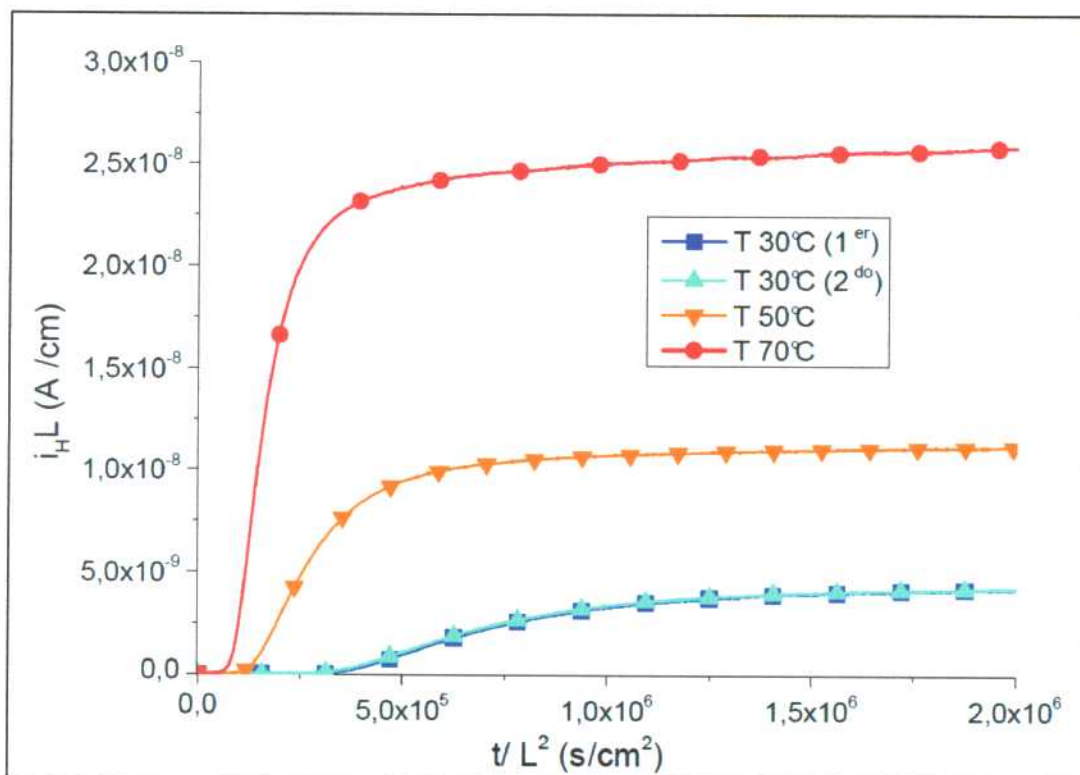


Fig. 4.16 a): Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento para T2 E3.

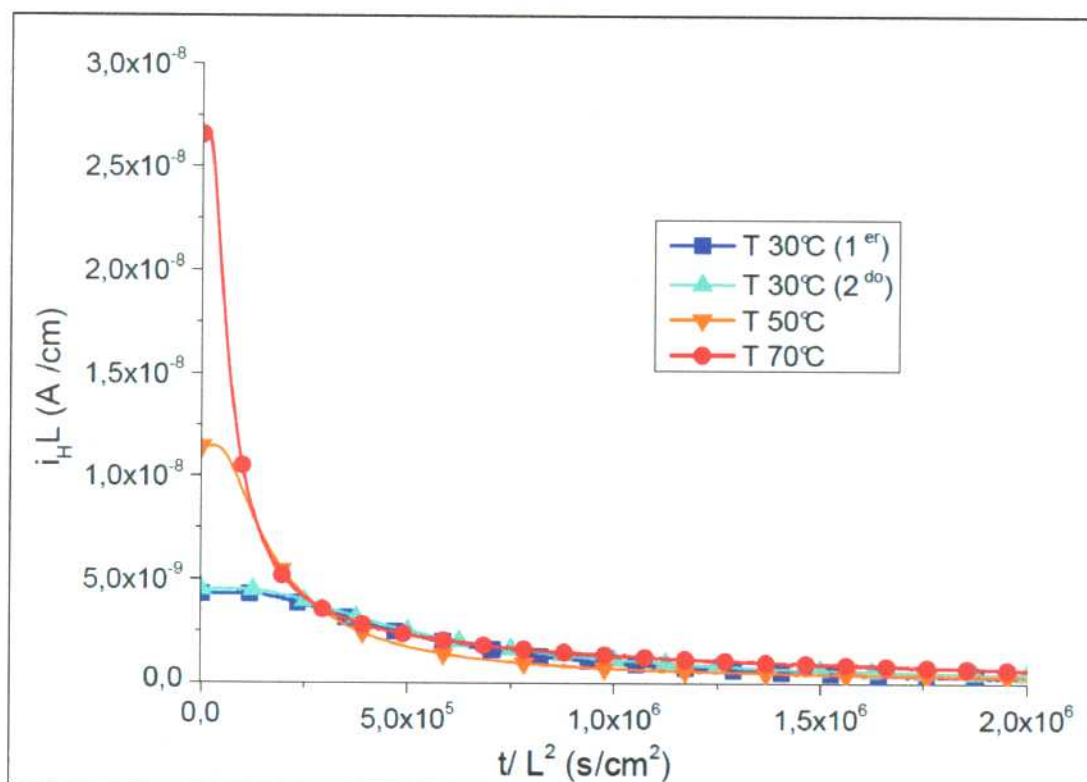


Fig. 4.16 b): Transitorios de permeación de hidrógeno de decaimiento para T2 E3.

Analizando las Fig. 4.11 - 4.16 se puede ver, tal como se había mencionado anteriormente, que la permeación de hidrógeno no se ve afectada por los espesores de las distintas probetas. Para los dos tratamientos térmicos y con los tres espesores se alcanzaron densidades de corriente normalizadas muy similares en el estado estacionario. En todos los transitorios de crecimiento correspondientes a las diferentes probetas se puede observar que coinciden las dos curvas correspondientes a 30°C, esto permite afirmar que no existen trampas de hidrógeno fuertes para las dos condiciones estudiadas. Esto es debido a que todas las trampas que se llenaron durante la carga del primer transitorio a 30°C se pudieron vaciar durante el desgasado para volver a llenarse durante el segundo transitorio a 30°C.

4.1.6. Comparación entre ambos tratamientos

En la Fig. 4.17 se presentan los transitorios de crecimiento a 50°C para las probetas E1 del tratamiento 1 y del tratamiento 2.

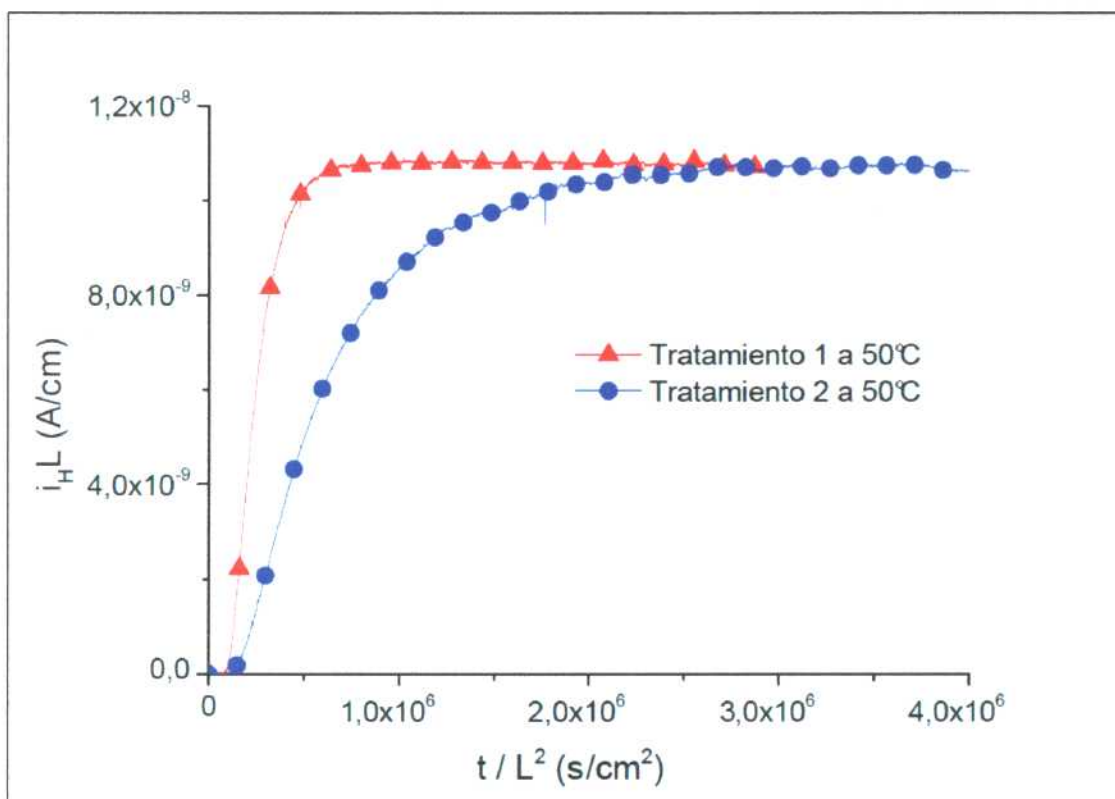


Fig. 4.17: Transitorios de permeación de hidrógeno de crecimiento a 50°C para las probetas tratadas con el tratamiento 1 y el tratamiento 2.

En la Fig. 4.17 se pueden observar las diferencias principales entre los transitorios de permeación de los dos tratamientos térmicos. Se puede destacar que para ambos tratamientos se alcanzan valores de densidad de corriente en el estado estacionario muy similares. Por otro lado se observa que en el tratamiento 1 el estado estacionario se alcanza rápidamente, el crecimiento de la densidad de corriente es mucho más brusco mientras que en el tratamiento 2 el crecimiento es lento y se alcanza el estado estacionario en un tiempo mucho mayor. En la Fig. 4.17 solo se muestran los transitorios a 50°C para las probetas más gruesas pero el comportamiento indicado se puede observar para el resto de los transitorios.

4.1.7. Permeación en estado estacionario

En los gráficos de permeación presentados en el apartado anterior se puede ver que el valor del flujo estacionario de hidrógeno ($i_{H\infty}$) aumenta con el incremento de la temperatura de los transitorios de crecimiento. El valor ($i_{H\infty}$) está relacionado con el coeficiente de permeación de hidrógeno del material (Φ), de acuerdo a la ecuación 4.1. Los coeficientes de permeación calculados a partir de las mediciones se presentan en la Tabla 4.5. Para cada condición de trabajo la medición se realizó por duplicado.

$$\Phi = \frac{(i_{H\infty}L)}{(p_{H_2}^{1/2}F)} \quad (4.1)$$

Donde:

L : espesor de la membrana de permeación.

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

$F= 96484 \text{ C/mol}$: constante de Faraday.

Tabla 4.5: Coeficientes de permeación de hidrógeno obtenidos a partir de los transitorios experimentales a diferentes temperaturas. Valores promedio de las dos probetas ensayadas.

Muestra	Φ (mol _H cm ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-1/2})			
	30°C	30°C	50°C	70°C
T1 E1	5,06E-14	5,09E-14	1,27E-13	2,67E-13
T1 E2	4,52E-14	4,65E-14	1,07E-13	2,38E-13
T1 E3	4,71E-14	4,75E-14	1,21E-13	2,57E-13
T2 E1	4,21E-14	3,63E-14	9,45E-14	2,23E-13
T2 E2	3,74E-14	3,78E-14	9,58E-14	2,19E-13
T2 E3	4,49E-14	4,30E-14	1,14E-13	2,60E-13

A continuación se presentan las Figs. 4.18-4.21. Estas corresponden a los gráficos de Arrhenius donde se representan los coeficientes de permeación de hidrógeno para los dos tratamientos térmicos. En las Figs. 4.20 y 4.21 se presenta una comparación entre los tratamientos para las probetas de espesor E2. En estos gráficos se puede apreciar la diferencia que presenta el valor del coeficiente de permeación de hidrógeno de las probetas sometidas a los diferentes tratamientos térmicos.

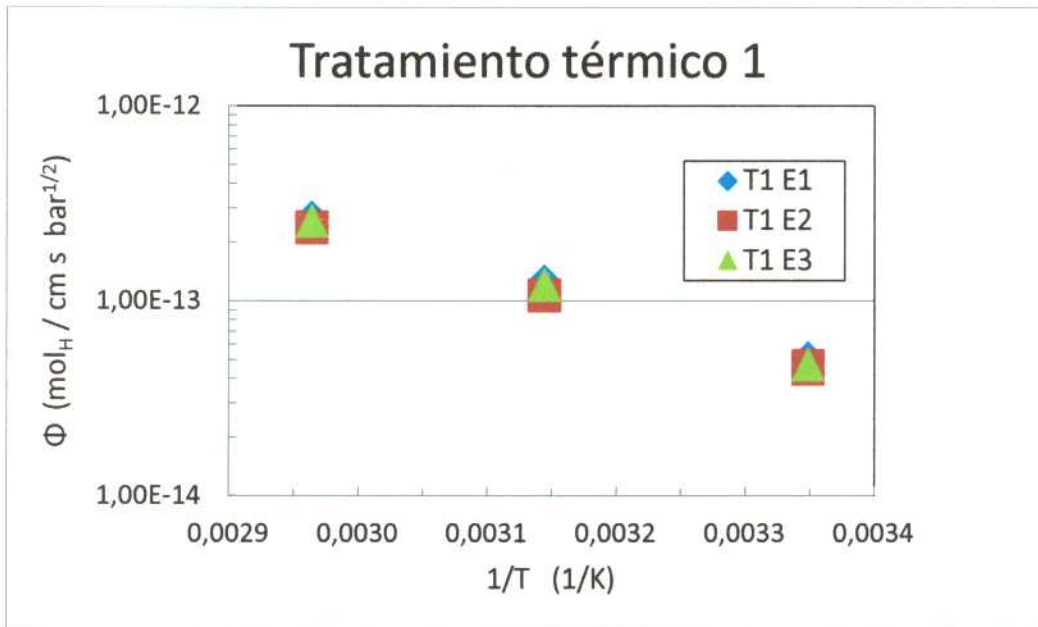


Fig. 4.18: Coeficientes de permeación de hidrógeno de la aleación para el tratamiento térmico 1.

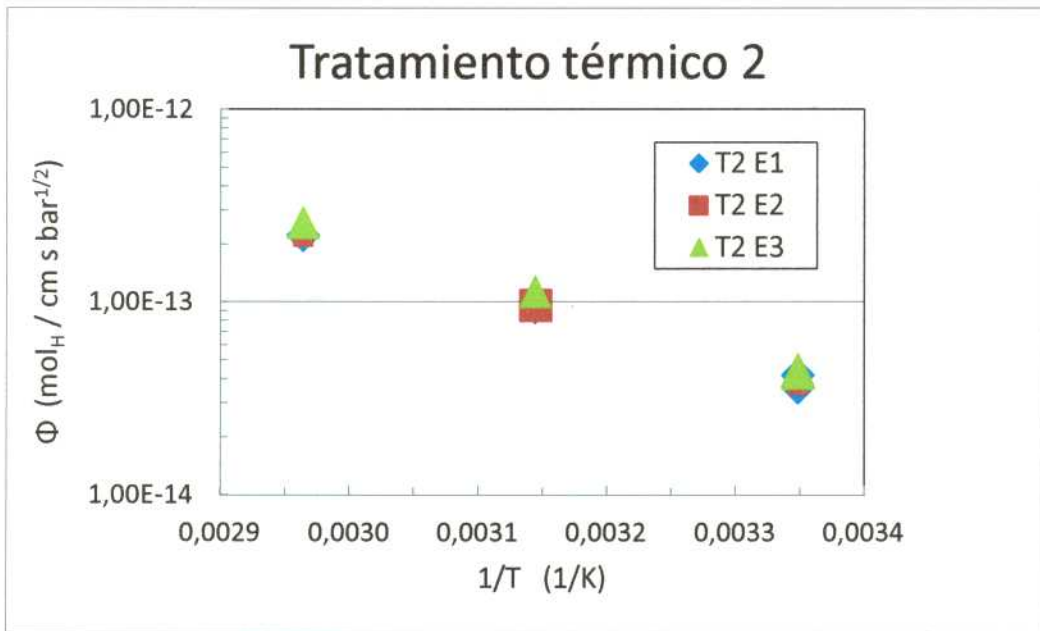


Fig. 4.19: Coeficientes de permeación de hidrógeno de la aleación para el tratamiento térmico 2.

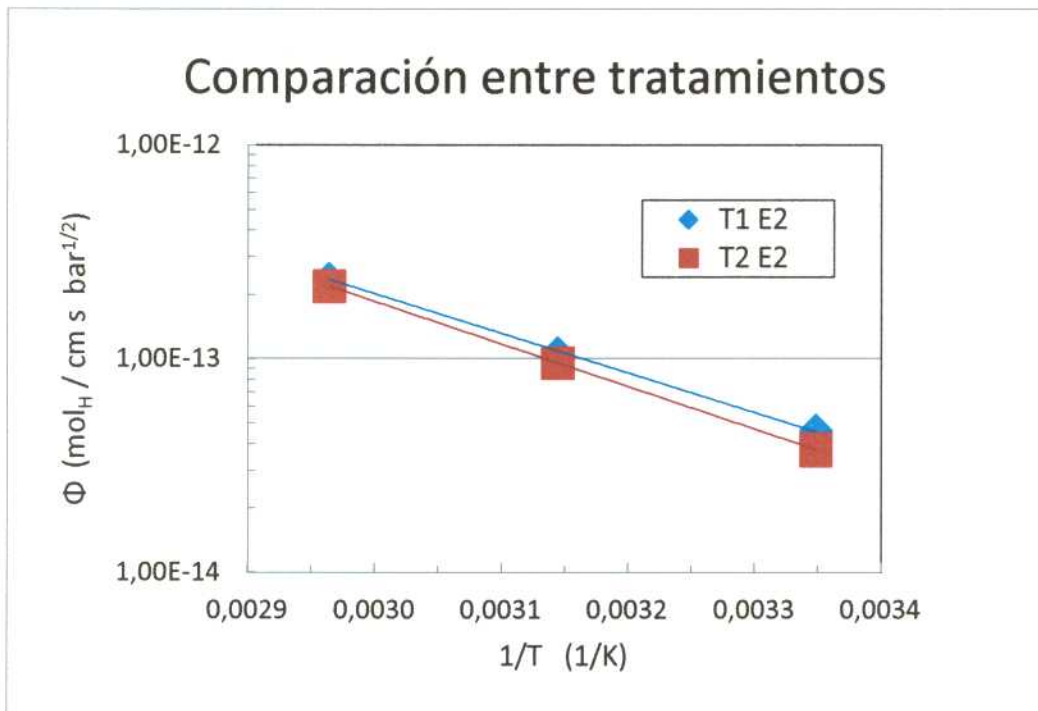


Fig. 4.20: Gráfico tipo Arrhenius de los coeficientes de permeación de la aleación para los tratamientos térmicos 1 y 2.

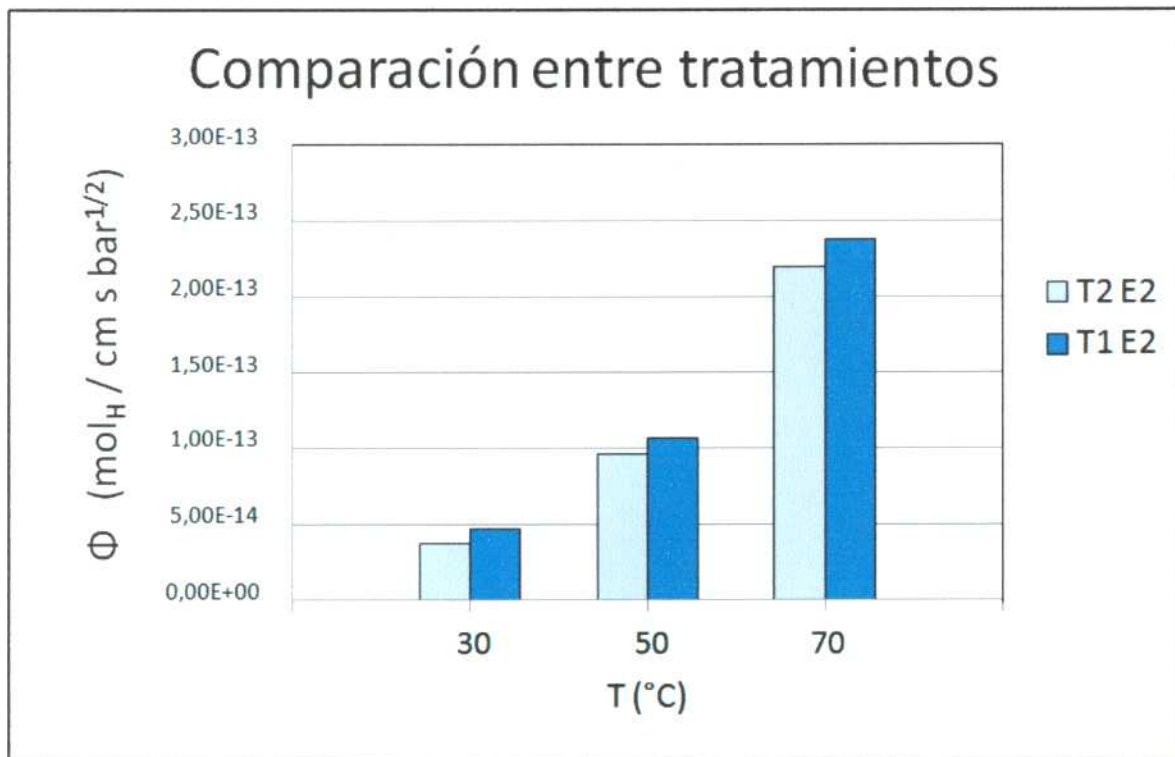


Fig. 4.21: Comparación entre los coeficientes de permeación de la aleación para los tratamientos térmicos 1 y 2.

A partir de las Figs. 4.18 y 4.19 se puede decir que, para los dos tratamientos térmicos, el valor del coeficiente de permeación de hidrógeno no se ve afectado por el espesor de las probetas de permeación. El valor de este parámetro para los tres espesores de probetas es muy similar y no presenta ninguna tendencia que se pueda mencionar.

En las Figs. 4.20 y 4.21 se presenta una comparación entre los dos tratamientos térmicos para las probetas E2. En el gráfico de Arrhenius (Fig. 4.20) se puede ver que los coeficientes de permeación del tratamiento 1 tienden a ser levemente más altos que los correspondientes al tratamiento térmico 2. Observando las rectas de regresión de los tratamientos térmicos podemos decir que las pendientes son muy similares. En la Fig. 4.21 se observa claramente que los coeficientes de permeación del tratamiento 1 son levemente más altos que los del tratamiento 2, este gráfico solo representa al espesor E2 pero en los demás casos la tendencia se repite.

Esta leve diferencia entre los coeficientes de permeación de Hidrógeno puede deberse a que en los ensayos de permeación para las probetas del tratamiento térmico 2 no transcurrió el tiempo suficiente para que lleguen al estado estacionario.

La diferencia entre los coeficientes de permeación es muy baja y no se puede asociar a ninguna característica microestructural de las condiciones metalúrgicas estudiadas. Este resultado refleja lo observado en la sección anterior, el coeficiente de permeación está relacionado con la corriente de permeación en el estado estacionario y como se pudo observar el valor de la misma era muy similar para los dos tratamientos térmicos a una temperatura dada.

4.1.8. Coeficiente de difusión aparente

A continuación se presentan los valores correspondientes a los coeficientes de difusión aparente calculados por los métodos de “time-lag” y “tiempo tangente” para los transitorios de crecimiento y decaimiento. Al igual que en el caso anterior, se presenta el valor promedio correspondiente a las dos probetas del mismo espesor.

En la tabla 4.6 se presentan los valores del coeficiente de difusión aparente, en esta se refiere como “ D_{tang} ” o “ D_{lag} ” a los coeficientes calculados por los métodos de tiempo tangente y time lag respectivamente. Por otro lado la letra “p” corresponde a los transitorios de permeación y la letra “d” a los de desgasado.

Tabla 4.6: Coeficientes de difusión aparente calculados a partir de los transitorios experimentales con los métodos de “time lag” y “tiempo tangente” expresados en $[cm^2/s]$.

Muestra	T (°C)	1/T (1/K)	$D_{tang, p}$	$D_{lag, p}$	$D_{lag, d}$	$D_{tang, d}$
T1 E1	30	0,0033	1,09E-07	1,72E-07	2,05E-07	2,47E-07
	30	0,0033	1,12E-07	1,79E-07	1,96E-07	2,66E-07
	50	0,0031	4,08E-07	6,75E-07	5,12E-07	8,66E-07
	70	0,0029	1,50E-06	3,00E-06	1,25E-06	2,00E-06
T1 E2	30	0,0033	1,16E-07	1,59E-07	1,44E-07	1,85E-07
	30	0,0033	1,29E-07	1,66E-07	1,47E-07	3,30E-07
	50	0,0031	3,94E-07	5,05E-07	5,02E-07	6,86E-07
	70	0,0029	1,08E-06	1,32E-06	1,17E-06	1,43E-06
T1 E3	30	0,0033	1,33E-07	2,35E-07	2,53E-07	5,53E-07
	30	0,0033	1,33E-07	2,39E-07	2,30E-07	4,07E-07
	50	0,0031	4,52E-07	5,55E-07	4,90E-07	8,30E-07
	70	0,0029	9,91E-07	1,61E-06	1,68E-06	2,26E-06
T2 E1	30	0,0033	8,37E-08	9,32E-08	1,22E-07	2,14E-07
	30	0,0033	8,57E-08	1,05E-07	1,23E-07	2,50E-07
	50	0,0031	2,86E-07	2,55E-07	2,51E-07	6,54E-07
	70	0,0029	7,68E-07	6,23E-07	6,15E-07	1,77E-06
T2 E2	30	0,0033	8,91E-08	1,21E-07	1,10E-07	2,31E-07
	30	0,0033	9,47E-08	1,16E-07	1,11E-07	2,45E-07
	50	0,0031	4,49E-07	2,65E-07	3,23E-07	8,63E-07
	70	0,0029	1,43E-06	6,43E-07	4,01E-07	1,33E-06
T2 E3	30	0,0033	1,38E-07	2,05E-07	2,09E-07	3,10E-07
	30	0,0033	1,43E-07	1,47E-07	1,18E-07	3,03E-07
	50	0,0031	3,96E-07	2,77E-07	3,80E-07	2,13E-06
	70	0,0029	7,09E-07	3,80E-07	6,23E-07	2,52E-06

En la Fig. 4.22 se presenta un gráfico tipo Arrhenius con los valores del coeficiente de difusión aparente calculados con los métodos del “time lag” y “tiempo tangente”, para los transitorios de permeación y desgasado de las probetas T1 E1.

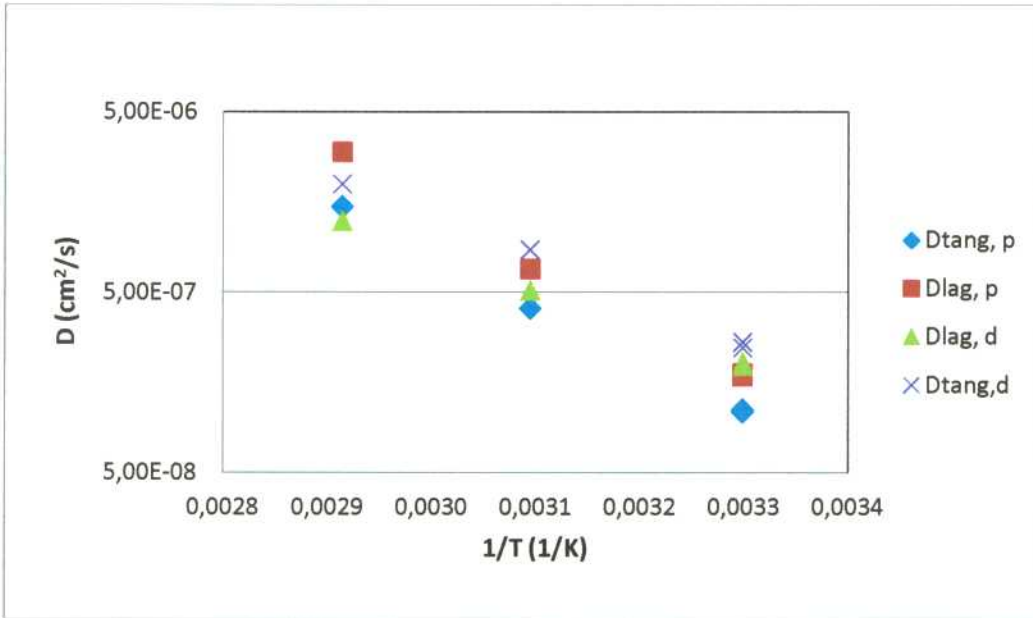


Fig. 4.22: Coeficientes de difusión aparente para las probetas T1 E1 calculados con los dos métodos en los dos transitorios.

A pesar de la dispersión que existe debido a los distintos métodos de cálculo, en la Fig. 4.22 se puede observar que arrojan valores del coeficiente de difusión aparente que siguen la misma tendencia para los dos transitorios.

Para poder comparar distintas condiciones metalúrgicas es necesario comparar las mediciones realizadas siempre utilizando el mismo método de cálculo. En lo que sigue de este trabajo se comparan las mediciones utilizando los valores de “ $D_{lag, p}$ ”.

En la Fig. 4.23 se presentan los valores del coeficiente de difusión aparente ($D_{lag, p}$) para las distintas condiciones estudiadas.

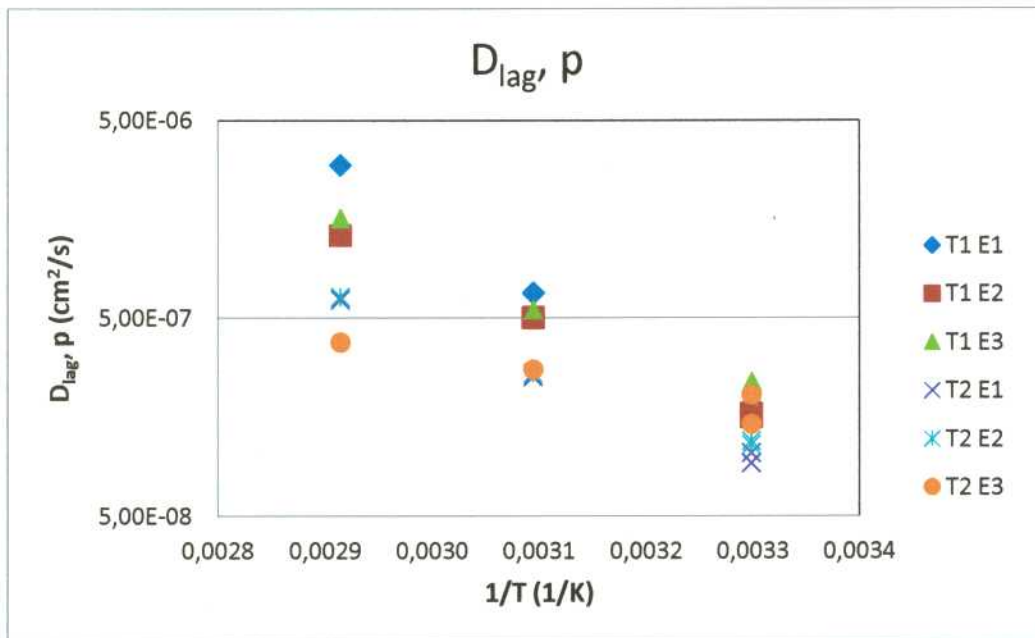


Fig. 4.23: Coeficientes de difusión aparente ($D_{lag, p}$) para las distintas condiciones estudiadas.

Hay un factor microestructural que retrasa la difusión del hidrógeno en la muestra sometida al tratamiento térmico 2 respecto a la sometida al tratamiento 1. Hurtado Noreña [19] reporta que la presencia de partículas precipitadas tiene una gran influencia en la disminución del valor del coeficiente de difusión aparente de los aceros 9%Cr-1%Mo. Esto se evidenció para un mismo material sometido a diferentes tratamientos térmicos de revenido, donde se observó un cambio importante en el tamaño y tipo de partículas precipitadas, pudiéndose seguir una secuencia de precipitación y relacionarla con los resultados de permeación de hidrógeno. Asimismo, se evidenció que el cambio microestructural de la matriz metálica no tenía tanta influencia en el cambio del valor de D_{ap} como si lo tenían los precipitados presentes en cada caso.

Sin embargo, en el caso particular estudiado en esta tesis, los precipitados presentes en la aleación tanto para el tratamiento térmico 1 como para el tratamiento térmico 2 parecen ser de la misma naturaleza. Las partículas presentes en la muestra sometida al tratamiento térmico 2 debido al tiempo prolongado de tratamiento, tienen mayores tamaños, lo que implica una disminución en el área de las interfases y por tanto en la

densidad de trampas para el hidrógeno. Por lo anterior, se esperaría que el valor de D_{ap} del tratamiento térmico 2 fuera mayor que el del tratamiento térmico 1.

Lo anterior, da pie a plantear la hipótesis de que el retraso en la difusión de hidrógeno en la muestra sometida al tratamiento 2 respecto a la del tratamiento 1, está asociada al cambio microestructural de la matriz ferrítica (presencia de la fase rica en Cr, α') y no al tipo y tamaño de los precipitados.

A partir del gráfico tipo Arrhenius de la Fig. 4.23 se puede realizar el cálculo de las energías de activación de las trampas de hidrógeno presentes en el material para los dos estados metalúrgicos estudiados. Cabe destacar que en este cálculo se obtiene un valor promedio para las energías de activación dado que en realidad es posible que existan diferentes trampas con distintas energías de activación. Este cálculo se basa en el cumplimiento del modelo de Oriani [16] por lo que es una simplificación de lo que ocurre realmente.

La pendiente asociada a la probeta T1 E1 es mayor que en T2 E1. En la Fig. 4.23 no se agregaron las líneas de tendencia correspondientes para simplificar el gráfico pero esto se repite para todos los espesores.

Como se mencionó anteriormente, el cálculo de las energías de activación se realiza a partir del modelo de Oriani [16], este cálculo arroja un valor promedio y aproximado. Este valor es un promedio debido a que en el material pueden existir diferentes tipos de trampas de hidrógeno con distintas energías. Por otro lado el cálculo es un valor aproximado dado que se realizan las siguientes suposiciones:

- 1- El cálculo se basa en el cumplimiento de la ecuación 3.3, esta es válida si:
 - a. Las trampas se encuentran en equilibrio local
 - b. Las trampas son débiles tal que la fracción ocupada es despreciable frente a la unidad.
- 2- La barrera de energía para ingresar a una trampa (E_{BARR}) es igual a la barrera de energía para la difusión entre intersticios normales E_{DL} .
- 3- La dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión en una red libre de defectos y de la constante de equilibrio son:

$$D_L = D_{L0} e^{\frac{E_{DL}}{RT}} \quad K = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}}$$

Donde ΔS^0 es el cambio de entropía estándar de la reacción de atrapamiento descrita anteriormente y se supone independiente de la temperatura, ΔH^0 es el cambio de entalpía estándar de la reacción de atrapamiento o también se puede interpretar como la energía de unión E de la trampa cambiada de signo.

Teniendo en cuenta estas suposiciones se cumple la ecuación 4.2 y con las pendientes de las líneas de tendencia de la Fig. 4.23 se pueden calcular las energías de activación correspondientes.

$$\frac{d \ln D_{ap}}{d (1/T)} = -\frac{E_{act}}{R} \quad (4.2)$$

A continuación se presentan las energías de activación correspondientes:

Tabla 4.7: Energías de activación promedio (E_{act}) para la liberación de un átomo de hidrógeno desde una trampa hacia un intersticio normal de la red para cada uno de los tratamientos.

Tratamiento térmico	E_{act} [kJ/mol]
1	60,6
2	39,6

Como se puede observar en la tabla 4.7, las trampas de hidrógeno correspondientes al tratamiento térmico 1 poseen una mayor energía de activación promedio que las correspondientes al tratamiento térmico 2.

En la Fig. 4.23 se puede observar que hay una dispersión entre los coeficientes de difusión aparente para los distintos espesores de un mismo tratamiento. Si se realiza una comparación entre los dos tratamientos se puede ver que los valores correspondientes al tratamiento térmico 2 tienden a ser menores que los correspondientes al tratamiento térmico 1. El resultado de esta comparación refleja lo observado en la Fig. 4.16 donde los transitorios de permeación correspondientes al tratamiento 1 se desarrollaban más bruscamente y alcanzaban el estado estacionario en un tiempo menor. Como se mencionó anteriormente esto se atribuye a un cambio microestructural de la matriz

ferrítica resultante luego de realizar el tratamiento térmico 2. Este cambio microestructural daría lugar a una disminución del valor del coeficiente de difusión asociado a una fase ferrítica rica en Cr (α'). Es necesario realizar un estudio más detallado para profundizar en el tema. Si esta hipótesis fuese correcta sería un dato muy importante dado que actualmente se discute si a los 450°C y 10%Cr en peso se cae dentro o fuera del campo bifásico ($\alpha + \alpha'$) [4].

4.1.9. Investigación sobre el cumplimiento del modelo de equilibrio local

La presencia de trampas de hidrógeno en el material retrasa la difusión del hidrógeno, esto hace que se observe un coeficiente de difusión aparente D_{ap} menor que el coeficiente de difusión D_L correspondiente a la red bcc del Fe puro recocido. Este retraso dependerá de la densidad de trampas N y de la energía libre de atrapamiento ΔG .

Los parámetros de difusión y atrapamiento D_{ap} , N y ΔG se calcularon ajustando las curvas obtenidas experimentalmente para las probetas correspondientes al tratamiento térmico 1. El ajuste se realizó con el modelo de equilibrio local descrito en la sección 3.4.4. El procedimiento de ajuste consiste principalmente en: 1) Calcular un transitorio de permeación (crecimiento o decrecimiento) a partir de un juego inicial de parámetros (D_{ap1} , N_1 y ΔG_1); 2) Comparar el transitorio calculado con el experimental; 3) Cambiar los parámetros (D_{ap} , N y ΔG) y repetir los pasos 1) y 2) hasta obtener el mejor ajuste.

Los transitorios simulados se ajustaron a partir de los transitorios experimentales y el mejor ajuste obtenido arrojó un juego de parámetros óptimos que caracterizan las trampas de hidrógeno presentes en el material. Como indicador del mejor ajuste se empleó la desviación cuadrática media entre los puntos calculados y los obtenidos experimentalmente. Este indicador tomó valores entre 0,40% y 1,48%.

En la Fig. 4.24 se esquematiza a modo de ejemplo un transitorio experimental con su correspondiente curva ajustada trazada con el juego de parámetros optimizados. Corresponde a la probeta T1 E2 en el transitorio de permeación a 50°C.

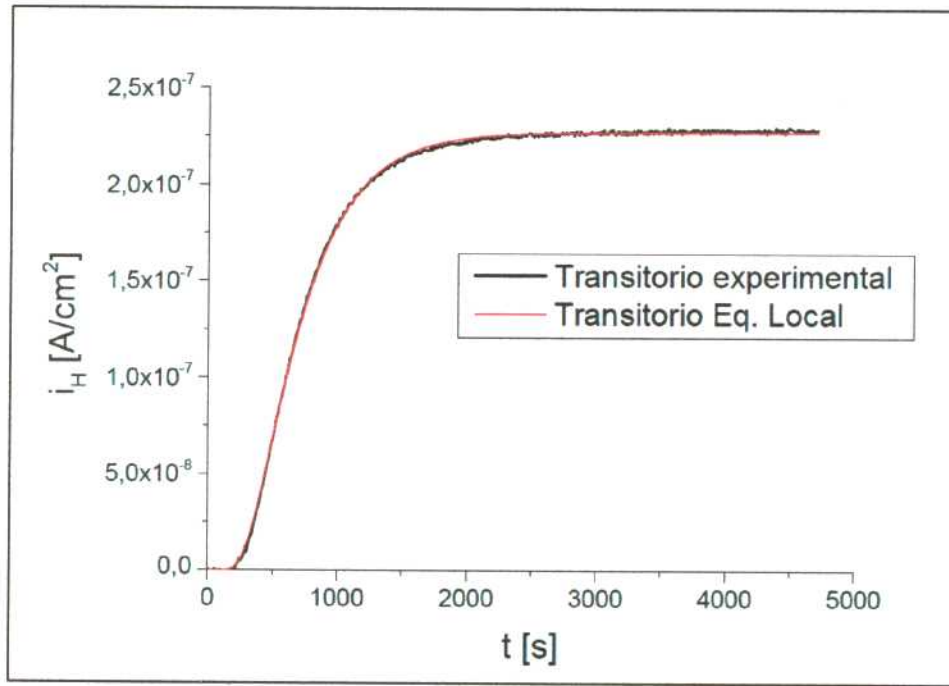


Fig.4.24: Curvas de permeación, experimental y ajustada para T1 E2 a 50°C.

En las tablas 4.8-4.10 se presentan los valores correspondientes a los promedios de los parámetros de ajuste obtenidos. Los promedios corresponden a las dos probetas de la misma condición y espesor que se midieron en paralelo, los datos se presentan por espesor de probeta y por transitorio, la letra “d” corresponde a los transitorios de decaimiento, mientras que la “p” corresponde a los de crecimiento.

Tabla 4.8: Coeficientes de difusión D_{ap} calculados con el modelo de Eq. Local.

CONDICIÓN N	D_{ap} [cm ² /s]							
	d 30 (1 ^{er})	d 30 (2 ^{do})	d 50	d 70	p 30 (1 ^{er})	p30 (2 ^{do})	p 50	p 70
T1 E1	2,44E-06	3,11E-06	8,00E-06	3,50E-05	2,75E-06	2,84E-06	8,00E-06	3,47E-05
T1 E2	2,80E-06	2,80E-06	8,00E-06	3,50E-05	2,80E-06	2,80E-06	8,00E-06	3,50E-05
T1 E3	2,80E-06	2,80E-06	8,00E-06	3,50E-05	2,80E-06	2,80E-06	8,00E-06	3,50E-05

Tabla 4.9: Densidades de trampas N calculadas con el modelo de Eq. Local.

CONDICIÓN	N [mol/cm ³]							
	d 30 (1 ^{er})	d 30 (2 ^{do})	d 50	d 70	p 30 (1 ^{er})	p30 (2 ^{do})	p 50	p 70
T1 E1	4,70E-07	3,72E-07	2,11E-07	3,25E-07	3,13E-07	2,95E-07	2,62E-07	2,31E-07
T1 E2	4,28E-07	2,94E-07	6,50E-07	7,16E-07	4,46E-07	4,69E-07	3,95E-07	4,08E-07
T1 E3	1,39E-07	1,80E-07	2,38E-07	1,41E-07	1,70E-07	1,79E-07	1,89E-07	2,17E-07

Tabla 4.10: Energías libres de atrapamiento ΔG calculadas con el modelo de Eq. Local.

CONDICIÓN	ΔG [kJ/mol]							
	d 30 (1 ^{er})	d 30 (2 ^{do})	d 50	d 70	p 30 (1 ^{er})	p30 (2 ^{do})	p 50	p 70
T1 E1	-53	-54	-57,4	-56,7	-54,9	-55,1	-55,9	-56,8
T1 E2	-54,3	-56	-54,6	-55,4	-53,9	-53,6	-54,8	-55,7
T1 E3	-56,4	-55,7	-56,7	-58,6	-56,6	-56,5	-58,3	-58,5

Con el objetivo de simplificar el análisis de la información presentada hasta el momento, en las Figs. 4.25-4.27 se representan los valores de los parámetros óptimos obtenidos a partir de los ajustes que se presentaron en las tablas anteriores.

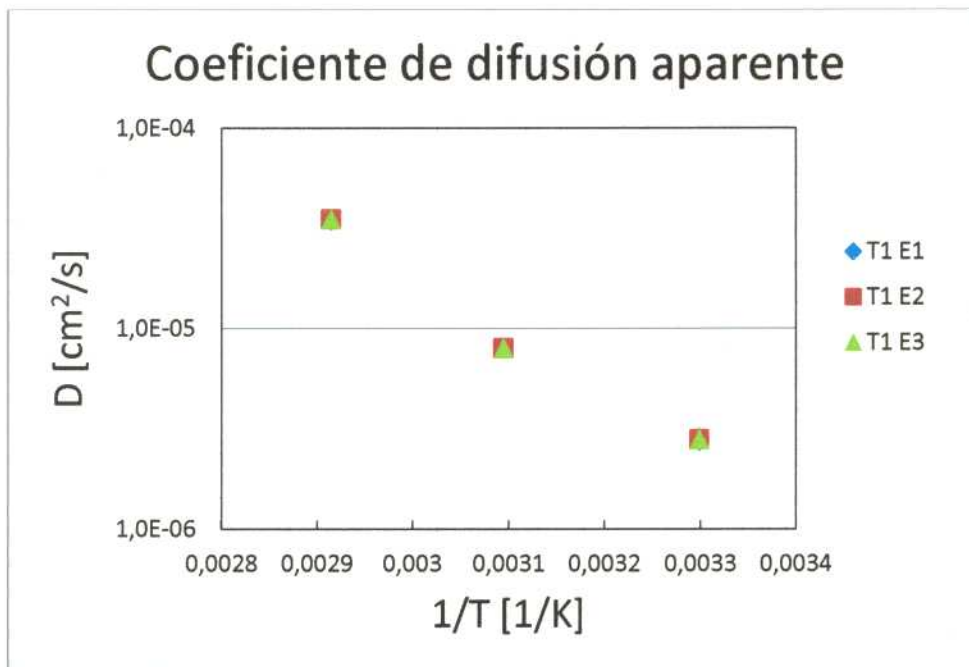


Fig. 4.25: Coef. de difusión obtenidos a partir de los ajustes con el modelo de Eq. Local.

En la Fig. 4.25 se puede ver que para los tres espesores se mantuvieron fijos los coeficientes de difusión (D_{ap}) y el ajuste se realizó corrigiendo los valores de ΔG y N . Para poder fijar D_{ap} se realizó inicialmente una serie de corridas de ajustes con todos los parámetros sin fijar. Posteriormente se buscaron las temperaturas a las cuales los valores ajustados de D_{ap} tuvieran una dispersión muy baja, y se tomó el valor promedio de esas mediciones para fijar D_{ap} en las demás probetas a la misma temperatura.

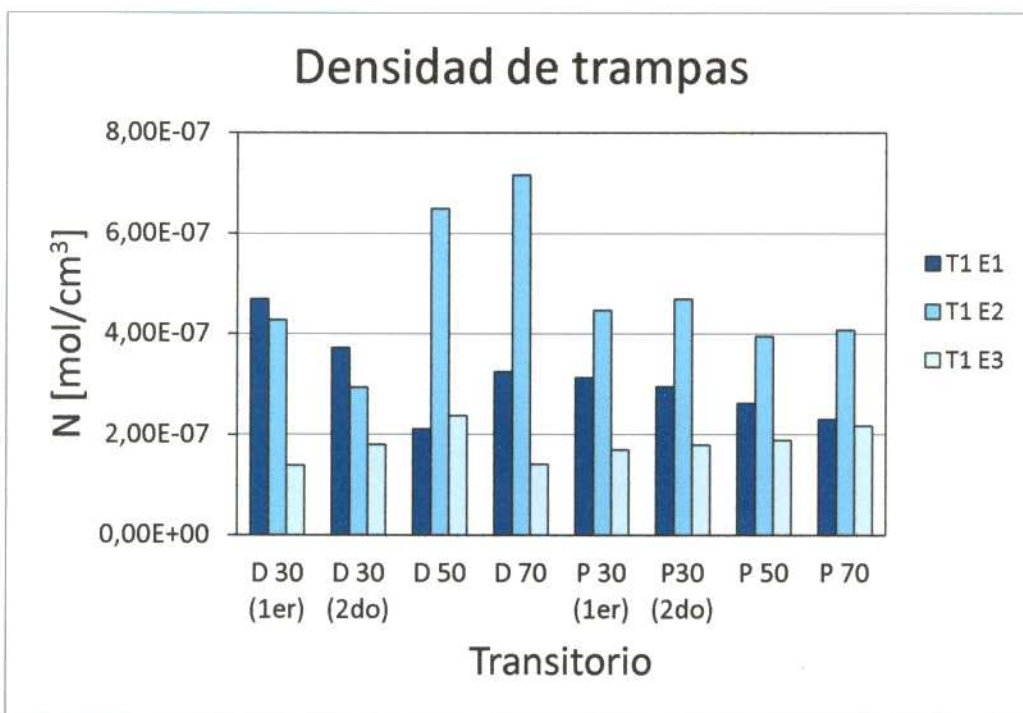


Fig. 4.26: Densidad de trampas N obtenidas a partir de los ajustes con el modelo de Eq. Local.

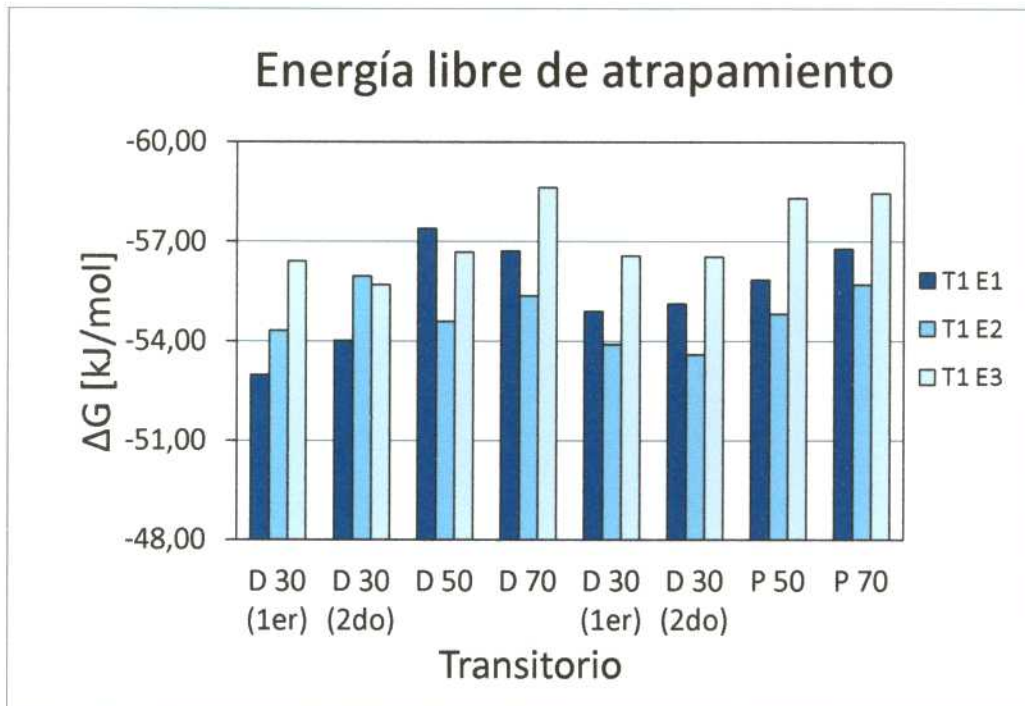


Fig. 4.27: Energías libres obtenidas a partir de los ajustes con el Modelo de Eq. Local.

En la aleación estudiada no ocurren transformaciones de fase ni modificaciones de la estructura a las temperaturas de ensayo, por lo que se espera que los valores de N y ΔG sean consistentes. A pesar de que en la Fig. 4.26 se observa algo de dispersión, estos valores son muy buenos, la precisión del ajuste no arrojará un valor exacto pero permite acotar el valor de N y obtener una buena idea del orden de magnitud del parámetro. El promedio de densidad de trampas para los transitorios de crecimiento es de $3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ mientras que para los transitorios de decrecimiento es de $3,5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$.

Para los valores del parámetro ΔG se puede decir que el mismo presenta una dispersión mucho menor, el promedio para los transitorios crecientes es de -56 kJ/mol y para los decrecientes $-55,9 \text{ kJ/mol}$ y todos los valores se mantienen acotados entre -53 y -59 kJ/mol .

Teniendo en cuenta lo anterior se puede decir que los ajustes realizados a los transitorios de las probetas sometidas al tratamiento térmico 1 fueron muy buenos dado que se obtuvieron coeficientes de error muy bajos. Por otro lado, al mantener fijos los coeficientes de difusión se restringió el ajuste y solo variaron los valores correspondientes a N y ΔG . Con el ajuste se obtuvo un buen comportamiento de los valores de ΔG y N ya que los mismos no presentaron mucha dispersión.

4.1.10. Investigación sobre el cumplimiento del modelo de McNabb y Foster

Para las probetas correspondientes al tratamiento térmico 2 se realizaron ajustes con el modelo de Equilibrio Local pero no se obtuvieron buenos resultados. Los errores obtenidos eran muy altos ya que las curvas teóricas no lograban ajustarse a las experimentales. Esto sugiere que la hipótesis del equilibrio local no se cumple en las probetas sometidas al tratamiento 2 y por el contrario, el proceso de difusión es rápido comparado con la velocidad de intercambio de hidrógeno entre las trampas y los SNR. Debido a esto se realizaron los ajustes teóricos en el tratamiento 2 utilizando el modelo de McNabb y Foster descrito en la sección 3.4.5.

En este modelo se realiza un cálculo de los parámetros de difusión y atrapamiento para cada temperatura, pero a diferencia del modelo de equilibrio local se realiza una corrida de ajuste para los transitorios de crecimiento y decaimiento unidos. Esto se da porque al cabo de un transitorio de permeación creciente no necesariamente se alcanza el estado estacionario y un perfil lineal de concentraciones. Entonces el cálculo del transitorio decreciente debe realizarse a partir del perfil de concentraciones alcanzado al finalizar el cálculo del transitorio creciente. En este caso se consideran dos tipos distintos de trampas, por lo que los parámetros de ajuste son: D_{ap} , N_1 , ΔG_1 , ktr_1 , N_2 , ΔG_2 y ktr_2 .

Al realizar estos ajustes se tuvo en cuenta la existencia de dos tipos de trampas. Se consideró que el primer tipo de trampas presentaba una cinética de atrapamiento lenta, y el parámetro cinético ktr_1 fue una variable de ajuste. El segundo tipo de trampas se consideró en equilibrio local, y por lo tanto se le asignó un parámetro cinético ktr_2 alto y este parámetro se mantuvo fijo en $1E-6$ durante el procedimiento de ajuste.

El procedimiento realizado y el indicador del mejor ajuste son similares a los del ajuste de equilibrio local. En este caso el indicador tomó valores entre 0,64% y 1,99%.

En la Fig. 4.28 se esquematiza un juego de transitorios experimentales con su correspondiente curva ajustada trazada con el juego de parámetros optimizados. Corresponde a la probeta T2 E1 en el transitorio de permeación a 50°C.

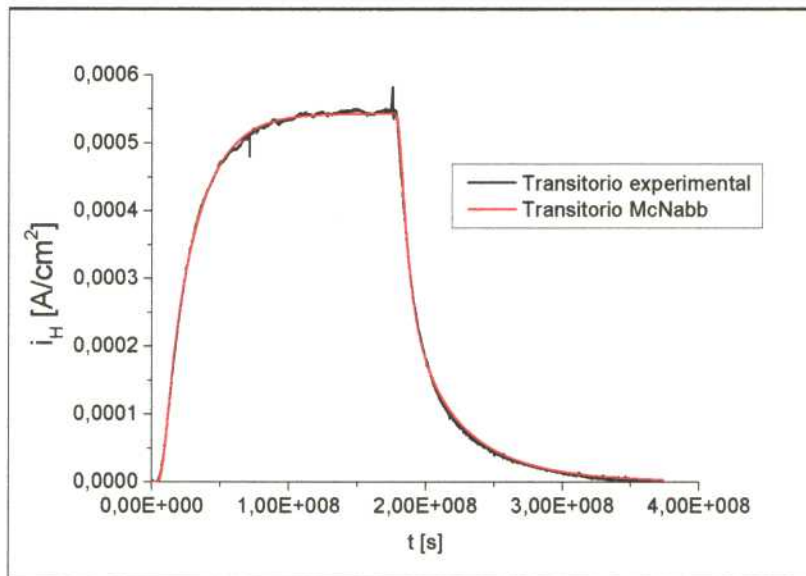


Fig. 4.28: Transitorios experimentales para T2E1 a 50°C con su correspondiente ajuste con el modelo de McNabb y Foster.

En las tablas 4.11-4.16 se presentan los valores correspondientes a los promedios de los parámetros de ajuste obtenidos. Los promedios corresponden a las dos probetas de la misma condición que se midieron en paralelo, los datos se presentan por espesor de probeta.

Tabla 4.11: Promedios de los coeficientes de difusión D_{ap} calculados con el modelo de McNabb y Foster para las probetas del tratamiento térmico 2.

Muestra	D_{ap} [cm ² /s]			
	30 (1 ^{er})	30 (2 ^{do})	50	70
T2 E1	1,94E-07	2,21E-07	5,99E-07	1,47E-06
T2 E2	2,59E-07	3,24E-07	9,74E-07	1,24E-06
T2 E3	3,04E-07	2,85E-07	7,65E-07	1,66E-06

Tabla 4.12: Promedios de las energías libres de atrapamiento para el primer grupo de trampas calculados con el modelo de McNabb y Foster para las probetas del tratamiento térmico 2.

Muestra	E1 [J/mol]			
	30 (1 ^{er})	30 (2 ^{do})	50	70
T2 E1	5,61E+01	5,53E+01	5,55E+01	5,57E+01
T2 E2	3,96E+01	4,32E+01	4,45E+01	1,03E+02
T2 E3	3,61E+01	3,77E+01	4,59E+01	5,42E+01

Tabla 4.13: Promedios de las energías libres de atrapamiento para el segundo grupo de trampas calculadas con el modelo de McNabb y Foster para probetas del tratamiento 2.

Muestra	E2 [J/mol]			
	30 (1 ^{er})	30 (2 ^{do})	50	70
T2 E1	6,55E+01	7,41E+01	6,56E+01	6,45E+01
T2 E2	5,88E+01	5,71E+01	5,31E+01	9,22E+01
T2 E3	5,98E+01	7,96E+01	1,49E+02	6,92E+01

Tabla 4.14: Promedios de las densidades para el primer grupo de trampas calculados con el modelo de McNabb y Foster para las probetas del tratamiento térmico 2.

Muestra	N1 [mol/cm ³]			
	30 (1 ^{er})	30 (2 ^{do})	50	70
T2 E1	1,53E-07	3,51E-07	4,84E-07	6,04E-07
T2 E2	3,34E-05	2,33E-05	2,90E-06	1,96E-07
T2 E3	9,69E-06	9,07E-05	1,00E-05	3,53E-06

Tabla 4.15: Promedios de las densidades para el segundo grupo de trampas calculados con el modelo de McNabb y Foster para las probetas del tratamiento térmico 2.

Muestra	N2 [mol/cm ³]			
	30 (1 ^{er})	30 (2 ^{do})	50	70
T2 E1	2,67E-08	1,91E-08	4,66E-08	4,05E-08
T2 E2	8,19E-08	1,43E-07	2,09E-07	1,54E-07
T2 E3	3,12E-08	2,98E-08	5,51E-08	9,99E-08

Tabla 4.16: Promedios del parámetro ktr_1 para el segundo grupo de trampas calculados con el modelo de McNabb y Foster para las probetas del tratamiento térmico 2.

Muestra	Ktr ₁			
	30 (1 ^{er})	30 (2 ^{do})	50	70
T2 E1	410	531	788	1747
T2 E2	4	31	183	1041
T2 E3	6	15	347	20276

Para simplificar el análisis de la información presentada hasta el momento, en las Figs. 4.29-4.33 se representan los parámetros óptimos obtenidos a partir de los ajustes que ya se presentaron en las tablas anteriores.

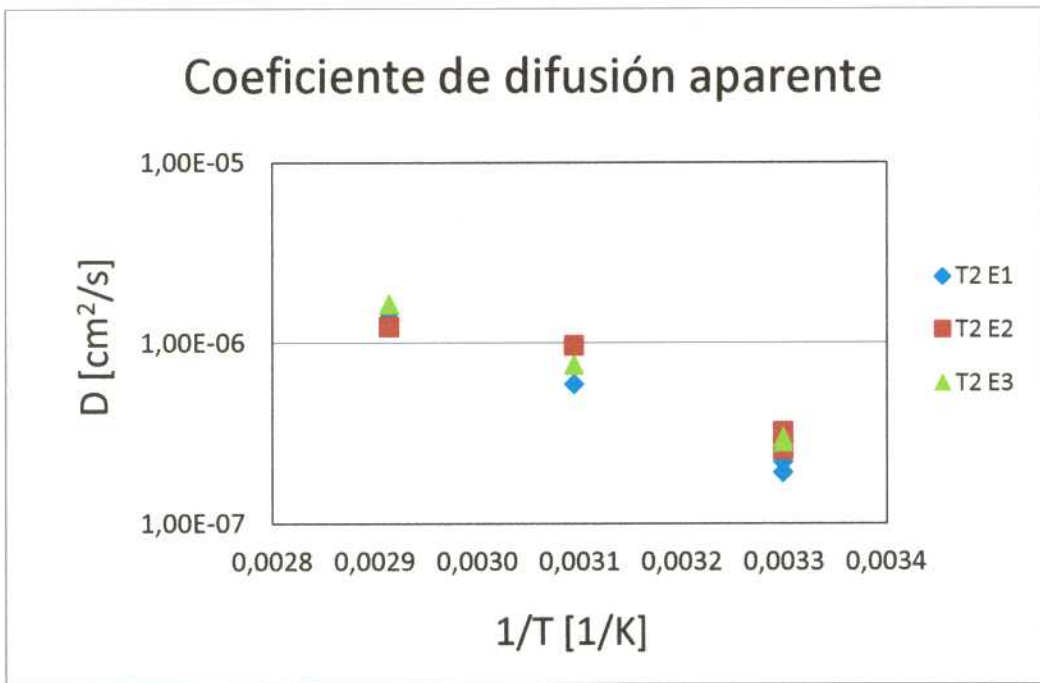


Fig. 4.29: Gráfico tipo Arrhenius de los coeficientes de difusión aparente promedio para el tratamiento térmico 2 obtenidos por McNabb y Foster.

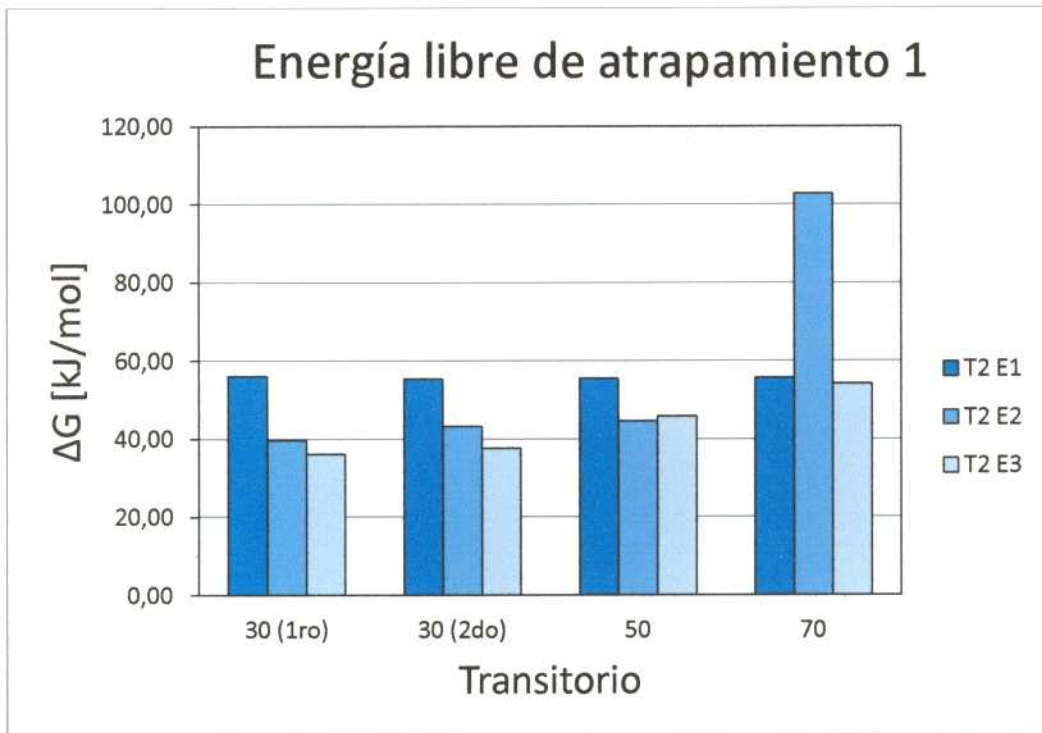


Fig. 4.30: Gráfico de la energía libre de atrapamiento promedio para el primer tipo de trampas obtenida por McNabb y Foster.

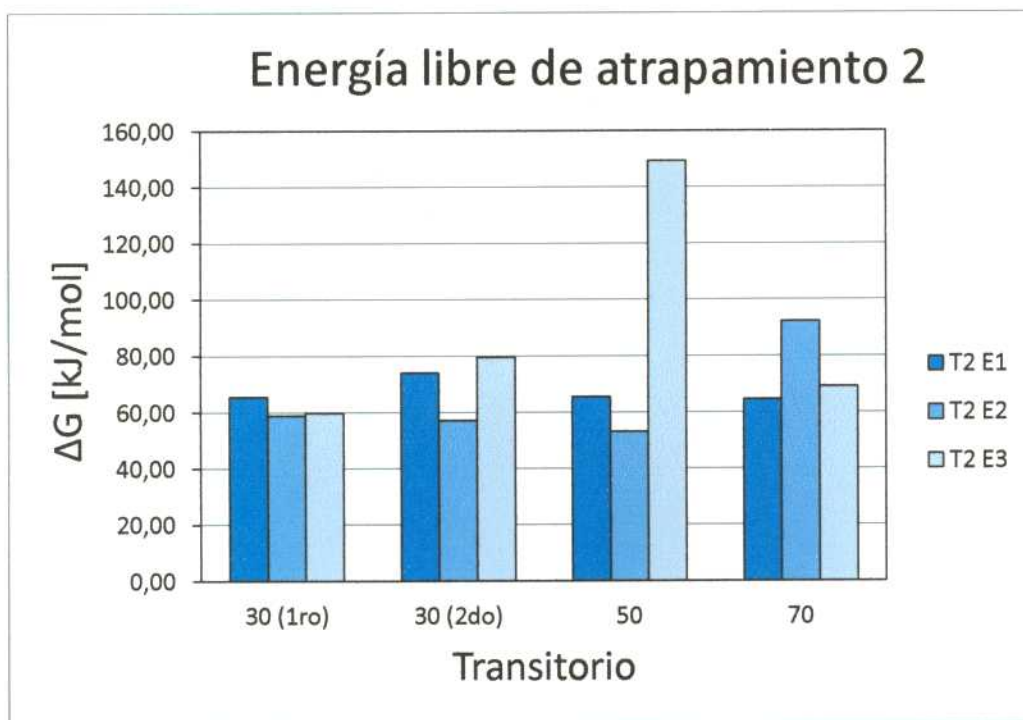


Fig. 4.31: Gráfico de la energía libre de atrapamiento promedio para el segundo tipo de trampas obtenida por McNabb y Foster.

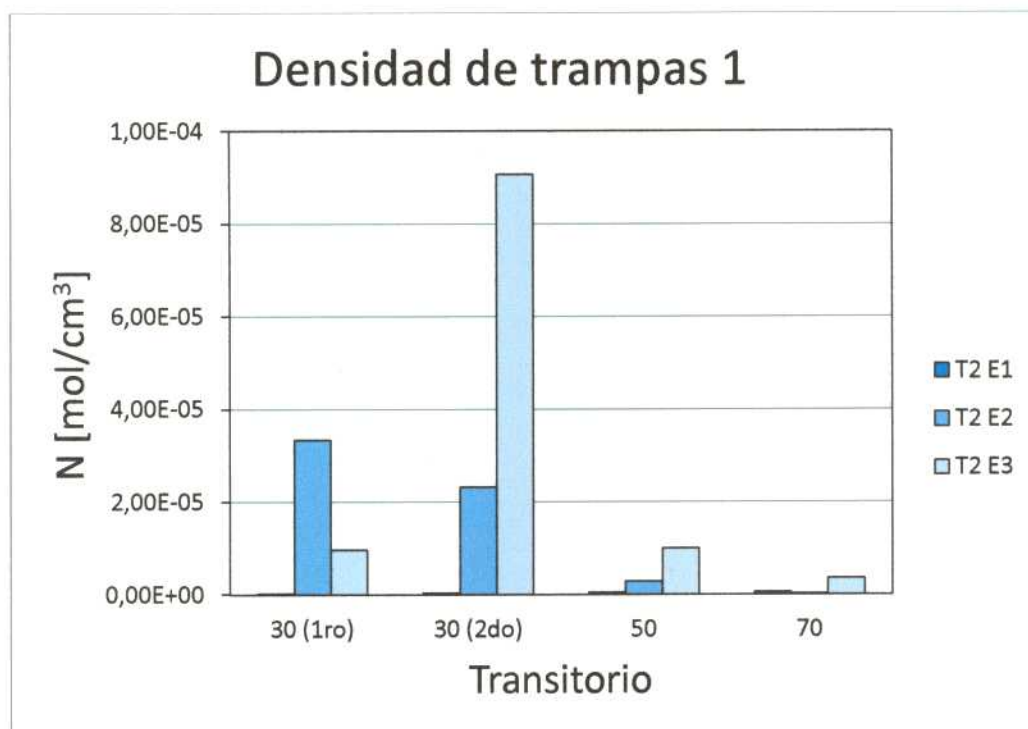


Fig. 4.32: Gráfico de la densidad de trampas promedio para el primer tipo de trampas obtenida por McNabb y Foster.

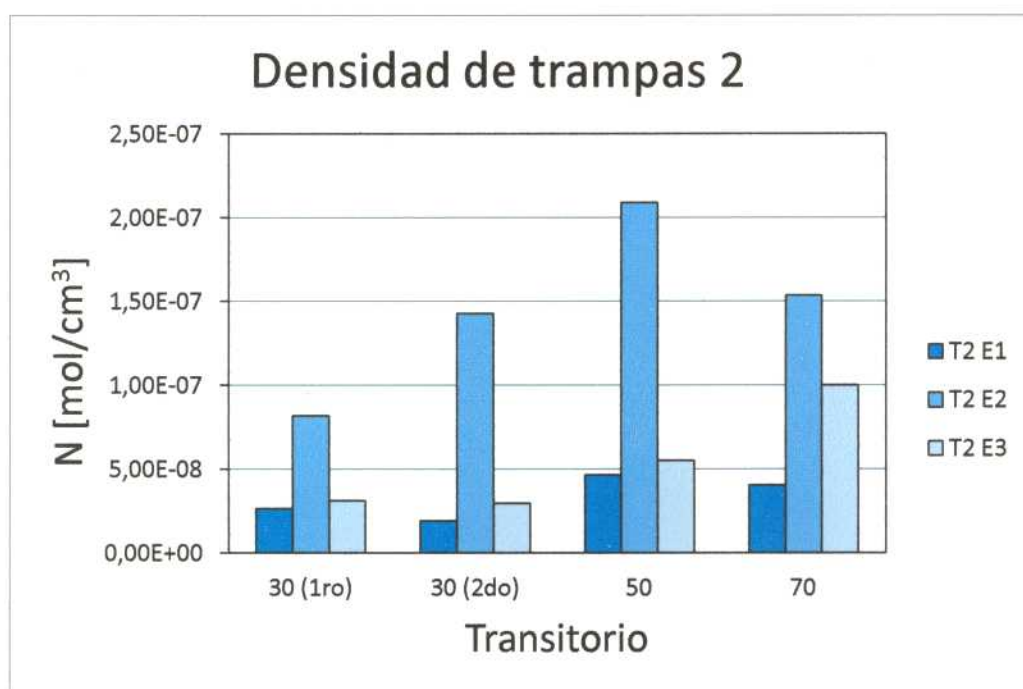


Fig. 4.33: Gráfico de la densidad de trampas promedio para el segundo tipo de trampas obtenida por McNabb y Foster.

Analizando la información anterior se puede ver que el modelo de ajuste correspondiente a McNabb y Foster es un poco más complejo debido a que considera dos tipos distintos de trampas de hidrógeno. A pesar de los bajos coeficientes de error, hay una dispersión importante en los coeficientes de difusión aparente y más aún en las densidades de trampas N1 y N2. En el caso de las energías libres de atrapamiento se alcanzaron valores muy acotados salvo en dos ajustes puntuales que dieron valores muy superiores. Al igual que en los ajustes con el modelo de equilibrio local, en este caso es necesario realizar un estudio más detallado para poder obtener resultados cuantitativos. Para ello se tendrían que hacer diversas corridas de ajuste tratando de estabilizar las densidades de trampas y luego buscar relacionar el comportamiento de las demás variables con las características microestructurales del material.

Si bien los parámetros de ajuste presentan una alta dispersión, en el caso del tratamiento térmico 2 se ha demostrado que el comportamiento del material no puede describirse en este caso utilizando la hipótesis de equilibrio local. Se debió recurrir a un modelo que contemple la cinética lenta de atrapamiento y liberación en una población de trampas. Esto podría explicarse por un cambio microestructural importante ocurrido en el material, y dada la composición de la aleación y las características del tratamiento térmico 2, este

cambio no podría ser otro que la precipitación de la fase α' rica en Cr. Por lo tanto los resultados obtenidos podrían ser evidencias indirectas acerca de la ubicación del límite entre los campos $\alpha / \alpha+\alpha'$ del diagrama de fases Fe-Cr a 450°C, este límite se encontraría a una concentración de Cr menor que el 10% en peso (fracción molar de Cr=10,7%).

5. CONCLUSIONES

- La técnica DSC puede ser utilizada con este tipo de aleaciones y los aceros relacionados ya que permite estudiar todas las transformaciones de fase que ocurren a las temperaturas de interés práctico. En este trabajo resultó útil para definir los tratamientos térmicos utilizados.
- A medida que disminuye la velocidad de enfriamiento aumenta la cantidad de austenita que transforma directamente a ferrita + carburos. Para velocidades de enfriamiento superiores a 50°C/min se obtiene una estructura completamente martensítica, para velocidades de enfriamiento menores a 4°C/min se obtiene una estructura completamente ferrítica.
- Se midieron los ΔH de las transformaciones $\alpha_P \rightarrow \alpha_D$ y $\alpha_D \rightarrow \gamma$, estas son 4,62 y 1,86 kJ/mol respectivamente.
- Los coeficientes de difusión aparente calculados a partir de los métodos del time lag y el tiempo tangente fueron menores para el material sometido al tratamiento térmico 2, esto puede estar asociado a la presencia de la fase α' .
- Los experimentos de permeación correspondientes al tratamiento térmico 1 pudieron describirse con el modelo de equilibrio local, por otro lado, los experimentos correspondientes al tratamiento térmico 2 se describieron cualitativamente con el modelo de McNabb y Foster y esta diferencia podría deberse a la presencia de la fase α' .

6. REFERENCIAS

- [1] R.L. Klueh, A.T. Nelson, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors"; *Journal of Nuclear Materials* 371 (2007) 37–52
- [2] Klueh R.L. and Harries D.R., "High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications"; ASTM, Bridgeport, N.J (2001), Chapter 2.
- [3] H. Okamoto, "Alloy Phase Diagrams"; ASM Handbook Vol. 3, Ed. ASM International: Materials Park, OH. (1991).
- [4] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist and Y. Du, "Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-Cr System"; *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* Vol. 35:2 (2010), p. 125-152.
- [5] K. Bungardt, E. Kunze, E. Horn, "Einfluß verschiedener Legierungselements auf die grÖÙe des Gamma-Raumes im System Eisen-Chrom-Kohlenstoff". *Archiv für das Eisenhuettenwesen* 29 (1968) p. 193-203.
- [6] Chen, Q., & Sundman, B. "Modeling of thermodynamic properties for Bcc, Fcc, liquid, and amorphous iron. *Journal of phase equilibria*", 22(6), (2001), p. 631-644.
- [7] W.M. Robertson and A.W. Thompson, "Permeation measurements of hydrogen trapping in 1045 steel"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 11A (1980), p. 553-557.
- [8] R.K. Dayal and N. Parvathavarthini, "Hydrogen embrittlement in power plant steels"; *Sadhana*, Vol. 28 (2003), p. 431-451
- [9] C.G. Interrante, "Basic aspects of the problems of hydrogen in steels"; Ed. C.G. Interrante and G.M. Pressouyre, ASM (1982), p. 3-17.
- [10] P. Kedzierzawski, "Hydrogen trapping in iron and iron alloys"; in: *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Noyes Publications, USA, chapter 16 (1985), p. 271-288.
- [11] A.W. Thompson and I M. Bernstein, "Advanced in Corrosion Science and Technology"; Vol. 7, R.W. Staehle and M. Fontana eds., Plenum Publising, New York (1980), p.53.

- [12] L. Darken and R. Smith, "Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid"; NACE, Vol. 5 (1948), p. 1-16.
- [13] G.M. Pressouyre, "Communications: A classification of hydrogen traps in steel"; Metallurgical Transactions A, Vol. 10A (1979), p. 1571-1573.
- [14] M.J. Cancio, "Efecto de la microestructura en la fisuración por hidrógeno de aceros de baja aleación"; Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, Capítulo 2, 1999.
- [15] A. McNabb and P.K. Foster, "A new analysis of the diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels"; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 227 (1963), p. 618-626.
- [16] R.A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel"; Acta Metallurgica, Vol. 18 (1970), p. 147-157.
- [17] M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium"; Proc. Royal Society, Vol. A270 (1962), p. 90-102.
- [18] N. Boes and H. Züchner, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals"; Journal of the Less-Common Metals, Vol. 49 (1976), p. 223-240.
- [19] C. Hurtado Noreña, "Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros martensítico-ferríticos con alto contenido de cromo"; Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, 2012.
- [20] P. Bruzzoni, "Permeación de hidrógeno en aceros"; HYFUSEN 2005, San Carlos de Bariloche (2005), p. 1-15.
- [21] P. Bruzzoni, "Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas"; Tesis Doctoral, UBA (2003), Capítulo 4.
- [22] M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski; J. Electrochem Society, Vol. 883 (1963) p. 110.
- [23] P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni and P. Bruzzoni, "Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel"; Corrosion Science Vol. 54 (2012), p. 106-118.

[24] A. Turnbull and D.H. Ferris, "Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals"; NPL Report DMA (A) Vol. 154 (1988).

[25] E. Riecke und K. Bohnenkamp, "Über den einfluß von gitterstörstellen in eisen auf die wasserstoffdiffusion"; Z. Metallkde, Vol. 75 (1984), p. 76-81.

[26] Klueh R.L. and Harries D.R., "High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications"; ASTM, Bridgeport, N.J (2001).

[27] O Kubaschewski, C.B. Alcock, P. J. Spencer, "Materials Thermochemistry"; 6ta edición, Pergamon (1979), p 277.

[28] Wendell B. Jones, C.R. Hills and D.H. Polonis. "Microstructural Evolution of Modified 9Cr-1Mo Steel". Metallurgical Transactions A, Vol. 22A (1991), p. 1049-1058.

